

Habilitation à Diriger des Recherches de l'**Université Paul Sabatier – Toulouse III**

*Spécialité* : Génie des procédés et de l'environnement

*École doctorale* : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés (TYFEP)

*Patrice BACCHIN*

## **Génie des interactions physico chimiques :**

### **Applications à la transformation de la matière molle**

Soutenue publiquement le 23 Octobre 2006 à Toulouse devant le jury composé de :

Bernard CABANE	Directeur de recherche, CNRS, ENSPCI, LPPMH, Paris (Rapporteur)
Gilbert RIOS	Professeur, ENSCM, Institut Européen des Membranes, Montpellier (Rapporteur)
John SHERWOOD	Chercheur, Schlumberger Cambridge Research, Cambridge, UK (Rapporteur)
Pierre AIMAR	Directeur de recherche, CNRS, LGC, Toulouse (Examineur)
Olivier MASBERNAT	Chargé de recherche, LGC, Toulouse (Examineur)
André SAVALL	Professeur, UPS, LGC, Toulouse (Président)

Laboratoire de Génie Chimique, Unité Mixte de Recherche 5503, CNRS / INP / UPS, Toulouse

Université Paul Sabatier (Toulouse III), UFR Physique – Chimie – Automatique







# Table des matières

## **Avant-Propos** **7**

## **1. Généralités : Interactions physico-chimiques et matière molle** **9**

<b>1.1. L'origine de la matière molle : les interactions</b>	<b>10</b>
1.1.1. Mécanismes et phénomènes d'interactions	10
1.1.2. Interaction entre deux corps : la théorie DLVO	13
1.1.3. Interactions multicorps : la pression osmotique colloïdale	14
1.1.4. Interactions multi-échelles: de multiples conséquences	17
1.1.5. Interactions : une description relativement complexe	17
<b>1.2. Les interactions : conséquences sur le transport et la structure de la matière</b>	<b>18</b>
1.2.1. Agitation Brownienne, diffusion et entropie	18
1.2.2. Structures et diagramme de phases	20
1.2.3. Les transitions de phase	26
<b>1.3. La matière molle : matière pour l'étude des interactions</b>	<b>30</b>

## **2. Matière molle et procédés : enjeux, problématique, positionnement et démarche scientifique** **31**

<b>2.1. Les enjeux</b>	<b>31</b>
<b>2.2. Problématique générale</b>	<b>32</b>
<b>2.3. Positionnement du problème</b>	<b>34</b>
2.3.1. Où peuvent intervenir les interactions dans un procédé ?	34
2.3.2. Quand peuvent intervenir les interactions dans un procédé ?	38
2.3.3. Comment mettre en évidence les interactions dans un procédé ?	39
2.3.4. Comment intégrer l'effet des interactions dans une équation de continuité ?	40
<b>2.4. La démarche générale</b>	<b>43</b>

## **3. Interactions colloïdales et filtration membranaire** **45**

<b>3.1. Mise en évidence expérimentale de l'effet des interactions sur le processus de colmatage</b>	<b>47</b>
3.1.1. Dispositifs expérimentaux développés	47
3.1.2. Principales déterminations expérimentales	49
3.1.3. Conditions critiques de colmatage et interactions	51
<b>3.2. Modélisation de l'effet des interactions sur le colmatage</b>	<b>53</b>
3.2.1. Equations de transfert depuis la phase dispersée à la phase condensée	53
3.2.2. Description de la filtration	59
3.2.3. Les Péclets filtration : le lien entre les conditions opératoires de filtration et la matière molle	69

<b>3.3.</b>	<b>Détermination expérimentale de la pression osmotique</b>	<b>72</b>
3.3.1.	Pression osmotique obtenue par compression chimique	72
3.3.2.	Pression osmotique déduites des résultats de filtration	75
<b>3.4.</b>	<b>Simulation du colmatage</b>	<b>77</b>
3.4.1.	Simulation 2D du colmatage et des transitions de phases	78
3.4.2.	Simulation du colmatage : impact d'une distribution de flux critique	80
<b>3.5.</b>	<b>Conséquences des interactions sur la conduite de procédés</b>	<b>83</b>
3.5.1.	Opérations sub-critiques en filtration tangentielle	83
3.5.2.	Opérations sub-critiques en filtration frontale	84
<b>3.6.</b>	<b>Bilan</b>	<b>87</b>
3.6.1.	Des réponses et des avancées	87
3.6.2.	Des verrous persistants	91
<b><u>4.</u></b>	<b><u>Interactions et procédés : de la santé à l'aéronautique</u></b>	<b><u>95</u></b>
4.1.	Interactions et biofilm	95
4.2.	Interactions et matériaux	96
<b><u>5.</u></b>	<b><u>Du bilan aux perspectives</u></b>	<b><u>99</u></b>
5.1.	Vers de nouveaux procédés	101
5.2.	Vers des démonstrateurs expérimentaux	104
5.3.	Vers de nouvelles voies de simulation	107
5.4.	Vers le génie des interactions biologiques	109
<b><u>6.</u></b>	<b><u>Conclusions</u></b>	<b><u>113</u></b>
<b><u>7.</u></b>	<b><u>Références</u></b>	<b><u>115</u></b>
<b><u>8.</u></b>	<b><u>Nomenclature</u></b>	<b><u>121</u></b>
<b><u>9.</u></b>	<b><u>Annexes</u></b>	<b><u>123</u></b>
9.1.	Diffusion, mobilité et pression osmotique	123
9.2.	Calculs des propriétés des dispersions	125
9.2.1.	La pression de solide	125
9.2.2.	Le coefficient hydrodynamique	127
9.2.3.	Viscosité	128
9.2.4.	Propriétés relatives : la diffusion collective	128
9.3.	CV	131
9.4.	Copies de 5 publications	141

## Avant-Propos

Une interaction est définie comme une action réciproque. Contrairement à une réaction qui transforme, l'interaction organise ou structure. Des entités en interaction peuvent alors avoir un comportement collectif cohérent. En synergétique, les interactions sont considérées à la base de l'information d'un système dont l'augmentation est corrélée à une baisse d'entropie. En biologie, la biologie intégrative ou biologie systémique explose. A la base, la définition d'une cellule ou d'un microorganisme comme un système dont le fonctionnement dépend certes des entités en présence, mais aussi et surtout des interactions qui les lient : le tout est plus que la somme des parties. Les interactions exaltent la matière ! Les interactions sont source de vie mais aussi (ou donc !) cause de complexité extrême.

*Les interactions (...) entraînent un accroissement de complexité  
source de l'émergence de performances inattendues.*

Albert Jacquard, L'équation du nénuphar

Ces interactions rendent le système qui les intègre complexe et donc difficile à modéliser<sup>1</sup>, à prévoir et à comprendre. Les interactions sont en effet une source de non idéalité. Un gaz peut être considéré comme parfait tant que les interactions entre les atomes ou molécules qui le composent sont négligeables. Les forces d'interaction expliquent l'existence des différents états de la matière et les transitions de phases associées. Lorsque les forces d'interaction sont nulles, les particules sont indépendantes les unes des autres et sont libres de se déplacer dans n'importe quelle direction. Cet état théorique caractérise un gaz parfait. L'entropie qui mesure le désordre d'un système à l'échelle moléculaire est très importante. Si la pression est élevée ou la température baissée, les molécules, initialement libres de se déplacer, subissent des interactions entre elles limitant leurs déplacements à des zones plus limitées : l'entropie diminue mais le niveau d'information dans le système augmente (le degré d'incertitude décroît).

De façon générale, dans la matière les interactions sont d'autant plus importantes que les objets sont proches et que les interactions agissent à longue portée. Ces interactions sont ainsi capitales pour la matière molle<sup>2</sup>.

*... on peut transformer la matière avec des actions extérieures faibles ...*

*Voilà la définition centrale de la matière molle.*

Pierre Gilles de Gennes et Jacques Badoz, Les objets fragiles

Dans ce type de matière, les particules ou macromolécules interagissent faiblement (par rapport à la réaction chimique classique) mais sur des distances jusqu'à 10 fois leurs rayons. Les propriétés colligatives (propriétés macroscopiques dépendant de la concentration – de la collectivité – et pas seulement des propriétés de l'espèce individuelle) de la matière (viscosité, diffusion, pression

---

<sup>1</sup> « Modéliser, c'est voir avec l'esprit ». A. Einstein

<sup>2</sup> Les physiciens ont affublé de l'adjectif mou (un matériau mou se déforme beaucoup lorsqu'on appuie dessus) la matière dont la réponse à une sollicitation est grande.

osmotique ...) sont alors contrôlées par ces interactions faibles : un petit changement dans ces interactions (peu d'énergie est nécessaire) peut entraîner une réponse importante.

Mais venons-en aux procédés ! L'objectif premier d'un procédé est l'élaboration d'un produit avec certains critères de qualité en satisfaisant des contraintes économiques et environnementales. Or, l'efficacité et/ou le rendement d'un procédé peut être limité par de nombreux phénomènes pouvant intervenir à différentes échelles de taille et de temps et parmi lesquels les interactions jouent un rôle très important. La complexité des interactions, leurs interventions dans la structuration de la matière à plusieurs niveaux d'échelles rendent difficile la compréhension et la prédiction des procédés contrôlés par les interactions. Si l'on veut maîtriser la transformation de la matière molle, il est indispensable de connaître et de savoir appréhender l'effet des interactions sur les procédés ; rappelons que de par la définition de la matière molle de petits changements peuvent avoir des conséquences importantes sur le procédé.

*Important areas of physical chemistry such as interfacial phenomena,  
colloids, clusters and, more generally, De Gennes "soft matter"  
should be revisited using the system approach and chemical engineering methods*  
Jacques Villermaux, Future challenges for basic research in chemical engineering  
Chemical Engineering Science, 48 (1993)

La problématique de ce mémoire tourne autour de trois mots clef -*interaction, matière molle et procédés membranaires*- ; mots qui se combinent dans le procédé depuis l'échelle du nanomètre (l'échelle des molécules) à l'échelle du mètre (l'échelle du procédé et de l'homme). Dans la section 1, les conséquences des interactions physico-chimiques sur les propriétés de la matière molle sont présentées. L'impact possible des interactions sur un procédé sont analysées dans la section 2 de façon générale. La section 3 présente les recherches menées autour de l'effet des interactions colloïdales sur la filtration membranaire et constitue le cœur de ce mémoire. Dans la section 4 sont présentées des activités annexes de recherche. Un bilan de ces actions permettra ensuite de dégager des perspectives (section 5) à ce type d'étude avant de conclure (section 6).

Les mots interactions et génie des procédés qui guident ce mémoire se combinent ainsi pour apporter une contribution au *génie des interactions et de la matière molle* ; un pendant du classique génie de la réaction qui est le cœur de la discipline du génie chimique. Le génie des procédés, souvent perçu comme une interaction de discipline (Bacchin et al. 1999 <sup>[1]</sup>), apparaît ainsi comme la discipline des interactions.



# 1. Généralités : Interactions physico-chimiques et matière molle

Le terme de matière molle englobe les milieux composés d'espèces dont la taille est mésoscopique (particules, macromolécules ou émulsions) c'est à dire comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  (Charpentier 2002 <sup>[2]</sup>); ces espèces étant dispersées dans un solvant et possiblement des ions et d'autres molécules. Ces milieux sont aussi appelés dispersions colloïdales<sup>3</sup> et assimilés à des fluides complexes.

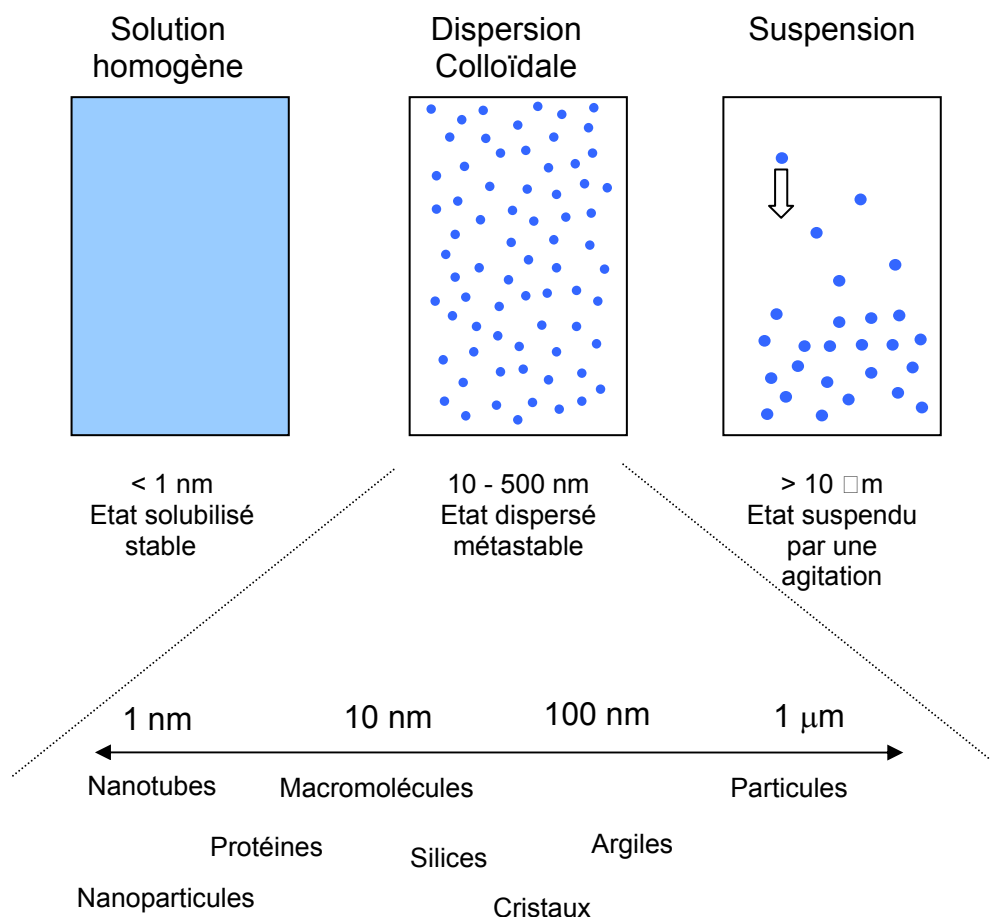


Figure 1-1 : Solution, dispersion et suspension.

La quantité d'interfaces que contient un milieu dispersé est alors très importante : dans une dispersion concentrée de particules de 100 nanomètres de diamètre, un kilogramme de matière contient 10 000  $\text{m}^2$  d'interfaces! De fait, les systèmes colloïdaux ont les propriétés des interfaces et non pas celles des phases qui les composent. Cette matière est très abondante et présente dans de nombreux secteurs d'applications (agroalimentaire, biologie, biomédical, pharmacie, peintures ...).

<sup>3</sup> Selon la définition de l'IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, le terme « colloïde » désigne *the supramolecular entities whose extension in at least one spatial direction lies between 1 nm and 1  $\mu\text{m}$ .*

Tableau 1-1: Les différents états de la matière molle

Milieu	Particule	Type	Naturel	Technique
liquide	solide	sol	eau de rivière	encre, peinture
liquide	liquide	émulsion	lait	huile de coupe
liquide	gaz	mousse	eau minérale gazeuse	extincteurs
gaz	solide	aérosol	fumée	pharmaceutiques à inhaler
gaz	liquide	aérosol	nuages	insecticide
solide	solide	alliage	bois, os	matériaux composites
solide	liquide	milieu poreux	gisement pétrolier, opale	membrane polymérique
solide	gaz	mousse solide	pierre ponce	zéolites, plastiques expansés

Cette matière est molle : un faible signal va engendrer une réponse du système importante : dans une montre à cristaux liquides, les molécules présentes dans une fine pellicule liquide, sont réorientées par de très faibles signaux électriques. De la même façon, dans un diagnostic de grossesse, une faible variation de concentration en  $\beta$ -HCG engendre l'agrégation des particules de latex et donc l'apparition de la fameuse bande bleue (qui était masquée par la dispersion opaque). Il en est de même dans le domaine de la formulation de peintures ou de faibles sollicitations sont capables de modifier complètement les propriétés physiques du produit ou encore dans le domaine de la séparation où -comme cela sera abordé par la suite- un petit changement de force agissante peut entraîner des changements radicaux de propriétés de la matière à séparer. La matière molle est donc directement connectée à des enjeux industriels visant à développer des produits avec de nouvelles fonctionnalités (sollicitables avec un signal extérieur) et à la résolution de problèmes liés à la maîtrise de leurs conséquences sur le fonctionnement d'un procédé.

### 1.1. L'origine de la matière molle : les interactions

Les entités colloïdales dispersées dans un milieu ont un mouvement : le mouvement Brownien lié aux collisions aléatoires entre les molécules de solvant et la surface de la particule. L'énergie cinétique,  $kT$ , correspondant à ce mouvement est directement reliée à la température (on parle d'agitation thermique). Ce mouvement permet aux « particules » de pouvoir s'approcher les unes des autres. Mais dès lors que la distance entre ces particules est de l'ordre de quelques dizaines de diamètres entrent en jeu les interactions.

#### 1.1.1. Mécanismes et phénomènes d'interactions

Les origines de ces forces d'interactions sont multiples mais peuvent, de façon simplifiée, être apparentées à des effets d'attraction ou de répulsion avec des portées plus ou moins importantes (voir fig. 1-2). Voici, les mécanismes physiques engendrant les interactions possiblement ressenties lors de

l'approche progressive d'une particule vers une autre (depuis les interactions à plus grande portée vers les plus petites) (Cabane et al. 2003<sup>[3]</sup>) :

- Interactions électrostatiques entre les charges permanentes portées superficiellement par les particules. C'est généralement des répulsions (cas de particules identiques portant une charge homogène). Ces répulsions interviennent dès le recouvrement de la double couche électrostatique (accumulation de contre ions à une surface chargée) : cette répulsion peut ainsi être reliée à la différence de pression osmotique générée par la surconcentration en ions entre les deux surfaces chargées qui se rapprochent. Ces interactions sont à très longues portées et peuvent atteindre des valeurs de quelques centaines de kT.
- Interactions électrostatiques entre les charges nettes permanentes portées par les ions, les molécules ionisées ou les molécules portant des charges partielles formant un dipôle. Ces interactions sont à relativement longue portée et peuvent être très fortes : 200 kT entre ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Ces interactions sont responsables de la cohésion des sels (interactions charge-charge), de la dissolution et de l'hydratation des ions et des surfaces (charge-dipôle) et de la cohésion des liquides (interactions dipôle-dipôle).
- Interactions de polarisation mutuelle : interactions existant pour toutes les molécules mais d'autant plus importantes que la polarisabilité des cortèges électroniques est grande : 0,5 kT pour deux groupes  $\text{CH}_2$ . C'est dans cette catégorie que rentrent les attractions de Van der Waals.
- Liaisons hydrogène : liaisons de nature intermédiaire entre les interactions électrostatiques (entre dipôles permanents) et liaisons covalentes (recouvrement d'orbitales). Les liaisons hydrogènes sont à l'origine des propriétés particulières de l'eau (interactions entre deux molécules d'eau 8 kT).
- Liaisons covalentes : interaction très forte de nature attractive liée au recouvrement d'orbitales partiellement occupées par des électrons (ordre de grandeur 120 kT pour C-C)
- Exclusion au recouvrement de molécules : interaction stérique très forte qui s'oppose au recouvrement des orbitales (déjà occupées par des électrons). Physiquement, elle permet d'expliquer que la matière ne s'effondre pas sur elle-même.

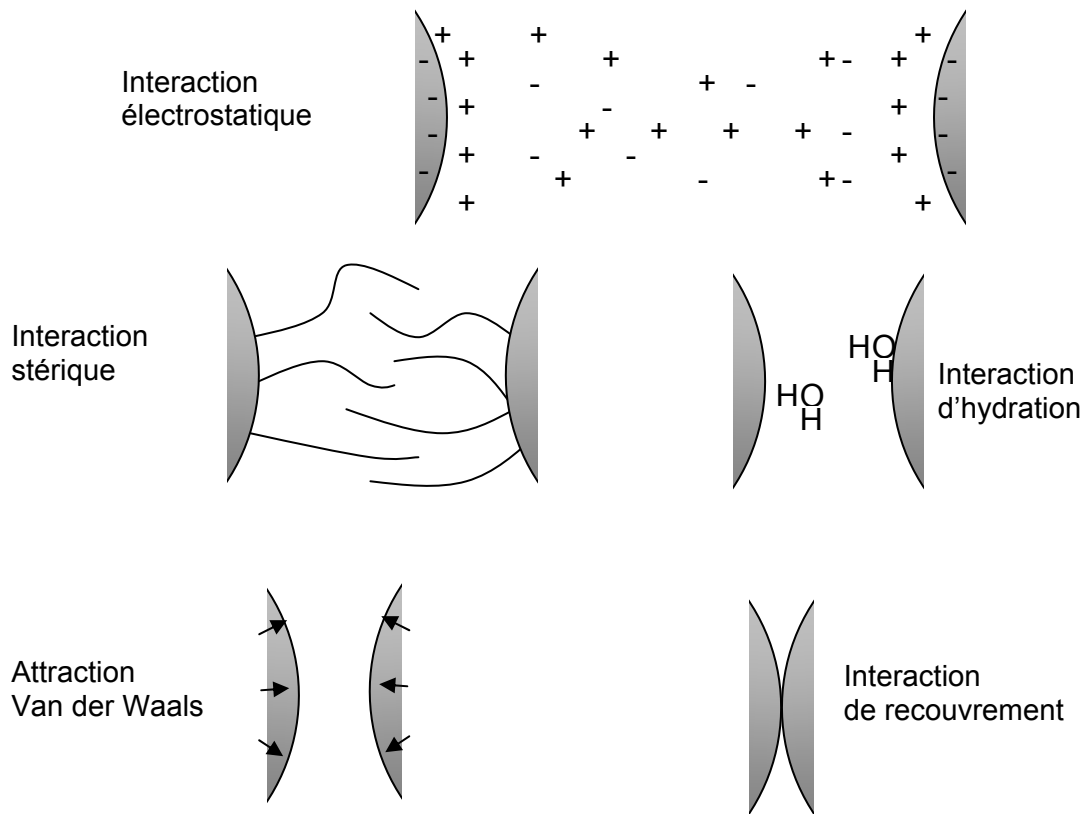


Figure 1-2 : Le principal type d'interactions physico-chimiques dans la matière molle et leurs portées

Ce classement rigoureux d'un point de vue des mécanismes se différencie du classement de nature phénoménologique, plus classique pour les interactions entre surface chargées et notamment utilisé dans la théorie classique pour les interactions : la théorie DLVO (Verwey et al. 1948 <sup>[4]</sup>, Probstein 1989 <sup>[5]</sup>, Elimelech et al. 1995 <sup>[6]</sup>, Russel et al. 1989 <sup>[7]</sup>, Evans et al. 2006 <sup>[8]</sup>). Ce dernier classement distingue :

- les répulsions électrostatiques dues aux charges portées par les surfaces ; ces répulsions sont principalement fonction de la charge de surface et de la concentration en sels dans le milieu qui jouent un rôle d'écrantage de charge.
- Les répulsions stériques qui existent lorsque la surface est recouverte par des chaînes macromoléculaires.
- Les attractions de Van der Waals dues aux interactions entre dipôles induits.
- Les interactions d'hydratation engendrant une force opposée au rapprochement des surfaces due à l'énergie nécessaire à l'élimination des couches d'hydratation.
- Les interactions de recouvrement interdisant l'interpénétration des surfaces.

Ces phénomènes d'interactions peuvent résulter de la combinaison de plusieurs des mécanismes physiques d'interactions présentés ci-dessus.

De façon générale, par rapport à la réaction chimique qui conduit à la création de liaisons covalentes entre atomes (liaisons H et covalentes), les interactions constituent une énergie de liaison plus faible (donc relativement réversible) mais cependant à plus longue portée que les interactions mises en jeu dans une réaction. Ces interactions occupent un rôle particulièrement important dans les systèmes dit

"ultradivisés" ou « nanodivisés ». Par ultra on considère l'ordre de grandeur du micromètre ; or cet ordre de grandeur définit aussi la grandeur d'un objet pour laquelle la surface prend un poids, en terme de phénomène de transfert, équivalent au volume. Les interactions ayant lieu à cause de phénomènes surfaciques, elles contrôlent le comportement d'objets de taille inférieure ou égale à quelques micromètres (les colloïdes). La diffusion, qui résulte du choc des molécules de solvant en perpétuelle agitation avec la surface des particules, commence pour cette échelle de taille à engendrer un mouvement aléatoire statistiquement non nul. Par nanodivisés, on entend la matière pour laquelle l'échelle de taille devient significativement plus grande qu'une molécule en solution (solvatée) par le solvant : c'est-à-dire une entité non totalement solvatée dont la surface existe. Les procédés de formulation de produits, de séparation mettant en œuvre ces dispersions (divisées en entités entre l'échelle nanométrique et micrométrique) ne peuvent se comprendre en faisant abstraction des interactions. En effet, ces interactions modifient les transferts qui sont classiquement décrits par des phénomènes de transport diffusif et convectif (fig. 1-3).

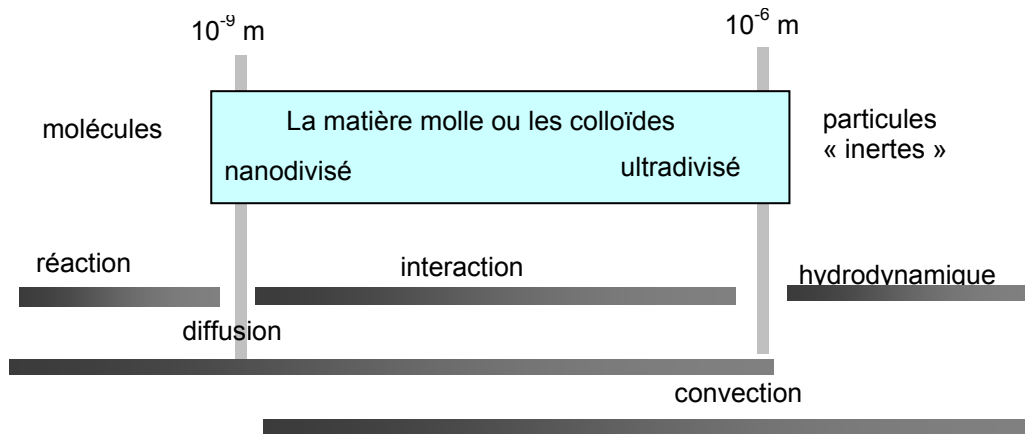


Figure 1-3 : la matière molle ou les colloïdes : de la matière divisés entre l'échelle nano et micrométrique. Les interactions interviennent comme un nouveau phénomène de transport.

### 1.1.2. Interaction entre deux corps : la théorie DLVO

La première approche théorique pour décrire l'impact des interactions colloïdales a été développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek 1948 <sup>[4]</sup> ; l'initiale de ces quatre auteurs ayant donné le nom de DLVO à cette théorie. La description des interactions se fait à l'aide d'un terme d'énergie potentielle d'interaction (l'énergie qu'il est nécessaire de fournir pour amener une particule de l'infini à une distance,  $d$ , de l'autre). L'énergie potentielle d'interaction est le plus souvent donnée en nombre de  $KT$  afin de comparer l'énergie d'interaction à l'énergie Brownienne. Cette théorie consiste de façon simplifiée à ajouter les contributions des différentes interactions :  $V_R$  répulsion électrostatique (positive par convention),  $V_A$  attraction de Van Der Waals (figure 1-4) et  $V_B$  pour les répulsions au recouvrement –Born repulsion-. Cette théorie permet notamment d'apprécier la stabilité d'une suspension : une barrière de potentiel traduit des interactions répulsives qui stabilisent la dispersion.

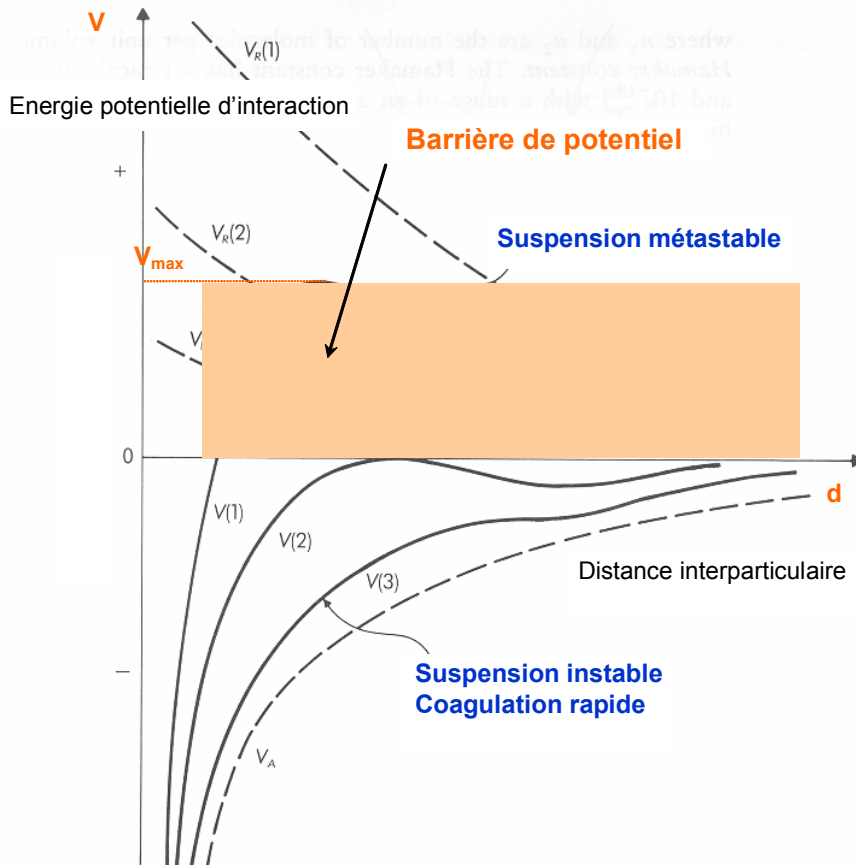


Figure 1-4 : Potentiel d'interaction en fonction de la distance de séparation selon la théorie DLVO. La hauteur de la barrière de potentiel permet de définir la stabilité des dispersions : stable (barrière supérieure à  $10 kT$ ), coagulation lente (métastable) et instable (barrière inexistante).

Plus récemment, la théorie DLVO étendue (X-DLVO) a permis d'ajouter la contribution de l'énergie d'hydratation. Ces théories décrivent les interactions entre deux corps mais ne prennent pas en compte les interactions multiples (entre plusieurs particules) et restent donc limitées à la description de milieux dilués.

### 1.1.3. Interactions multicorps : la pression osmotique colloïdale

De façon similaire, une approche « thermodynamique » considérant la pression osmotique colloïdale permet de tenir compte de l'effet de la concentration sur les interactions. La pression est relative à la force appliquée sur une surface par les colloïdes qui la frappent ; elle est associée à la fois à la vitesse des colloïdes qui frappent la surface et à leur nombre. Lorsque les colloïdes sont concentrés et en interactions répulsives ; la vitesse des colloïdes pour échapper à ses partenaires est plus importante : la diffusion des particules comme la pression osmotique augmente. De la même façon que la pression pour un gaz, la pression osmotique est relative à la fois à l'aptitude de la suspension à l'expansion ou à la résistance de la suspension à une réduction de volume.

Les calculs théoriques de pression osmotique colloïdales sont basés sur des modèles à cellules (ou modèle de réseau) supposant que dans la suspension les particules sont disposées les unes contre les autres de telle manière que chaque particule ait le même nombre de voisins. L'approche de Wigner Seitz (Bowen et al. 1995<sup>[9]</sup> en annexe de la publication Bacchin et al. 2002<sup>[10]</sup>) permet alors de déterminer l'impact des différentes interactions sur la pression osmotique de la suspension comme

cela est illustré par la figure 1-5 où la pression osmotique en fonction de la fraction volumique est présentée pour deux tailles différentes de dispersion.

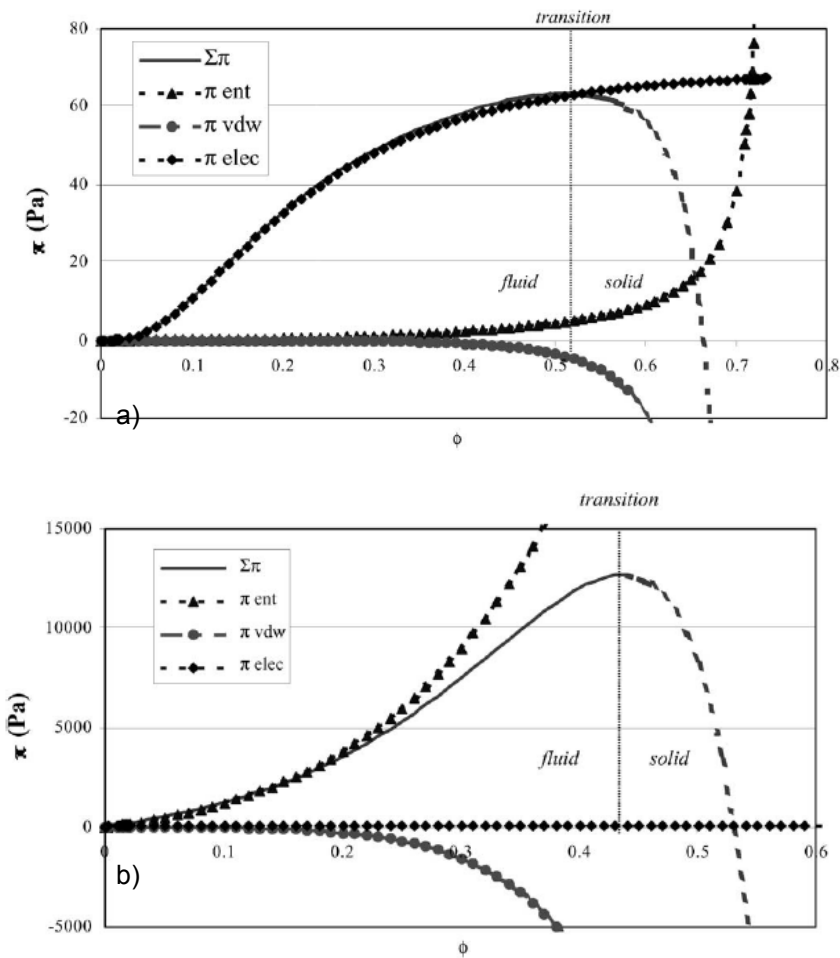


Figure 1-5 : Exemple de calcul de la pression osmotique pour des particules de 5nm a) et de 100 nm b) de rayon. Les autres conditions sont données dans Bacchin et al. 2002 <sup>[10]</sup>

La pression osmotique ainsi calculée diffère suivant la taille des objets considérés :

- Les valeurs de pression osmotique apparaissent bien plus importantes pour les petits objets pour une même fraction volumique : le nombre d'objet par unité de volume qui intervient directement dans la pression osmotique est plus important.
- La contribution majeure pour les petits objets est due à la contribution entropique (diffusive) alors que pour les objets de taille plus importante c'est la contribution électrostatique qui est prépondérante.
- Dans tous les cas, pour une certaine fraction volumique, la pression osmotique calculée présente un maximum qui correspond au fait que les interactions attractives deviennent prépondérantes. Nous verrons par la suite que ce maximum traduit une transition de phase (section 1.2.3.).

Les calculs de répulsion électrostatique font intervenir des hypothèses qui peuvent être partiellement levées avec des modèles plus compliqués comme Poisson Boltzman cell, PBC (Reus et al. 1997 <sup>[11]</sup>). La comparaison de ces modèles a montré des différences significatives seulement pour les faibles forces ioniques (Espinasse 2003 <sup>[12]</sup>).

**Encadré 1 : Pression osmotique : approche thermodynamique et mécanique**

La pression osmotique d'une dispersion colloïdale est une propriété de la matière colligative (liée au nombre de particules). En formulant l'égalité des potentiels chimiques lors de l'équilibre osmotique à travers une membrane semi perméable séparant une solution de B (le soluté ou les particules) diluée dans un milieu A, la pression osmotique s'écrit comme la différence du potentiel chimique de l'eau:

$$\Pi = \frac{1}{v_A}(\mu_A(X_B = 0) - \mu_A(X_B)) = -\frac{RT}{v_A} \ln(a_A)$$

Où  $v_A$  est le volume molaire de A. La pression osmotique est donc reliée à l'activité de l'eau pour une dispersion en phase aqueuse.

Par une approche mécanique statistique à l'équilibre (Russel et al. 1989 <sup>[7]</sup> p332), il est possible de relier la pression osmotique à la différence entre l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre), G, et l'énergie libre de Helmholtz, F, selon :

$$G = F - \Pi V$$

Ce type d'approche permet ensuite de relier la pression osmotique au potentiel d'interaction entre particules.

$$\Pi = nkT - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{dV}{dr} dr$$

En faisant intervenir une fonction g(r), fonction de distribution radiale qui sera introduite dans un des chapitres suivants consacré à la structure de la matière.

D'un autre côté, il est possible de relier la pression osmotique à une force générée par une particule dispersée (Van den Broeck et al. 1981 <sup>[13]</sup>, Batchelor 1976 <sup>[14]</sup>). Les particules dispersées entre deux sections verticales sont soumises à une force dans la section z :

$$(\Pi(z) - \Pi(z + dz))A$$

Où A est l'aire de la section. On peut définir (démonstration complète dans l'annexe 9.1) une force d'origine thermodynamique liée au gradient de pression osmotique suivant z qui est la force agissante pour la diffusion par particules :

$$f = -\frac{1}{n} \frac{\partial \Pi}{\partial z}$$

Cette approche est à la base des propriétés de diffusion collective dans un gradient à partir de la dérivée de la pression osmotique (voir 2.3.4).

La variation de la pression osmotique avec la fraction volumique peut ainsi être considérée comme une équation d'état de la dispersion reliée aux fonctions d'états thermodynamiques. En même temps, la pression osmotique (ou plus exactement son gradient dans un système) peut renseigner sur la cinétique des transferts (dans un gradient de pression osmotique mais aussi de potentiel chimique) ou encore sur le phénomène de diffusion.



### 1.1.4. Interactions multi-échelles: de multiples conséquences

Un autre niveau de complexité tient au fait que les mécanismes d'interactions existent à différents niveaux dans le mélange constituant la matière molle typique : molécules de solvant (eau le plus souvent car c'est un bon solvant), ions, assemblages de molécules (macromolécules/particules) et surfaces d'objet macroscopiques. Suivant les couples, les trios ou les quartets en interactions, différents phénomènes interviennent et génèrent des propriétés spécifiques.

Tableau 1-2 : Des interactions multi-entités et multi-échelles à la base de nombreuses propriétés et phénomènes

Interactions entre :	Phénomènes	Propriétés
eau-eau	clusters de molécules cohésion	propriétés de l'eau
eau-eau-air	différence de cohésion	tension superficielle
ion-eau	cosmotropie/chaotropie échelle d'Hofmeister	hydratation
eau-particule-air	interactions capillaires	capillarité
eau-particule	adhésion	énergie de surface
molécule-eau-molécule	précipitation, solvation	solubilité
molécule-eau-particule	crystallisation	solubilité
Molécule-eau-surface	adsorption	affinité
eau-surface-air	adhésion	mouillabilité
eau-ion-particule	double couche électrostatique	potentiel électrostatique
particule-eau-ion-particule	recouvrement de double couche	interaction agrégation
surface-eau-ion-particule	recouvrement de double couche	adhésion

Il faut garder à l'esprit que les phénomènes ayant lieu dans les problèmes entre  $n$  entités sont toujours présents dans les problèmes à  $n+1$  entités. En sachant, que les mystères de l'eau (interaction eau-eau) ont été définis en l'année 2005 de la physique comme un des challenges scientifiques du siècle à venir (Bourdet 2005 <sup>[15]</sup>), on comprend aisément qu'il reste du travail à faire pour comprendre et décrire un fluide colloïdal industriel !

### 1.1.5. Interactions : une description relativement complexe

Il existe des outils relativement compliqués pour appréhender l'importance des interactions. Il est ainsi possible de calculer l'effet des interactions sur les fonctions d'état thermodynamique et sur la pression osmotique en se basant sur une approche faisant intervenir la distribution radiale de concentration en intégrant alors l'effet de la structure spatiale de la suspension (Kaldasch et al. 1996 <sup>[16]</sup>). Ce type de description est à la base du calcul des interactions et de leurs conséquences en terme de transition de phase à l'aide des simulations de type Boltzmann actuellement développées au Laboratoire de Génie Chimique (Piaud 2006 <sup>[17]</sup>). Cette formulation a aussi été utilisée pour la description de la polarisation de concentration en ultrafiltration (Bhattacharjee et al. 1999 <sup>[18]</sup>). Il est aussi possible d'introduire les interactions de type DLVO dans des simulations de Monte Carlo (Chen et al. 2006 <sup>[19]</sup>) permettant de déterminer l'influence de l'interaction sur l'organisation spatiale des particules. D'autres modèles modélisent les interactions par des ressorts qui s'étirent et se compressent entre différents points à la surface pour décrire la possibilité d'interaction en dehors de l'axe de centre à centre des particules (Botet et al. 2004 <sup>[20]</sup>). Mais ...

*Le problème des interactions électrostatiques semble a priori insoluble*

Bernard Cabane, Sylvie Henon

Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels 2003 Cabane et al. 2003 <sup>[3]</sup>

Il semble donc que les théories actuelles soient toujours insuffisantes pour décrire les interactions dans un milieu concentré à partir des données microscopiques de la suspension (taille et charge des particules, composition du milieu) et donc prédire de façon quantitative les propriétés à l'équilibre des liquides, des solutions et des dispersions.

Le calcul « ab initio » i.e. à partir des propriétés microscopiques de la dispersion (taille, charge, chimie de la surface ...) semble peu recommandable surtout lorsqu'on envisage de travailler sur des fluides industriels et hors équilibre : the « real world » du génie chimique. Il semble en revanche intéressant de s'orienter vers des mesures macroscopiques expérimentales comme la pression osmotique permettant de quantifier globalement ces interactions et pouvant être utilisées comme une équation d'état dans des modèles de prédiction.

## **1.2. Les interactions : conséquences sur le transport et la structure de la matière**

Les interactions physico-chimiques ont à la fois des conséquences sur les équilibres dans la matière (la structure) et sur la dynamique c'est-à-dire sur les phénomènes de transfert (la transformation).

### **1.2.1. Agitation Brownienne, diffusion et entropie**

Les atomes et molécules sont animés d'un mouvement microscopique dès que la température dépasse le zéro absolu : le mouvement Brownien qui confère à toutes entités une énergie :  $kT$ . Ce mouvement aléatoire est décrit par une marche au hasard qui conduit progressivement à un éloignement par rapport à la position initiale. Lorsqu'on considère des particules dans un liquide, ce sont les chocs du liquide sur la surface de la particule qui conduisent à un déplacement de celle-ci : il faut cependant que la surface de la particule ne soit pas très importante par rapport à la taille des molécules constituant le liquide sans quoi les chocs s'annulent statistiquement. C'est pourquoi on considère que le phénomène de diffusion n'est important que pour des particules inférieures à une dizaine de micromètres. Ce mouvement est à la base du mélange des particules entre elles (auto diffusion) et du transfert de la matière des zones concentrées aux zones diluées (diffusion collective). La diffusion est donc une force tendant à ramener un système à l'équilibre : c'est donc aussi le phénomène qu'il faudra compenser en permanence pour assurer un transfert dans un procédé physico-chimique !

L'entropie est la grandeur thermodynamique qui représente le fait que tout processus conduit globalement à une augmentation du désordre ; la diffusion étant le mécanisme conduisant à cette augmentation (un mélange parfait de molécules est à son maximum d'entropie : l'état d'équilibre est déterminé par la maximisation du nombre de configuration possible pour la matière). L'entropie est ainsi définie comme le produit de la constante de Boltzmann fois le logarithme népérien du nombre de configuration. A l'équilibre (mélange parfait) les configurations possibles sont maximum et l'entropie aussi. A une échelle globale (l'univers), l'entropie ne peut que croître globalement mais des décroissances locales sont possibles ; ce qui n'est pas marginal puisque c'est absolument essentiel pour les phénomènes biologiques à la base de la vie mais aussi tous les procédés de transformation de la matière. Il peut donc y avoir diminution locale de l'entropie (sinon rien ne pourrait jamais exister)

même si ce n'est pas le plus probable. Il est certain que plus l'entropie est faible, plus il est probable qu'elle augmente, mais plus elle est grande (proche de l'équilibre) et plus elle a des chances de diminuer (*création d'ordre à partir du désordre*). Cette entropie négative est ce qu'on appelle l'auto-organisation. Cette diminution est imputable à l'information qui est souvent appelée néguentropie pour souligner l'opposition avec l'entropie. L'information peut être véhiculée par des interactions : c'est ainsi que les interactions entre colloïdes peuvent provoquer l'apparition de phases ordonnées (transition désordre/ordre) et qu'une décomposition spinodale est accompagnée de diffusion négative impliquant localement une diminution d'entropie.

De façon générale, les interactions modifient le caractère diffusif de la matière (et donc son entropie). La modification porte essentiellement sur la diffusion collective qui correspond à la diffusion de la matière dans un gradient de diffusion (Russel et al. 1989 <sup>[7]</sup> p430). En 1905, Einstein <sup>[21]</sup> a proposé une relation entre la diffusion et la pression osmotique qui est désormais appelée relation de Stokes Einstein généralisée (démonstration en annexe 9.1) :

$$\frac{D(\phi)}{D_0} = K(\phi) \frac{d\Pi^*}{d\phi} \quad 1-1$$

Où,  $\Pi^* = \frac{\Pi V_p}{k_B T}$  est la pression osmotique sous forme adimensionnelle (cette forme tend vers  $\phi$  pour

les régimes dilués) et  $K(\phi)$  est le coefficient hydrodynamique qui représente le rapport de la vitesse de sédimentation de la dispersion à la fraction volumique,  $\phi$ , sur la vitesse de sédimentation en régime dilué (ce coefficient, dont les principales relations sont données dans la section 9.2., tend vers 1 en régime dilué). La relation 1-1 peut être démontrée en considérant la force s'exerçant sur une particule dans un gradient de concentration (voir encadré de la section 1.1.3.) comme cela est repris par Van den Broeck et al. 1981 [13]. Batchelor 1976 [14] a proposé le même type de relation à partir des interactions hydrodynamiques. Dans le cas de dispersions diluées, si  $\Pi$  est proportionnel à la concentration (loi de Van't Hoff), la diffusion est d'après la relation précédente constante et est donnée par la loi de Stokes Einstein :

$$D \xrightarrow{\phi \rightarrow 0} D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\mu a} \quad 1-2$$

On peut noter en revanche qu'une augmentation de  $\Pi$  avec  $\phi$  plus importante (par exemple à cause de répulsions entre les particules) conduit à une augmentation de la diffusion. C'est ainsi que la diffusion associée à la variation de la pression osmotique présentée en figure 1-5b est donnée sur la figure 1-6. Pour des fractions volumiques faibles, la diffusion collective est égale à la diffusion Brownienne ; le ratio (axe des ordonnées) est égal à l'unité. Lorsque la fraction volumique croît, les interactions répulsives importantes (mises en évidence par des valeurs élevées de pression osmotique) engendrent une augmentation de la valeur de la diffusion collective qui atteint dans ce cas particulier 70 fois la valeur de la diffusion Brownienne. Pour une fraction volumique comprise entre 0,1 et 0,2, la diffusion collective décroît à cause des interactions attractives entre les particules qui deviennent importantes (la concentration réduit la distance inter-particulaire rendant ainsi les attractions prédominantes –selon fig. 1-4-). De façon générale, les répulsions entre particules accroissent la propension à diffuser (comme une augmentation de température du système) alors que les attractions réduisent cette diffusivité.

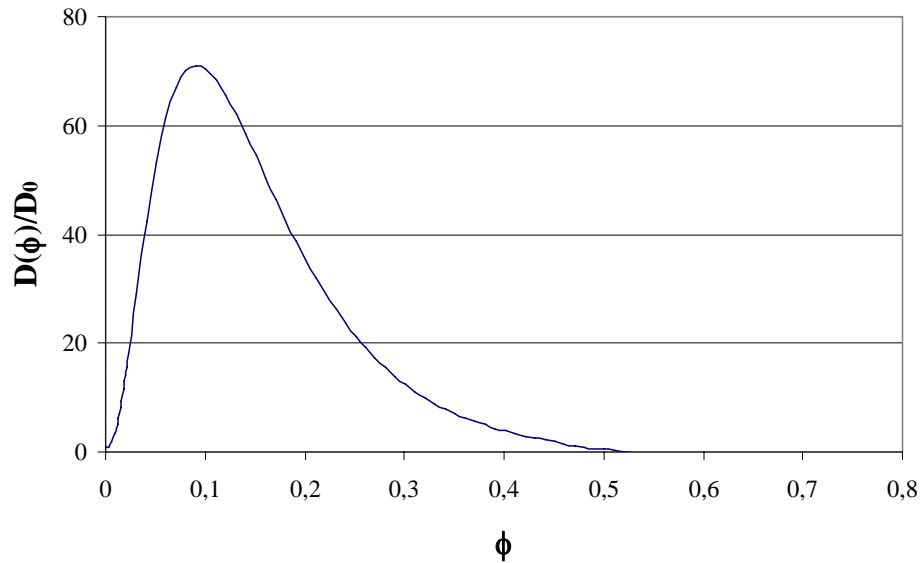


Figure 1-6 : Variation du coefficient de diffusion selon eq. 1-1 en fraction volumique. La pression osmotique et le coefficient de sédimentation utilisés pour ces calculs sont présentés sur la figure 1-5b et sur la figure 9-4 respectivement.

Sans dévoiler les transitions de phase qui seront abordées en section 1.2.3., on note que la diffusion devient négative (car la pression osmotique diminue à cause de la contribution des attractions qui se font sentir pour des distances faibles entre particules) au delà d'une certaine fraction volumique. Cet état de la matière instable où la matière se transfère des zones concentrées aux zones diluées, est fugace et ne peut faire l'objet de mesure expérimentale.

### 1.2.2. Structures et diagramme de phases

Les dispersions colloïdales forment à l'équilibre des structures liquide et solide qui sont relativement « molles » c'est-à-dire facilement déformées par une action extérieure comme un écoulement. Ces différents états d'équilibre diffèrent par la présence d'interactions plus ou moins fortes entre les différentes entités (par exemple fortes et importantes dans les phases condensées –liquide ou solide- ou quasi-inexistantes dans un gaz). Une de ces phases peut exister -ou plusieurs coexister- selon les valeurs de pression ou de température. Une température élevée favorise la dispersion des molécules (phase gaz) tandis qu'une baisse de température ou encore une compression (augmentant la concentration des molécules) va provoquer une condensation des molécules. Au début de ce siècle, Jean Perrin a montré que d'un point de vue statistique une dispersion diluée de particules colloïdales se comportait de la même façon qu'un gaz (moyennant quelques hypothèses qui sont détaillées dans un article de Likos 2001 <sup>[22]</sup>). Ainsi, par analogie, le phénomène d'agrégation qui existe entre les colloïdes peut s'apparenter au phénomène de condensation. Mais l'analogie entre des molécules dans du vide -avec la présence de phases liquide, gaz et solide- et des colloïdes dispersés dans des molécules (le solvant) peut aller plus loin.

En effet, dans la matière molle les interactions sont à l'origine de différentes phases et de transitions associées : des diagrammes de phase sont développés pour les dispersions de petites particules ou de protéines dans de l'eau ou pour des polymères dans un solvant et un non solvant ... Les interactions sont ainsi responsables de l'apparition de phases ordonnées de type cristaux liquides ou au contraire de phase de type gel. Globalement, l'information de la présence d'autres solutés liée aux interactions conduit à l'auto organisation de la matière.

### 1.2.2.1. Les différentes phases

Considérons une suspension colloïdale compliquée par les interactions multiples agissant entre les entités plus ou moins concentrées. Différentes phases depuis le milieu dilué jusqu'à la valeur de fraction volumique maximum peuvent exister :

- Une phase **gaz** pour les dispersions très diluées où le mouvement des particules de la suspension est essentiellement régi par le mouvement Brownien comme dans un gaz. Pour poursuivre cette analogie, la pression osmotique est alors équivalente à celle d'un gaz parfait (loi de Van't Hoff).
- Une phase **liquide** : lorsque la concentration d'une suspension augmente (ce qui correspond à la décroissance de la distance inter-particulaire) la présence des interactions de surface peut se faire sentir. Si ces interactions sont répulsives, la diffusivité de la suspension est augmentée. Cependant, cette diffusion n'est pas la conséquence de l'agitation thermique désordonnée mais de la présence des répulsions : on différencie alors ce type de diffusion en l'appelant diffusion collective ou « gradient diffusion » : elle ne provoque pas un mélange des particules entre elles comme la diffusion Brownienne mais la dilution de la suspension concentrée. D'autre part, la présence de répulsion entre particules conduit à réduire l'influence du mouvement Brownien et donc résulte en une augmentation de l'ordre. Si l'ordre positionnel (les molécules sont contraintes à occuper seulement certaines positions –« caged phase » (Quemada et al. 2002 <sup>[23]</sup>)) généré par les répulsions entre entités est important (pour des dispersions monodisperses), on peut parler de cristaux colloïdaux. Ce type de phase peut se caractériser par un seuil d'écoulement en rhéologie (Coussot et al. 1999 <sup>[24]</sup>)
- Une phase **gel** : cette phase résulte de la présence d'interactions attractives dans la suspension qui génèrent un réseau de particule mécaniquement structuré (la viscosité devient très importante et un module élastique apparaît) par les interactions et plus ou moins désordonné et fractal (cluster de particules ramifié). Au fur et à mesure de la gélification, les liens chimiques entre entités voisines s'activent pour produire des amas de plus en plus larges : il apparaît en quelque sorte une macromolécule géante (*amas infini*) dont la taille n'est restreinte que par la taille du récipient.
- Une phase **solide** : si la concentration d'une dispersion en phase fluide augmente l'attraction entre particule peut devenir importante. Ceci conduit à une transition entre une dispersion stable et une dispersion instable (décomposition spinodale caractérisée par une dérivée nulle de la pression osmotique avec la fraction volumique : maximum de pression osmotique). Ce processus conduit alors à une phase solide contrôlée par la friction entre les surfaces de particules. Le solide peut être amorphe (phase verre) ou organisé (phase cristal). L'aspect plus ou moins désordonné est contrôlé par l'importance de l'attraction et de la répulsion précédant l'attraction par rapport au moteur des rencontres entre particules : la diffusion et l'hydrodynamique.

Ces phases peuvent être compliquées lorsque les entités dispersées ne sont pas homogènes en terme de forme (forme plaquettaire comme pour les argiles ou forme allongée) et/ou dont la charge n'est pas distribuée de façon homogène. Ainsi la phase liquide présentée au dessous (les entités sont en interactions) peut se décomposer en différentes phases :

- La phase **nématique** caractérise une phase fluide où les entités s'alignent, même si elles se déplacent aléatoirement. Il existe donc un ordre orientationnel (les interactions spécifiques amènent les entités à s'orienter en fonction des autres), mais pas d'ordre positionnel.

- La phase **smectique** est plus visqueuse (plus proche du solide). En plus de l'ordre orientationnel présent (dans la phase nématique), on a aussi un ordre positionnel: les molécules tendent vers la même direction et s'arrangent en couches.

La phase **verre** combine des propriétés de la phase liquide et de la phase solide. Cette phase a un niveau de désordre comparable à un liquide et ne s'écoule pas comme un solide : c'est un solide mou désordonné ou un liquide sur refroidi. Les verres sont fabriqués à partir de milieu cristallin fondu et refroidi très rapidement (trempe) : les atomes n'ont pas le temps de s'arranger de façon ordonnée. Cette structure n'est pas à l'équilibre : leurs propriétés dépendent énormément du procédé utilisé et particulièrement de la vitesse de trempe. La formation d'agrégat lorsque elle est limitée par la diffusion (DLA) peut conduire à un solide assimilable à une phase verre.

Il faut noter aussi qu'il est possible d'observer des phases ordonnées ou désordonnées au sein même d'une macromolécule : il existe des parties ordonnées et désordonnées dans une protéine et de nombreux chercheurs ont montré l'intérêt du désordre dans la fonctionnalité de la protéine (la recherche mai 2005). Il existe aussi des parties ordonnées (cristalline) et désordonnées (amorphes) au sein d'un polymère qui se matérialisent par l'existence d'une température de transition vitreuse et une température de fusion.

#### 1.2.2.2. La structure des phases

Les phases se caractérisent par des propriétés structurales (d'organisation de la matière) différentes. La description de la structure de ces phases se réalise par le biais de la fonction de distribution radiale,  $g(r)$ . Cette fonction caractérise la probabilité de trouver une paire (une autre particule) à la distance  $r$  d'une particule de référence ; par définition le nombre de particules dans la pellicule sphérique d'épaisseur  $dr$  à la distance  $r$  est  $n g(r) 4\pi r^2 dr$ . Elle fournit donc une information précise (même si ce n'est qu'une information statique moyenne) sur la structure du milieu. Cette information permet de discriminer des structures ordonnées (cristaux), de structures qui présentent un ordre local (à courte distance) seulement (liquide) ou encore complètement désordonnées (gaz).

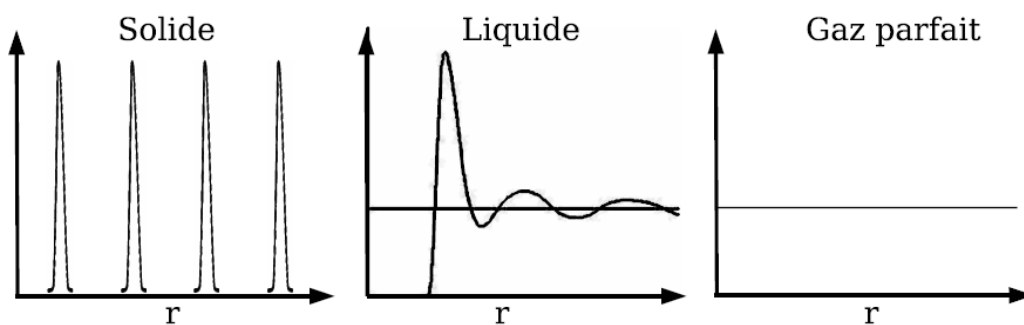


Figure 1-7 : Variation de la fonction de distribution radiale en fonction de la distance au centre d'une particule.

Cette fonction est alors tout à fait complémentaire de la concentration pour caractériser un milieu car elle manifeste la notion de structure ou d'ordre à plus ou moins longue portée. Cette notion peut se traduire aussi par un facteur de structure statique,  $S(q)$ , qui représente la transformée de Fourier de la

fonction de distribution radiale. C'est la grandeur accessible expérimentalement par diffusion de neutrons ou de lumière ou  $q$  est le vecteur d'onde :

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad 1-3$$

La fonction de distribution radiale  $g(r)$  est directement reliée au potentiel d'interaction  $u(r)$ , suivant le système d'équation réunissant :

- L'équation d'Ornstein-Zernike, qui relie  $g(r)$  à la fonction de corrélation radiale  $c(r)$  :

$$g(r) - 1 = c(r) + \rho \int c(r')(g(r-r') - 1) dr' \quad 1-4$$

- L'équation de Percus-Yevick, qui relie  $g(r)$  et  $c(r)$  au potentiel d'interaction  $u(r)$  :

$$c(r) = g(r) \left( 1 - e^{\frac{u(r)}{k_{BT}}} \right) \quad 1-5$$

Les propriétés des interactions dans le système peuvent se déduire de la fonction de distribution radiale ou du facteur de structure ou réciproquement il est possible de déterminer la structure des phases à partir de la connaissance des interactions.

### 1.2.2.3. Les diagrammes de phase

Il est important de pouvoir établir pour une dispersion donnée un diagramme de phase afin de connaître la structure de la matière en fonction de la concentration et aussi du degré des interactions. Une solution expérimentale est de compresser une dispersion avec un degré de stabilité donné (ou de déstabiliser une dispersion de concentration donnée) et de déterminer au fur à mesure la structure de la matière. La solution la plus courante consiste à réaliser une compression chimique de la dispersion (§ 3.3.1.) qui va permettre de connaître la pression osmotique de la dispersion mais aussi de déterminer les propriétés structurales de la matière en analysant la dispersion compressée, au fur et à mesure de la compression, par:

- des mesures rhéologiques pour mettre en évidence des transitions de type sol-gel
- des analyses granulométriques pour détecter une transition sol-agrégation
- des redispersions des phases compressées pour noter la décomposition spinodale (apparition d'une phase solide irréversible)

Par rapport à ces propriétés, il est alors possible de déterminer la phase colloïdale correspondante selon le tableau 1-3.

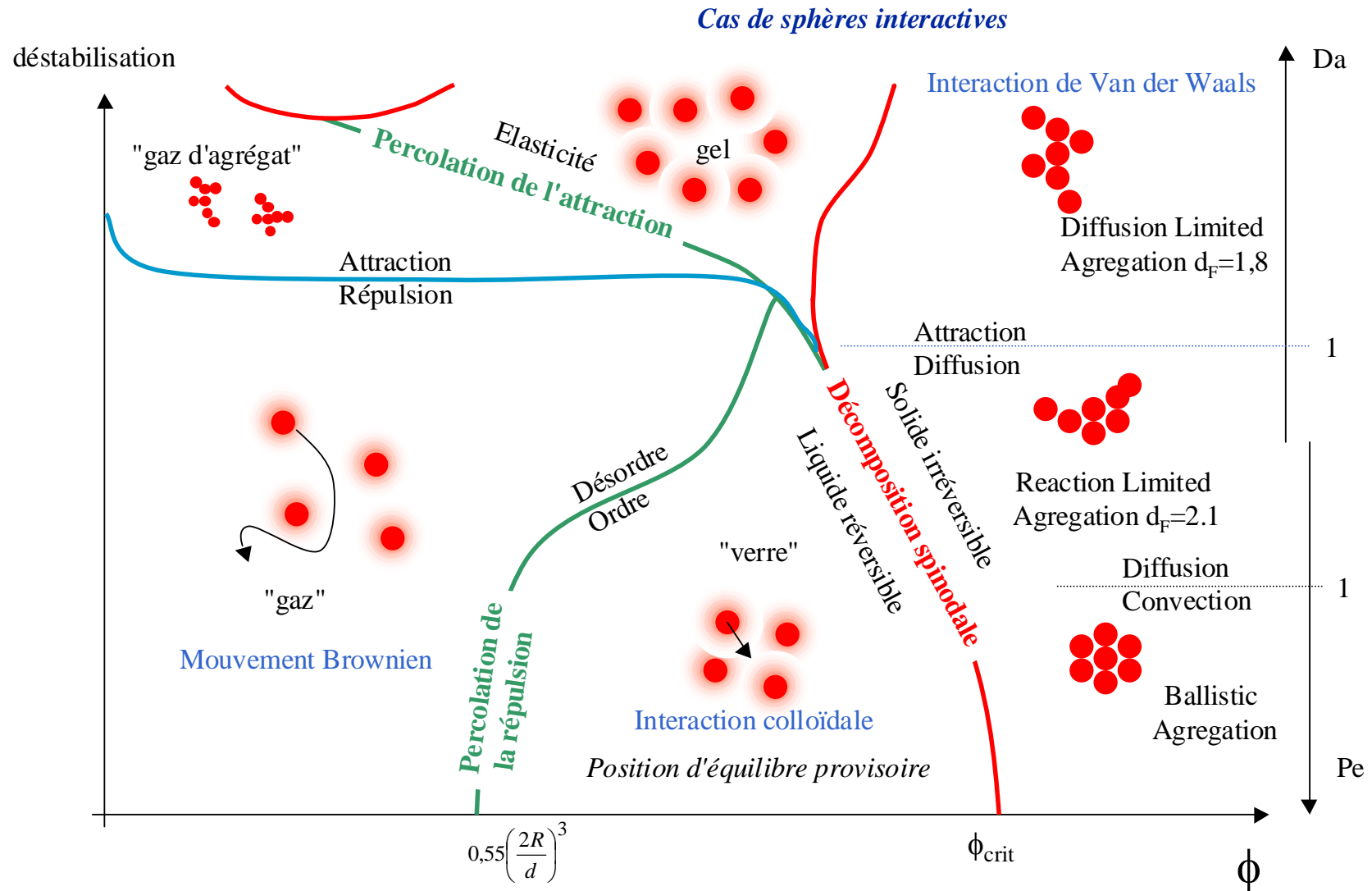
Ainsi, au fur et à mesure de la concentration, les interactions induisent des phases différentes qui se représentent sur un diagramme de phase. Le schéma 1-8 donne une idée de façon schématique des différentes phases en fonction de la concentration et d'un degré de stabilité (ou de déstabilisation) induit par les interactions. On y retrouve les différentes phases décrites ci-dessus ainsi que les transitions de phase qui seront abordées dans la section suivante. Dans la phase solide, différentes structures solides (avec des dimensions fractales différentes) peuvent être obtenues selon l'amplitude des phénomènes conduisant à la formation du solide : la prédominance des phénomènes peut être mise en évidence par un nombre de Damkholer,  $Da$  (ratio de la vitesse de la réaction d'agrégation sur la diffusion) et d'un nombre de Pécelet,  $Pe$  (ratio de la vitesse des particules sur la diffusion).

Tableau 1-3 : Principales caractéristiques des phases colloïdales

<b>Phase</b>	<b>Structure</b>	<b>Rhéologie</b>	<b>Diffusion</b>	<b>Réversibilité</b>
<i>Gaz</i>	Particules sans interactions	Newtonien	Auto diffusion	réversible
<i>Liquide</i>	Réseau de particules en interactions répulsives (très diffusives)	Fluide à seuil	Diffusion collective très importante	
<i>Gel</i>	Réseau de particules en interactions attractives (peu diffusive)	Rhéofluidifiant Module élastique	-	Faiblement réversible
<i>Solide rev</i>	Particules en attraction forte (non diffusive) avec couche hydratée	Solide	Pas de diffusion Compressible	Faiblement Réversible (Puits Van Der Waals limité par hydratation)
<i>Verre</i>	Particules en attraction dans un réseau amorphe	Solide mou ou liquide sur-refroidi	Pas de diffusion	Irréversible – état hors équilibre
<i>Solide irrev</i>	Particules « deshydratées » et en contact	Solide	Pas de diffusion Peu compressible	irréversible



Figure 1-8 : Diagramme de phases et des transitions associés pour les colloïdes



### 1.2.3. Les transitions de phase

Les différentes phases colloïdales présentées dans la section précédente sont séparées par des transitions.

La transition **gaz/liquide** correspond à la fraction volumique pour laquelle la répulsion entre les particules percole la suspension induisant alors une transition entre phase désordonnée et phase ordonnée (Russel et al. 1989 <sup>[7]</sup> p346) pour des sphères mono-disperses. Cette transition apparaît quand l'énergie de répulsion (responsable de l'ordre) divisée par l'énergie de diffusion (désordre) est supérieure à 1. En définissant, la fraction volumique effective :

$$\phi_{eff} = \phi \left( \frac{2a}{d} \right)^3 \quad 1-6$$

où  $d$  est le diamètre effectif des particules :

$$d = 2a + \int_{2a}^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{V}{kT}} \right) dr \quad 1-7$$

l'ordre apparaît dans la suspension quand la valeur effective de la fraction volumique est supérieure à 0,55 (correspondant à la percolation des répulsions dans la suspension) soit :

$$\phi > 0.55 \left( \frac{2a}{d} \right)^3 \quad 1-8$$

La transition **gaz/gel** (ou transition sol -de solution : état liquide désordonnée-/gel) correspond à la percolation de l'attraction dans la suspension due à la déstabilisation (ajout d'un tiers corps – coagulant, sels, précurseur de polymérisation...) ou au séchage de dispersion.

La transition **liquide/solide** correspond à l'apparition d'une instabilité dans le système : les particules précipitent. Ce phénomène appelé décomposition spinodale apparaît quand la dérivée de la pression osmotique du système (Russel et al. 1989 <sup>[7]</sup> p365, Jonsson et al. 1996 <sup>[25]</sup>) est nulle :

$$\frac{d\Pi}{d\phi} = 0 \quad 1-9$$

Cette transition est particulièrement importante par rapport à la matière colloïdale car elle représente la transition entre une phase dispersée et une phase condensée. Cette transition conduit à des variations de fraction volumique importante et les interactions basculent d'interactions entre particules dispersées (interactions colloïdales) à un régime d'interaction de contact (frottement). La matière perd ainsi son caractère de matière molle pour rentrer dans le domaine du solide (matière dure !). Cette transition est mise à profit dans de nombreux procédés : polymérisation par inversion de phase, précipitation, trempe en métallurgie ... mais intervient aussi comme phénomène limitant dans des procédés dont l'objet est ailleurs comme le colmatage en ultrafiltration. Cette transition représente le « moment » où la matière ne peut plus se permettre d'occuper tout l'espace à cause de l'absence totale de barrière d'énergie entre particules ou de barrières d'énergies surmontables. Ce phénomène peut aussi être assimilé à la percolation de l'attraction dans un liquide induite par la concentration.

La description de cette transition entre les états colloïdaux de type liquide et de type gaz suit le même formalisme que le changement de phase gaz-liquide (rappelé sur la figure 1-9) qui survient dans un fluide. Le changement de phase entre le liquide (phase condensée) et la phase gaz présente des zones métastables et instables séparées par les courbes binodales et spinodales. La spinodale délimite les conditions d'instabilité et est associée à une dérivée nulle de l'équation d'état  $P=f(V)$ .

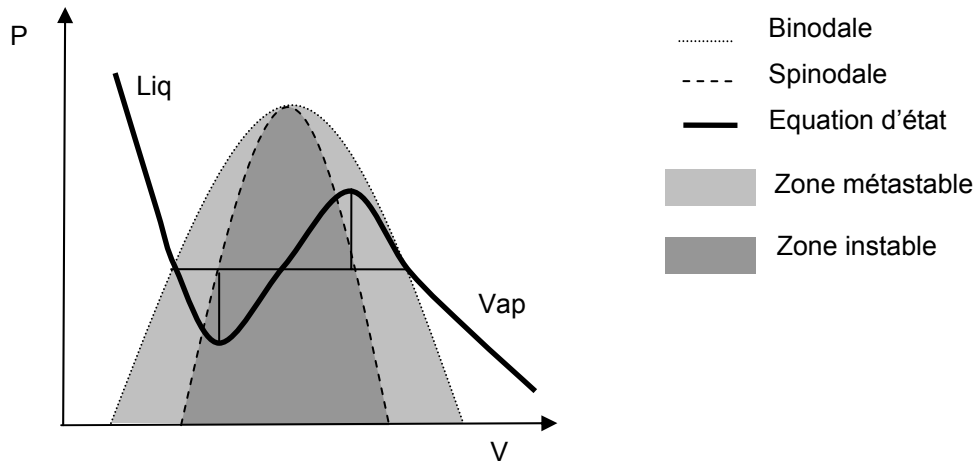
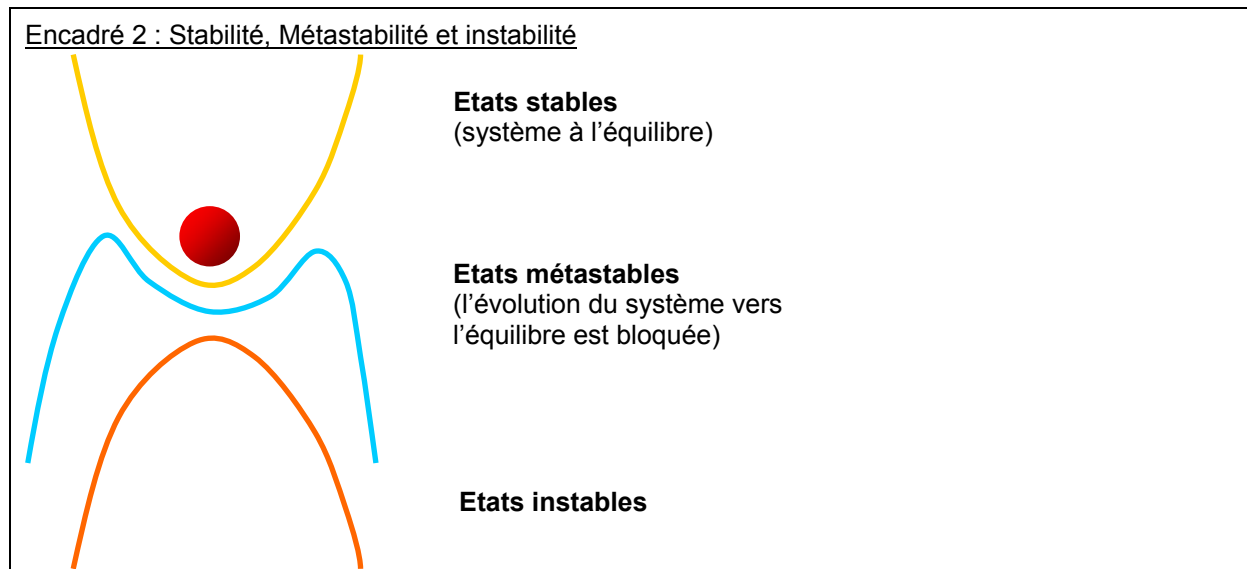


Figure 1-9 : Description classique de l'équilibre entre phase liquide et vapeur. La binodale représente la transition entre les zones à l'équilibre et les zones métastables. La spinodale représente la transition vers l'instabilité.



Ces différents états et transitions se retrouvent dans les dispersions colloïdales. En l'absence totale de barrière d'énergie, une dispersion est thermodynamiquement **instable**, il y a une séparation spontanée (**décomposition spinodale**) entre une phase concentrée et diluée localement puis le système évolue vers deux phases séparées macroscopiquement après la coalescence des zones diluées et concentrées par l'intermédiaire d'un réseau diphasique interconnecté (figure 1-10A) ; la

diffusion semble amener la matière des zones diluées aux zones concentrées (comme dans la vie réelle, les grands mangent les petits !) ou depuis les structures fortement courbes vers des interfaces plus plates. Ceci conduit à un grossissement de toutes les structures et à la séparation macroscopique des phases. C'est la décomposition spinodale.

Lorsqu'il existe une faible barrière d'énergie surmontable par la diffusion, le système est **métastable** ce qui conduit au mécanisme de **nucléation et croissance**. La nucléation et croissance se distinguent de la décomposition spinodale par le développement différent des fluctuations de concentrations. Dans un système métastable, il y a de faibles variations de concentrations puisqu'une barrière énergétique empêche la séparation de phases. Une déstabilisation par nucléation et croissance débute par la formation aléatoire de zones enrichies en particules de tailles supérieures à une valeur critique. Lorsque les noyaux sont présents en certain nombre, une rapide séparation de phases se produit. La solution déstabilisée est alors composée de particules enrichies d'un composant A, dispersées dans une autre phase continue enrichie d'un composant B. Par la suite, les grandes particules auront tendance à croître au profit des plus petites, par les mécanismes de coalescence ou de murissement d'Ostwald.

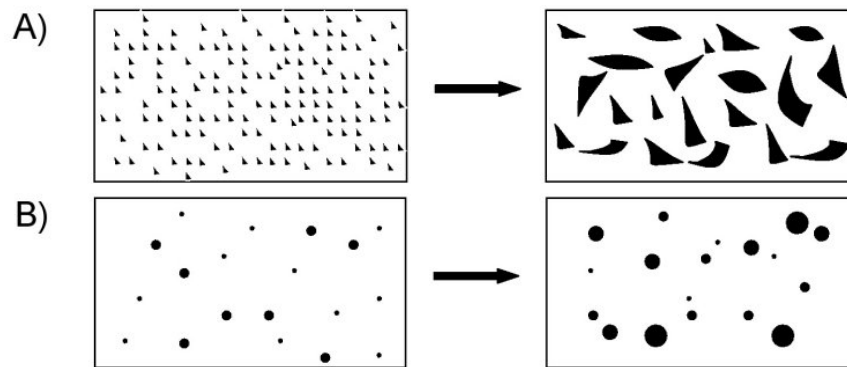


Figure 1-10 : Séparation de phase par décomposition spinodale A) et nucléation-croissance B). D'après Girard 2003<sup>[26]</sup>, Sanchez et al. 2002<sup>[27]</sup>.

On transpose alors la description de la transition liquide/gaz (fig. 1-9) au cas de la transition liquide/solide dans la matière molle en considérant l'analogie entre l'évolution de  $P=f(V)$  à l'évolution de la pression osmotique (la pression pour un gaz) en fonction de la fraction volumique (inversement proportionnel au volume). La figure 1-11 fait ainsi apparaître sur la courbe  $\Pi=f(\phi)$  les différentes zones présentées sur la figure 1-9 :

- Zone stable : la pression osmotique est une équation d'état mesurable (une seule phase)
- Zone métastable : la mesure de la pression osmotique dépend du temps – phénomène de nucléation et croissance
- Zone instable : mesure impossible (diffusion négative) – séparation en deux phases

Selon la zone où se situe la dispersion colloïdale, la cinétique à laquelle se forme le solide mais aussi la structure de la phase solide formée peuvent être très différentes ce qui s'avère important pour les procédés mettant en oeuvre une telle transition.

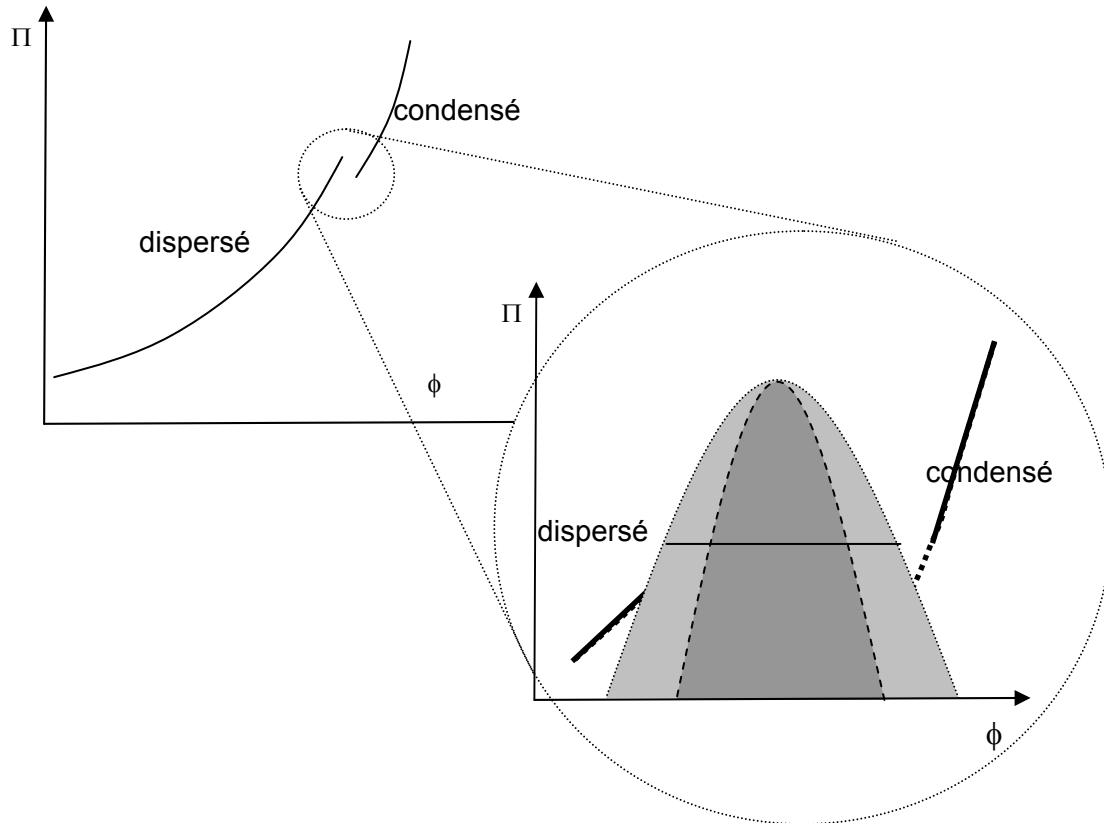


Figure 1-11 : Les différentes zones en terme de stabilité lors de la transition fluide-solide dans une dispersion colloïdale.

Il peut aussi exister des zones du diagramme de phase pour la matière molle (fig. 1-8) où il y a coexistence de phases. C'est notamment le cas pour les protéines (Piazza 1999 <sup>[28]</sup>) où la décomposition spinodale explique les phénomènes de coacervation pour des transitions liquide/liquide. Pour décrire cet équilibre, il est alors nécessaire d'avoir égalité dans les deux phases entre l'énergie libre de Gibbs et la pression osmotique afin d'assurer un équilibre thermodynamique et mécanique (Russel et al. 1989 <sup>[7]</sup> p 333). L'équilibre de phase peut ainsi être prédit par le calcul de  $\Pi$  et  $G$  en fonction de  $\phi$  pour les différents états (fluide, fluide ou solide). L'intersection de ces fonctions conduit à l'établissement de diagramme de phase complet. Les calculs de  $\Pi$  et  $G$  se font généralement à partir de la théorie des perturbations thermodynamiques (Lekkerkerker et al. 1992 <sup>[29]</sup>).

Un exemple de suspension métastable est une boisson très consommée dans le sud de la France. Le trouble apparaissant lorsqu'on ajoute de l'eau est dû à une émulsification spontanée : l'anéthol (molécule aromatique au goût d'anis) est très peu soluble dans l'eau et l'addition d'eau entraîne la formation d'une émulsion de gouttelettes d'anéthol dans un milieu continu eau et alcool qui diffusent la lumière, lui conférant cet aspect laiteux. Il a été démontré (S. Grillo 2003 <sup>[30]</sup>) que pour ces compositions, l'échantillon se trouve entre les courbes binodale et spinodale dans le diagramme de phases. La taille des gouttelettes a été mesurée par diffusion de neutrons aux petits angles. De l'ordre du micron, elle dépend du rapport entre l'anéthol et l'éthanol et augmente avec le temps et la température. En ne buvant pas rapidement cette dispersion métastable, vous pourriez observer une séparation complète en deux phases !

### **1.3. La matière molle : matière pour l'étude des interactions**

En conclusion, il pourrait sembler bien peu intéressant d'étudier la matière molle qui dans bien des cas s'apparente à des phases gaz liquide et solide couramment étudiées ! Mais comme le signale Lekkerkerker et al. 1998 <sup>[31]</sup> une raison est que les interactions entre particules colloïdales peuvent être contrôlées en modifiant les surfaces des particules et les propriétés de liquide dans lequel elle baigne. De plus, les colloïdes existent naturellement comme synthétiquement avec un large choix de forme et de taille (ce qui n'est pas le cas des atomes de gaz). Les mélanges sont alors une source de complexité et de comportement intéressant et une source d'étude infinie :

*Due to their inherently longer length and time scales, colloidal systems offer the opportunity to probe the many body, non equilibrium dynamics of interacting systems.*  
Breedveld et al. 2003 <sup>[32]</sup>

Un des challenges pour le génie des procédés est d'intégrer la dynamique à une description qui est jusqu'à présent surtout basée sur une approche thermodynamique de l'équilibre. Il faut ainsi mettre de la dynamique dans le diagramme de phase caractérisant l'équilibre comme cela est suggéré par les auteurs cités ci-dessous lors d'études sur le séchage de la matière molle.

*"... response of a model soft matter system continuously driven across its phase diagram toward a shifting "target" equilibrium."*  
M.D. Haw, M. Gillie and W.C.K. Poon  
Effect of phase behaviour on the drying of colloidal suspensions,  
Langmuir, 18 (2002) 1626-1633

Si l'effet des interactions sur la dynamique d'un procédé est contrôlé alors une source de complexité de la matière aura été maîtrisée. Ce type d'intégration propre à la discipline du génie des procédés si elle est correctement menée pourra alors avoir des retombées jusqu'à la noble sphère des physiciens mais aussi des biologistes !

## 2. Matière molle et procédés : enjeux, problématique, positionnement et démarche scientifique

### 2.1. Les enjeux

Les enjeux de la maîtrise des interactions dans un procédé sont doubles :

- Eviter le dysfonctionnement de procédés mettant en œuvre de façon volontaire ou involontaire la matière molle
- Fabriquer des produits avec des propriétés d'usage mieux contrôlées

Ces enjeux sont importants dans des secteurs applicatifs variés. A titre d'exemple, dans les chapitres suivants, nous évoquerons ces deux objectifs à travers la maîtrise du processus de colmatage des membranes (afin d'augmenter la productivité d'installations de concentration de colloïdes ou de traitement d'eau potable) ainsi que le contrôle de la dispersion puis l'intégration de particules de talc dans une matrice électrochimique (pour conférer à un matériau des propriétés lubrifiantes utiles pour l'aéronautique). De façon plus générale, le génie des interactions colloïdales dans un procédé (ou plus simplement le « colloid engineering » dans les pays Anglo-Saxons) doit permettre d'utiliser les propriétés spécifiques des colloïdes pour traiter des produits naturels, élaborer des produits synthétiques mais aussi contrôler des processus physiques, chimiques ou même biologiques.

### Génie de la matière molle

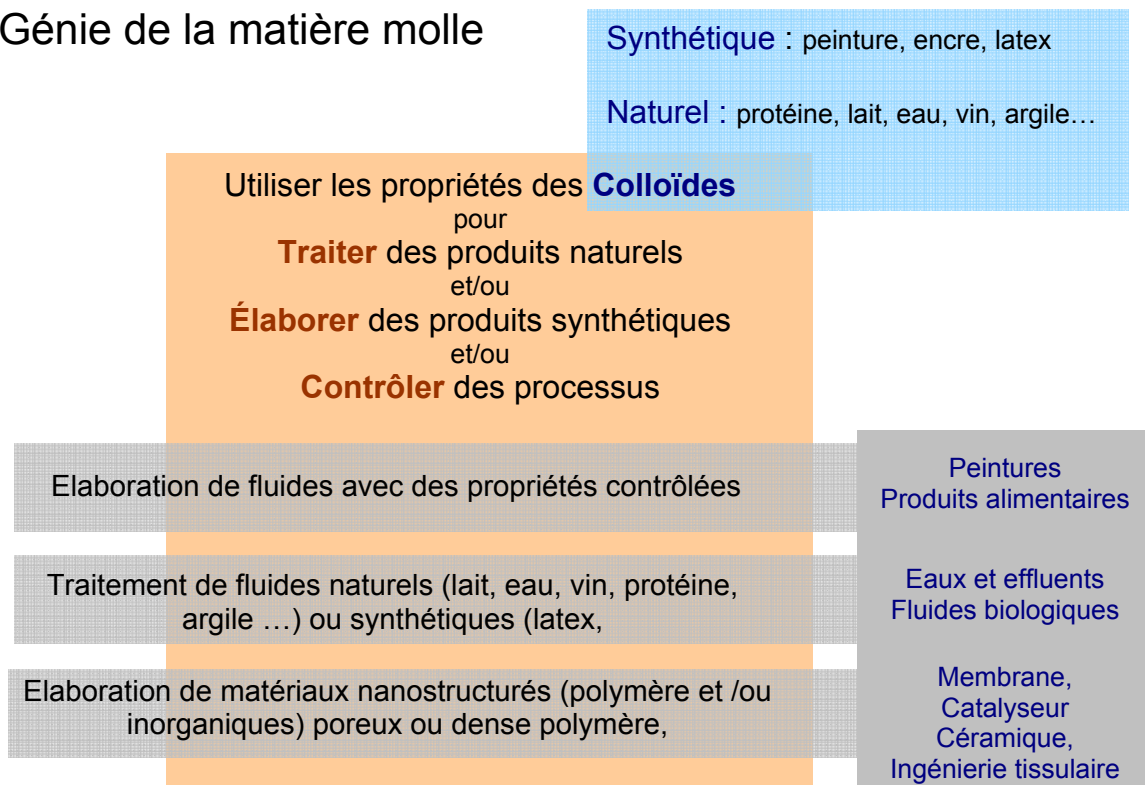


Figure 2-1 : Application du génie des interactions physico-chimiques

L'étude de l'impact des interactions sur le fonctionnement des procédés ne s'est pas encore vraiment développée dans la discipline du génie des procédés comme le soulignait J. Villermaux 1993 <sup>[33]</sup> :

*Important areas of physical chemistry such as interfacial phenomena, colloids, clusters and, more generally, De Gennes "soft matter" should be revisited using the system approach and chemical engineering methods*  
Jacques Villermaux, Future challenges for basic research in chemical engineering  
Chemical Engineering Science, 48 (1993)

Des études sont menées de façon dispersée au cas par cas mais il n'existe pas de forme structurante comme cela peut exister pour le génie de la réaction chimique. Comme cela a été souligné au dessus, une des difficultés est qu'il faut considérer de nouvelles échelles pour décrire l'implication des interactions dans le procédé : c'est donc un problème complexe, multi-échelle et impliquant l'échelle nanométrique pour reprendre des termes à la mode ! Maintenant l'enjeu est de taille, car maîtriser cette échelle, c'est aussi maîtriser l'interaction qui est à la source de l'auto organisation de la matière et de la vie !

### **2.2. Problématique générale**

Par définition, un procédé physico-chimique qui transforme de la matière fonctionne toujours hors équilibre et donc implique un transfert de la matière. Ce transfert est obtenu en « forçant » le système : ce forçage pouvant être lié à une différence de température, de pression, de concentration ou à une force externe (centrifuge, champ électrique ...). Cette perturbation, plus ou moins forte, imposée au système va se traduire par une nouvelle dimension (la troisième dans la fig. 2-2) dans les diagrammes de phase (à l'équilibre) présentés dans la section précédente. Un des objectifs de cette section est de chercher la démarche à adopter pour relier ces différentes dimensions et ainsi interpréter les conséquences du forçage par le procédé sur les propriétés colloïdales (et réciproquement !).



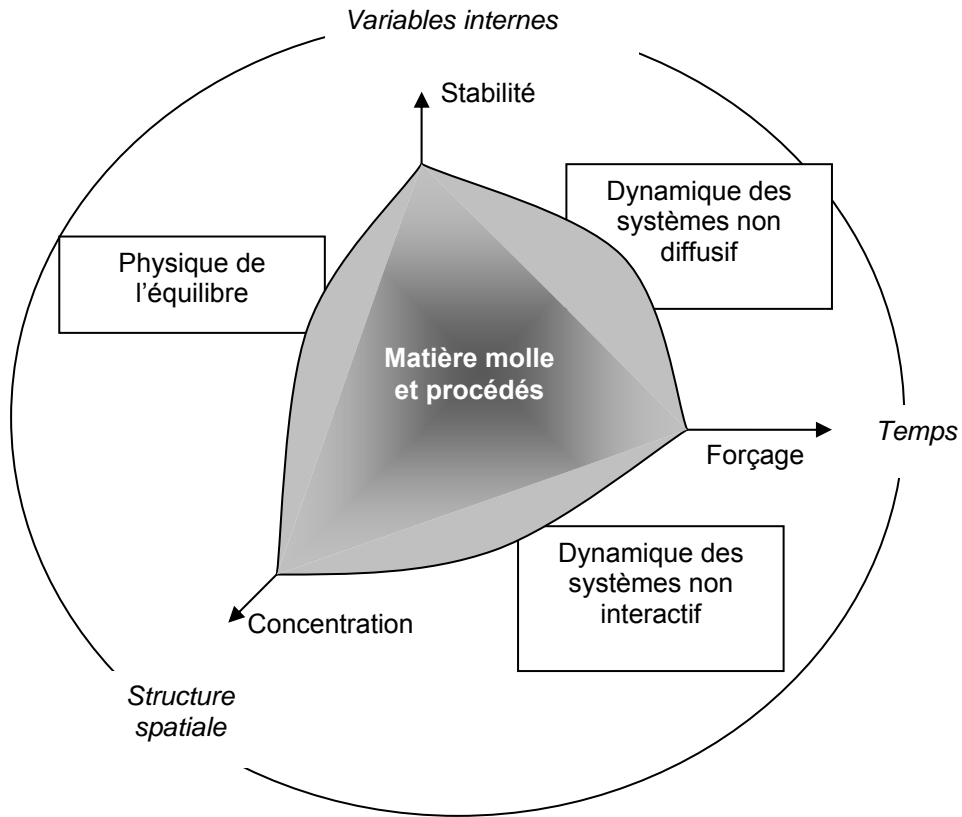


Figure 2-2 : Diagramme d'état (adapté de Liu et al. 1998 [34]) faisant apparaître la dimension « procédé » par un terme de forçage

D'un point de vue de la dynamique de la matière, pour amener des molécules à interagir ou réagir, il faut les rapprocher depuis une distance qui peut être de l'ordre du mètre (l'échelle du procédé) jusqu'à une distance de l'ordre de  $10^{-10}$  m (l'échelle de la molécule et de la réaction). Ce rapport de distance est équivalent à 1 cm par rapport à la distance terre lune ! Le chemin est donc long pour les molécules et il faut déployer des moyens divers comme l'agitation, la migration, la diffusion pour y parvenir. Mais dans certains cas, c'est lorsque le chemin est presque achevé que se lève une nouvelle barrière : les interactions physico-chimiques. En effet, ces interactions, qui peuvent être perçues sur une centaine de nanomètres, rendraient les derniers mètres sur le parcours terre lune particulièrement délicat. Or, le mouvement hydrodynamique ne peut jouer un rôle majeur car les vitesses d'écoulement, à cette distance de la paroi, sont bien plus faibles qu'en solution. Les interactions jouent donc un rôle important en terme de transfert de la matière mais leur intégration dans la description du procédé nécessite de prendre cette nouvelle échelle de distance en compte (fig. 2-3) : entre la réaction chimique de surface (contact entre surface) et le micromètre (dimension caractéristique d'un « point » de fluide en mécanique des fluides).

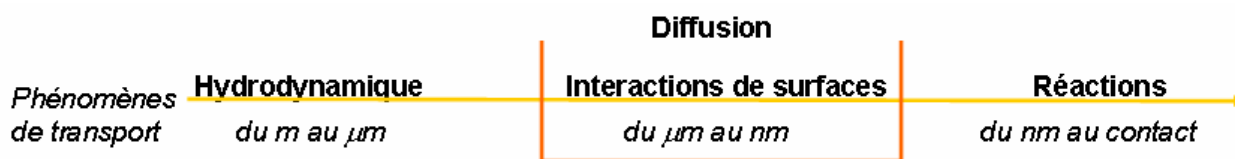


Figure 2-3 : Les interactions de surface dans l'échelle des phénomènes de transport.

La même diversité existe aussi dans les échelles de temps. La dynamique des systèmes vitreux (on dit aussi en bon Français « jammed phase ») est extrêmement lente et se combine à des processus beaucoup plus rapide de diffusion ou de transport induit par le procédé. Ceci engendre donc aussi une compétition complexe entre différentes échelles de temps qui font l'objet d'études détaillées à propos des transitions vitreuses (Berthier 2001 <sup>[35]</sup>).

### 2.3. Positionnement du problème

Cette section consiste à amener des éléments de réponses aux questions : où, quand et comment les interactions surfaciques interviennent dans un procédé ? Ces éléments permettront de positionner le problème par rapport aux éléments scientifiques existant dans cette problématique et ainsi dégager une démarche scientifique pertinente à appliquer pour résoudre ce problème. Cette section est aussi la section des questions cruciales qui devront être totalement élucidées pour qu'aboutisse un jour le génie des interactions physico-chimiques permettant la maîtrise des interactions dans un procédé

#### 2.3.1. Où peuvent intervenir les interactions dans un procédé ?

Dans un ensemble de procédés, les interactions de surface vont prendre un poids particulier partout où l'on travaille avec des interfaces ultradivisées : c'est-à-dire en présence de matière molle mais aussi de façon plus générale quand la quantité de surface est importante par rapport au volume ; ce qui inclut de fait les microprocédés (microréacteurs, microséparateurs ...). Cette question est passée en revue à partir de l'élément le plus simple, l'interface, jusqu'au plus compliqué, une dispersion cisailée.

##### 2.3.1.1. A une interface

Considérons (fig. 2-4) le cas relativement général de matière molle (c'est-à-dire d'un ensemble de particules interagissant –le terme particule est utilisé de façon générique mais peut représenter aussi bien des ions, des macromolécules, des colloïdes ...-) au voisinage d'une interface dans un fluide au repos.

A une interface semi-perméable c'est-à-dire perméable au solvant mais pas à la matière molle, les interactions contribuent à la différence de pression osmotique. En effet, le fait qu'il existe des répulsions entre des objets colloïdaux peut se traduire, en simplifiant, comme un besoin à être dilué et donc une surpression osmotique. Dans le cas inverse d'attraction entre la matière, la pression osmotique de la dispersion tend à diminuer. Nous avons discuté (section 1.1.3.) le lien entre pression osmotique et activité du solvant : plus la pression osmotique de la dispersion est importante plus l'écart d'activité d'eau (entre le compartiment solvant et le compartiment dispersion) est grand. Les interactions colloïdales agissent sur le

transfert du solvant : une augmentation des répulsions dans la dispersion est liée à une diminution de l'activité de l'eau (et une augmentation de pression osmotique) favorisant le transfert du solvant.

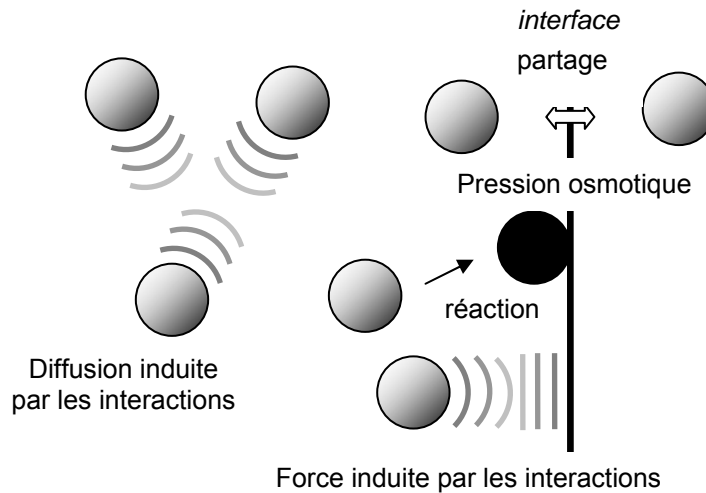


Figure 2-4 : Phénomènes résultant des interactions dans un fluide au repos

A une interface perméable au solvant et à la matière molle, les interactions peuvent engendrer un partage de la matière : la concentration en matière sera différente de part et d'autre de l'interface. Le partage met en évidence des interactions différentes d'une particule vis-à-vis de deux milieux séparés par l'interface. C'est ainsi des différences d'interactions moléculaires (affinités) entre deux phases d'un soluté qui sont à la base des phénomènes de solubilisation, d'un équilibre liquide vapeur ou d'une extraction liquide-liquide. C'est aussi la différence d'affinité d'une molécule avec deux phases liquides qui est responsable de la tension interfaciale. Les interactions électrostatiques sont aussi responsables du transfert sélectif d'un ion à travers une membrane qui est décrit selon l'exclusion de Donnan qui modélise l'interaction entre les ions de valence différente et un matériau chargé.

A une interface non perméable, les interactions se traduisent par une force supplémentaire (dérivée de l'énergie potentielle d'interaction selon la distance) entre la particule et l'interface.

$$F = \frac{dV_{DLVO}}{dx} \quad 2-1$$

Cette force va avoir un impact direct sur l'adhésion d'une particule à une interface (Adamczyk et al. 1999 <sup>[36]</sup>, Adamczyk et al. 2005 <sup>[37]</sup>) ou l'adsorption physique d'une macromolécule. Si on considère maintenant des ions, des simulations ont montré que les interactions sont responsables de répartitions des ions différentes selon leur degré d'hydratation au voisinage d'une interface (Mucha et al. 2005 <sup>[38]</sup>). Cette force va se combiner aux forces hydrodynamiques pour modifier le transfert de la particule vers la surface sur les dernières centaines de nanomètre de séparation. Ces interactions peuvent aussi se traduire par une **réaction hétérogène** chimique ou électrochimique. La réactivité d'une surface dépend ainsi des interactions entre le soluté et la surface : les interactions d'hydratation d'un ion ne sont-elles pas corrélables au potentiel électrochimique standard ? Il est aussi possible de définir une réaction hétérogène pour traduire l'adsorption physique d'un soluté ou encore l'attachement d'une particule sur un support. Pour les colloïdes, des réactions d'attachement ont été

appliquées pour décrire le dépôt (Adamczyk et al. 1999<sup>[36]</sup>) et appliqué en filtration (Gekas et al. 1993<sup>[39]</sup>). Les répulsions entre la particule et la surface réduisent alors la réactivité de surface.

### 2.3.1.2. Dans une dispersion au repos

Dans la dispersion au repos, les interactions vont modifier les propriétés de l'ensemble des particules si les particules sont suffisamment proches (et donc en concentration suffisante pour subir les interactions entre elles). Ces interactions vont engendrer un comportement collectif avec un impact sur la structure des phases (§1.2.2) mais aussi sur le transport diffusif. Il est alors nécessaire d'introduire une **diffusion collective** qui va être fonction des interactions ; la présence de répulsions conduit à une augmentation plus importante de la diffusion collective.

#### Encadré 3 : Diffusion Brownienne, auto diffusion et diffusion collective

L'équation classique de Stokes Einstein pour la diffusion Brownienne décrit le mouvement d'une particule sphérique dans un milieu liquide dû aux fluctuations thermiques des mouvements moléculaires autour de la particule. En considérant maintenant un ensemble de particules, la diffusion d'une particule est influencée par la présence de ses voisins. Dans ce cas, deux phénomènes sont à distinguer. Le coefficient d'auto diffusion des particules  $D_s$  (« self diffusion coefficient ») décrit la fluctuation d'une particule « trace » entre les autres. La diffusion collective  $D_c$  aussi appelée diffusion mutuelle (ou encore « gradient or collective diffusion »), permet de décrire la relaxation collective d'un gradient de concentration ; c'est ce coefficient qui apparaît dans la loi de diffusion de Fick.  $D_s$  et  $D_c$  coïncident avec  $D$  à dilution infinie, mais diffèrent pour les suspensions concentrées. Tant l'auto diffusion que la diffusion collective dépendent des interactions entre les particules : interactions de surface entre les particules, et interactions hydrodynamiques par fluide interposé.

Connaître la diffusion collective est primordial dans un grand nombre de procédés impliquant des colloïdes comme la filtration membranaire et la sédimentation, plus particulièrement dans cette étude, il permettra de résoudre l'équation de transfert de matière.

### 2.3.1.3. Dans une dispersion en écoulement

Considérons maintenant que les particules sont dans un champ de vitesse uniforme et laminaire et qu'il existe une différence de vitesse entre les particules et la vitesse du fluide ; soit parce que les particules sont arrêtées par un milieu poreux (filtration) ou bien parce que les particules sont soumises à une force due à la pesanteur (sédimentation), une force centrifuge (centrifugation) ou électrique (migration électrophorétique). Il en résulte alors une force de traînée correspondant au frottement du solvant à la surface des particules qui est donnée par la loi de Stokes pour une sphère isolée. Pour des concentrations élevées, il est nécessaire de corriger cette loi par un coefficient dépendant de la fraction volumique :

$$F_T = \frac{6\pi\mu a u}{K(\phi)} \quad 2-2$$

Le coefficient,  $K(\phi)$ , aussi appelé **coefficient de sédimentation** décrit le rapport entre la vitesse de sédimentation d'un milieu à concentration donnée et la vitesse d'une particule dans un milieu dilué. L'inverse de ce coefficient correspond à la mobilité des particules dans la dispersion concentrée. Ce coefficient n'est pas directement fonction des interactions entre particules (le coefficient restitue l'effet des frottements) cependant la variation de ce coefficient avec la fraction volumique dépend de la

structure et de l'arrangement des sphères (Bowen et al. 2000 <sup>[40]</sup>) ; il y a donc un effet indirect des interactions qui vont modifier la structure.

Cependant, une condition de champ de vitesse uniforme est plus une vue de l'esprit qu'une réalité physique. En effet même lors d'une sédimentation lente de particule (régime laminaire) dans un milieu, si le milieu est suffisamment concentré, les interactions hydrodynamiques générées par le mouvement des particules entraînent des recirculations et donc des fluctuations de vitesse. Ces phénomènes ont été mis en évidence par simulation numérique directe (Climent et al. 2003 <sup>[41]</sup>) ; ces fluctuations de vitesse, le plus souvent Gaussienne, sont assimilées à une diffusion et caractérisées par un coefficient de diffusion. Localement les conditions de champ de vitesse uniforme sont donc loin d'être vérifiées !

#### 2.3.1.4. Dans une dispersion cisailée

Ces mêmes particules peuvent être distribuées dans un gradient de vitesse induit par exemple par la présence d'une paroi immobile. A ce moment là, l'application du cisaillement conduit à modifier les structures formées à l'équilibre. Le cisaillement modifie à la fois la structure statique (fonction de distribution radiale) et les propriétés dynamiques de la matière (en terme de diffusivité mais aussi de propriétés rhéologiques).

Il a été montré expérimentalement que l'**autodiffusion** d'une particule non colloïdale (Leighton et al. 1987 <sup>[42]</sup>) ou colloïdale (Qiu et al. 1988 <sup>[43]</sup>) augmentait sous la contrainte. Les interactions physico-chimiques (combinées ici aux interactions hydrodynamiques) modulent alors la diffusion : les auteurs ont démontré qu'en réduisant la portée des interactions électrostatiques l'effet est supprimé. Cet effet est dû aux fluctuations de vitesse des particules individuelles causées par le changement de configuration de ces voisines. Le flux de liquide conduit les particules sur des lignes de courant adjacentes mais les interactions obligent les particules à sortir de leur ligne de courant. Il en résulte des interactions supplémentaires entre les particules qui se traduisent par une augmentation d'un mouvement aléatoire (non déterministe) distribué autour d'une loi normale qui peut donc se traduire par un coefficient de diffusion : la **diffusion induite par le cisaillement**. Ce phénomène se traduit à la fois par une auto diffusion et une diffusion collective (Davis 1996 <sup>[44]</sup>). Ce phénomène diffère de la diffusion thermique et de la diffusion turbulente (l'inertie des particules est insignifiante au faible nombre de Reynolds). En régime turbulent, il est généralement admis que les interactions hydrodynamiques et inter-particulaires entre colloïdes peuvent être négligées devant l'inertie des particules (Brunk et al. 1998 <sup>[45]</sup>).

Les **propriétés rhéologiques** d'une dispersion (sa propension à transférer de la quantité de mouvement dans un gradient de vitesse) sont très sensibles aux interactions. Ainsi, la contrainte seuil (fluide de Bingham) représente la contrainte à fournir pour mettre en mouvement la dispersion et donc extraire une particule de la « cage » d'interaction générée par ses voisines. Cette propriété s'avère d'ailleurs expérimentalement sensible aux interactions de surface entre particules et plus particulièrement aux minima d'énergie présents dans une dispersion de particules en répulsion (Coussot et al. 1999 <sup>[24]</sup> p75). Les réseaux de particules en attraction relativement « mou » qui se forment à l'équilibre peuvent se déstructurer sous l'application de la contrainte : ceci conduit à un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant. Quand ce réseau est bien structuré (gel) ce comportement est lié à une contribution élastique mise en évidence par des mesures rhéologiques en écoulement oscillant. Au contraire, le cisaillement peut aussi conduire à un blocage du fluide –jammed fluid- (section suivante).

### 2.3.2. Quand peuvent intervenir les interactions dans un procédé ?

Comme nous avons pu déjà le souligner, les interactions jouent un rôle à différents échelles de temps. Des phénomènes induits par les interactions peuvent avoir des cinétiques très rapides comme très lentes. Un exemple classique est le phénomène d'**agrégation** qui dans le cas d'une agrégation rapide peut conduire à la disparition de la moitié du nombre de particules en quelques secondes (en l'absence de barrière de potentiel) alors qu'une barrière de potentiel de 23 kT élève ce temps de demi vie à plus d'un siècle.

Tableau 2-1 : Temps de demi vie (particules de  $a=100$  nm et  $\phi=10^{-4}$ )

I (M)	$10^{-3}$	$10^{-2}$	0.05
$\lambda_d$ (nm)	9.7	3.1	1.4
V max (kT)	23	10	0
$t_{1/2}$	1.1 siècle	43 min	7.6 s

Un autre exemple pour lequel le temps joue un rôle primordial est le concept de **fluides bloqués** (ou jammed fluid) récemment mis au jour par les physiciens. Cette « jamming phase » correspond à une phase solide bloquée par une contrainte extérieure. Cette phase est donc fondamentalement différente d'une phase solide classique dans le sens où si la contrainte est supprimée ou sa direction modifiée même faiblement, le solide bloqué se débloquent pour devenir liquide (Liu et al. 1998 <sup>[34]</sup>). Des auteurs (Trappe et al. 2001 <sup>[46]</sup>) tentent d'unifier à travers cet état de la matière les différentes phases colloïdales solide, verre, gel ou agrégats. D'après Coussot et al. 2005 <sup>[47]</sup>, une phase initialement fluide peut ainsi bifurquer (« viscosity bifurcation ») vers une transition fluide-solide bloqué « catastrophique » ou au contraire évoluer « continument » selon la contrainte appliquée. Ainsi, en dessous d'une contrainte critique, le fluide évolue plus ou moins rapidement (et donc possiblement sur des échelles de temps importantes) vers un solide bloqué (viscosité infinie) alors que pour des contraintes très légèrement supérieures le fluide évolue vers un écoulement rapide avec une faible viscosité. Cependant l'impact de ce type de phase sur les procédés n'a peu ou pas été étudié. Or ces phénomènes critiques avec des cinétiques lentes peuvent avoir des conséquences importantes sur des procédés continus fonctionnant sur de longue période qui peuvent permettre au système d'accumuler la « jamming energy » (Coussot et al. 2005 <sup>[47]</sup>) nécessaire.

Les interactions de surface modulent donc le temps auquel les phénomènes se font sentir. Les interactions peuvent alors jouer un rôle à toutes les échelles de temps dans un procédé (mélange initial, étape réactionnelle, maturation) mais aussi lors du stockage des produits, leurs transports, ...

*It is a general feature of "soft matter" systems that the time scales of phase changes are much slower than in atomic or molecular systems, being often on the order of seconds, minutes, or longer ... the competition between "movement" across the composition diagram and "slow" phase changes becomes an important factor in the problem.*

M.D. Haw, M. Gillie and W.C.K. Poon

Effect of phase behavior on the drying of colloidal suspensions,  
Langmuir, 18 (2002) 1626-1633

Les phénomènes avec des cinétiques rapides sont facilement identifiables et donc généralement attendus dans un procédé. Au contraire, les phénomènes à cinétiques lentes sont relativement

pernicieux car en terme de fonctionnement de procédé ils peuvent entraîner une dérive des conditions lentes mais avec un impact sur la conduite et l'efficacité du procédé importante.

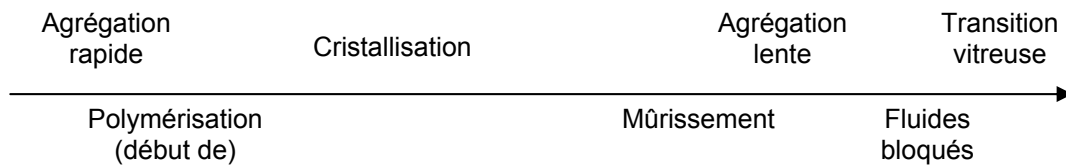


Figure 2-5: L'échelle de temps pour différents processus jouant un rôle dans les dispersions colloïdales

Ce dernier point soulève le problème plus général de la transposition des essais réalisés sur pilote à l'échelle laboratoire au fonctionnement industriel sur de longues durées (ces durées pouvant être très différentes selon les secteurs d'application : agroalimentaire, traitement d'effluents ...). Il apparaît ainsi nécessaire et important de prendre le temps d'examiner les conséquences de phénomènes à cinétiques lentes sur les processus.

### 2.3.3. Comment mettre en évidence les interactions dans un procédé ?

Vous devez être convaincu que les interactions physico-chimiques modifient directement et en profondeur les propriétés de la matière en terme de transport et de structure. Ces interactions, très sensibles aux conditions extérieures (pH, force ionique ...), confèrent à la matière le caractère de matière molle : une faible variation de condition peut entraîner un changement de phase avec des conséquences importantes sur la structure de la matière.

Il apparaît donc important de mesurer ces interactions. Mais comment ? Différentes approches permettent de répondre à cette question selon différents niveaux d'interrogation.

#### **Comment mesurer les paramètres responsables des interactions ?**

Nous savons maintenant par l'approche théorique (dont la théorie DLVO) que les interactions sont dépendantes de la charge des particules ou encore de la constante de Hamaker. Une approche, s'appuyant donc sur cette représentation des mécanismes d'interactions, consiste alors à mesurer les paramètres dont dépendent les interactions. La charge de surface d'un objet peut ainsi être mesurée par titration où corrélée au potentiel de surface à partir de la mesure de la vitesse électrophorétique. Cette dernière mesure est convertie en potentiel zéta à l'aide d'une équation basée sur quelques approximations puis ce potentiel zéta est ensuite utilisé pour calculer des interactions par des théories de type DLVO fourmillant d'hypothèses et d'approximations. Peut-on finalement penser de façon réaliste estimer les interactions avec une mesure de vitesse électrophorétique ? C'est en effet peu réaliste. La mesure d'une vitesse électrophorétique n'est pas directement corrélable aux interactions et donc à la stabilité d'une dispersion par exemple même si cela apparaît comme l'argument commercial majeur pour ce type d'appareil. Cet appareil trouve sa place pour appréhender des conditions de stabilité en mesurant par exemple des vitesses électrophorétiques pour des conditions de dispersion différentes (voie de synthèse, présence d'adsorption de soluté ...) mais ne peut être considéré comme donnant une mesure permettant de quantifier les interactions. **Mais ...**

### **... comment mesurer directement l'interaction entre deux surfaces ?**

Un réflexe de pur physicien est alors de se tourner vers des expériences permettant de mesurer directement l'interaction entre des surfaces. Le premier instrument offrant la possibilité de telles mesures fut la balance d'Israelachvili qui a permis de réaliser des mesures d'interaction entre deux cylindres approchés perpendiculairement l'un de l'autre (Israelachvili 1991<sup>[48]</sup>). Avec le progrès technologique notamment sur les capteurs de force, il devient de plus en plus facile de mesurer des forces de quelques nN (AFM, Nanoindenteur) tout en déplaçant le capteur avec des précisions de quelques nanomètres. C'est ainsi que les AFM ont été utilisés pour mesurer directement des forces entre un objet collé (et ce n'est pas une mince affaire !) sur le cantilever et une surface. Cependant, une fois tous ces efforts déployés, on est en droit de se demander si cette mesure, certes précise, est représentative d'un ensemble de particules. **Alors ...**

### **... comment mesurer les conséquences globales des interactions ?**

N'est-ce pas là la bonne façon de poser la question pour un chercheur en génie des procédés ? En effet, lorsqu'on cherche à connaître l'impact d'un phénomène –en l'occurrence ici les interactions- il faut avant tout chercher en quoi ce phénomène va modifier le fonctionnement le procédé. Généralement, les procédés sont affectés par les propriétés de transport c'est-à-dire la viscosité et la diffusion.

La **viscosité** est mesurable même si la mesure est loin d'être facile et constitue même une science à elle seule : la rhéologie. Les interactions entre les objets composant la dispersion vont se faire sentir par le biais d'un comportement rhéologique particulier : rhéofluidifiant, à seuil, fluides bloqués ... De façon simplifiée, cette mesure va permettre d'estimer l'énergie à fournir pour faire sortir une particule de son environnement de voisines avec lesquelles elle interagit.

Un coefficient de **diffusion** est plus difficile à mesurer : il est moins facile de réaliser un gradient de concentration qu'un gradient de vitesse. Il est possible de mesurer le coefficient diffusion par PCS mais on mesure à ce moment là un coefficient d'auto diffusion et pas une diffusion dans un gradient c'est à dire une diffusion collective.

Une propriété intéressante à mesurer est la **pression osmotique**. En effet, conceptuellement, la pression osmotique apparaît comme une équation d'état de la matière dont les variations renseignent sur la structure de la matière et les transitions de phase. C'est donc un paramètre global permettant de décrire les conséquences des interactions. D'autre part, l'évolution de la pression osmotique avec la fraction volumique peut se relier à la diffusion collective. La pression osmotique d'une dispersion varie de quelques centaines de Pa jusqu'à quelques bars. La pression osmotique d'une dispersion peut se mesurer à l'aide :

- d'un osmomètre à membrane qui se révèle être très difficile à utiliser (l'avis semble partagé)
- de la compression chimique (des expériences seront présentées dans le prochain chapitre)
- de l'activité de l'eau (les techniques actuelles, de par leurs faibles précisions, ne permettent pas de mesurer la contribution des colloïdes à l'activité)

### **2.3.4. Comment intégrer l'effet des interactions dans une équation de continuité ?**

Le génie des procédés a développé des outils pour modéliser le transfert de la matière hors équilibre qui s'avèrent incontournables dans la description et l'optimisation d'un procédé. L'approche classique s'appuie sur des données d'équilibre (courbe de partage ou d'équilibre liquide-vapeur) et des lois de transfert (souvent proportionnelle à un potentiel d'échange représentant l'écart par rapport à



l'équilibre). Le transfert de la matière satisfait, sur un élément de volume fixé, la relation de bilan suivante :

Accumulation = flux entrant – Flux sortant +/- terme source

Ce bilan sur la matière est formalisé à travers une équation de continuité à la base de la description des transferts dans un système :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -(\vec{\nabla} \cdot \vec{N}) + -s \quad 2-3$$

où,  $\phi$ , représente ici la fraction volumique de la matière sur laquelle le bilan est réalisé et  $s$  un terme source représentant une source de consommation ou de production de matière par unité de volume. De façon générale, le flux de matière,  $N$ , comporte un terme de type diffusif (transport proportionnel au gradient de concentration), un terme de type convectif (transport proportionnel à une vitesse) et un terme pouvant introduire une force externe selon :

Flux = Flux diffusif + Flux convectif + Flux dû à une force externe

Dans une direction  $x$ , le flux de matière s'écrit alors :

$$N_x = -D \frac{d\phi}{dx} + u_x \phi + \dots \quad 2-4$$

Classiquement en filtration, l'équation 2-4 (où,  $u_x$ , est remplacé par le flux perméation,  $J$ ) est combinée à l'équation de continuité 2-3 (en régime permanent et en l'absence de terme source) pour conduire à l'équation de convection-diffusion à la base de la description de la filtration (eq. 3-1).

Comme discuté dans la section précédente, les interactions vont intervenir à travers des données d'équilibre (coefficient de partage) et/ou peuvent être intégrées à plusieurs niveaux dans l'équation de continuité : dans le terme source (comme l'est généralement la réaction chimique homogène), comme un flux induit par une force externe ou bien comme une modification du terme diffusif.

Les interactions peuvent modifier le **coefficient de partage** qui établit une relation univoque (de proportionnalité dans le cas idéal) entre les concentrations présentes dans les deux phases séparées par l'interface.

$$\bar{\phi} = \frac{\phi_{\text{int}}}{\phi_{\text{ext}}} \quad 2-5$$

Ce coefficient de partage a été utilisé pour prendre en compte la sélectivité d'une membrane en intégrant les interactions entre un objet et la paroi d'un pore par exemple (Causserand et al. 1996 <sup>[49]</sup>). Ce coefficient intervient le plus souvent comme une condition limite de l'équation différentielle de continuité décrivant l'accumulation.

La **réaction chimique** peut être utilisée pour décrire les conséquences globales des interactions sur l'affinité particule/particule et particule/interface sous la forme d'un terme source dans l'équation de continuité ou comme une condition limite au problème. On assimile alors les interactions à une barrière de potentiel localisée à la surface qui est équivalent à l'énergie d'activation,  $E_A$ , de l'équation d'Arrhenius :

$$r = C_{ste} e^{-\frac{E_A}{RT}} c^n \quad 2-6$$

Ce type d'approche a montré son utilité pour décrire le phénomène d'adsorption et notamment pour mettre en évidence le rôle de la polarisation de concentration sur le phénomène d'adsorption lors de l'ultrafiltration de protéine (Gekas et al. 1993 <sup>[39]</sup>). Cependant, en considérant les interactions comme une réaction, il n'est pas possible d'introduire les conséquences de la portée des interactions (ainsi que l'ampleur des interactions selon la distance de séparation) sur le transfert de matière et sur la structuration de la matière.

Pour palier ce problème, il est alors possible de considérer que les interactions interviennent comme **une force externe** dans le système. Les interactions peuvent être traduites par une force d'interaction qui est la dérivée de l'énergie potentielle d'interaction,  $V$ , selon la distance,  $x$ . En multipliant cette force par la mobilité de l'espèce et sa concentration, on obtient un flux de matière induit par les interactions :

$$N = \dots + m(\phi) \frac{dV}{dx} c$$

2-7

Ce terme va s'ajouter aux termes classiques de l'équation de continuité. Il est alors possible de modéliser l'impact des interactions sur le transfert en fonction de la distance entre deux parois. Cette approche a été une des premières utilisées pour décrire l'agrégation entre deux particules (Verwey et al. 1948 <sup>[4]</sup>) puis a été considérée longuement pour décrire l'effet des interactions sur l'adhésion d'un objet sur une surface (Adamczyk et al. 1999 <sup>[36]</sup>). Ce type d'approche a été développé pour montrer l'impact des interactions DLVO dans un équilibre diffusion-convection en filtration tangentielle (Figure 2-6). Ce travail a permis de mettre en évidence un flux critique en filtration en dessous duquel les particules ne s'agrègent pas à la surface et en dessus duquel l'agrégation (sous l'effet de la perméation) a lieu. Cependant dans ce type d'approche, il est fait abstraction de l'effet des interactions entre plusieurs objets (interactions multi-corps) et est donc strictement applicable dans des conditions diluées.

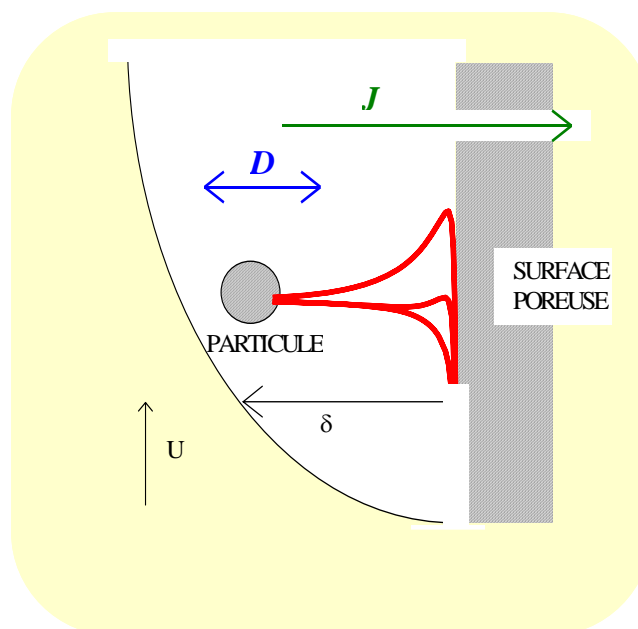


Figure 2-6 : Les forces d'interactions dans l'équilibre classique entre flux de perméation,  $J$  et diffusion,  $D$  dans une couche limite massique d'épaisseur,  $\delta$  générée par l'écoulement tangentiel (Bacchin et al. 1995 <sup>[50]</sup>)

Les interactions vont en effet modifier les propriétés de l'ensemble des particules si les particules sont suffisamment proches (et donc en concentration suffisante pour interagir). Ces interactions vont engendrer un comportement collectif notamment en terme de diffusion. Il est alors possible d'introduire une **diffusion collective** qui va être fonction des interactions colloïdales comme hydrodynamiques (§ 3.1.2). Pour prendre en compte les interactions colloïdales, on utilise la loi de Stokes Einstein généralisée (Russel et al. 1989<sup>[7]</sup>) dont la démonstration figure dans l'annexe 9.2 :

$$D_C(\phi) = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a} V_p \frac{d\Pi(\phi)}{d\phi} \quad 2-8$$

Où,  $K(\phi)$ , est le coefficient de sédimentation qui intervient dans la mobilité introduite dans la partie de la loi reliée à l'équation de Stokes et  $\Pi$  est la pression osmotique colloïdale. Dans le cas où le coefficient de diffusion est dépendant des conditions hydrodynamiques, il est nécessaire d'intégrer un coefficient de **diffusion induite par la contrainte** le plus souvent déterminé par des corrélations semi-empiriques (Leighton et al. 1987<sup>[42]</sup>) ou bien issu de simulations numériques locales. C'est cette dernière façon de formaliser les interactions qui est utilisée dans la suite de ce manuscrit.

## 2.4. La démarche générale

Une suspension colloïdale concentrée présente un caractère complexe de par la présence d'interactions solide/liquide/solide de natures multiples d'un point de vue physique (attraction, répulsion, mouvement Brownien) et multiples d'un point de vue des portées et de l'action sur une particule (interactions multi-corps). Cette complexité engendre suivant la fraction volumique et l'intensité de ces interactions des comportements de dispersion tout à fait différents. La description qualitative par un diagramme de phase permet de représenter cette complexité à l'équilibre mais il reste encore très difficile de décrire quantitativement cette complexité dans un procédé.

De façon générale, les réponses aux questions de la section précédente permettent de dégager des paramètres clefs qui s'avèrent indispensables pour comprendre et décrire le rôle joué par les interactions dans un procédé. Deux propriétés et leurs évolutions avec la fraction volumique apparaissent absolument nécessaires pour caractériser les principales conséquences des interactions colloïdales sur un procédé :

- La pression osmotique,  $\Pi(\phi)$ , relative à l'**équilibre** entre le liquide et le solide et traduisant l'affinité de l'eau pour la suspension et donc à la difficulté de son extraction qui apparaît comme une équation d'état des dispersions (Cabane et al. 2003<sup>[3]</sup>).
- Le coefficient hydrodynamique,  $K(\phi)$ , relatif aux interactions hydrodynamique entre solide et liquide qui traduit le mouvement relatif eau / particule engendré par un champ de force externe.

Ces propriétés permettent en effet de décrire les propriétés de transport d'une dispersion colloïdale : la mobilité (vitesse de transport par rapport à une force appliquée) et la diffusivité (transport dans un gradient de concentration) via l'équation de Stokes Einstein généralisée. Lorsqu'un gradient de vitesse est présent dans le procédé, il est nécessaire d'ajouter à ces deux propriétés :

- La viscosité,  $\mu(\phi)$ , relative au transfert de quantité de mouvement dans un gradient de vitesse qui traduit le mouvement de la dispersion.

Ces trois propriétés colligatives (elles dépendent du nombre de particules par le biais de la fraction volumique) qui caractérisent la matière molle, sont le « package » minimum pour décrire l'impact des interactions colloïdales dans un procédé. Il faut noter que les interactions hydrodynamiques ne sont ici que superficiellement (à travers  $K$ ) prises en compte : la démarche s'applique essentiellement à la description de la matière colloïdale (limite de taille supérieure à 1 micromètre). Au-delà de cette taille,

il serait nécessaire d'intégrer les phénomènes de diffusion induite par la contrainte et de façon plus générale la perturbation du champ de vitesse par les particules.

C'est donc sur cette base que la démarche scientifique dirigeant ce manuscrit a été élaborée en cherchant à :

- déterminer expérimentalement et par calcul ces propriétés de base (pour connaître l'impact des interactions dans le fluide)
- développer des modèles intégrant ces propriétés (pour comprendre et décrire le fonctionnement des procédés)
- acquérir des données expérimentales sur les procédés (pour connaître l'impact des interactions sur le procédé et valider les modèles)
- anticiper les conséquences de ces propriétés sur un procédé (pour optimiser la conduite d'un procédé).

### 3. Interactions colloïdales et filtration membranaire<sup>4</sup>

Lors de la filtration, la matière retenue par la membrane s'accumule à la surface de la membrane. Cette accumulation est régie par un équilibre entre le flux de perméation (qui entraîne la matière à la surface par le biais d'une force de traînée) et des forces dispersives opposées à la traînée dont la diffusion. Le colmatage résulte du fait que cette accumulation réduit la perméation soit par une différence de pression osmotique soit par une résistance hydraulique additionnelle. Deux relations couplées permettent alors de décrire le colmatage : une relation pour le flux de matière qui gère l'accumulation selon le flux de perméation et la loi de filtration qui donne le flux de perméation pour une accumulation donnée.

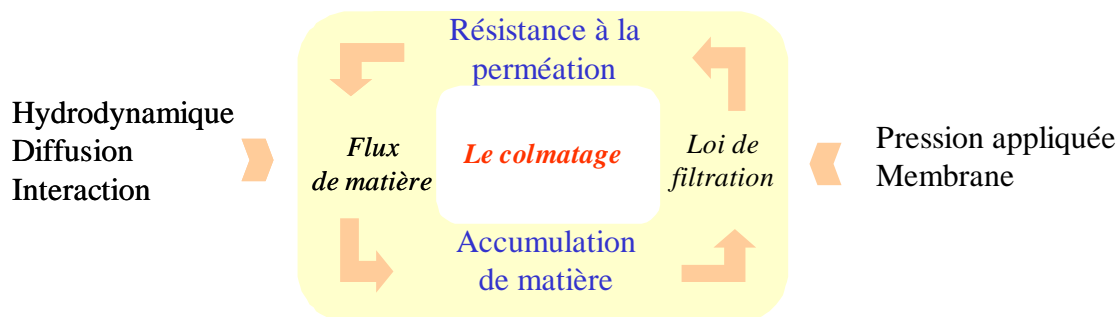


Figure 3-1 : Le colmatage : un processus où interagissent des phénomènes d'accumulation et de résistance à la perméation.

Le colmatage est un problème complexe lié à la non idéalité de :

- la membrane qui est loin de ressembler à un faisceau de pores parallèles (la représentation symbolique couramment utilisée),
- le fluide à filtrer qui est complexe de par la nature diverse des composés même si il est couramment représenté par une particule solide,
- l'hydrodynamique induite par la filtration qui est traduite par une simple flèche perpendiculaire à la surface sans tenir compte des interactions du fluide avec les particules concentrées et le milieu poreux membranaire .

Lorsque des colloïdes sont filtrés (et ils représentent de par leur taille une partie très importante des liquides filtrés par les membranes) une nouvelle source de complexité apparaît : les interactions colloïdales. L'impact de ces interactions sur le colmatage a été mis en évidence en 1986 par Cohen et al. <sup>[52]</sup> qui définissent le « colloid flux paradox » en montrant que pour les colloïdes les flux obtenus ne peuvent être expliqués par des mécanismes comme la diffusion et les interactions hydrodynamiques (la fig. 3-42 dans la section 3.6 représente ce paradoxe). Ils posent ainsi la question : **comment les interactions de surface affectent le colmatage ?**

Cette question est capitale d'un point de vue théorique et fondamental mais aussi au point de vue de l'ingénierie car la réponse à cette question doit permettre de savoir comment caractériser l'aptitude à

<sup>4</sup> D'après le travail de B. Espinasse (thèse soutenue le 15 Décembre 2003) Espinasse 2003 <sup>[12]</sup> et Y. Bessiere (thèse soutenue le 27 Octobre 2005) Bessiere 2005 <sup>[51]</sup>

colmater d'un fluide colloïdal ou encore comment conduire une opération de filtration pour limiter l'impact du colmatage.

Ce travail se focalise sur cette question et plus particulièrement sur l'effet des interactions sur la formation d'un dépôt à la surface d'un filtre. Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- nous considérons comme négligeables les phénomènes d'adsorption (en nous plaçant dans le cas d'un dépôt conséquent où l'importance des premières couches est faible ou d'une membrane déjà saturée par les espèces pouvant s'adsorber) et de blocage de pore (cas d'une filtration d'espèces dont la taille est plus grande que celles des pores -cas généralement recherché pour éviter des colmatages en profondeur-).
- le fluide à traiter est représenté par des particulaires sphériques et rigides interagissant par des forces centrales de type DLVO en milieu concentré (interactions multi-corps).

Ces hypothèses sont raisonnables pour décrire le colmatage par des colloïdes. Les limites de cette représentation sont, en revanche, discutées lorsque cette approche est extrapolée à la filtration d'une eau réelle.

Dans ce chapitre s'enchaînent des sections expérimentales et théoriques (fig. 3.2). La première section s'attache à mettre en évidence expérimentalement l'effet des interactions de surface sur le colmatage. La deuxième section est consacrée à la représentation par un modèle de ces effets. Devant les écarts mis en évidence entre le modèle et les résultats expérimentaux, la pression osmotique colloïdale sur laquelle repose le modèle sera étudiée, de façon plus approfondie, par le biais d'expériences dans la section 3.3. Des simulations du colmatage reposant sur ces dernières mesures seront alors présentées (section 3.4). Dans la cinquième partie (3.5), des leçons seront tirées de ces connaissances afin de développer des outils permettant d'anticiper et maîtriser le colmatage. Un bilan de ces actions de recherche (3.6) clôture ce chapitre.

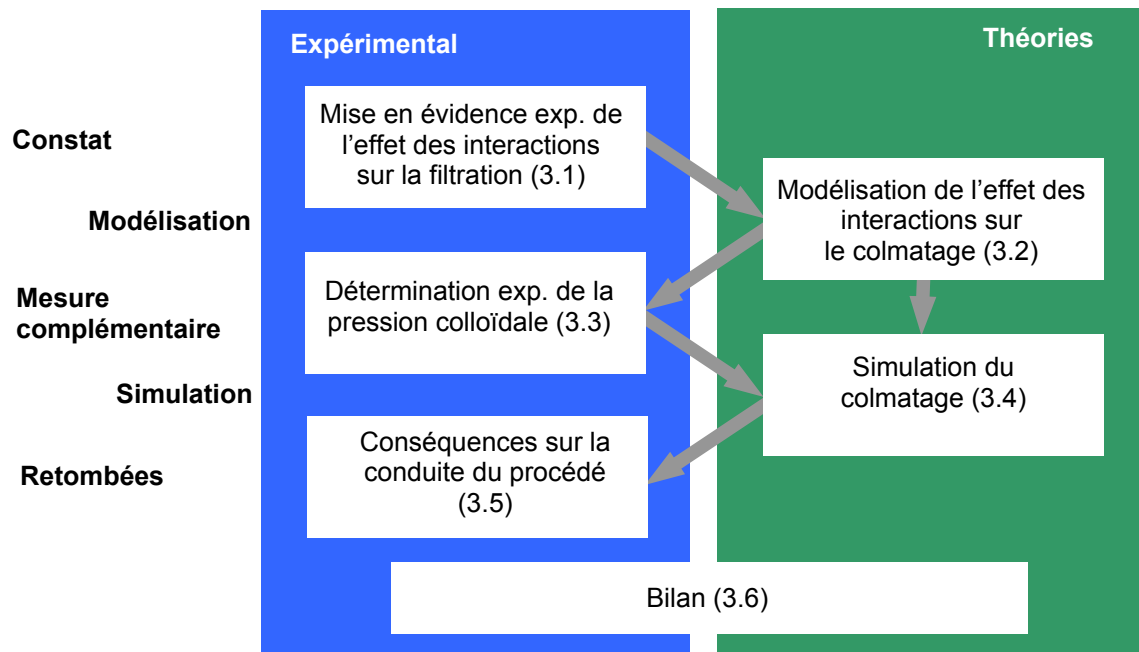


Figure 3-2 : Plan de la section

### **3.1. Mise en évidence expérimentale de l'effet des interactions sur le processus de colmatage**

Afin de mettre en évidence expérimentalement l'effet des interactions sur le colmatage, une part importante des études a porté sur la caractérisation de la réversibilité des couches accumulées à la surface d'une membrane. Ce travail a constitué une partie de travaux de thèse de Benjamin Espinasse en filtration tangentielle (Thèse soutenue le 15 Décembre 2003) et de Y. Bessiere (Thèse soutenue le 27 Octobre 2005) en filtration frontale. Plus largement, cette mise en évidence a nécessité la mise au point de techniques de filtration spécifiques et une analyse appropriée des résultats.

#### **3.1.1. Dispositifs expérimentaux développés**

Des dispositifs et des procédures de filtration spécifiques ont été développés pour la caractérisation des conditions critiques. Leur objectif est de détecter la formation d'un dépôt (une phase colloïdale condensée) à la surface de la membrane en caractérisant la réversibilité de l'accumulation. Nous postulons ainsi qu'une accumulation réversible est imputable à une accumulation de matière sous forme dispersée alors qu'une accumulation irréversible est reliée à une forme condensée. Cette réversibilité est analysée avec des cycles de filtration permettant des comparaisons de perméabilité en cours d'opération (fig. 3-3). Les techniques s'apparentent alors aux méthodes utilisées dans d'autres secteurs comme en électrochimie où la Square Wave (or Differential Pulse) Voltammetry (SWV ou DPV) développée par Janet G. Osteryoung, s'est montrée utile pour étudier les réactions redox et plus particulièrement la réversibilité des réactions et la structure (état de surface) des électrodes.

Les études menées en filtration tangentielle ont cherché à caractériser la réversibilité de l'accumulation en opérant avec des séquences de filtration à pression transmembranaire, PTM, constante et en analysant la réponse du flux. En comparant les flux stationnaires (le temps pour un palier doit être alors suffisamment long) obtenues pour des paliers de pression identique, il est alors possible de conclure sur la réversibilité du colmatage créé au palier montant précédent. De façon analogue, en filtration frontale, des procédures de filtration à flux constant ont été développées en alternant des périodes de relaxation (absence de flux et de PTM) avec des périodes de filtration. En réalisant des périodes de filtration avec des volumes filtrés croissant, il est possible de déterminer à partir de quel volume filtré la relaxation ne permet plus de déconcentrer la surface de la membrane (la perméabilité en début de cycle suivant est différente). Dans les deux cas, ces procédures ont permis de mettre en évidence des conditions opératoires pour lesquelles un colmatage irréversible se développe sur la membrane ; ces conditions seront appelées par la suite conditions critiques.

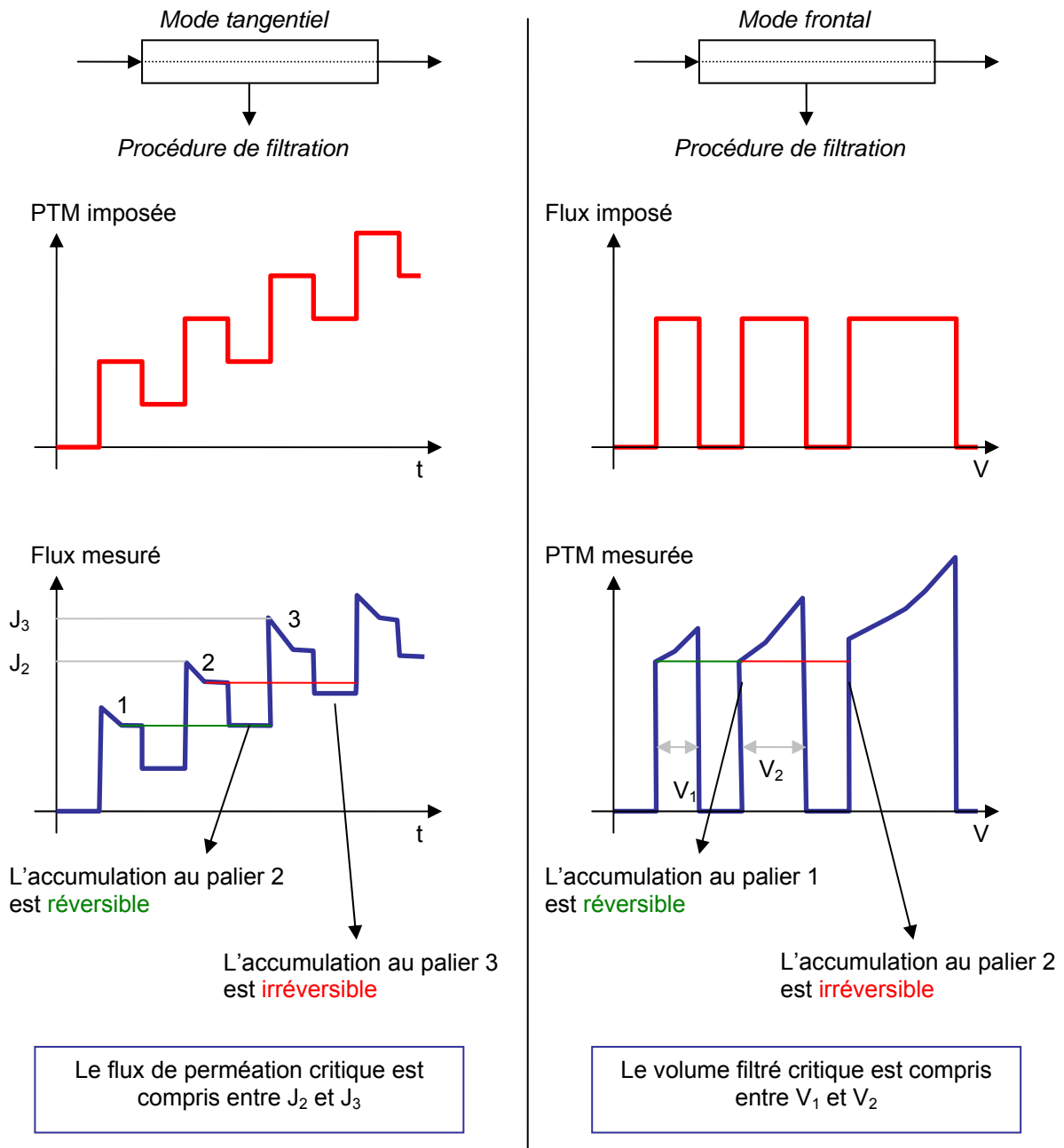


Figure 3-3 : Principes de la détermination expérimentale des conditions critiques.

En filtration tangentielle, les conditions critiques se caractérisent par un flux critique et en filtration frontale par un volume filtré critique – lorsque cette valeur de flux est dépassée un colmatage non réversible (lors d'une baisse de pression) se développe.



### 3.1.2. Principales déterminations expérimentales

**En filtration tangentielle**, B. Espinasse a démontré que l'application de cette technique (Espinasse et al. 2002 <sup>[53]</sup>) conduisait à quantifier le flux critique. Pour cela, des filtrations avec la procédure présentée précédemment ont été réalisées sur des particules de latex (particules de PVC de 115 nm en diamètre avec un potentiel zeta de  $-71 \pm 2$  mV). Ces particules ont été filtrées sur une membrane tubulaire Carbosep (Novasep, France) ayant un seuil de coupure de 15 kg/mol ou kDa (les particules sont ainsi complètement retenues par la membrane). Les expériences sont réalisées pour différents teneurs en KCl pour moduler les interactions répulsives tout en restant en dessous de la concentration critique de coagulation pour éviter l'agrégation des particules en solution.

Sur la figure 3.4.b, on note que la résistance à la perméation additionnelle,  $R_c$ , (divisée par la résistance hydraulique de la membrane), augmente brusquement et devient irréversible à partir d'une valeur comprise entre  $1,3$  et  $1,5 \cdot 10^{-6}$  m/s. Ce type d'expérience a ainsi permis de déterminer de façon relativement précise le flux critique dans différentes conditions de balayage tangentiel et de salinité.

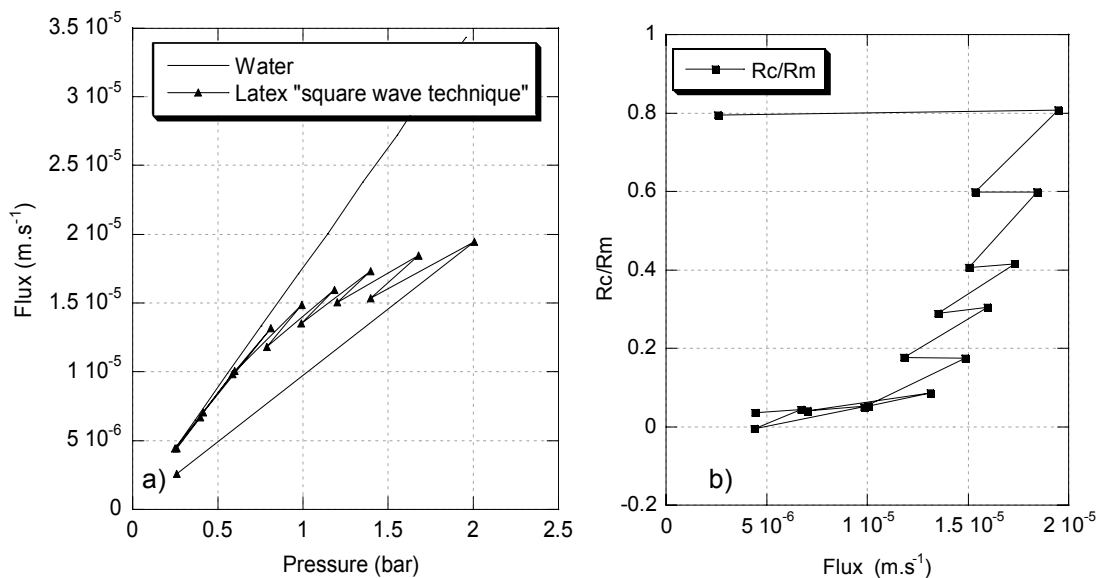


Figure 3-4 : a) Evolution du flux stationnaire en fonction de la pression transmembranaire au cours d'une filtration à échelons de pression. b) Evolution correspondante en terme de résistance à la filtration. Vitesse tangentielle 0,8 m/s et force ionique  $10^{-3}$  M KCl.

La figure 3.5 présente ainsi la sensibilité du flux critique à la salinité de la dispersion. On note une décroissance du flux critique lorsque la teneur en KCl augmente : la réduction des interactions répulsives par l'ajout du sel affecte directement le flux critique. On peut aussi noter que le flux critique varie avec la vitesse tangentielle. Le lien entre flux critique, vitesse tangentielle et salinité sera établi théoriquement dans la section 3.2 avec le nombre de Péclet ce qui permettra d'expliquer qualitativement ces variations.

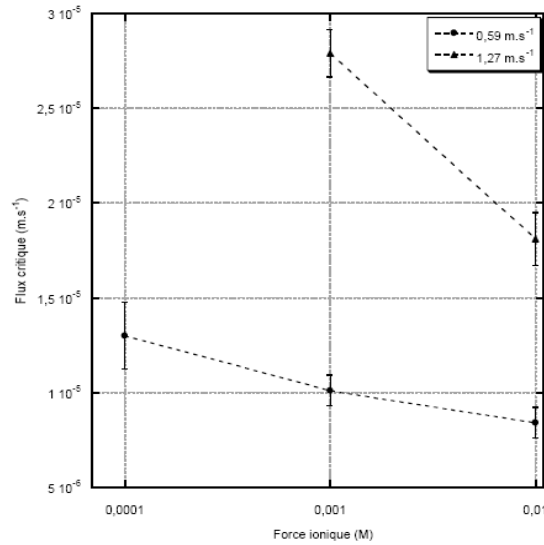


Figure 3-5 : Flux critique en fonction de la teneur en KCl pour différentes vitesses de balayage.

**En filtration frontale**, les mêmes dispersions ont été filtrées par une succession de période de filtration et de relaxation sur des membranes en Acétate de Cellulose de 40 kDa. La relaxation est réalisée en faisant circuler à faible vitesse ( $Re < 50$ ) la dispersion dans la fibre ; nous considérons que cette séquence est alors suffisante pour déconcentrer les couches accumulées de façon réversible à la membrane sans pour autant éroder un dépôt de particules coagulées (Bessiere et al. 2005 <sup>[54]</sup>). La figure 3-6 présente l'évolution de la perméabilité sur la perméabilité initiale (qui est aussi égale à  $\frac{\Delta P_0}{\Delta P}$  lors d'un fonctionnement à flux constant) en fonction du volume filtré cumulé. Pour des volumes filtrés par cycle de 37 et 70  $L.m^{-2}$ , la perméabilité initiale (en début de cycle) reste constante après l'enchaînement de plusieurs cycles de filtration. A l'inverse, pour des volumes filtrés supérieurs ou égal à 85  $L.m^{-2}$ , il apparaît clairement que la perméabilité initiale est réduite après les cycles de filtration.

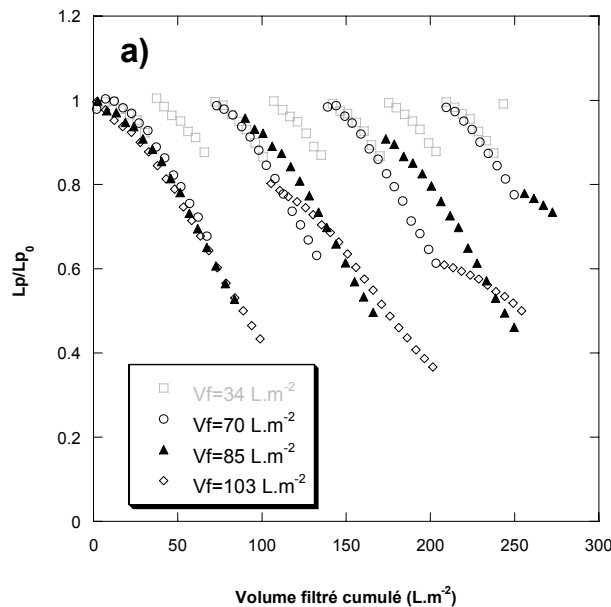


Figure 3-6 : Evolution de la perméabilité lors de filtration frontale. Particules de latex  $10^{-3}$  M.

Il est possible de déduire de ces résultats une résistance résiduelle qui traduit la résistance de colmatage qui ne peut être restituée par une période de relaxation. La figure 3-7 montre l'évolution de la résistance résiduelle pour deux flux de filtration. Le volume filtré critique correspond ici au volume filtré pour lequel apparaît brutalement une résistance résiduelle. Nous pouvons noter ici que le volume filtré critique est sensible au flux de perméation imposé.

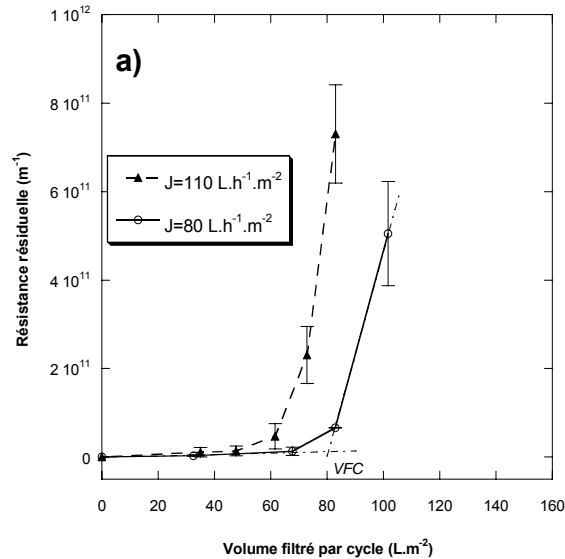


Figure 3-7 : Evolution de la résistance résiduelle lors de la filtration frontale de particules de latex. Données obtenues à l'aide de filtration pour deux flux de perméation constant.

Ce type d'expérience a été réalisé (Bessiere et al. 2005<sup>[54]</sup>) pour différents types de dispersion (argile, matière organique naturelle, eau naturelle ...) et pour différentes conditions opératoires afin de valider cette approche. De façon générale, il apparaît que pour des suspensions moins « simples ou modèles » que les particules de latex, la transition entre absence de colmatage irréversible et colmatage irréversible n'est pas aussi nette. Cependant, une rupture de pente apparaît ce qui amène à penser que des conditions critiques existent (même si leur valeur est plus floue).

### 3.1.3. Conditions critiques de colmatage et interactions

La présence d'interactions de surface au sein de la suspension à filtrer modifie le caractère colmatant d'un fluide notamment en jouant sur la réversibilité des couches accumulées. Ceci peut se traduire par des conditions critiques de fonctionnement définies de la façon suivante:

- en dessous de ces conditions, il n'y a pas de colmatage irréversible à la surface,
- au dessus, il y a formation de dépôt (assimilé ici à un colmatage irréversible) qui nécessite, lors de l'utilisation du procédé, une action particulière (rétrolavage).

La formation du dépôt sur la membrane doit être perçue comme la conséquence d'une polarisation de concentration trop forcée à la membrane. C'est cette transition qui peut être qualifiée de critique. Les expériences ont montré que ces conditions critiques se manifestent différemment selon le mode de fonctionnement :

- En fonctionnement tangentielle, les conditions critiques se manifestent par un flux critique correspondant au flux provoquant à une couche polarisée jusqu'à la fraction volumique critique
- En fonctionnement frontal, les conditions critiques se traduisent par un volume filtré critique associé à un flux de perméation.

Ces conditions critiques ont été étudiées (Tableau 3.1) pour différents types de fluides modèles (particules de latex) comme réels (Matière Organique Naturelle ...) et dans différentes conditions de filtration.

Tableau 3-1 : Séries d'expériences de détermination des critiques réalisées.

Type de fluide	Type de filtration	Références
Particules de latex	Tangentielle (pression constante)	Espinasse et al. 2002 <sup>[55]</sup> Espinasse 2003 <sup>[12]</sup>
	Frontal (flux constant)	Bessiere et al. 2005 <sup>[54]</sup>
Dispersion d'argile	Frontal (flux constant)	Bessiere et al. 2005 <sup>[54]</sup>
Eau du canal du midi	frontal (flux constant)	Bessiere 2005 <sup>[51]</sup>
Matière organique naturelle	Frontal (pression constante)	Bessiere et al. 2005 <sup>[56]</sup>

De façon générale, l'accumulation de données expérimentales a mis en évidence l'existence d'un couple de conditions opératoires critiques :

- Le couple vitesse tangentielle et flux de perméation en filtration tangentielle : en dessous d'un flux et au dessus d'une vitesse tangentielle il est possible de filtrer sans formation de dépôt irréversible
- Le couple volume filtré et flux de perméation en filtration frontale : en dessous d'un flux et d'un volume filtré critique le colmatage est réversible.

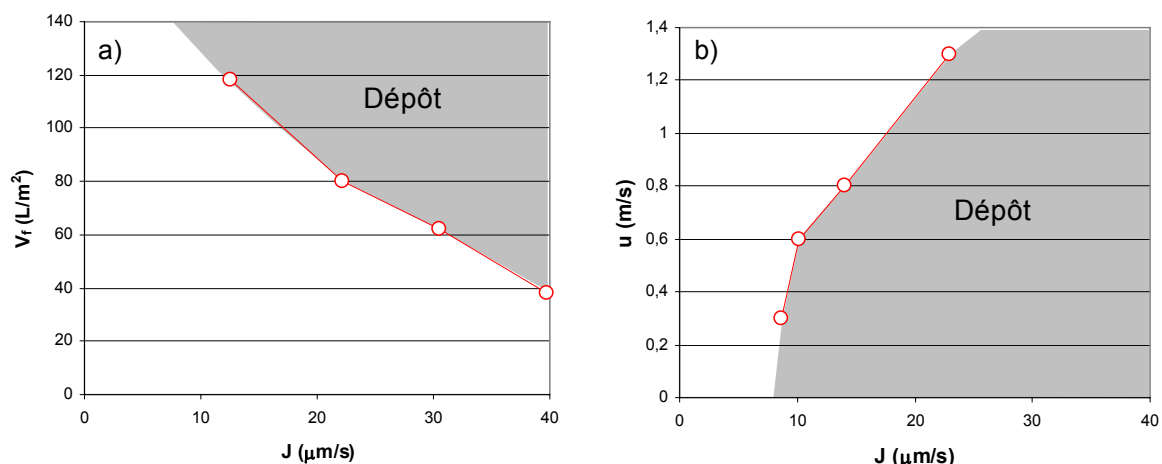


Figure 3-8 : Détermination de conditions opératoires critiques conduisant à un colmatage irréversible en fonction du flux et du volume filtré (a - en frontal) et du flux et de la vitesse tangentielle (b - en tangentielle). Expériences réalisées avec une dispersion de particules de latex avec  $10^{-3}$  M en KCl.

Les figures 3-8 permettent de dégager suivant les valeurs de ces conditions opératoires des zones opératoires où la matière colloïdale reste dispersée à la membrane alors qu'un dépôt irréversible –lors

d'une réduction de la force appliquée- se forme au-delà. Nous verrons dans la section suivante que ce type de sensibilité des conditions critiques aux conditions opératoires est bien décrit –au moins qualitativement- par la simulation théorique et plus particulièrement à travers des nombres de Péclet.

### 3.2. Modélisation de l'effet des interactions sur le colmatage

Les interactions colloïdales jouent un rôle sur le colmatage. Il est nécessaire pour espérer en maîtriser les conséquences de répondre à la question suivante : Comment décrire théoriquement l'effet des interactions sur le colmatage ? C'est en effet seulement en modélisant l'impact des interactions sur le colmatage qu'il sera alors possible de « voir avec l'esprit » et donc de comprendre et pouvoir anticiper l'effet des interactions.

Dans la section 2.3.4, nous avons montré que les interactions dans un fluide peuvent être introduites dans un modèle soit comme une force entre deux objets soit comme une pression osmotique qui traduit un comportement collectif des objets entre lesquels il existe des interactions. Dans le premier cas, il est donc possible d'introduire le potentiel DLVO entre un objet et une surface pour modéliser l'effet des interactions sur le transport de colloïdes au voisinage d'une surface. Ce type de modélisation développé dans mes travaux de thèse [Bacchin 1994 <sup>[57]</sup>] a démontré théoriquement l'existence d'un flux critique en filtration tangentielle de colloïdes. Cependant ce type d'approche n'intègre pas l'effet des interactions multicorps entre les particules colloïdales. Il est, dans ce dernier cas, nécessaire de prendre en compte cet effet par le biais de propriétés colligatives (liées à la collection de particules).

Dans la section 3.2.1., nous introduisons les équations clefs permettant de modéliser le transfert de matière et de solvant en présence d'interactions. L'analogie entre ces lois permet de dégager deux équations et un paramètre « la pression de solide » permettant de décrire de façon continue l'accumulation dans une couche de polarisation et la compression d'un dépôt. La section 3.2.2. s'attache à utiliser ces équations pour modéliser le colmatage en transitoire lors de la filtration frontale ou en régime permanent lors de la filtration tangentielle. La modélisation est réalisée en décrivant l'accumulation dans une direction (perpendiculaire à la surface) qui est, dans le cas de l'écoulement tangentiel, bornée par l'épaisseur de la couche limite de diffusion,  $\delta$  ; une simulation plus rigoureuse de l'écoulement est présentée dans la section 3.4.1. Une dernière section (3.2.3.) examine en détails les conséquences de l'existence de Péclet critique sur les conditions de filtration et de colmatage.

#### 3.2.1. Equations de transfert depuis la phase dispersée à la phase condensée

La modélisation a été développée à travers des modèles Eulérien basés sur l'équation de continuité (§ 2.3.4) en cherchant à intégrer l'effet des interactions de surface. Pour décrire le colmatage, il est nécessaire de modéliser le transfert de matière vers la membrane (3.2.1.1.) mais aussi le transfert de solvant à travers la membrane (3.2.1.2).

##### 3.2.1.1. Transfert de masse local

**Dans une couche polarisée**, le transfert est régi par l'équilibre entre diffusion et convection qui conduit en régime stationnaire (selon eq. 2-3 et 2-4) et dans le cas d'une membrane parfaitement rétentive à l'équation suivante :

$$J\phi - D(\phi)\frac{d\phi}{dx} = 0 \quad 3-1$$

La loi de Stokes-Einstein généralisée pour la diffusion qui relie la diffusion à la pression osmotique colloïdale (et par conséquent aux interactions de surface) et au coefficient hydrodynamique (démonstration en annexe 9.1) s'écrit :

$$\frac{D(\phi)}{D_0} d\phi = K(\phi) d\Pi^* \quad 3-2$$

Son intégration dans l'équation 3-1 conduit à l'écriture suivante de l'équilibre :

$$\frac{Jdx}{D_0} = \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad 3-3$$

Cette équation régit alors le profil de concentration dans la couche de polarisation et donc la concentration à la membrane pour une filtration donnée. Mécaniquement parlant, le terme de gauche représente la force générée par la force de traînée sur un élément de volume qui s'équilibre avec la résistance à la compression dans le terme de droite.

**La perméation dans un milieu poreux** (phase condensée) est décrite par la loi de Darcy reliant la vitesse de perméation dans le milieu,  $J$ , au gradient de pression (perte de charge) selon :

$$J = -\frac{k(\varepsilon)}{\mu} \frac{\delta p}{\delta x} \quad 3-4$$

Où  $k$  est le coefficient de perméabilité. Or, une approche considérant l'équilibre entre les forces de traînée dans un dépôt et la perte de charge du dépôt (Zick et al. 1982 <sup>[58]</sup>) a conduit à relier la perméabilité d'un dépôt au coefficient hydrodynamique  $K(\phi)$  de la façon suivante :

$$k(\varepsilon) = \frac{2a^2}{9} \frac{K(\phi)}{\phi} \quad 3-5$$

En combinant les deux dernières équations et en considérant que dans un milieu poreux la somme de pression statique,  $p$ , et de la pression de compression,  $\Pi$ , est constante (Sherwood 1997 <sup>[59]</sup>) conduit à :

$$\frac{Jdx}{D_0} = \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad 3-6$$

Il est intéressant de noter que cette dernière équation s'avère tout à fait analogue à l'équation 3-3 ; la compression d'un milieu poreux et l'équilibre perméation-diffusion dans une couche polarisée sont donc soumis à la même loi. Dans cette relation,  $\Pi$  représente respectivement la pression osmotique (eq. 3-3) et la pression de compression (eq. 3-6). Ces deux grandeurs sont décrites, dans la suite de ce travail, par une seule et même grandeur, **la pression de solide,  $\Pi$** , qui décrit l'aptitude à l'expansion mais aussi la résistance à la concentration de la matière colloïdale depuis la phase dispersée à la phase condensée. Des données ainsi qu'un exemple de calcul de la pression de solide sont présentés dans l'annexe 9.2.

### 3.2.1.2. Transfert de solvant global

Examinons maintenant le transfert de solvant global à travers le système constitué de la membrane et des couches accumulées. Il est généralement admis (Sherwood 1997 <sup>[59]</sup>) que dans un dépôt solide la somme de la pression de compression,  $\Pi$ , et de la pression statique du liquide,  $p$ , est constante :

$$p_i + \Pi_i = p_m + \Pi_m \quad 3-7$$

La perte de charge dans le dépôt est ainsi reliée à la différence de pression du solide dans le dépôt. Or, la loi de Darcy intégrée sur le dépôt permet de relier la résistance du dépôt,  $R_c$ , à la perte de charge à travers le dépôt :

$$J = \frac{p_i - p_m}{\mu R_c} \quad 3-8$$

Ainsi, en admettant qu'en condition de dépôt la pression osmotique de la suspension à l'interface solide-liquide,  $\Pi_i$ , est la pression osmotique critique,  $\Pi_{crit}$ , la pression de compression à la membrane peut être reliée à la résistance de gâteau de la façon suivante

$$\Pi_m = \Pi_i + J\mu R_c = \Pi_{crit} + J\mu R_c \quad 3-9$$

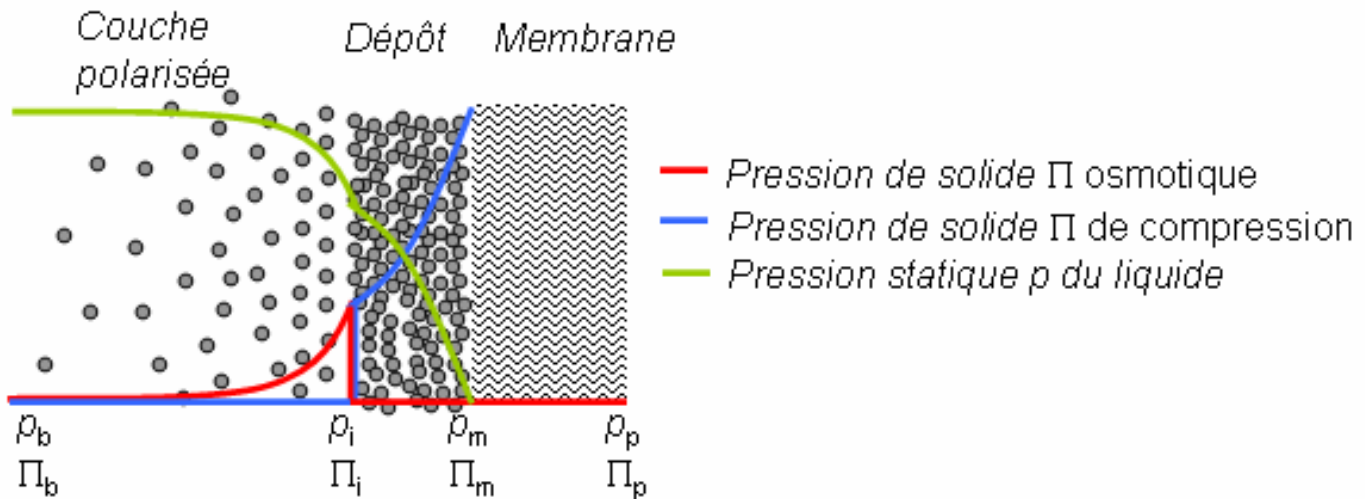


Figure 3-9 : Evolution de la pression statique, pression osmotique et pression de compression à travers la couche polarisée, le dépôt et la membrane (indice b pour bulk, i interface, m membrane et p perméat)

Il est ainsi possible de relier la résistance d'un dépôt à une différence de pression de solide et donc de relier des concepts de pression osmotique et de résistance de dépôt qui sont généralement présentés comme des concepts antinomiques et utilisés avec des approches totalement différentes. Il est ainsi envisageable de décrire l'impact des phénomènes de polarisation et de dépôt sur le transfert à travers la membrane à travers un seul paramètre : la pression solide,  $\Pi$ .

La loi de filtration fait apparaître différentes limitations au transfert du solvant suivant qu'il existe une couche déposée ou seulement une couche polarisée à la surface de la membrane.

**Dans le cas d'une couche de polarisation** c'est le phénomène de pression osmotique qui limite le transfert de solvant en réduisant la force agissante  $\Delta P$  :

$$J = \frac{\Delta P - \Pi_m}{\mu R_m} \quad 3-10$$

Cette équation peut s'écrire sous forme adimensionnelle en faisant intervenir le nombre suivant :

$$A = \frac{\Delta P V_p}{kT} \quad 3-11$$

Ce nombre représente l'énergie de séparation par unité de volume  $\Delta P$  par rapport à l'énergie de diffusion par unité de volume  $kT/V_p$ .

La loi de filtration s'écrit alors :

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \frac{\Pi_m^*}{A} \quad 3-12$$

**Lorsqu'un dépôt est présent**, l'équation de filtration fait intervenir une résistance hydraulique supplémentaire,  $R_c$ , et s'écrit :

$$J = \frac{\Delta P - \Pi_{crit}}{\mu(R_m + R_c)} \quad 3-13$$

si l'on considère que la pression osmotique de la phase dispersée est alors à son maximum : la pression osmotique critique (couche de polarisation totalement développée). En effectuant une adimensionnalisation similaire au cas précédent et reliant résistance de dépôt et pression de solide selon l'équation 3-9, il vient :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1 - \frac{\Pi_{crit}^*}{A}}{1 + \frac{(\Pi_m^* - \Pi_{crit}^*)}{\frac{J}{J_0} A}} \quad 3-14$$

se simplifiant en une équation identique :

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \frac{\Pi_m^*}{A} \quad 3-15$$

La pression de solide peut ainsi à travers une seule et même équation (3-12 et 3-15) décrire la limitation du transfert de solvant par la contre pression osmotique (due à la polarisation de concentration) et une résistance de dépôt.

### 3.2.1.3. Les nombres de Péclet

Le nombre de Péclet est un nombre important pour la filtration car il décrit l'effet relatif de la force de perméation (force de séparation) sur la force de diffusion (force de mélange).

$$Pe = \frac{\text{énergie exercée par la perméation sur les particules accumulées}}{\text{énergie de diffusion}} \quad 3-16$$

Un nombre de Péclet élevé est alors associé à une accumulation et donc à un colmatage potentiellement important de la membrane. Ce nombre traduit l'équilibre des forces dans le système et est donc déduit de l'intégration de l'équation de continuité.

De façon générale, le flux de matière induit par la perméation et la diffusion s'écrit à partir de l'équation de Stokes Einstein généralisée :



$$N = J\phi - D_0 K(\phi) \frac{d\Pi^*}{dx} \quad 3-17$$

Le mode de filtration conditionne l'intégration du flux de matière dans l'équation de continuité : sur une épaisseur donnée en filtration tangentielle (l'accumulation se réalise dans une couche limite dont l'épaisseur est fixée par la vitesse tangentielle) et sur une masse donnée en filtration frontale (en filtration frontale la masse accumulée est directement reliée au temps de filtration).

En filtration tangentielle, le régime stationnaire satisfait :

$$N=0 \quad 3-18$$

Soit :

$$\frac{Jdx}{D_0} = \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad 3-19$$

Les conditions limites liées à l'établissement d'une couche limite en régime tangentiel s'écrivent :

$$x = 0 \quad \Pi = \Pi_b \quad 3-20$$

$$x = \delta \quad \Pi = \Pi_m \quad 3-21$$

L'intégration de l'équation conduit alors à l'écriture sous forme adimensionnelle d'un nombre de Péclet :

$$Pe_L = \frac{J\delta}{D_0} = \int_{\pi_b^*}^{\pi_m^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad 3-22$$

La filtration frontale se décrit rigoureusement à partir de l'équation de continuité développée en transitoire :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{dN}{dx} \quad 3-23$$

Soit en y intégrant la relation pour le flux de matière :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -J \frac{d\phi}{dx} + D_0 \frac{d\left(K(\phi) \frac{d\Pi^*}{dx}\right)}{dx} \quad 3-24$$

On applique pour condition initiale et conditions limites :

$$t = 0 \quad \forall x \quad \Pi = \Pi_b \quad 3-25$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad \Pi = \Pi_m \quad 3-26$$

$$t > 0 \quad x \rightarrow \infty \quad \Pi = \Pi_b \quad 3-27$$

Cette équation différentielle partielle a été résolue en considérant une diffusion dépendante de la concentration décrite à partir de l'évolution de la pression osmotique avec la concentration (PDE

toolbox sur Matlab). Nous avons pu noter (Bessiere 2005 <sup>[51]</sup>) que cette écriture rigoureuse conduisait aux mêmes résultats (dans la gamme des flux étudiés) qu'un modèle pseudo-stationnaire : c'est-à-dire un modèle considérant une succession dans le temps d'équilibre (N=0) dans la couche polarisée.

Le volume accumulé à la membrane est dépendant du temps selon :

$$V_a = \int_0^{\infty} \phi dx = \phi_b \int_0^t J dt \quad 3-28$$

En considérant une succession d'équilibre (l'équation 3-19 (N=0) est satisfaite), il est alors possible d'écrire un nouveau nombre de Péclet fonction de  $V_a$  :

$$Pe_S = \frac{JV_a}{D_0} = \int_{\pi_b^*}^{\pi_m^*} K(\phi) d\Pi^* \quad 3-29$$

Au bilan, ces différentes intégrations font apparaître deux nombres de Péclet différents. Ces nombres adimensionnels relient les conditions opératoires qui les composent –le flux de perméation J, la vitesse tangentielle à travers  $\delta$ , le volume accumulé,  $V_a$ , la diffusion en régime dilué  $D_0$ - à un deuxième membre contenant les propriétés du fluide -la pression du solide et le coefficient de sédimentation- et donc les interactions colloïdales.

Le **Péclet liquide**,  $Pe_L$ , qui s'écrit aussi,

$$Pe_L = \frac{J\delta}{D_0} = \frac{6\pi\mu a J \delta}{kT} = \frac{F_{Trainée} \delta}{kT} \quad 3-30$$

représente l'énergie dissipée par le frottement (force de traînée) sur une particule pendant la filtration d'un volume correspondant au volume liquide de la couche polarisée, d'épaisseur,  $\delta$ , par rapport à l'énergie moyenne d'agitation thermique.

Le **Péclet solide**,  $Pe_S$ , qui s'écrit aussi,

$$Pe_S = \frac{JV_a}{D_0} = \frac{6\pi\mu a J V_a}{kT} = \frac{F_{Trainée} n_p V_p}{kT} \quad 3-31$$

représente l'énergie dissipée par frottement sur une particule pendant la filtration d'un volume correspondant au volume de solide accumulé dans la couche – ou encore sur l'ensemble des particules accumulées,  $n_p$ , pendant un temps correspondant à la filtration d'un volume équivalent au volume d'une particule,  $V_p$  - par rapport à l'énergie moyenne d'agitation thermique.

Nota : On peut noter que le ratio entre le nombre de Péclet solide,  $Pe_S$ , et le nombre de Péclet liquide,  $Pe_L$ , correspond à la fraction volumique moyenne dans la couche accumulée :

$$\frac{Pe_S}{Pe_L} = \frac{V_a}{\delta} = \phi_{moy} \quad 3-32$$

Le volume accumulé  $V_a$  est en effet le produit de la fraction volumique moyenne par l'épaisseur de la couche polarisée,  $\delta$ .

Ces nombres de Péclet représentent ainsi l'énergie nécessaire à la compression par la perméation de la suspension jusqu'à la pression de solide à la membrane,  $\Pi_m$ . A noter que dans les phases fluides (liquide et gaz), l'énergie procurée par la force de traînée est stockée de façon réversible par la suspension (la diffusion peut redisperser totalement la zone concentrée) alors qu'une partie importante de cette énergie est dissipée en friction dans la phase solide (la décompression d'un dépôt est seulement partielle voire nulle).

### 3.2.2. Description de la filtration

Ces derniers développements conduisent finalement à décrire le colmatage à partir de deux équations (fig 3-10) : l'équation de continuité qui relie sous sa forme intégrée un nombre de Péclet à la pression de solide à la membrane et l'équation de filtration qui impose une condition limite au système en reliant la pression de solide à la membrane en fonction des conditions de flux et de pression trans-membranaire.

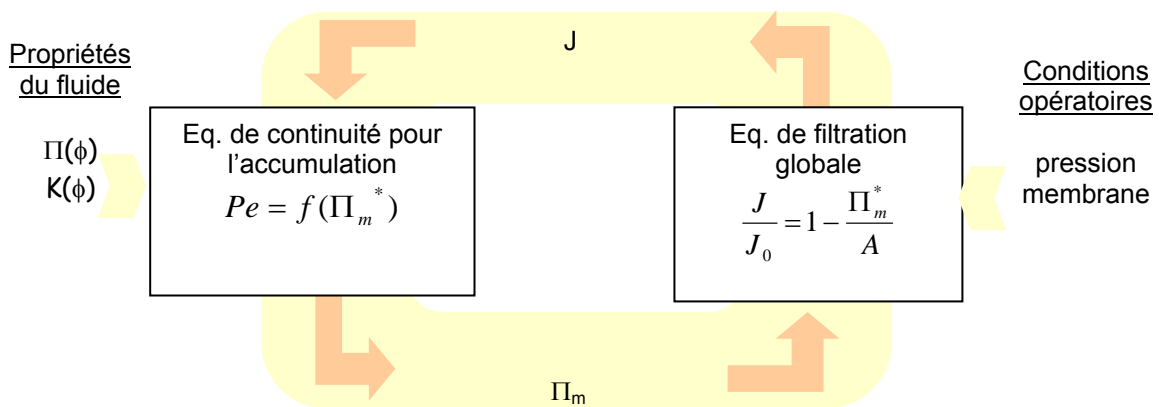


Figure 3-10 : Les équations permettant de modéliser le transfert lors du colmatage.

Ces deux équations à deux inconnues (le flux de perméation,  $J$ , et la pression de solide à la membrane,  $\Pi_m$ ) permettent alors de déterminer les conditions de filtration. Les propriétés de la matière molle interviennent dans ces deux équations par le biais de deux propriétés dépendantes de la fraction volumique :

- La pression de solide,  $\Pi(\phi)$ , relative à l'affinité de l'eau pour la suspension et donc la difficulté de son extraction qui est une combinaison de la pression osmotique et de la pression de compression
- Le coefficient hydrodynamique,  $K(\phi)$ , qui traduit le mouvement relatif eau / particule engendré par un champ de force externe

Ces paramètres (exemple de calcul en annexe 9.2) permettent de décrire les propriétés d'une suspension colloïdale liées à la filtration frontale : le coefficient hydrodynamique (relatif aux interactions hydrodynamique entre solide et liquide) et la « pression du solide » (relatif à l'équilibre entre le liquide et le solide). Il est alors possible de décrire la filtration de matière molle dans les différents modes opératoires en utilisant ces deux équations (fig. 3-10) à partir de calculs relativement simples ne nécessitant qu'une intégration pour l'obtention du nombre de Péclet. Il est possible d'associer à une valeur de  $\Pi_m$ , un couple de paramètres opératoires (par exemple un flux et une pression en tangentiel). Il est alors possible de calculer l'évolution générale des paramètres opératoires en faisant varier la valeur de  $\Pi_m$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} [1] \text{ équation de continuité} \\ [2] \text{ condition limite} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} Pe = f(\Pi_m^*) \\ \frac{J}{J_0} = 1 - \frac{\Pi_m^*}{A} \end{array}$$

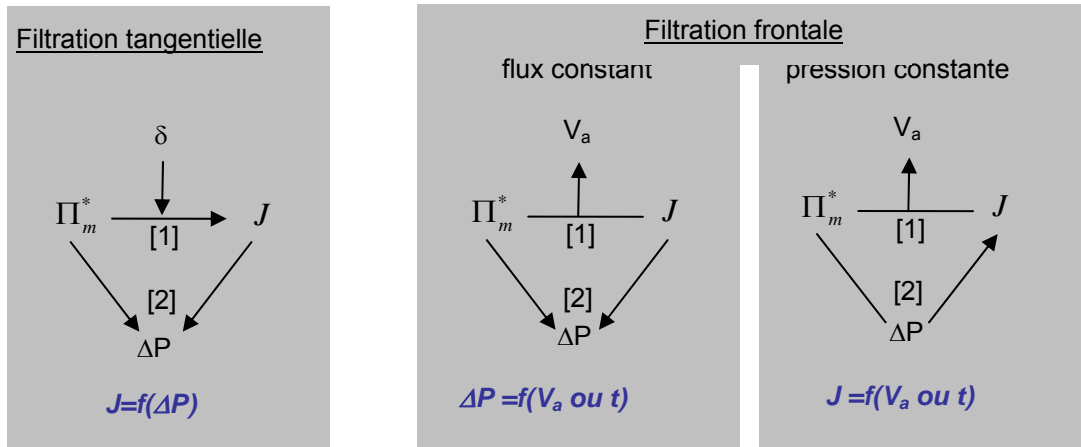


Figure 3-11 : Résolution du modèle de filtration à partir des deux équations de transfert selon le mode de filtration.

Des exemples de calculs sont présentés dans les sections suivantes pour des filtrations tangentielles et frontales. Ces calculs ont été réalisés pour des conditions de filtration correspondant à la filtration sur une membrane Carbosep de 15 kDa et une dispersion de particules de latex (données respectivement dans les tableaux 3-2 et 3-3). Les propriétés de la dispersion (pression de solide, coefficient hydrodynamique ...) relatives à ces données sont présentées en annexe (section 9.2).

Tableau 3-2 : Conditions opératoires de filtration.

Membrane	
Perméabilité	$1,7 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
Diamètre du tube	6 mm
Conditions opératoires	
Pression	0.2 – 1.5 bar
Flux de perméation	$3,4 - 34 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
Conditions tangentielles	
Vitesse tangentielle	$u=0,2 \text{ m/s}$
Nb. de Reynolds	$Re=1200$
Nb. de Sherwood	$Sh=210$
Ep. Couche limite	$\delta=2,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Tableau 3-3 : Propriétés de la dispersion.

Suspension	
Rayon	$a= 60 \text{ nm}$
zéta potential	$ \zeta =70 \text{ mV}$
Fraction volumique	$\phi_b=0.00014$
constante d' Hamaker	$A=10^{-20} \text{ J}$
Milieu	
Force ionique	$I=10^{-3} \text{ M}$
Valence	$z=1$
Viscosité	$\mu_b=10^{-3} \text{ kg/(m.s)}$

### 3.2.2.1. Filtration tangentielle

La figure 3-12 présente les propriétés en terme de fraction volumique et de pression de solide de la dispersion à la membrane en fonction du nombre de Péclet,  $Pe_L$ , appliqué en filtration tangentielle. Lorsque le nombre de Péclet augmente la concentration et la pression osmotique de la dispersion à la membrane croissent. Dans ce cas précis, au-delà d'un nombre de Péclet de 212, la matière à la membrane subit un changement de phase : la fraction volumique critique est atteinte.

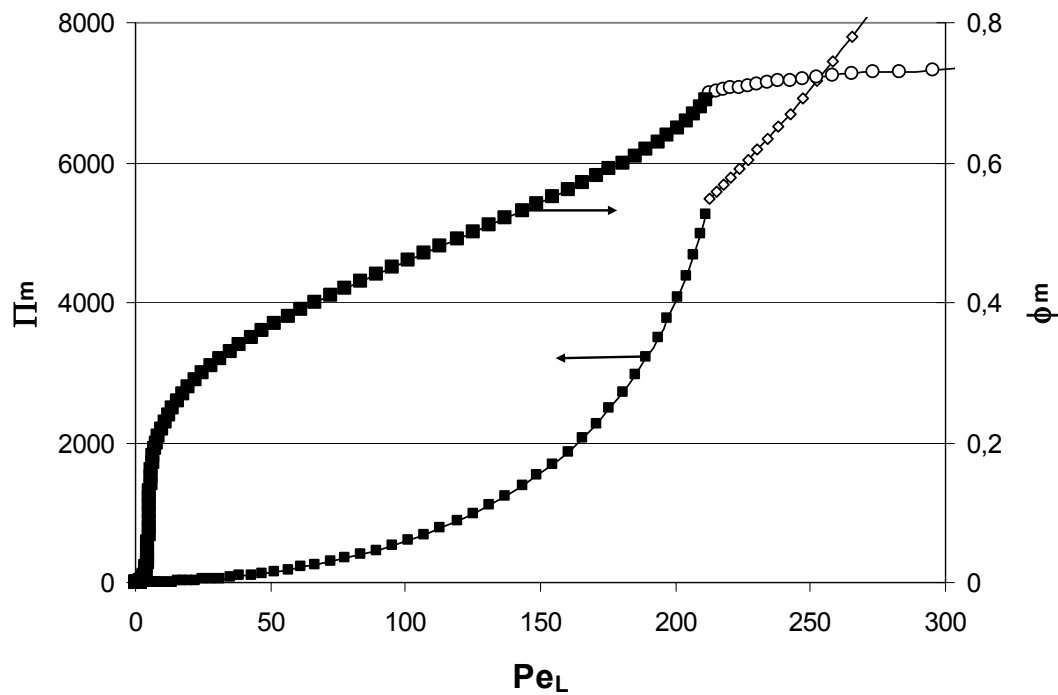


Figure 3-12 : Evolution de la fraction volumique,  $\phi_m$ , et de la pression osmotique,  $\Pi_m$ , de la dispersion à la membrane en fonction du nombre de Péclet,  $Pe_L$ . Les symboles pleins représentent une phase dispersée alors que les symboles vides représentent une phase condensée.

Pour une filtration tangentielle à **flux constant**, ce type de graphe renseigne directement sur les limitations au transfert générées par l'accumulation (en terme de pression osmotique et de résistance de dépôt) pour un flux (et donc un Péclet) donné. Le graphe suivant donne ainsi les valeurs de la contre pression osmotique et la résistance de colmatage en fonction de  $J$  (figure 3-13).

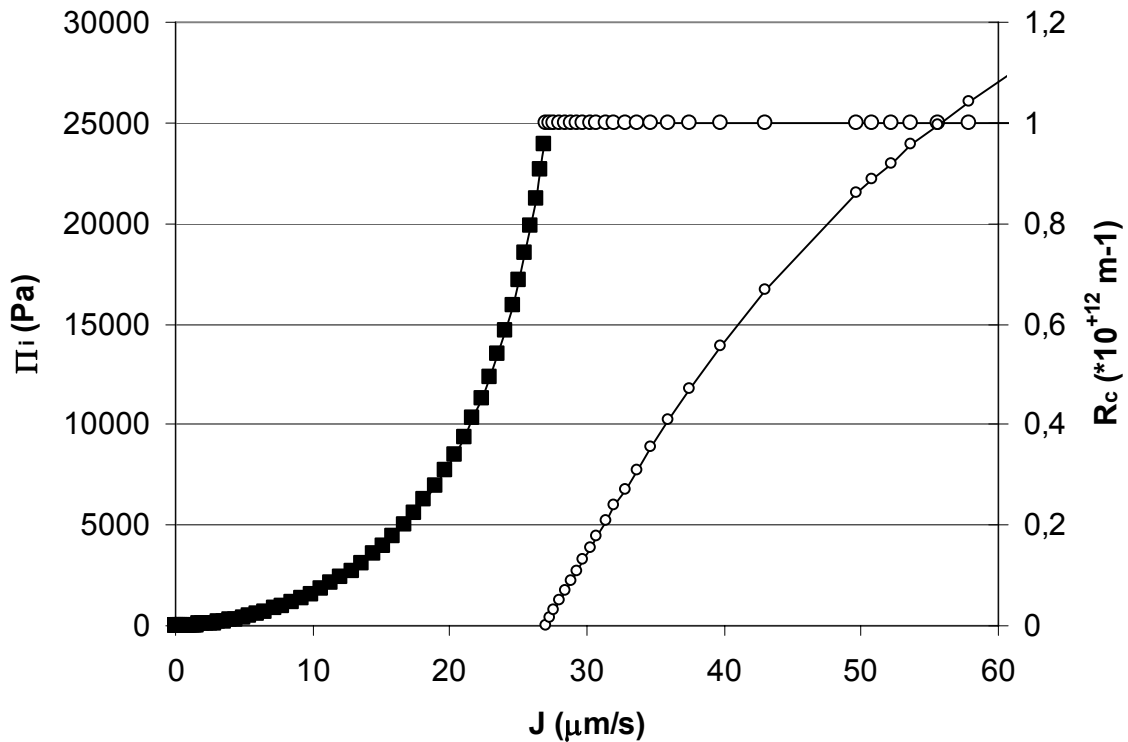


Figure 3-13 : Evolution de la contre pression osmotique à l'interface liquide/solide,  $\Pi_i$ , et de la résistance au colmatage,  $R_c$ , pour une filtration à flux constant,  $J$ .

Il est aussi possible de déterminer à partir de cette approche le profil de concentration pour un Péclet donné en intégrant l'équation de continuité sur une portion de la couche limite :

$$\frac{Jx}{D_0} = \int_{\Pi_b^*}^{\Pi(x)^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad 3-33$$

Ceci revient à obtenir la distance pour laquelle une fraction volumique,  $\phi$ , (et donc une pression  $\Pi_m$ ) est atteinte par un simple rapport de nombre de Péclet selon :

$$\frac{Pe_L(\Pi^*)}{Pe_L(\Pi_m^*)} = \frac{x}{\delta} \quad 3-34$$

Ainsi, on peut noter qu'une rotation astucieuse de la Figure 3-12 (qui associe une fraction volumique à un Péclet) représente l'évolution de la fraction volumique en fonction de la distance à la membrane  $x$  sur l'épaisseur de la couche polarisée,  $\delta$ . Le profil de concentration est ainsi tracé sur la Figure 3-14 pour différents rapports entre le nombre de Pe et le Pe critique. Pour les faibles fractions volumiques, relatives à la phase gaz de la suspension colloïdale, une augmentation de type exponentielle de la fraction volumique avec la distance, propre à une suspension diffusive, est observée. Pour une fraction volumique de 0,13 correspondant à la transition ordre/désordre, les interactions répulsives responsables de l'apparition de l'ordre dans la suspension et synonymes de l'augmentation de la diffusion collective de la suspension entraînent l'apparition d'une couche de matière ordonnée –phase liquide du diagramme de phase- d'un volume important (une diffusion importante provoque un faible gradient de concentration).

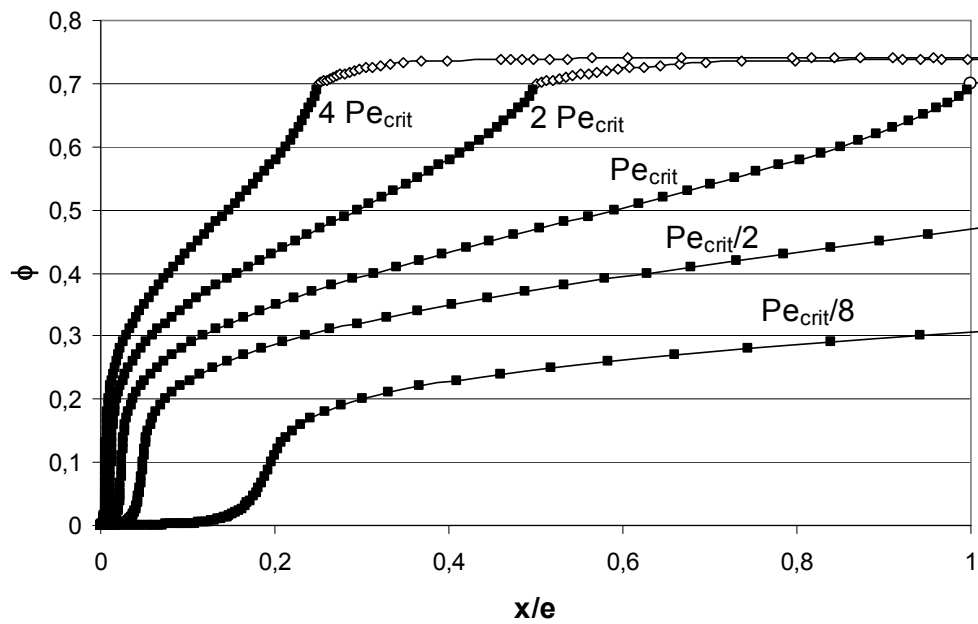


Figure 3-14 : Profil de fraction volumique,  $\phi$ , suivant la distance,  $x$ , dans la couche polarisée d'épaisseur,  $e$ . Les profils sont tracés pour différentes conditions de flux.

Le graphe suivant montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire appliquée pour une vitesse tangentielle de 0,2 m/s c'est à dire pour une épaisseur de couche limite de  $2,9 \cdot 10^{-5}$  m. Le flux critique est alors égal à  $2,7 \cdot 10^{-5}$  m/s selon :

$$Pe_{L_{crit}} = 212 = \frac{J\delta}{D_0} = \frac{2,7 \cdot 10^{-5} \cdot 2,9 \cdot 10^{-5}}{3,64 \cdot 10^{-12}} \quad 3-35$$

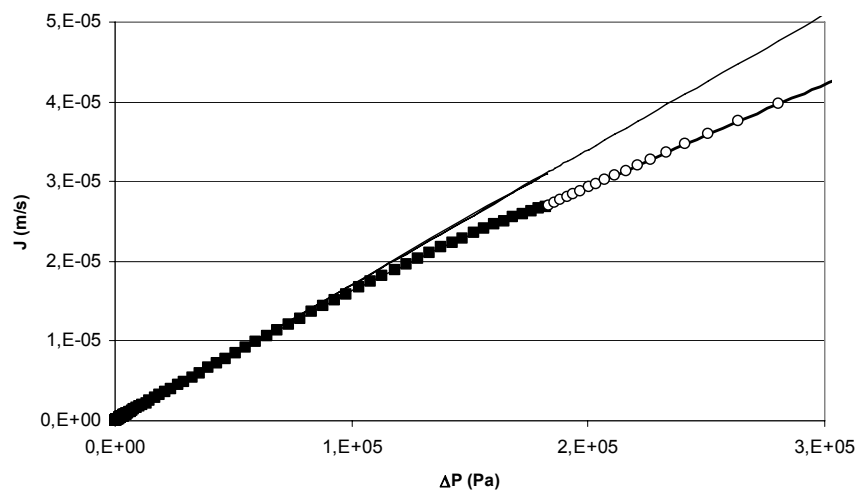


Figure 3-15 : Evolution du flux de filtration en fonction de la pression transmembranaire

## 3.2.2.2. Filtration frontale

La figure 3-16 présente l'évolution des conditions de pression de solide et de fraction volumique en fonction du Péclet solide propre à la description de la filtration frontale (eq. 3-29). Plus ce nombre Péclet augmente, plus la concentration à la membrane est importante. La transition de phase liquide/solide est obtenue pour un Péclet de 93. Cette relation entre conditions opératoires,  $Pe_s$ , et accumulation à la membrane peut être exploitée pour décrire l'évolution transitoire de la filtration : à pression constante et à flux constant.

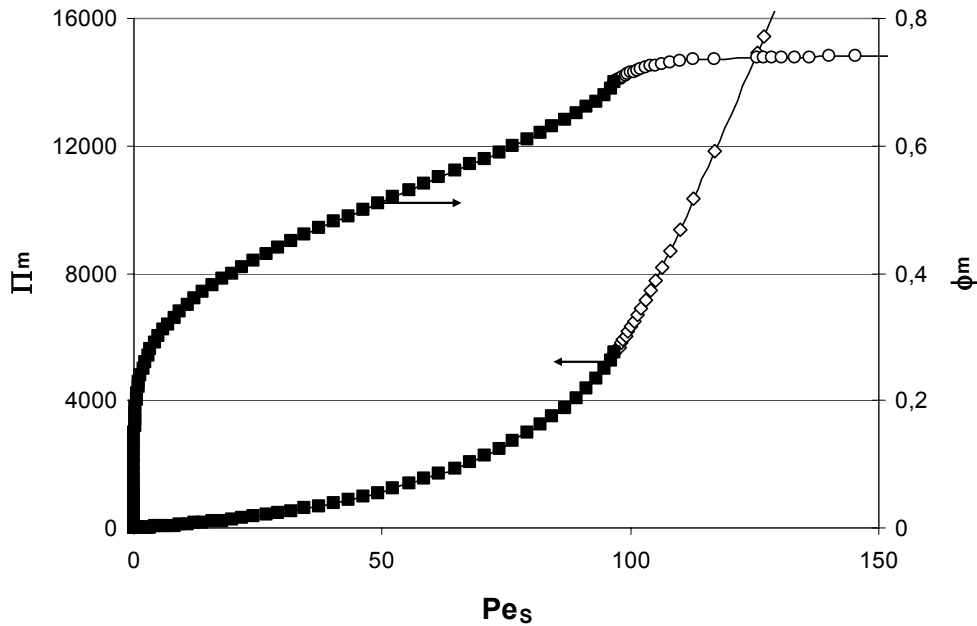


Figure 3-16 : Evolution de la pression de solide et de la fraction volumique en fonction du nombre de Péclet solide.

L'application à la description transitoire de la filtration frontale a été développée dans le cas d'une pression constante et d'un flux constant respectivement dans Bacchin et al. 2002<sup>[60]</sup> et Bessiere 2005<sup>[51]</sup>. A titre d'exemple, la figure suivante montre l'évolution du profil de concentration en fonction du temps pour une filtration frontale à flux constant ( $J = 5 \cdot 10^{-5}$  m/s). On note l'apparition de conditions critiques pour un temps de 1000 s qui correspond à un nombre de Péclet égal à 93 selon :

$$Pe_{s_{crit}} = 93 = \frac{JV_a}{D_0} = \frac{J^2 \phi_b t}{D_0} = \frac{(5 \cdot 10^{-5})^2 0,00014 \cdot 1000}{3,64 \cdot 10^{-12}} \quad 3-36$$



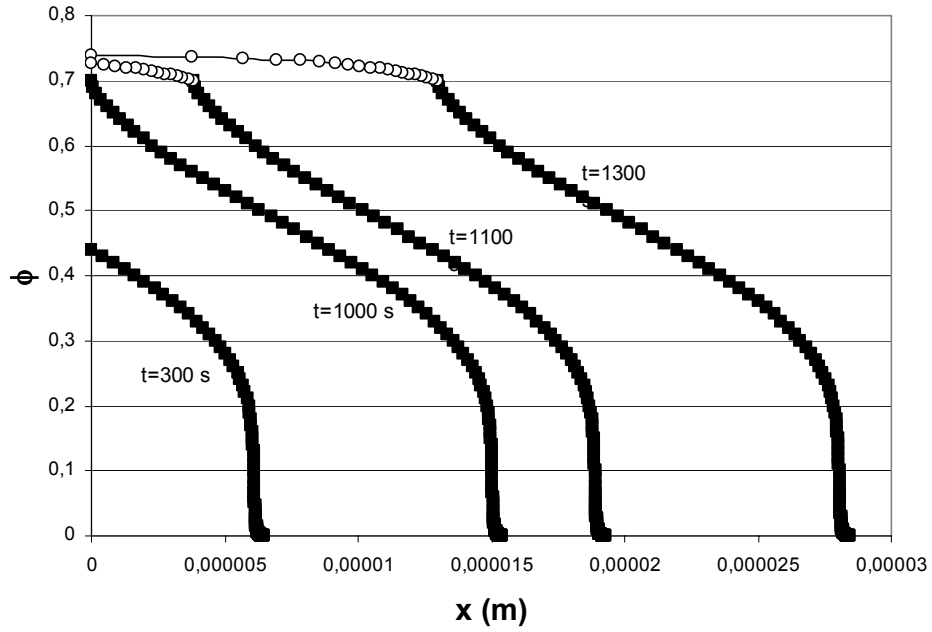


Figure 3-17 : Evolution de la fraction volumique en fonction du temps pour une filtration frontale à flux constant ( $J= 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ )

La figure 3-18 présente l'évolution de la pression transmembranaire en fonction du temps qui résulte de cette accumulation.

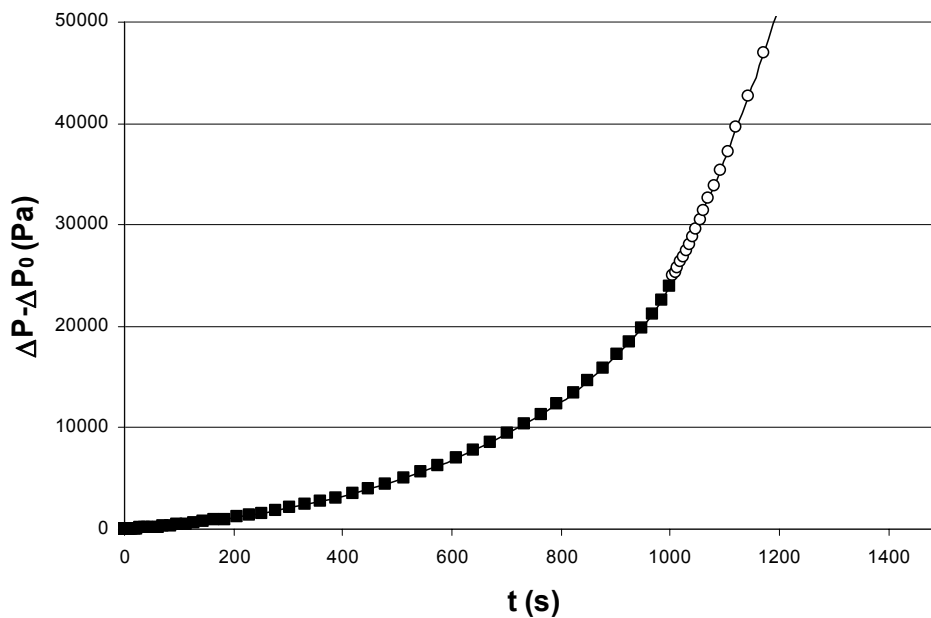


Figure 3-18 : Evolution de la pression transmembranaire (moins la pression transmembranaire initiale) au cours du temps.

### 3.2.2.3. Convergence de l'approche avec la loi du film et la loi de filtration sur gâteau

L'approche développée ci-dessus permet de décrire de façon continue la phase dispersée et la phase condensée sur une membrane. Il apparaît donc important de s'assurer que cette approche soit à ces extrêmes équivalente aux lois classiquement appliquées ; la loi du film et la loi de filtration sur gâteau respectivement pour la polarisation pure ou le dépôt pur.

#### **Comparaison à la loi du film**

Dans le cas d'une suspension de type « gaz parfait »,  $\Pi^* \rightarrow \phi$  et  $K(\phi) \rightarrow 1$ , l'équation d'accumulation décrit le modèle du film utilisé classiquement pour décrire l'accumulation de matière en filtration tangentielle :

$$Pe_L = \frac{J\delta}{D_0} = \int_{\Pi_b^*}^{\Pi_m^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \rightarrow \ln\left(\frac{\phi_m}{\phi_b}\right) \quad 3-37$$

On note ainsi, que pour les faibles fractions volumiques (inférieures à la transition gaz-liquide), le profil de concentration à la membrane est exponentiel. De même, en filtration frontale on note que la fraction volumique accumulée est proportionnelle au volume de solide accumulé (c'est le propre d'une polarisation avec un profil exponentiel) :

$$Pe_L = \frac{JV_a}{D_0} = \int_{\Pi_b^*}^{\Pi_m^*} K(\phi) d\Pi^* \rightarrow \phi_m - \phi_b \quad 3-38$$

L'approche permet ainsi de décrire parfaitement la concentration de polarisation de la même façon que le modèle du film lorsque le coefficient de diffusion est constant (en régime dilué).

#### **Comparaison à la filtration sur gâteau**

Il est possible avec l'approche présentée de décrire la formation puis la compression de la phase solide formée sur la membrane. L'énergie de compression du dépôt peut être déterminée comme l'écart entre le nombre de Péclet et le nombre de Péclet critique correspondant à la première formation du dépôt :

$$Pe - Pe_{crit} = \frac{Je}{D_0} = \int_{\Pi_{crit}^*}^{(\Pi_{crit}^* + JLR_c)^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad 3-39$$

Le graphe suivant permet de noter la sensibilité de  $Pe - Pe_{crit}$  avec la compressibilité du gâteau. Pour une faible compressibilité ( $m=1$  dans l'équation 9-9), l'énergie requise pour la compression augmente progressivement avec la fraction volumique. A l'inverse pour un dépôt très compressible, une faible énergie permet d'atteindre très rapidement la structure de compacité maximum.

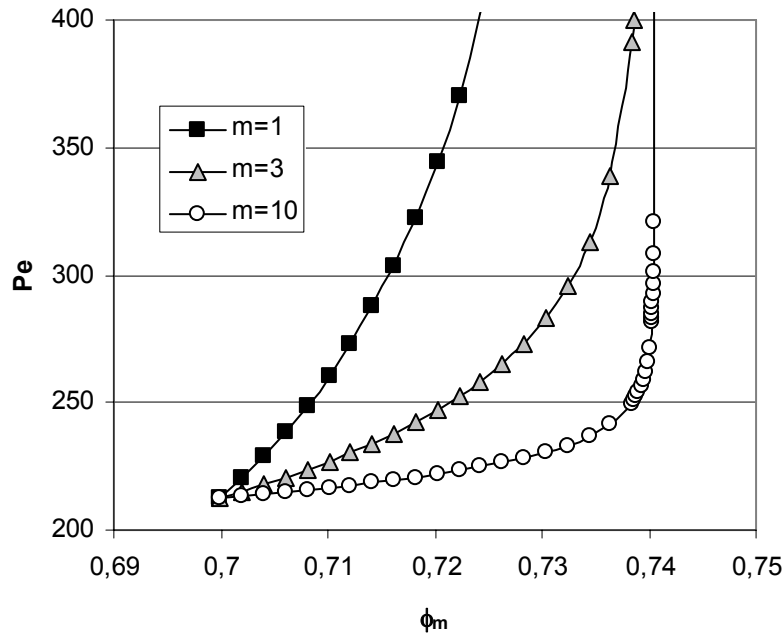


Figure 3-19 : Evolution de la fraction volumique en fonction du nombre de Péclet.

Cette évolution du nombre de Pe traduit des évolutions de profil de fraction volumique dans les dépôts totalement différentes suivant la valeur de  $m$ . La figure 3-20 montre l'évolution de la fraction volumique dans un dépôt de même épaisseur ( $Pe - Pe_{crit}$  constant). Le modèle décrit la compressibilité du dépôt d'une façon similaire à ce qui a été fait dans des travaux antérieurs (Buscall et al. 1987 <sup>[61]</sup>).

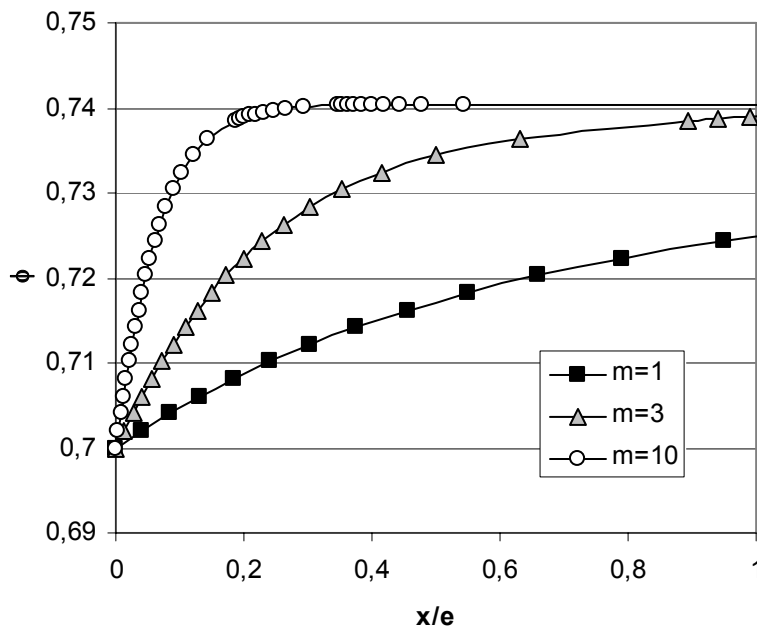


Figure 3-20 : Profil de la fraction volumique dans le dépôt en fonction de la compressibilité du dépôt pour un nombre  $Pe - Pe_{crit} = 200$

Il est possible de déterminer à partir de ce modèle la résistance du dépôt mais aussi la résistance spécifique du dépôt, qui est le rapport de la résistance de dépôt,  $R_c$ , par rapport à l'épaisseur du gâteau,  $e$ . Ce rapport est donné sous forme adimensionnelle par la relation suivante :

$$\frac{(J\mu R_c)^*}{Pe - Pe_{crit}} = \frac{\Pi_m^* - \Pi_{crit}^*}{Pe - Pe_{crit}} = \frac{2}{9} a^2 \frac{R_c}{e} = \alpha^* \quad 3-40$$

La résistance spécifique sous forme adimensionnelle est tracée dans la figure en fonction du nombre de Péclet. On peut noter que le rapport  $R_c/e$  est directement relié au coefficient de perméabilité moyen de la relation de Darcy :

$$\frac{R_c}{e} = \frac{1}{k(\varepsilon)} \quad 3-41$$

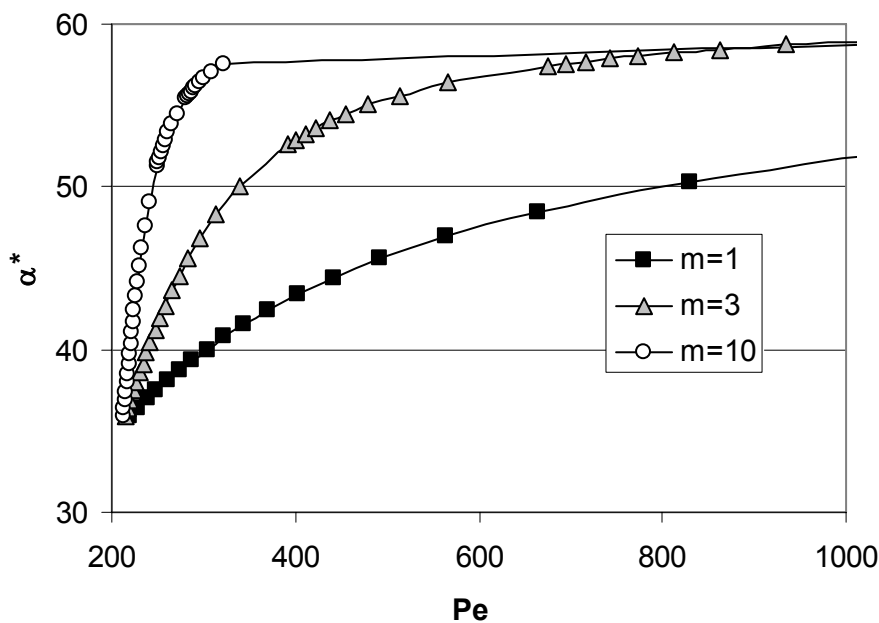


Figure 3-21 : Evolution de la résistance spécifique adimensionnelle,  $\Pi^*$ , en fonction du nombre de Péclet pour différent coefficient de compressibilité de dépôt

La valeur de  $\Pi^*$  a pour limite quand le nombre de Péclet est élevé, la valeur correspondant à la fraction volumique maximum :

$$\alpha^* \xrightarrow{\phi \rightarrow \phi_{cp}} \frac{\phi_{cp}}{K(\phi_{cp})} \quad 3-42$$

On peut noter que la valeur de résistance spécifique tend vers la valeur maximum de la résistance spécifique d'autant plus rapidement que la compressibilité du dépôt est importante ( $m$  important). L'approche permet de décrire la formation et la compression d'un dépôt ; dans le cas idéal d'un dépôt incompressible l'approche satisfait le modèle de filtration sur gâteau classiquement utilisé ou plus généralement les approches développées pour la description des dépôts compressibles.

### 3.2.3. Les Péclets filtration : le lien entre les conditions opératoires de filtration et la matière molle

#### 3.2.3.1. Sensibilité des Péclets aux interactions physico-chimiques

L'évolution du nombre de Péclet liquide en fonction de la fraction volumique à la membrane est présentée dans la figure 3-22 pour différentes tailles de la phase dispersée. Dans le cas de petites molécules, le nombre de Pe est égal à  $\ln(\phi_m/\phi_b)$  et correspond à l'énergie nécessaire pour vaincre la diffusion (cercle sur la Figure 3-22).

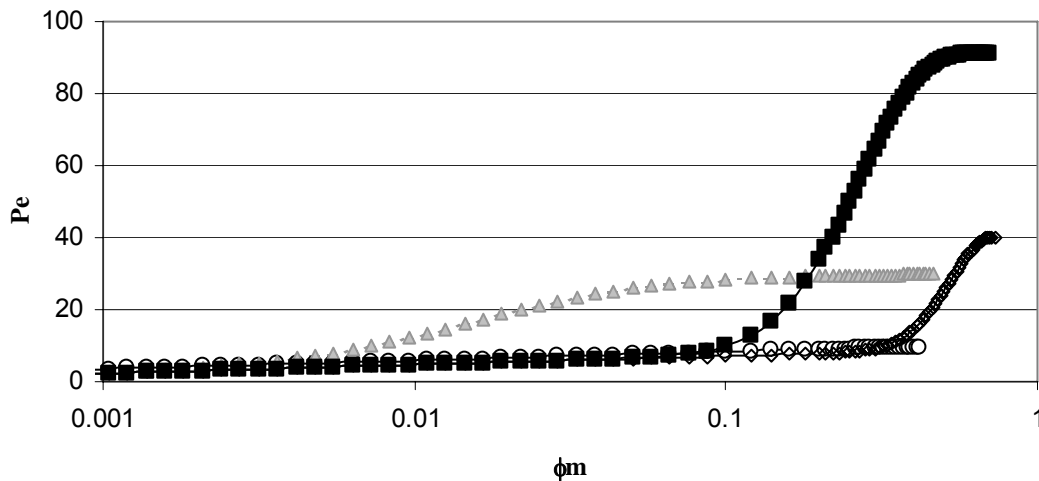


Figure 3-22 : Nombre de Péclet en fonction de la fraction volumique à la membrane : données dans l'annexe 1 avec cercle  $a=1$  nm, triangle  $a=10$  nm, carré  $a=100$  nm et losange  $a=300$  nm.

Pour des tailles importantes de molécules, l'énergie nécessaire à la compression augmente de façon importante à cause de la présence des interactions répulsives entre les particules. La portée de ces interactions étant toujours de l'ordre de la centaine de nanomètres, ces interactions se font sentir pour des fractions volumiques d'autant plus faibles que la taille des particules dispersées est petite : la fraction volumique à laquelle les interactions répulsives apparaissent correspond à la transition gaz/liquide ou désordre/ordre de la suspension colloïdale. De façon simplifiée, les phénomènes de transfert prépondérants sont différents selon la taille des particules dispersées :

- pour de faible taille ( $a=1$  nm), la diffusion prend une part dominante,
- pour des tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètres, les interactions se font sentir faiblement mais dès les fractions volumiques faibles,
- pour des tailles supérieures, les interactions se font sentir de façon importante mais à partir de fractions volumiques élevées ( $a=100$  nm) puis très élevées ( $a=300$  nm) – lorsque les interactions apparaissent pour des fractions volumiques très élevées, il faut noter que les interactions perdent de l'importance par rapport aux autres phénomènes de transfert : la suspension se rapproche d'une suspension de sphères dures.

Dans le cadre d'un transfert de matière mixte convectif et diffusif, les interactions de surfaces ont un rôle prépondérant dans le cas de tailles comprises entre 10 nm et 1000 nm c'est à dire dans les gammes définissant le caractère colloïdal d'une suspension.

Pour une même taille, mais pour des forces ioniques croissantes, on note que le  $Pe$  est d'autant plus important que la force ionique est faible (les interactions répulsives accroissent la résistance à la compression de la dispersion).

### 3.2.3.2. Les Péclets critiques : le lien entre les conditions critiques de filtration et les transitions de phase

A partir de la détermination de l'évolution du nombre de Péclet, il est possible de définir un nombre de  $Pe$  critique correspondant au nombre de Péclet relatif à l'énergie de compression permettant d'amener à la membrane la suspension à la fraction volumique critique et donc provoquer la transition fluide/solide.

$$Pe_{S_{crit}} = \int_{\pi_b^*}^{\pi_{crit}^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\pi^* \quad 3-43$$

Ce nombre de  $Pe$  critique revêt une importance capitale pour le procédé puisqu'il correspond alors à la formation d'une phase condensée (vraisemblablement un dépôt irréversible). Ce nombre de Péclet est important pour des particules d'un diamètre de 10 nm à 1  $\mu\text{m}$  (voir figure 3-23).

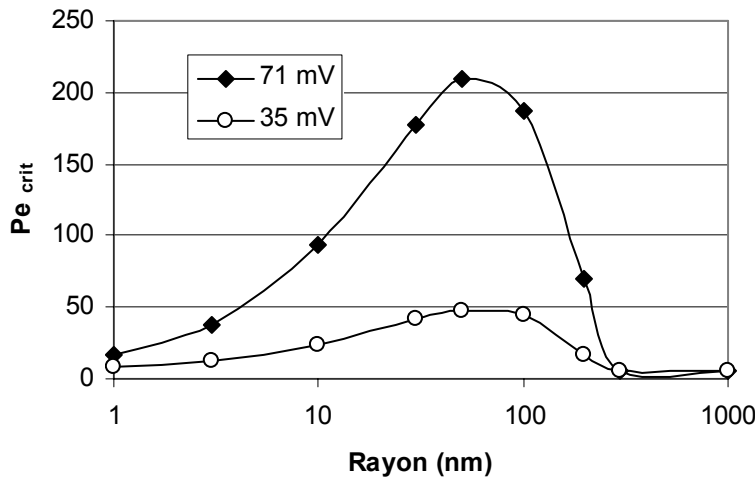


Figure 3-23: Evolution du nombre de Péclet  $L$  critique avec la taille des particules et le potentiel zéta.

Ce nombre de Péclet critique (212 pour les particules dont les propriétés sont dans le tableau 3-3) permet alors de définir un produit de conditions opératoires (le flux  $J$  fois l'épaisseur de couche limite critique). Le flux critique est d'autant plus important que l'épaisseur de couche limite est petite ou donc la vitesse tangentielle est grande. Ce type de comportement rejoint la description faite du flux critique qui propose expérimentalement une relation linéaire entre le flux critique et la contrainte de cisaillement (Gesán-Guiziuo et al. 2000 <sup>[62]</sup>, Gesán-Guiziuo et al. 1999 <sup>[63]</sup>). La connaissance du Péclet critique permet d'établir un diagramme séparant les zones où le colmatage est sous forme condensée ou dispersée à la membrane (fig. 3.24)

De la même façon, il est possible de définir un nombre de Péclet solide critique. Ce nombre définit ainsi dans les conditions de filtration frontale, le produit critique d'un volume accumulé et d'un flux.

Pour un flux donné, le volume filtré critique correspond à la quantité de matière accumulée qui engendre la condensation (l'agrégation) de la matière à la surface. Ce type de comportement rejoint la démonstration théorique faite pour l'existence de ce volume filtré critique par Harmant 1996 <sup>[64]</sup> à partir d'un modèle basé sur un équilibre de force dans un réseau ordonné de particule à une surface poreuse. C'est la masse accumulée qui conditionne la transition de phase : la particule à la surface subit la somme des forces de traînée sur les particules dans les couches accumulées. De telles analyses ont été faites aussi à partir de travaux de simulation réalisés en Lagrangien (Kim et al. 2004 <sup>[65]</sup>) ou par des simulations Monte Carlo (Chen et al. 2005 <sup>[66]</sup>). Le diagramme (fig. 3-24) présente les différentes zones de colmatage pour la filtration frontale en fonction des conditions opératoires.

De façon générale, la présence d'interactions de surface et de transitions de phases au sein de la suspension à filtrer a pour conséquences l'apparition de conditions critiques de fonctionnement lorsque cette matière s'accumule à une interface poreuse. Nous définissons les conditions critiques de la façon suivante :

- en dessous de ces conditions, il n'y a pas de colmatage irréversible à la surface
- au dessus, il y a formation de dépôt qui nécessite, lors de l'utilisation du procédé, une action particulière (rétrolavage)

En filtration frontale comme tangentielle, c'est une paire de conditions opératoires qui détermine le régime de colmatage. L'approche théorique et la mise en évidence de nombre de Péclet critique expliquent donc les résultats expérimentaux de conditions critiques déterminées lors de la filtration tangentielle et frontale de dispersions de latex et présentés dans la section 3.1.

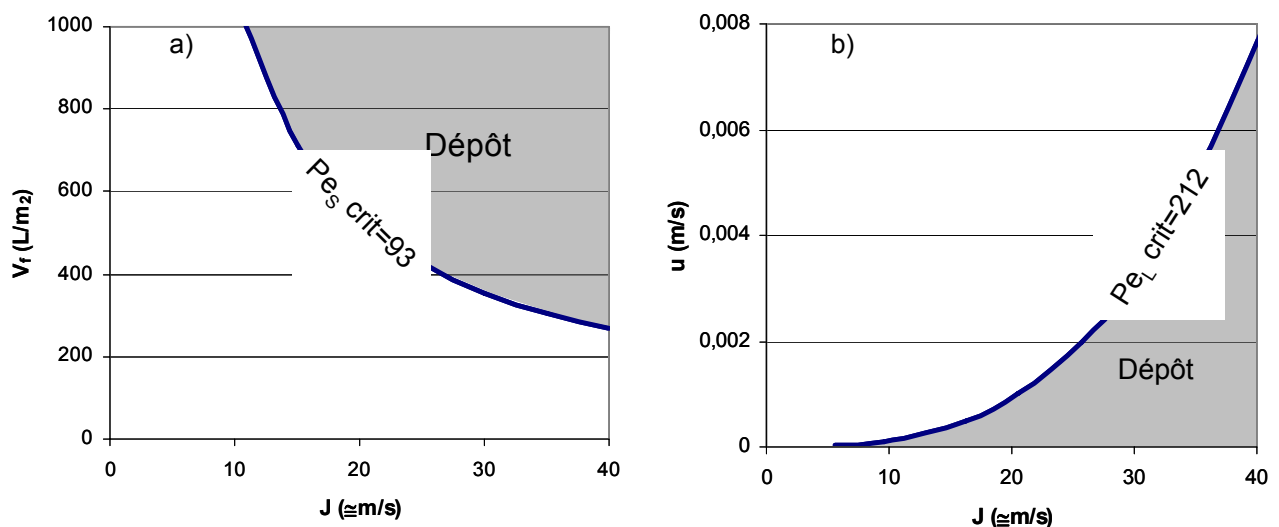


Figure 3-24 : Conditions critiques en filtration frontale a) et tangentielle b) décrites par l'approche théorique basée sur les Péclets critiques. Ces figures peuvent être comparées à celle déterminée par l'expérience Figure 3-8.

L'évolution des conditions critiques avec les conditions opératoires est en adéquation qualitative avec les résultats expérimentaux (Figure 3-8). L'existence des conditions critiques, leurs sensibilités aux paramètres opératoires de filtration (flux de perméation, volume filtré et vitesse tangentielle) ainsi que le sens des variations des conditions critiques avec les différents paramètres sont ainsi expliqués par

la modélisation. Cependant, on note quantitativement des différences significatives. De façon générale le modèle surestime le flux critique :

- pour un même volume filtré en filtration frontale le flux critique calculé est 10-20 fois plus grand que celui déterminé expérimentalement
- en filtration tangentielle, pour une même vitesse tangentielle, le flux critique est surestimé par les calculs par un facteur 100.

On peut aussi noter des différences significatives sur la façon dont évoluent les conditions critiques (flux et vitesse tangentielle) en filtration tangentielle. Le modèle décrit une augmentation de la vitesse critique d'autant plus grande que la vitesse tangentielle est importante alors que l'inverse est observé expérimentalement. Il semble donc qu'expérimentalement, la vitesse tangentielle permette d'augmenter le flux critique dans des proportions moindres que ce qui peut être prédit par le modèle.

### **3.3. Détermination expérimentale de la pression osmotique**

La première confrontation entre le modèle et les résultats expérimentaux de conditions critiques (comparaison des figures 3-8 et 3-24) ne permet pas d'obtenir une bonne adéquation. On peut imputer cette inadéquation à la mauvaise description des données de base (en l'occurrence la pression osmotique qui est au cœur de ce modèle) par les calculs utilisant l'approche de Wigner Seitz. L'objet des sections suivantes est de déterminer expérimentalement la pression osmotique par le biais de méthodes spécifiques (mesure par compression chimique) ainsi qu'à partir d'une analyse des résultats de filtration frontale à la lumière du modèle présenté dans les sections précédentes.

#### **3.3.1. Pression osmotique obtenue par compression chimique**

L'objectif de cette section est de déterminer expérimentalement la pression osmotique qui s'avère être au cœur du modèle développé, de comparer ces résultats à ceux obtenus par la théorie puis de les utiliser comme données pour le modèle.

##### **3.3.1.1. Mesure expérimentale de la pression osmotique**

Une méthode existante (Bonnet-Gonnet 1993 <sup>[67]</sup> Bonnet-Gonnet et al. 1994 <sup>[68]</sup>), basée sur la compression chimique (à l'aide d'une solution de polymère) de la dispersion colloïdale enfermée dans un sac de dialyse, a été développée au laboratoire (stage DEA 2000 H. Lochard et thèse B. Espinasse). Cette technique a permis de déterminer l'évolution de la pression osmotique de la dispersion en fonction de la fraction volumique. Les résultats sont présentés sur la figure III-17 d'une thèse (Espinasse 2003 <sup>[12]</sup>) pour différentes teneur en sel. On note alors que la pression osmotique (qui rappelons-le représente aussi la résistance à la concentration de la dispersion) est d'autant plus grande que la salinité est faible (c'est-à-dire que les interactions répulsives sont élevées).

Ces mesures de pression osmotique ont été complétées par une détermination expérimentale de la réversibilité de la compression en analysant la dispersabilité des dispersions après compression. Pour cela, le contenu des sacs comprimés est dispersé dans la solution saline et la redispersibilité est caractérisée par une mesure de turbidité (comparée à celle devant être obtenue pour une même masse de latex n'ayant pas subi de compression au préalable). La transition entre compression réversible et irréversible s'avère pour cette dispersion très nette (figure 3-25). Il est ainsi possible d'associer la transition fluide-solide (décomposition spinodale) à une fraction volumique comprise entre 0,57 et 0,61 et à une gamme de pression osmotique entre 13000 et 22000 Pa.



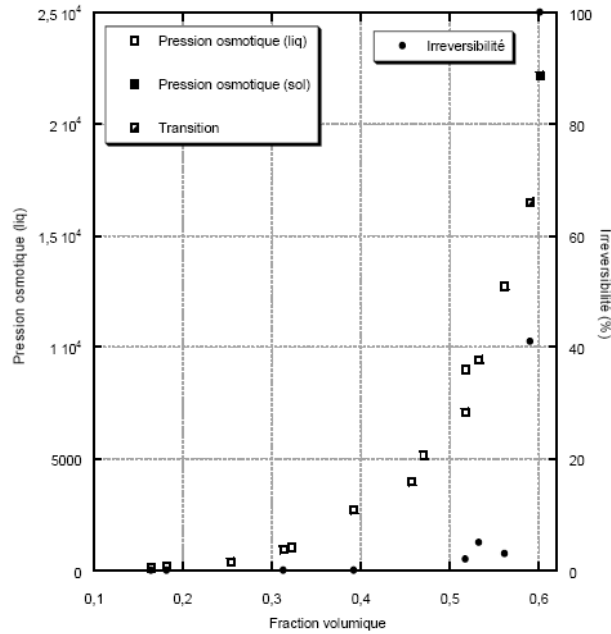


Figure 3-25 : Détermination expérimentale de la pression osmotique et du degré d'irréversibilité de la compression en fonction de la fraction volumique pour des particules de latex (données dans tableau 3-3)..

### 3.3.1.2. Comparaison pression osmotique expérimentale et calculée

La figure 3-26 permet de comparer la pression osmotique déterminée expérimentalement et celle calculée par la théorie de Wigner Seitz (détails en annexe 9.2.). On peut noter que la pression osmotique déterminée expérimentalement est plus importante et que la transition apparaît pour des fractions volumiques (et des pressions osmotiques) moins élevées que ce qui est obtenu par le calcul. Une partie de cet écart peut être imputée à la distribution de taille des particules de latex : un calcul de pression osmotique prenant en compte des classes de taille de particules permet ainsi de mieux décrire par les calculs la pression osmotique calculée (Espinasse 2003 <sup>[12]</sup> p77) sans qu'il y ait pour autant une parfaite concordance.

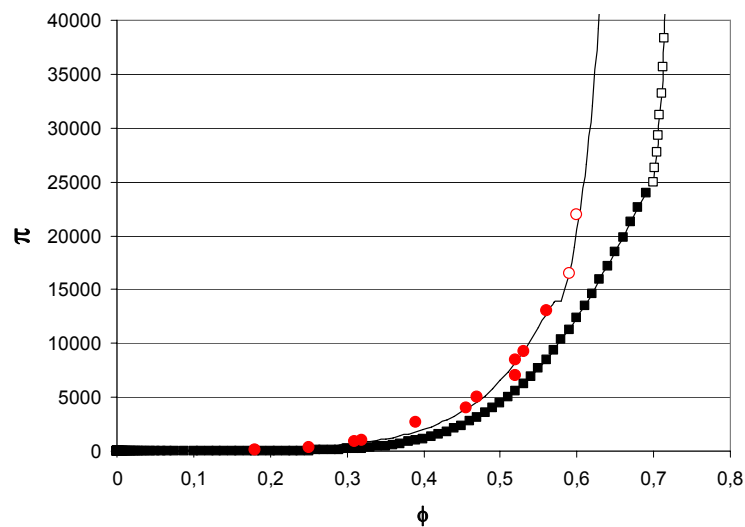


Figure 3-26 : Comparaison de la pression osmotique expérimentale (symboles ronds) et calculée (symboles carré).

## 3.3.1.3. Modélisation de la pression osmotique expérimentale

Ces différences ont conduit à établir une relation analytique permettant de décrire la pression osmotique expérimentale. Les contraintes liées à cette relation étant d'être dérivable (pour pouvoir avoir une relation analytique de la diffusion) et de présenter un maximum pour la fraction volumique critique. L'expression utilisée est la suivante :

$$\Pi = e^{\left( \frac{1}{\frac{1}{a\phi+b} + \frac{1}{c\phi+d} + \frac{1}{e\phi+f}} \right)} \quad 3-44$$

Les paramètres permettant de lisser les données expérimentales (le lissage est présenté sur la figure 3-27 par la ligne fine continue) sont récapitulés sur le tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Paramètres permettant de lisser l'évolution de la pression osmotique expérimentale selon eq. 3-41 et 9-9.

a	11.82
b	2.859
c	-475.6
d	-2127
e	-44622
f	26320
m	0,375

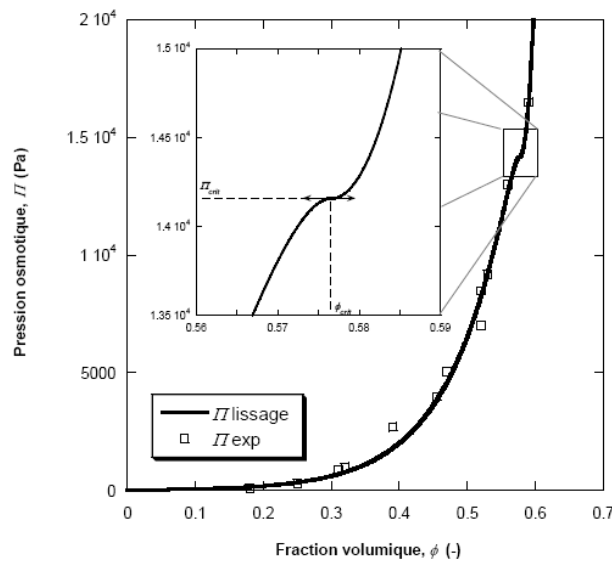


Figure 3-27 : Lissage de la pression osmotique expérimentale.

L'équation possède un maximum pour une fraction volumique de 0.576 (dans la gamme de la transition fluide-solide déterminée expérimentalement) et une pression osmotique de 14200. La valeur de m dans le tableau indique la valeur de compressibilité permettant de décrire l'évolution de la pression du solide pour des valeurs supérieures à  $\phi_{crit}$  avec la relation 9-9. Ce lissage a été utilisé (Bacchin et al. 2006 <sup>[69]</sup>) pour la simulation du colmatage (section 3.4) à l'aide du code de calcul CFX (Ansys) en collaboration avec D. Fletcher (University of Sydney). Des études sont en cours pour résoudre des problèmes de convergence au voisinage du point critique.

### 3.3.2. Pression osmotique déduites des résultats de filtration

L'objectif de cette section est d'analyser les résultats de filtration à la lumière du modèle afin de noter la pertinence physique du modèle vis-à-vis des données expérimentales mais aussi de déterminer la pression osmotique directement des résultats de filtration.

Il est ainsi possible d'associer les résistances expérimentales réversibles à une pression osmotique et les résistances irréversibles (ou résiduelles) à un dépôt en se reposant sur l'existence d'une transition irréversible entre phase fluide et solide. Cette hypothèse permet alors de dissocier la part induite par la contre pression osmotique et un dépôt sur le colmatage en exploitant des expériences comportant des séquences de baisse de force agissante mettant en évidence le caractère réversible du colmatage. Des résultats de filtration tangentielle (présentée dans la figure 3-4), il est ainsi possible de déduire la variation de la pression osmotique et de résistance irréversible.

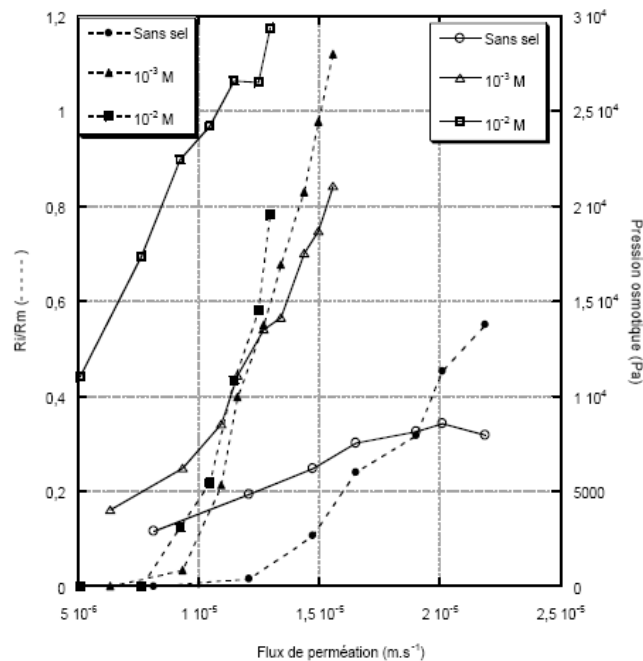


Figure 3-28 : Evolution de la contre pression osmotique et de la résistance irréversible en fonction du flux à partir des données de filtration présentées dans la figure 3-4 (les courbes en pointillés sont relatives aux résistances : axe de gauche).

On note ainsi une augmentation progressive de la contre pression osmotique dans la gamme de celles déterminées expérimentalement. Pour un même flux, la pression osmotique déterminée par filtration est d'autant plus faible que la salinité est faible. Ce comportement s'explique par le fait que pour une salinité faible, les particules résistent mieux à la concentration (à cause de la présence de répulsions électrostatiques inter-particulaires fortes) et donc s'accumulent moins à la surface (la fraction volumique à la membrane est plus faible). Il faut noter que la pression osmotique -pour laquelle le flux critique, de l'ordre de  $10 \mu\text{m/s}$  dans les conditions à  $10^{-3} \text{ M}$ , est atteint- est de l'ordre de 7000 Pa. Cette valeur reste en deçà de la valeur critique trouvée expérimentalement (13000-22000 Pa) même si l'ordre de grandeur est identique. Ce constat, qui a été confirmée dans d'autres conditions de vitesse tangentielle et/ou de force ionique, a pu être expliqué en considérant le développement de la couche limite selon l'axe de la membrane. Ces résultats de simulation (détaillés

dans la section suivante) montrent que les conditions critiques sont atteintes en premier lieu à la sortie du module membranaire. Ainsi, au moment où la condition de pression osmotique critique est atteinte en sortie de module, la pression osmotique moyenne (celle qui est mesurée expérimentalement) est bien en dessous de la valeur critique.

Les expériences en frontal ont aussi permis de déterminer des valeurs de pression osmotique critique en considérant que la résistance résiduelle expérimentale était imputable à une résistance de dépôt. A ce moment là, il est possible de déterminer l'évolution simultanée de la contre pression osmotique et de la résistance de dépôt en fonction du volume filtré (figure 3-29) d'après Bessiere et al. 2005 <sup>[54]</sup>. On note alors que la pression osmotique critique correspondant à la transition fluide-solide déduite des filtrations (40 kPa) est dans ce cas supérieure à celle déterminée expérimentalement (13-22 kPa). Contrairement à la filtration tangentielle, en filtration frontale il n'y a pas ou très peu de distribution axiale des gradients de concentration ; la contre pression osmotique critique doit être homogène sur la surface de la membrane. Il semble donc qu'il soit possible de comprimer la matière au-delà du seuil critique obtenu par compression chimique sans que l'agrégation apparaisse ou sans qu'elle se traduise par une résistance résiduelle.

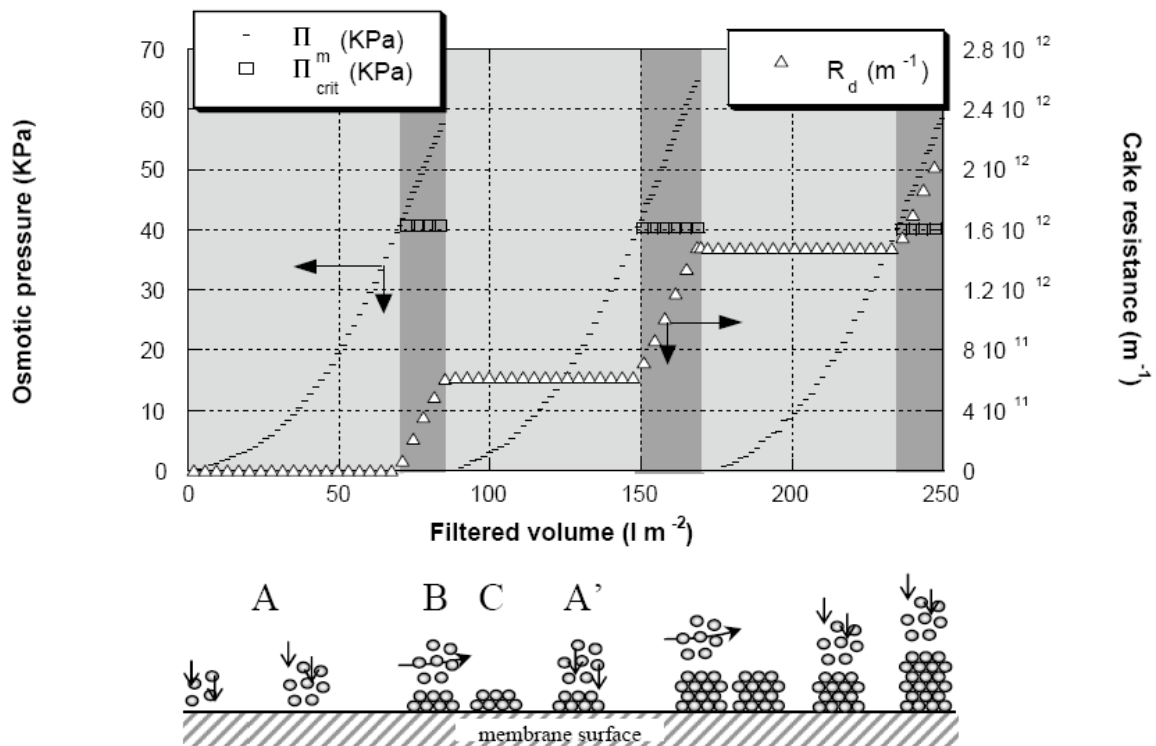
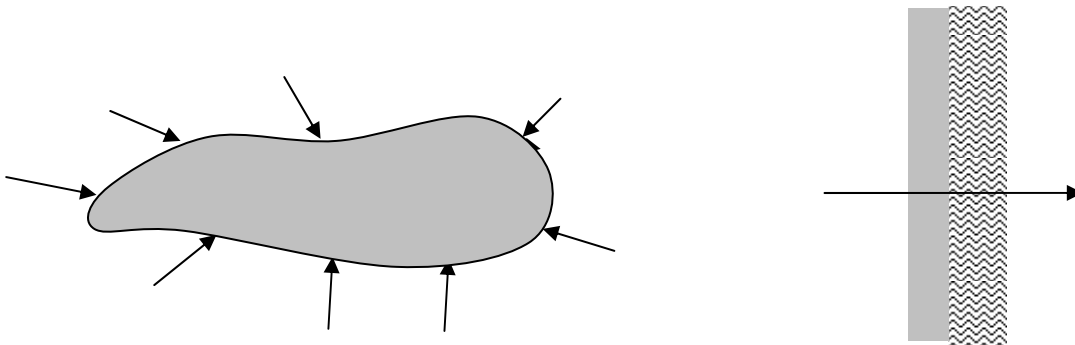


Figure 3-29 : Détermination de la contre pression osmotique et de la résistance de dépôt à partir d'une filtration (données brutes dans la figure 3-6). La pression osmotique est alors déterminée à 40 kPa.

Une hypothèse pouvant expliquer ce point est que la pression osmotique critique déterminée par compression chimique dans des sacs de dialyse met en jeu une compression isotrope alors qu'en filtration la compression est uniaxiale.



*Figure 3-30 : Les différences inhérentes à la mesure de pression osmotique par compression chimique dans des sacs de dialyse (à gauche) et par filtration (à droite).*

Une pression osmotique critique homogène (dans le cas de compression en sac de dialyse) est ainsi comparée à une pression osmotique critique hétérogène (à la surface d'une membrane). Cette dernière peut ainsi pour une part contenir (ou subir pour les pessimistes) des informations sur le matériau membranaire ; peu d'information sont disponibles concernant l'effet d'une paroi sur la pression osmotique. Des études intéressantes pourraient ainsi être menées en déterminant la pression osmotique critique pour différents matériaux membranaires. Une autre hypothèse pouvant expliquer ces différences réside dans le fait que les compressions sont réalisées avec des vitesses différentes (compression rapide en filtration et plus lente durant la compression chimique par dialyse). Or, il a été noté (Madelaine et al. 2005 <sup>[70]</sup>) que pour une même fraction volumique les pressions déterminées par un processus de compression rapide (comme la centrifugation) sont plus importantes que celles déterminées par des processus plus lent (compression osmotique) : la rapidité du processus empêche d'atteindre l'équilibre. A la manière des études réalisées sur les fluides bloqués avec des sphères en attraction, des études intéressantes pourraient être menées afin de mieux comprendre l'importance de la contrainte appliquée par le procédé sur la résistance à la compression des particules en interactions répulsives et les conséquences sur la transition liquide/solide.

### **3.4. Simulation du colmatage**

Dans les sections précédentes, le modèle a été comparé aux expériences dans différentes conditions mais toujours en faisant l'hypothèse que le transfert s'effectue dans une couche limite dont l'épaisseur est connue ; cette approche est monodimensionnelle (la direction perpendiculaire à la membrane) et liée aux nombreuses hypothèses sur lesquelles se basent les corrélations adimensionnelles permettant de déterminer l'épaisseur de la couche limite. Pour lever ces hypothèses, il est ainsi nécessaire d'intégrer le modèle dans des codes de calculs permettant de décrire les différentes dimensions des écoulements (autrement que par une simple épaisseur de couche limite massique). Or, la description continue des suspensions colloïdales avec un nombre réduit d'équations - compatible dans les cas extrêmes avec les approches couramment utilisée que sont le modèle du film (pour une solution diluée) et de filtration sur gâteau (pour des particules concentrées)- est propice à l'intégration du modèle dans des codes de simulation pour décrire le colmatage depuis les couches polarisées jusqu'à la formation puis à la compaction d'un dépôt. Des simulations avec des codes de

calcul « maison » (Bacchin et al. 2002 <sup>[10]</sup>) ou plus récemment (Bacchin et al. 2006 <sup>[69]</sup>) sur un code de calcul commercial (CFX, Ansys) seront détaillées dans la section 3.4.1.

D'autre part, nous évoquerons dans cette section d'autres éléments pouvant être à la source de l'inadéquation modèle/expérience. En effet, il semble quelque peu utopique de considérer les conditions critiques uniformes dans un système aussi complexe que la filtration qui met en œuvre une membrane non idéale (la porosité n'est pas forcément homogène), un écoulement plus ou moins complexe et une dispersion qui même choisie pour ces propriétés modèles présente des hétérogénéités importantes (charge, taille ...). Ces multiples sources d'hétérogénéités dans un système de filtration nous ont amené à considérer la possibilité d'une distribution normale du flux critique autour d'une moyenne. Les simulations de la filtration en présence d'une distribution de flux critique sont présentées dans la section 3.4.2.

### 3.4.1. Simulation 2D du colmatage et des transitions de phases

Des simulations ont été réalisées en couplant le transfert de matière déterminé par l'approche précédente à la description de l'écoulement en deux dimensions dans un canal représentant une membrane soit en configuration tubulaire soit en fibre creuse.

Une première série de simulation a été réalisée (en considérant un profil de vitesse de Berman 1953 <sup>[71]</sup> dans un tube (écoulement laminaire en présence d'une paroi poreuse) et en considérant que la couche polarisée est bien plus petite que la couche limite hydrodynamique ; hypothèse réaliste puisque le nombre de Schmidt caractérisant la dispersion est très élevé. Ce type de simulation publié dans Bacchin et al. 2002 <sup>[10]</sup> a permis de mettre en évidence l'évolution de la couche polarisée dans les dimensions axiales et radiales d'un tube (figure 3-31). Ces évolutions ont permis de comprendre les différences entre conditions critiques locales (atteintes dans un premier temps en sortie du tube) et globales (c'est-à-dire les valeurs « moyennes » obtenues expérimentalement) (cf section 3.3.2) mais aussi de relier le flux critique (le premier flux pour lequel un dépôt est localement formé sur la membrane) au flux limite (le dernier flux pour lequel l'ensemble de la membrane est recouverte par un dépôt – la capacité de filtration maximum).

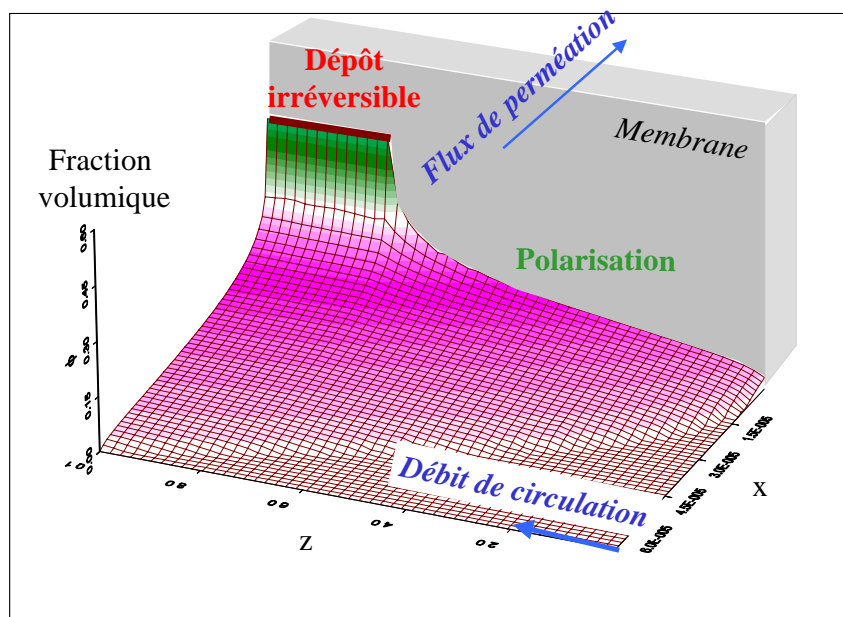


Figure 3-31 : Simulation de la formation d'un dépôt en filtration tangentielle

Ces simulations ont aussi montré l'effet de la taille des particules (ou macromolécules) filtrées sur l'évolution spatio-temporelle des conditions critiques :

- pour les macromolécules (rayon de 5 nm) la transition non dépôt – dépôt est plus progressive (il existe une limitation importante du flux par la contre pression osmotique qui est élevée) mais l'apparition d'une phase irréversible est quasi simultanée sur la longueur de la membrane.
- pour les particules (rayon de 100 nm) au contraire la transition non dépôt – dépôt est abrupte mais le dépôt se forme progressivement de la sortie à l'entrée du module.

Ces différences dans la dynamique de colmatage sont associées à des comportements différents en terme de pression osmotique. En effet, les pressions osmotiques calculées pour ces deux types de dispersions (les calculs ont été présentés dans les figures 1-5a et b) montrent que les phases traversées lors de la concentration diffèrent (figures 3-32a et b).

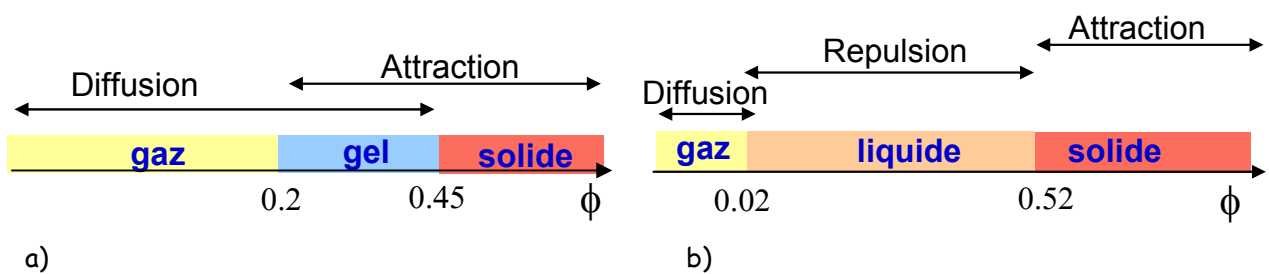


Figure 3-32 : Les différentes phases traversées lors d'une concentration pour des dispersions de 5 nm a) et 100 nm b) de rayon.

Il apparaît clairement que dans le cas de particules de tailles importantes les attractions entre particules deviennent prédominantes de façon brusque pour une fraction volumique de 0,52 alors que dans le cas de macromolécules cette prédominance apparaît de façon plus graduelle. Les différences dans la dynamique du colmatage peuvent être ainsi être imputées à la formation d'un gel pour les macromolécules ou d'un dépôt (coagulé) pour les particules.

Il est aussi possible de noter, avec ces simulations, que les conditions critiques apparaissent préférentiellement en fin de tube puis qu'elles se propagent ensuite de la sortie à l'entrée du tube : ce type de formation du colmatage est associé au développement de la couche limite massique le long du tube. Ainsi pour un même Péclét critique, le flux critique est plus faible à la sortie du canal (épaisseur de couche limite importante) qu'à l'entrée. Ce type de simulation a par la suite permis de relier le flux critique au flux limite (qui représente en filtration le flux maximum accessible pour une pression donnée) (Bacchin 2004 <sup>[72]</sup>). Ce constat permet aussi de noter que la concentration par filtration ne pourrait être associée à une seule droite sur un diagramme de phase mais plutôt à un fuseau de droites pour tenir compte des conditions de filtration différentes selon l'axe. Cette notion de distribution de conditions critiques a été développée par le biais d'un modèle qui sera présenté dans la section suivante.

Des études sont en cours pour intégrer le modèle de la dispersion colloïdale dans des codes de calcul commerciaux afin de bénéficier de la précision de la résolution 2D ou 3D des transferts en volume fini. Ce type de simulation est en cours de développement par le biais d'une collaboration avec D. Fletcher (Université de Sydney) sur le code CFX (Ansys). Le code doit permettre de lever les hypothèses des précédentes simulations mais aussi de disposer d'un outil plus valorisable (le code est commercial) et avec des potentialités plus larges (calcul 3D, description des régimes transitoires). Les premiers

résultats (Bacchin et al. 2006 <sup>[73]</sup>) ont permis de mettre en évidence la transition de phase lors d'une filtration tangentielle. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats précédemment obtenus ; une extension au cas de la filtration frontale dans une fibre creuse en transitoire est en cours de développement.

### 3.4.2. Simulation du colmatage : impact d'une distribution de flux critique

Il apparaît important d'envisager que les conditions critiques puissent être dispersées autour d'une valeur moyenne. Une étude a ainsi été menée pour considérer l'impact d'une distribution du flux critique sur la simulation du colmatage (Bacchin et al. 2005 <sup>[74]</sup>). En effet, il existe de nombreuses raisons physiques pour qu'à la fois la force de traînée et les forces dispersives qui s'exercent sur une particule au voisinage de la surface fluctuent dans l'espace et dans le temps (Figure 3-33) :

- La force de traînée peut fluctuer, pour une même longueur, dans l'axe de la membrane à cause d'hétérogénéités de porosité, d'interactions hydrodynamiques mais aussi selon la longueur de la membrane à cause du développement d'une couche limite -section 3.4.1.
- La force de dispersion peut fluctuer à cause d'hétérogénéité physico-chimique de la membrane mais aussi de la dispersion

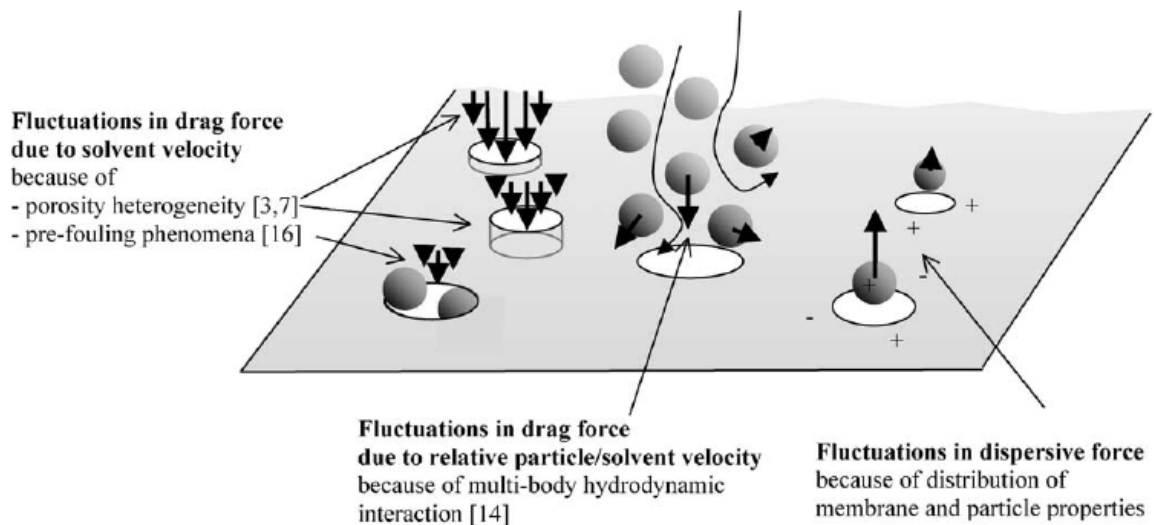


Figure 3-33 : Les causes possibles pour une fluctuation des forces de traînée et de dispersion agissant sur une particule au voisinage de la membrane (Bacchin et al. 2005 <sup>[74]</sup>)

La simple visualisation d'une membrane colmatée par des particules de latex met en évidence ces hétérogénéités (figure 3-34). On note sur ce cliché par Microscopie Electronique à Balayage que la membrane présente des variations importantes d'épaisseur de la couche filtrante (en blanc sur le cliché). De plus, on observe qu'une faible épaisseur de cette couche correspond à un dépôt de particule (au dessus de cette zone) important. Or ces différences peuvent s'expliquer qualitativement par une distribution locale de flux critique : une zone de perméabilité importante correspondant à un flux critique pouvant être localement dépassé et donc à une accumulation plus importante.



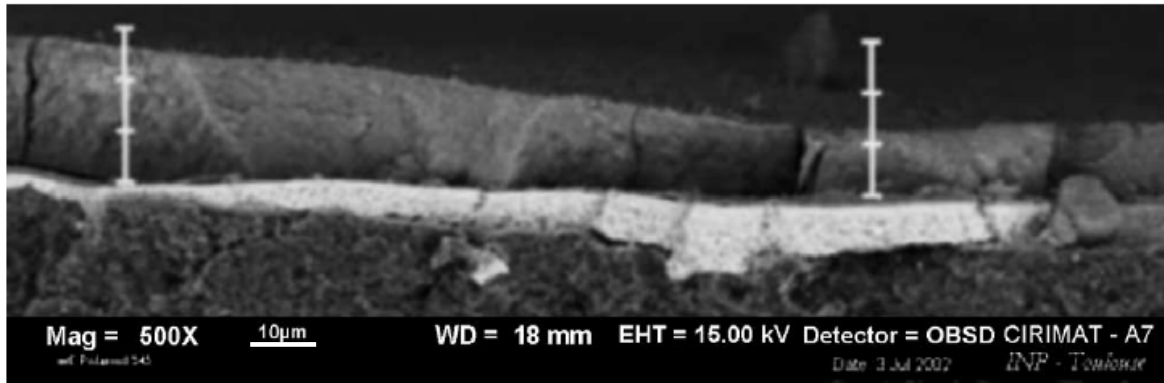


Figure 3-34 : Cliché MEB d'une membrane Carbosep colmatée par une dispersion de latex.

Un modèle a été développé pour quantifier l'impact de distribution de flux critique sur le flux de perméation en fonction de la pression lors d'une filtration tangentielle à pression transmembranaire fixée. La distribution a été modélisée par une loi normale (figure 3-35). Nous avons démontré qu'il est alors possible d'exprimer le flux de perméation,  $j$ , en fonction des paramètres de la distribution selon :

$$j = (1 - cdf(j_0)) \cdot j_0 + \overline{j_{crit}} (cdf(j_0) - cdf(0)) - \sigma^2 (pdf(j_0) - pdf(0)) \quad 3-45$$

où,  $\overline{j_{crit}}$ , est le flux critique moyen et,  $\sigma$ , la déviation standard autour de la moyenne. Le flux de filtration résultant des distributions de flux critique est présenté sur la figure 3-35b.

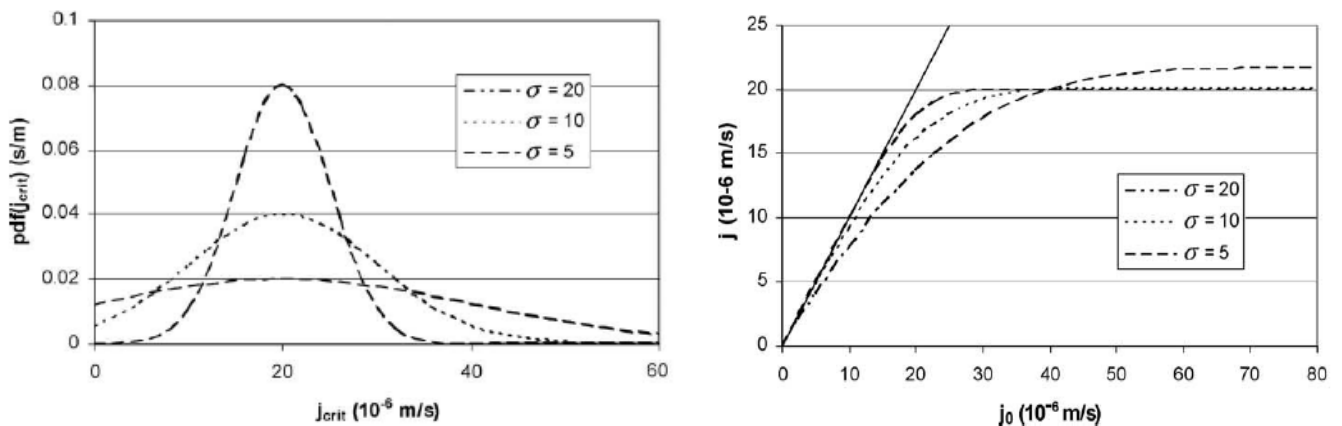


Figure 3-35 : Distribution en terme de fonction de probabilité (pdf probabilité density function) du flux critique pour un même flux critique moyen mais différent écart type (a) Conséquence en terme de l'évolution du flux de perméation avec le flux de perméation initial (b)

On note que pour un même flux critique moyen, le flux de perméation est très différent selon l'écart type de la distribution. Nous avons alors utilisé ce modèle à deux paramètres ajustables (un flux critique moyen et un écart type) pour décrire les résultats de filtration expérimentale. Une très bonne adéquation entre résultats expérimentaux et théorie est obtenue et les paramètres permettant la

description des résultats expérimentaux présentent des variations raisonnables : le flux critique moyen croît pour des vitesses croissantes et/ou des forces ioniques décroissantes (tableau 3-5).

Tableau 3-5 : Variations des paramètres de modélisation des résultats expérimentaux de filtration en fonction des conditions opératoires (vitesse tangentielle et force ionique).

	Critical flux ( $\times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ )				
	$0.3 \text{ m s}^{-1}$	$0.6 \text{ m s}^{-1}$	$0.8 \text{ m s}^{-1}$	$1.0 \text{ m s}^{-1}$	$1.3 \text{ m s}^{-1}$
No salt added					
$\bar{J}_{\text{crit}}$	13.6	23.3	–	34.1	–
$\sigma$	8.21	15.4	–	22.4	–
$I=10^{-3} \text{ M}$					
$\bar{J}_{\text{crit}}$	10	15	19	–	–
$\sigma$	5.1	11.6	9.7	–	–
$I=10^{-2} \text{ M}$					
$\bar{J}_{\text{crit}}$	–	12.7	–	18.8	26
$\sigma$	–	13.5	–	8.3	13.5

En outre, les paramètres permettant la description des données de filtration expérimentales sont corrélables (figure 3-36) aux valeurs de flux critique obtenues par la méthode des échelons de pression.

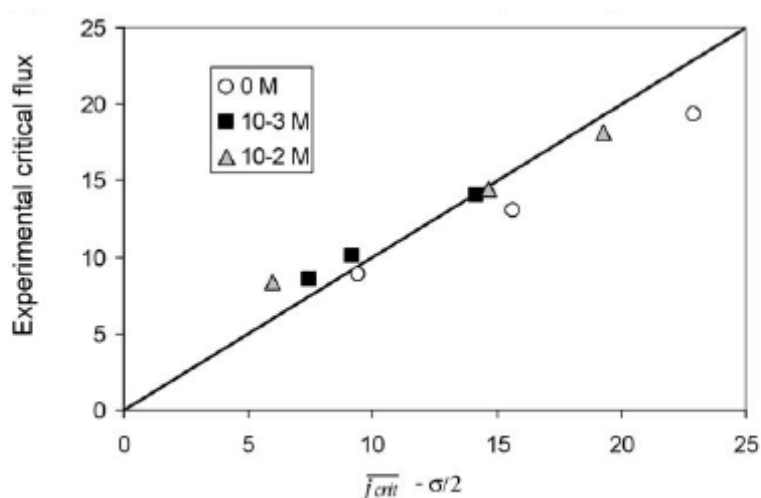


Figure 3-36 : Corrélation entre les paramètres de modélisation des courbes de filtration expérimentales et le flux critique déterminé par la méthode des échelons de pression (section 3-1).

Ce type de simulation montre l'impact important que peut avoir la distribution de flux critique sur le colmatage. Il est nécessaire de garder à l'esprit ces conséquences qui peuvent rendre des simulations fines des transferts inadaptées vis-à-vis de la complexité des systèmes traités ; la précision n'est pas le seul gage d'une bonne simulation. Une simulation utile en génie des procédés doit jongler entre la rigueur des calculs et la réalité du procédé !

### 3.5. Conséquences des interactions sur la conduite de procédés

Les sections précédentes ont mis en évidence sur un plan expérimental (section 3.1 et 3.3) et théorique (section 3.2 et 3.4) l'impact sur le colmatage des interactions colloïdales par le biais de l'existence de conditions critiques de filtration. Or, l'existence de ces conditions critiques de colmatage a aussi des impacts sur la façon de conduire un procédé de filtration que nous allons maintenant décrire. Il est en effet possible d'envisager d'opérer des filtrations avec peu ou pas de colmatage. En revanche, travailler dans des conditions sub-critiques nécessite de travailler avec des flux relativement faibles ce qui n'est pas dans les habitudes industrielles. Cependant, plusieurs aspects laissent penser que ce type de conduite peut s'envisager industriellement dans un futur proche à cause :

- Du bénéfique sur le plan environnemental : c'est une conduite permettant de réduire la consommation énergétique (en réduisant au minimum le coût énergétique lié au colmatage) de favoriser la durée de vie de la membrane (en réduisant la fatigue du matériau membranaire) et en réduisant la consommation des produits chimiques pour le nettoyage des membranes.
- D'une attractivité économique : le coût des membranes décroît et il est possible d'implanter des surfaces plus importantes pour un même prix de revient ce qui conduit à augmenter le volume de vente
- Scientifiquement raisonnable : c'est une façon de maîtriser l'opération de filtration et de travailler avec une membrane propre. La sélectivité est alors relativement constante dans le temps.

Ces différents facteurs ont conduits à mener des actions de recherche permettant de montrer les potentialités de filtrations dans des conditions sub-critiques.

#### 3.5.1. Opérations sub-critiques en filtration tangentielle

En filtration tangentielle, il est possible de filtrer de grande quantité sur de longue durée sans qu'il y ait de colmatage en opérant avec des flux inférieurs au flux critique. La figure 3-37 présente une filtration de 8 heures c'est-à-dire  $350 \text{ L/m}^2$  sans que la moindre perte de perméabilité n'ait été notée.

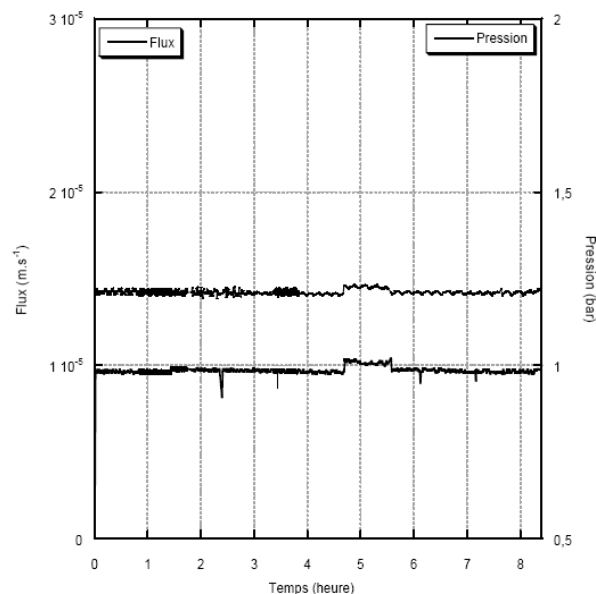


Figure 3-37 : Evolution de la pression et du flux en fonction du temps pour une filtration effectuée sous le flux critique pour une filtration à une vitesse de circulation de  $0,98 \text{ m.s}^{-1}$  et une concentration de  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ .

### 3.5.2. Opérations sub-critiques en filtration frontale

Durant la thèse de Y. Bessiere financée par un projet Minefi coordonné par la société Aquasource (société du groupe Ondéo spécialisée dans la fabrication de membrane fibre creuse pour la potabilisation de l'eau), nous avons pu étudier le développement d'une conduite séquentielle de la filtration frontale permettant de fonctionner en régime sub-critique. Pour cela, des successions de période de filtration et rinçage ont été opérées en régime sub-critique ; le volume filtré dans une séquence de filtration est inférieur au volume filtré critique. Pour rappel (figure 3-7 de la section 3.1) ce type de fonctionnement permet d'éviter tout colmatage irréversible pour des milieux modèles (latex, argile ...). Des études ont été menées sur un fluide réel représentatif d'une classe d'eau définie comme difficile à traiter par la société Aquasource : l'eau du canal du midi. Pour les résultats présentés ci-dessous, le flux de perméation est de  $50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  et le volume filtré critique pour ces conditions est déterminé entre 45 et  $60 \text{ L.m}^{-2}$ . Le fonctionnement en régime sub-critique a permis d'éviter un colmatage irréversible seulement pour le ou les premiers cycles, mais a conduit à une dérive importante (et insoutenable industriellement parlant) pour les cycles suivants (figure 3-38).

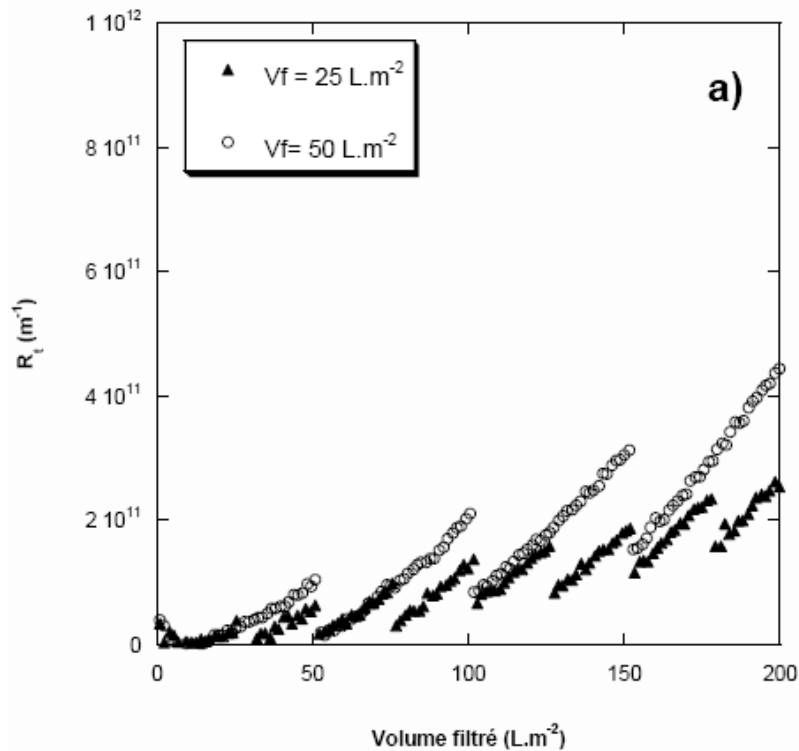


Figure 3-38 : Evolution du colmatage (en terme de résistance de colmatage en fonction du volume filtré) pour des volumes filtrés entre phases de rinçage différents (le volume filtré critique a été préalablement estimé pour ces conditions à  $45 \text{ L.m}^{-2}$ ).

Ces variations différentes de celles observées sur des dispersions modèles peuvent être imputées à la fois à la large distribution des propriétés inhérentes aux fluides réels et aussi (ou donc) à l'existence de phénomènes d'adsorption (jusqu'à présent négligés de par les conditions de nos études). Pour palier ce problème, des procédures de rétrolavages ont été ajoutées aux premières procédures testées (tableau 3-6).

Tableau 3-6 : Différentes conduites d'opérations de filtration : subcritiques, subcritiques avec rétrolavage, conventionnelle (seulement rétrolavages) F : filtration ; RI : rinçage ; RL : rétrolavage

Type de conduite	Sub-critique	Sub-critique avec RL	Conventionnelle
Séquences	F/RI	F/RI/RL	F/RL
Flux de filtration, $L.h^{-1}.m^{-2}$	50	50	50
Fréquence de rinçage, $L.m^{-2}$	25	25	
Fréquence de rétrolavage, $L.m^{-2}$		100	100

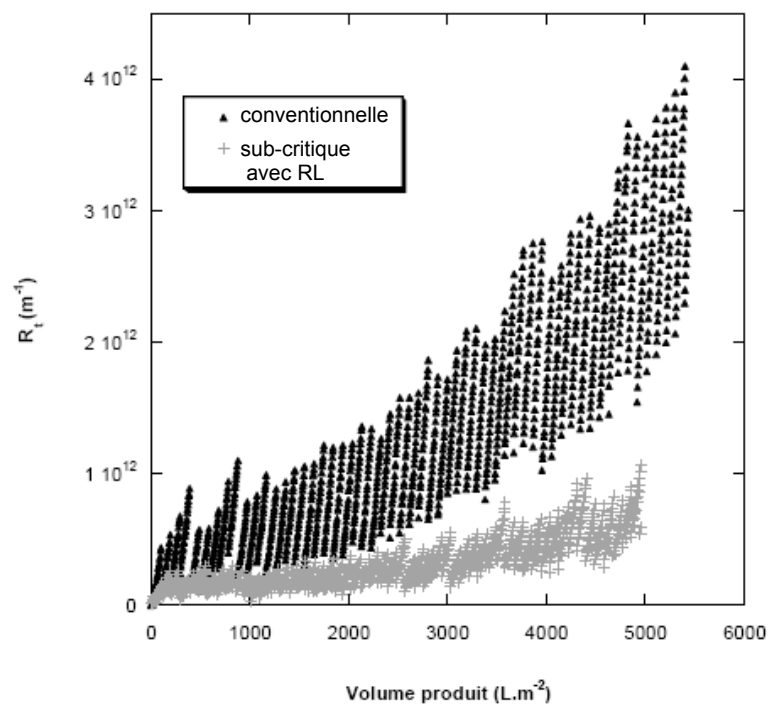


Figure 3-39 : Comparaison du colmatage (en terme de résistance de colmatage en fonction du volume produit) pour des types de filtration subcritique avec RL et les conditions de filtration classique industriellement.

La figure 3-39 illustre alors l'impact positif de la conduite alternant des rétrolavages et des rinçages par rapport à la conduite conventionnelle (sans rinçage). La pertinence de ce nouveau mode de conduite a été analysée par rapport aux paramètres clés pour la rentabilité économique d'une installation : les pertes en eaux (relatif au rendement de l'installation) et le coût économique (en Wh par  $m^3$  de perméat produit). Ces paramètres, qui reflètent ainsi l'impact global du colmatage sur l'efficacité du procédé, se sont avérés indispensables pour une comparaison rigoureuse de filtration longue durée (la seule observation des figures 3-38 et 3-39 ne peut permettre de conclure sur l'efficacité de filtration).

Tableau 3-7 : Evaluation globale des opérations

Type de filtration	Subcritique avec RL	Industrielle
Séquences	F/RI/RL	F/RL
Flux de filtration	50	50
Pertes en eaux (%)	13,2	6,5
Cout économique (Wh/m <sup>3</sup> )	8,9	13
Flux réels	44,2	46,4

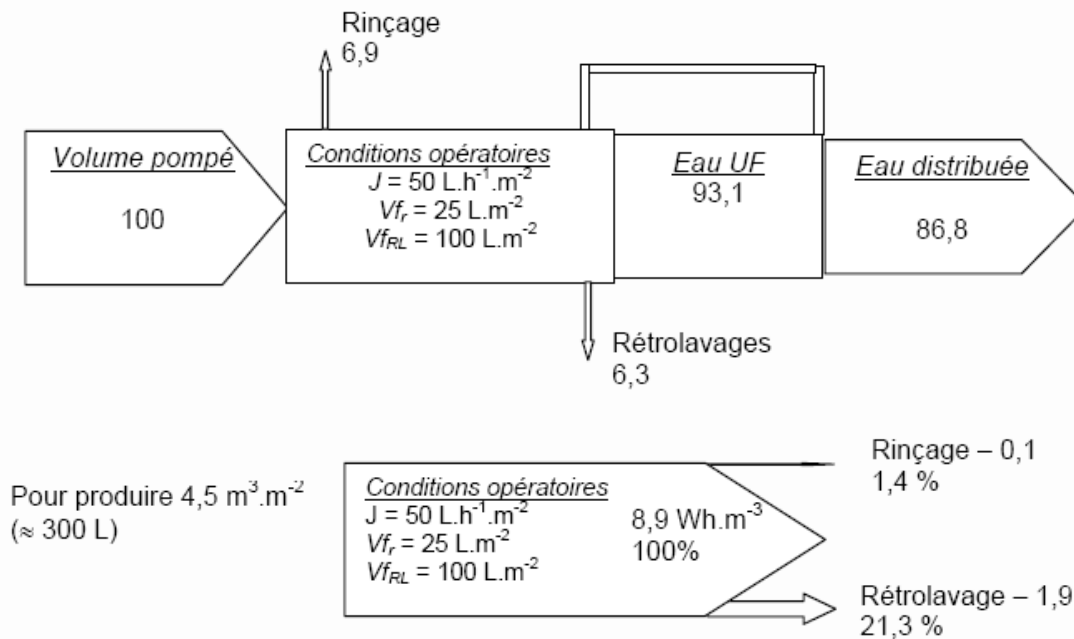


Figure 3-40 : Evaluation quantitative des pertes en eaux et de la consommation énergétique pour les conditions subcritiques avec rétrolavages.

Il est ainsi possible de conclure que le mode de fonctionnement en régime subcritique avec des rétrolavages conduit à une réduction substantielle (de l'ordre de 30 %) de la consommation énergétique liée au colmatage. A ce gain, devrait s'ajouter à plus long terme, des économies en terme de nettoyage chimique de membrane mais aussi un allongement de durée de vie des membranes qui sont, dans ces conditions, utilisées de façon moins intensive. Les pertes en eaux sont supérieures mais restent raisonnables. Ces conditions douces de filtration sont étudiées industriellement et des comparaisons de conduites sub-critiques avec RL et de conduites classiques pour des pertes en eaux identiques ont depuis permis de conclure de façon définitive sur l'intérêt de ce nouveau type de fonctionnement : la consommation énergétique est moindre pour de mêmes pertes en eaux. Le rinçage des fibres pour des volumes filtrés inférieurs au volume filtré critique permet donc une déconcentration à moindre coût qui limite l'impact du colmatage irréversible.

### 3.6. Bilan

Ces différentes études s'inscrivent (figure 3-41) dans le cadre général de recherches avec un caractère à la fois fondamental et appliqué et s'appliquant à trouver le lien entre les propriétés de la matière (en l'occurrence un fluide colloïdal) et le fonctionnement d'un procédé (ici la filtration membranaire). Elles ont donc nécessité des études multi-échelles sur le fluide et le procédé sur un plan expérimental mais aussi le développement théorique d'une voie pour la modélisation et la simulation du procédé.

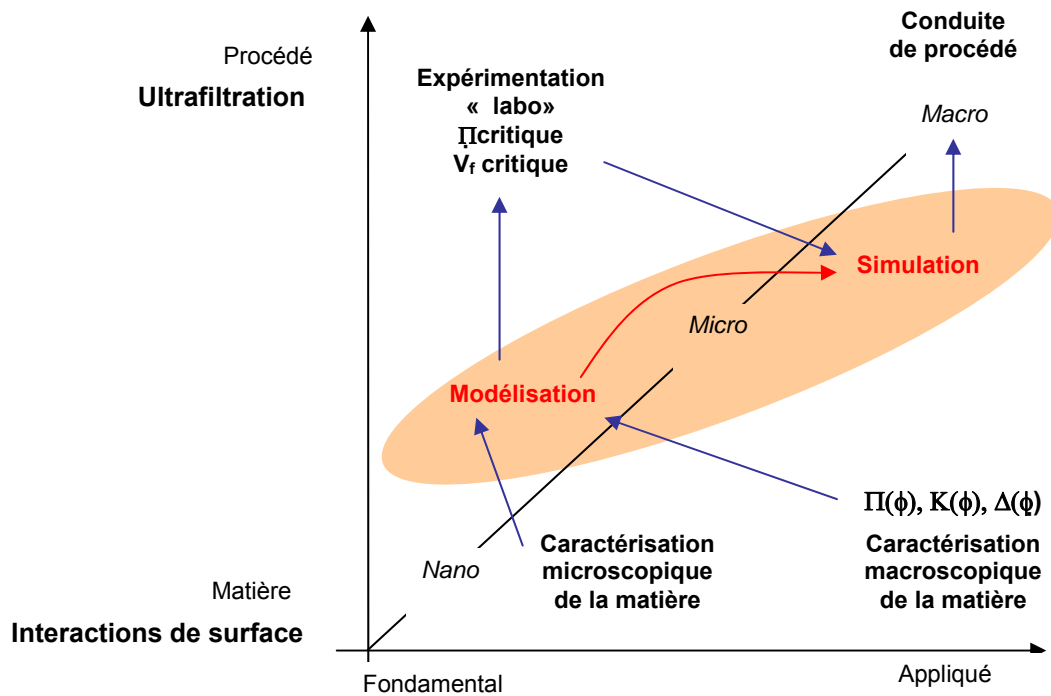


Figure 3-41 : Les grandes phases de développement des études ou comment décrire l'effet des interactions entre colloïdes -à l'échelle nanométrique- sur la conduite d'un procédé de filtration membranaire -à l'échelle humaine !-

Ces études ont permis d'avancer sur certains points mais soulignent aussi des verrous.

#### 3.6.1. Des réponses et des avancées

L'impact des interactions colloïdales sur la filtration a été expérimentalement démontré dans des conditions différentes (filtration tangentielle et filtration frontale) et pour une gamme de conditions opératoires (vitesse tangentielle, volume filtré, type de dispersion). Des procédures opératoires spécifiques ont été développées et étudiées à différents niveaux :

- Au niveau du fluide, pour caractériser l'importance des interactions
- Au niveau de la connaissance du procédé, pour quantifier les conditions critiques via la détermination du caractère réversible du colmatage (vis-à-vis de la réduction de la force agissante).
- Au niveau de l'application du procédé, pour utiliser ces conditions critiques afin d'optimiser la conduite du procédé

Une approche théorique a été développée pour décrire l'impact des interactions de surface sur le colmatage et mettre en évidence l'existence de conditions critiques de filtration conduisant à la formation de dépôts sur la membrane.

### 3.6.1.1. Quels est l'effet des interactions de surface sur le colmatage ?

Les interactions entre les particules filtrées ont un rôle majeur sur l'accumulation de matière sur la membrane. De façon générale, les répulsions qui stabilisent les dispersions colloïdales vont induire une résistance à la concentration (donc à l'accumulation). Les interactions répulsives vont ainsi permettre d'accumuler la matière colloïdale sans la déstabiliser pendant un volume filtré plus long ou encore pour un flux de perméation plus élevé. La figure 3-42 compare ainsi les flux de perméation atteints lors de la filtration tangentielle de colloïdes aux théories basées sur la diffusion, la diffusion induite par la contrainte ou la migration latérale. Les flux obtenus pour les colloïdes ne peuvent être expliqués par ces théories : c'est le paradoxe de flux pour les colloïdes qui a été introduit en début de cette section. Il apparaît en revanche clairement qu'il est possible de décrire de tels flux en prenant en compte les interactions de surface entre particules.

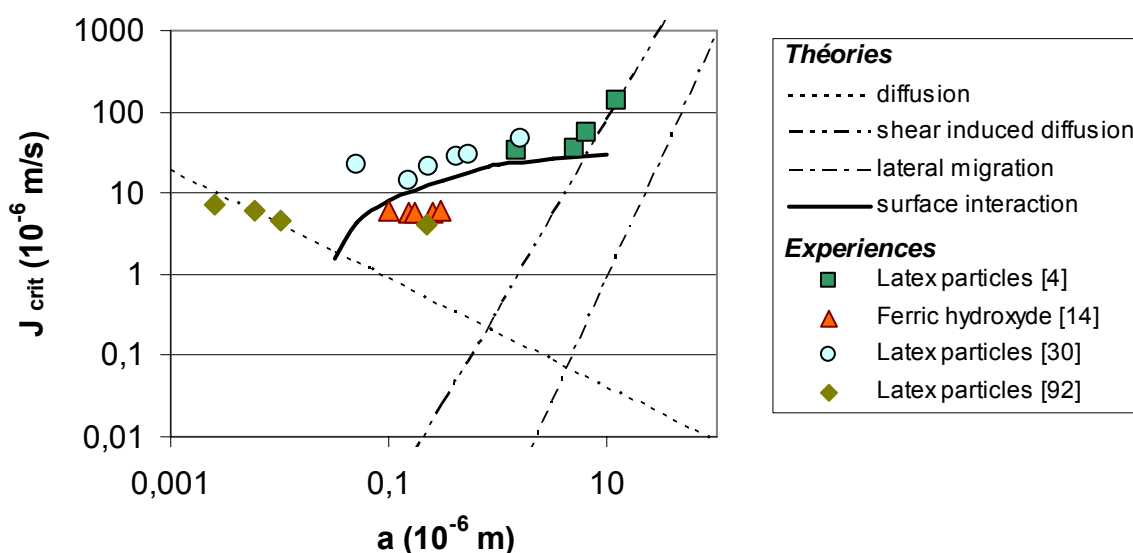


Figure 3-42 : Evolution du flux en fonction du rayon des espèces filtrées. Les carrés, triangles, ronds et losanges représentent respectivement des expériences présentées dans les articles suivants : Li et al. 2000<sup>[75]</sup>, Cohen et al. 1986 [52], Kwon et al. 2000<sup>[76]</sup>, Harmant et al. 1998<sup>[77]</sup>. Le flux critique calculé à partir des interactions de surface permet d'expliquer les flux obtenus avec des colloïdes.

En plus de l'influence des interactions sur la valeur du flux, il a été montré que les interactions sont responsables de transition brutale de la réversibilité des couches accumulées traduites par les conditions critiques de filtration. Ainsi au-delà d'un certain volume filtré (en frontal) ou d'un flux (en tangential), la filtration conduit à une modification de la matière accumulée à la surface qui subit une transition depuis une phase dispersée vers une phase condensée. Les interactions colloïdales induisent donc l'existence dans un procédé de filtration de conditions opératoires critiques qui entraînent des formes d'accumulation de la matière molle bien différentes. Ce comportement a été mis en évidence expérimentalement (section 3.1) et modélisé (section 3.2).



### 3.6.1.2. Comment prendre en compte les interactions dans le procédé ?

Sur le plan de la modélisation, une démarche globale (figure 3-43) a permis de développer une voie pour la simulation de la filtration de colloïdes depuis la mesure de pression osmotique jusqu'à la description des transitions de phase dans un procédé membranaire.

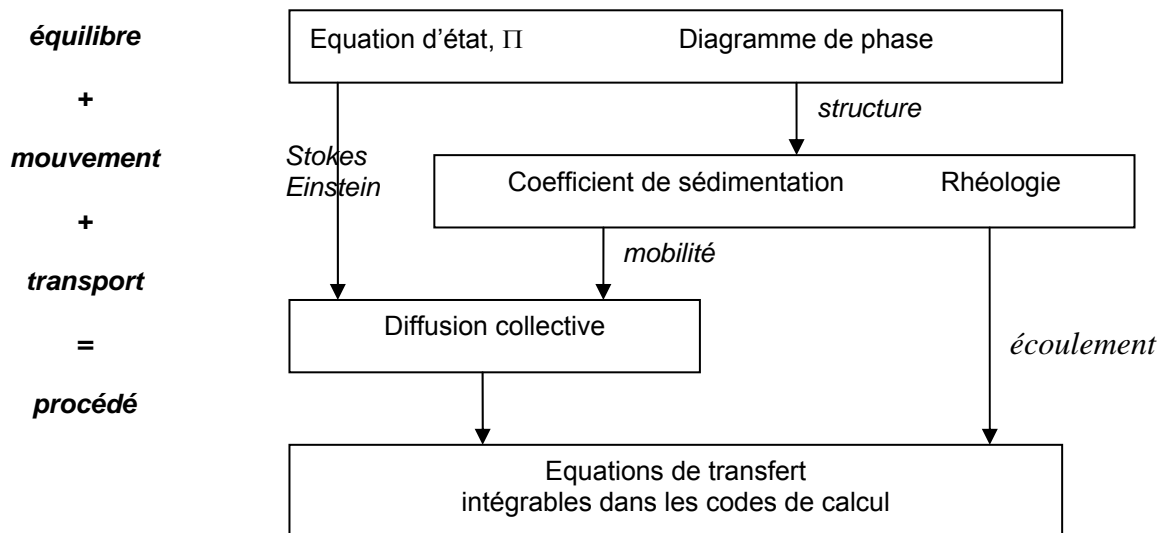


Figure 3-43 : Démarche générale de la description des procédés de transformation de la matière molle

De façon plus générale, cette voie permet de transcrire l'impact des interactions sur les phénomènes de transport à la base du fonctionnement du procédé. Par rapport à la filtration où usuellement les phénomènes considérés sont la diffusion et la perméation, la présence d'interactions attractives et/ou répulsives engendrent des phénomènes de transport supplémentaires dont la combinaison permet alors de décrire, avec une approche unitaire, les mécanismes de concentration de polarisation, de dépôt et de gel (figure 3-44).

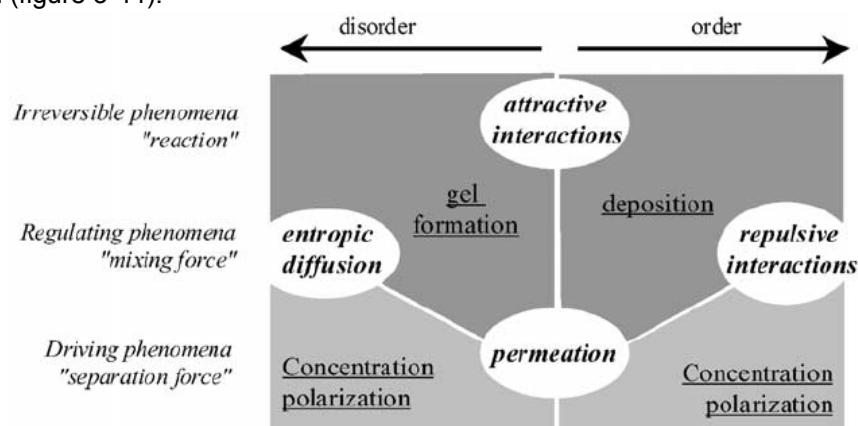


Figure 3-44 : Impact des interactions de surface sur le transport convectif et diffusif de la matière colloïdale. Bacchin et al. 2002 <sup>[10]</sup>

Ces avancées répondent pour une bonne part aux questions amenées à introduire la problématique générale (section 2.3). Maintenant, de façon concrète et appliquée, ces études permettent d'avoir des éléments supplémentaires de réponses à des questions à un niveau appliqué.

## 3.6.1.3. Comment anticiper le colmatage ?

A l'heure du « fast design » qui représente la volonté de l'industrie d'écourter le temps du développement des procédés, il est nécessaire de pouvoir évaluer rapidement la filtrabilité d'une dispersion afin de connaître la faisabilité de la séparation membranaire. Or, il est possible de connaître l'aptitude d'un fluide à être filtré (ou plus largement concentré) à partir de la connaissance de l'évolution de la pression osmotique. Cette mesure peut ainsi permettre de caractériser l'importance de la part colloïdale sur le colmatage (la part colloïdale du colmatage est souvent mise en cause pour les colmatages sévères Howe et al. 2002 <sup>[78]</sup>). Cependant, cette technique est longue (la mise en équilibre peut durer un mois) ce qui laisse son application dans l'industrie peu envisageable. D'autre part, cette mesure réalisée avec des sacs de dialyse ne fait pas intervenir la spécificité de la membrane utilisée dans le procédé. Cependant, il est important de noter qu'il est possible de déterminer cette propriété importante du fluide en réalisant des expériences standardisées de filtration (section 3.3). La pression osmotique critique obtenue par l'analyse de la réversibilité lors de cycle filtration/rinçage est ainsi une propriété fondamentale pour décrire l'apparition de dépôt ou de gel sur une membrane. Cette propriété se détermine rapidement et facilement (en filtration frontale) pour des dispersions plus ou moins modèle ( $\Pi_{crit} = 40$  kPa pour une dispersion de latex à  $10^{-3}$  M et 6 kPa pour une dispersion d'argile) ce qui en fait une technique de caractérisation du couple dispersion/membrane particulièrement intéressante (Bessiere et al. 2005 <sup>[54]</sup>). Cette caractéristique critique du fluide est associée directement aux concepts de volume filtré ou flux critique qui désignent les paramètres opératoires impliquant la formation de couches colmatantes irréversibles. A l'heure du « fast design », ces paramètres semblent pertinents et doivent s'imposer comme une mesure complémentaire de la mesure classique de la résistance spécifique du dépôt,  $\alpha$ , qui est à la base de la mesure du fouling index, FI, test adopté en 1995 par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) pour la caractérisation du pouvoir colmatant des fluides à filtrer.

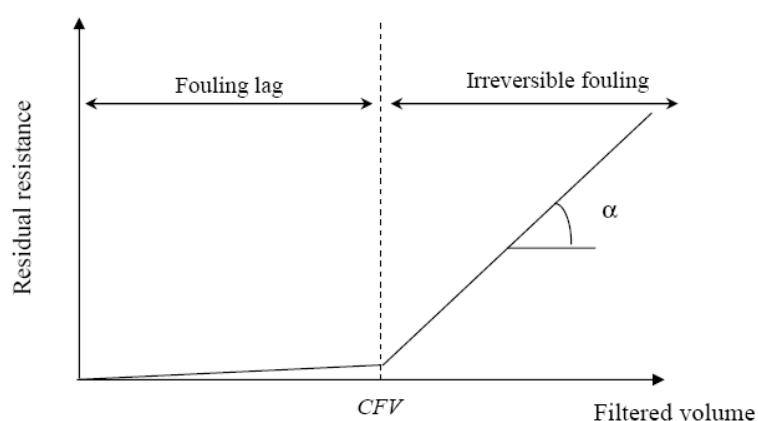


Figure 3-45 : Evolution schématique de la résistance de colmatage résiduelle en fonction du volume filtré. Le retard au colmatage associé au volume filtré critique apparaît comme un moyen de caractériser le colmatage tout à fait complémentaire de la mesure de la résistance de colmatage spécifique,  $\alpha$ .

Le volume filtré critique (CFV) est en effet une caractéristique de retard à la formation de dépôt. Dans le cas de suspension (particules suspendues), le volume filtré critique est négligeable : la résistance résiduelle est proportionnelle au volume filtré. A l'inverse, pour des dispersions stables de colloïdes, le volume filtré critique est important et sa mesure peut renseigner sur la part de résistance résiduelle attendue pour un volume filtré et donc permettre d'anticiper le colmatage.

### 3.6.1.4. Comment contrôler le colmatage ?

Il est important pour un fluide donné de trouver les conditions opératoires permettant de filtrer efficacement ; la rentabilité économique de l'opération est liée à ces conditions. Il est ainsi nécessaire de limiter le développement d'un colmatage (qui engendre une baisse de productivité) sans toutefois trop utiliser les moyens de décolmatage (qui nécessite l'utilisation de l'eau produit pour un rétrolavage par exemple). Or, les conditions critiques mises en évidence dans ces études caractérisent la formation d'un dépôt à la surface de la membrane qui n'est pas éliminable par un simple arrêt de la séparation. Il peut alors être possible d'opérer en mode sub-critique c'est-à-dire :

- En filtration frontale en opérant séquentiellement un arrêt de filtration pour déconcentrer la matière accumulée : moyen simple et peu coûteux ; c'est la diffusion qui opère.
- En filtration tangentielle, en opérant en dessous du flux critique

Nous avons cependant montré que ces façons de conduire le procédé, envisageables pour des fluides très stables, ne sont pas applicables en tant que tel pour des fluides réels ; une dérive de fonctionnement apparaît sur des expériences de longue durée. Il est donc nécessaire d'introduire dans la conduite du procédé les moyens conventionnels de décolmatage comme le rétrolavage. Des études comparées ont ainsi montré que l'utilisation de filtration séquentielle filtration/rinçage/rétrolavage permet de réduire la consommation énergétique par rapport aux filtrations classiques. Ce type de conduite peut être qualifié de conduite durable (Bessiere et al. 2005 <sup>[79]</sup>) car il limite le recours intensif aux moyens de décolmatage conventionnels comme le rétrolavage qui est plus « coûteux » sur un plan énergétique.

## 3.6.2. Des verrous persistants

Des verrous persistent à différents niveaux dans cette thématique : au niveau du fluide colloïdal et de son analyse, au niveau du procédé et de sa simulation mais aussi de son application industrielle.

### 3.6.2.1. La non adéquation simulation-expérience

Un verrou important constituant un frein majeur à l'utilisation de l'approche présentée est la non-adéquation entre les résultats de simulation et les expériences.

Nous avons ainsi montré que la théorie DLVO ne peut pas retranscrire la complexité de la suspension vis-à-vis de la filtration. Ce constat rapidement établi a orienté les études vers le développement des modèles reposant sur des propriétés mesurables des dispersions comme la pression osmotique. Une nouvelle confrontation entre expérience et théorie a mis en évidence l'importance de la taille dans les résultats de simulations. En effet, la taille intervient dans la détermination de la diffusion à partir de la pression osmotique ; la taille permettant alors d'estimer le nombre de particules à partir de la fraction volumique. Il semble qu'il soit nécessaire d'introduire dans les simulations la taille moyenne en nombre de la distribution granulométrique. Des calculs de simulation 2D en frontal ou en tangentiel sont en cours pour le vérifier et voir si il est possible d'obtenir une meilleure adéquation entre résultats expérimentaux et simulation.

Pour être réaliste, il faut garder à l'esprit que la réalité du colmatage (ou plus généralement d'un procédé) est la plupart du temps bien plus complexe que la vision toujours simplifiée d'un modèle. Modéliser et simuler consistent donc à converger vers la réalité sans toutefois espérer l'atteindre définitivement. Cependant, chaque nouvelle source de complexité introduite (comme les interactions dans ces études) permettent de franchir une marche, de se rapprocher de la solution mais aussi et surtout de mieux comprendre un phénomène et d'entrevoir de nouvelle façon de « sculpter » la matière. Il est donc nécessaire d'introduire successivement de nouvelles sources de complexité. A

l'issue de ce travail, subsistent des questions importantes sur certains points qui pourraient être les nouvelles sources de complexité à étudier :

- l'effet du temps : la présence de phase métastable peut conduire à des changements de phase de la matière sans que la décomposition spinodale (instabilité) soit franchie. Cette métastabilité peut conduire, à des échelles de temps importantes, à un colmatage : ce colmatage pourrait expliquer certaines dérives de flux observées dans l'industrie lors de filtrations de longues durées.
- l'effet de la contrainte de cisaillement générée par la vitesse tangentielle : une contrainte de cisaillement peut conduire à un blocage des fluides (voir section 2.3.2 et l'introduction sur les « jammed fluid ») qui pourrait expliquer alors un colmatage réversible à l'arrêt de la circulation.
- l'effet de la membrane : le matériau mais aussi la morphologie de la porosité (connectivité, ...) de la membrane doivent jouer un rôle lors de la formation des premières couches de colmatage. Il semble important d'intégrer cet aspect à notre approche afin de comprendre les mécanismes mais aussi d'avoir des éléments pour optimiser le matériau membranaire par rapport au colmatage. Faut-il introduire une contribution à la pression osmotique engendrée par la paroi ? Est-ce l'équivalent d'une pression de disjonction ?

De nouvelles investigations peuvent donc être envisagées pour tenter de mieux décrire le colmatage ; mais encore faut-il s'assurer de l'importance de ces effets supposés par des faits expérimentaux avant de lancer des recherches poussées !

#### 3.6.2.2. Vers l'industrie extensive

Le « développement durable » est un mot à la mode mais qui n'a pas encore trouvé concrètement sa place dans les applications industrielles (c'est l'état où se trouvaient les membranes il y a 15 ans avec une place importante dans les rapports d'activités de groupe industriel mais pas dans leurs usines !). Les législations, les contraintes mais aussi le coût de l'énergie ne sont pas encore assez conséquents pour faire envisager aux industriels de travailler de façon douce avec leur procédé (il y a 15 ans c'était les contraintes sanitaires sur les eaux qui limitaient le développement des membranes). L'idée de développement durable plane : elle suggère des façons de faire mais ne s'impose pas d'elle-même. Travailler en dessous des conditions critiques, comme nous proposons, provoque ainsi des réticences fortes sur le plan industriel. Ces réticences sont encore rédhibitoires même si, aux Etats-Unis, l'AwwaRF (American Water Works Research Foundation) et l'EPA (US Environmental Protection Agency) a dégagé un fond de 350 000 \$ pour l'étude du colmatage de systèmes membranaires fonctionnant à faible pression (flux faible)<sup>5</sup>.

Sur un autre plan, il est nécessaire de songer à développer des procédés fiables, « rustiques » et peu énergivore. En effet, les installations développées au cours des quinze dernières années ont pris pour critères ceux des pays industrialisés ; c'est à dire une technicité élevée, une main d'œuvre qualifiée, une conception "intensive" pour des installations centralisées et une demande en eau potable variant entre 150 et 400 L/jour/habitant. Or, l'eau potable est une ressource rare dans les pays sous développés ou en voie de développement où les conditions permettant l'utilisation de ces procédés ne sont pas remplies. Or, dans les conditions (appelées sub-critique) le colmatage à long terme est très limité voire complètement évité. Ce type de fonctionnement « durable » réclame moins d'énergie et une technologie (pompes, capteurs, régulateurs ...) beaucoup moins sophistiquée en limitant les opérations de maintenance de l'installation (rétrolavage, lavage chimique des membranes ...). En intégrant ces récentes avancées scientifiques, il devient alors envisageable de développer des unités

---

<sup>5</sup> Funding research into fouling of low-pressure membrane systems, Filtration+Separation, 40, 10 (2003) 9

de filtration à faible contenu technologique, nécessitant peu d'énergie (installation énergétiquement autonome) et pouvant être implantées à proximité des points d'usage importants : dispensaires, centres sociaux, groupes scolaires, coopératives agricoles, communautés urbaines en l'absence de réseaux de distribution bien entretenus et développés. Ce mode de fonctionnement, qui demande en revanche des surfaces membranaires installées plus importantes, devient envisageable grâce à la baisse très importante du prix des membranes ces dernières années causée par la croissance du marché dans les pays industrialisés. Ce dernier point a fait l'objet d'un dépôt de demande de bourse BDI PED en 2005.



## 4. Interactions et procédés : de la santé à l'aéronautique

Cette section est à la fois un clin d'œil au développement régional de la recherche avec ses pôles de compétitivité «Cancer-Bio-Santé» et mondial «Aéronautique, espace et systèmes embarqués» et aux développements annexes et quelque peu marginaux de ma recherche. Cette section servira aussi de tremplin pour la section « perspectives » qui reprendra une partie de ces thèmes.

### 4.1. Interactions et biofilm

Depuis 2004, dans le cadre d'une participation au GDR 2614 « biosalissures marines », des études ont été menées afin de quantifier l'impact des interactions hydrophobes/hydrophiles sur le recouvrement d'une surface métallique par un biofilm en milieu fortement salin. L'objectif, dégagé par IFREMER et la DGA, est de trouver des moyens pour limiter le développement de biofilm sur les surfaces immergées en mer (coques de bateaux ...). De premières études (Compere et al. 2001<sup>[80]</sup>) ont montré que la présence d'un film primaire (couches de macromolécules adsorbées) conditionne la formation ultérieure d'un biofilm. L'objectif du travail réalisé dans ce projet consiste ainsi à étudier les propriétés interfaciales des surfaces avec ou sans film primaire. L'idée est de voir si ces propriétés interfaciales (interactions hydrophobes et hydrophiles) jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de formation d'un biofilm.

Des caractérisations de surface par angle de contact ont été réalisées sur des plaques d'inox avant et après immersion dans des solutions de protéines (une protéine « modèle » comme la Bovine Sérum albumine et plus récemment une protéine extraite d'une culture bactériologique en milieu marin). De façon générale, ces mesures ont mis en évidence une augmentation de la mouillabilité du matériau après adsorption des protéines. Pour les salinités importantes, nous avons aussi noté une dispersion importante des angles de contact selon la position sur la surface. Ces observations sont corrélées aux résultats obtenus par des techniques d'analyse chimique de surface (Tof Sim, IR dynamique ...) qui mettent en évidence pour des concentrations en sels élevées (particulièrement de  $\text{CaCl}_2$ ) une adsorption très hétérogène des molécules organiques à la surface : des zones de la surface sont recouvertes d'épaisses couches de molécules organiques alors qu'il subsiste des zones dépourvues de molécules.

Une question a alors été de savoir si cette adsorption sous forme d'agrégats est la conséquence d'une agrégation en solution liée à l'effet de « salting-out ». Nous menons ainsi au LGC une série d'expérience visant à déterminer la solubilité des molécules organiques en fonction de la teneur en sels (par analyse granulométrique laser et turbidimétrie) en analysant ces résultats à la lumière de la série d'Hoffmeister (1888) qui classe les ions selon leur potentiel à faire précipiter les protéines.

D'autre part, des études coordonnées par le Laboratoire de Biotechnologie et Bioprocédés de l'INSA de Toulouse (M. Mercier-Bonin, Ph. Schimtz) sont menées sur l'adhésion de particules greffées (afin de mimer une cellule biologique) sur une surface plane. Ces expériences réalisées dans une cellule à écoulement permettent de mesurer les contraintes de cisaillement nécessaires pour détacher les particules de la surface. L'idée est ici de comprendre et de quantifier le rôle pris par les interactions de surface sur le taux de détachement des particules.

Par rapport à l'objectif global du projet, l'étude menée au Laboratoire de Génie Chimique s'est limitée à la détermination de la mouillabilité de la surface d'acier inox lors d'immersion dans une solution de

protéine et plus récemment à la détermination de la solubilité des protéines en milieu marin. Les protéines sont en effet censées former un « film primaire » favorisant l'attachement de bactéries mais il est encore difficile de savoir si ce film a vraiment un rôle prépondérant dans la formation d'un biofilm. Ces recherches restent ainsi pour l'instant trop cantonnées à l'analyse physico-chimique de la surface et des solutions de protéines pour avoir une réelle pertinence scientifique par rapport au problème de la formation d'un biofilm où la biologie et la microbiologie ont une importance majeure (mais plus complexe). Ces recherches ont cependant permis de faire germer une des perspectives de recherche qui sera présentée dans la section suivante (section 5.4.) et qui s'appuie sur les collaborations développées dans ce projet.

### **4.2. Interactions et matériaux**

Dans le cadre d'une collaboration avec le CIRIMAT, des études ont été menées pour intégrer de façon optimale des particules colloïdales dans une matrice métallique créée par une réduction électrochimique ; procédé de co-dépôt électrochimique. L'objectif de ce procédé est de réaliser un traitement de surface conduisant à un dépôt d'une matrice électrochimique dans lequel sont dispersées des particules conférant au matériau de nouvelles propriétés : anti-abrasion, lubrification ... Le travail, réalisé au Laboratoire de Génie Chimique, a consisté à étudier la formulation des bains électrolytiques dans lesquels sont dispersées les particules. L'objectif est d'avoir une bonne dispersion des particules dans le bain électrolytique afin d'obtenir un co-dépôt optimal ; c'est à dire avoir de nombreuses particules non agrégées dans le matériau élaboré. Ces études se sont déroulées depuis fin 1997 au LGC à travers différentes actions de coopérations et programmes de recherche (voir annexe 9.3.). Les contributions majeures ont porté sur les dispersions de particules de carbure de silicium et de talc pour leurs propriétés anti-abrasion et lubrifiantes à haute température respectivement.

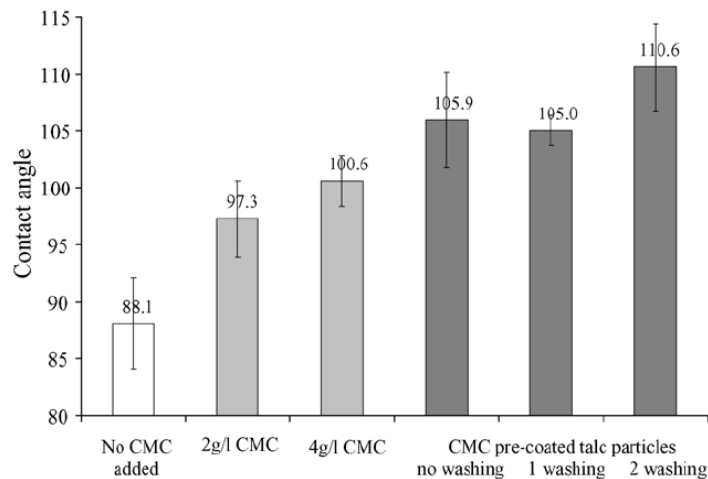
Cette section présente une synthèse des résultats obtenus pour la formulation de bain électrolytique de particules de talc (Bacchin et al. 2006 <sup>[81]</sup>) ; travaux menés en collaboration avec le CIRIMAT de Toulouse (Jean-Pierre Bonino), le LMTG de Toulouse (François Martin) et la société Talc de Luzenac (Jocelyne Ferret). Le problème majeur dans de telles dispersions est la forte hydrophobicité du talc qui empêche sa dispersion ; l'agitation mécanique conduit à la formation d'une mousse et il est quasiment impossible de former une dispersion stable de particules. Il est alors inenvisageable de développer un procédé de co-dépôt électrochimique à l'échelle industrielle.

Il s'avère alors nécessaire de modifier la surface des particules de talc afin de la rendre hydrophile. En génie minéralurgique, il est bien connu (Morris et al. 2002 <sup>[82]</sup>, Shortridge et al. 2000 <sup>[83]</sup>) que l'ajout de CMC (Carboxyl Methyl Cellulose) permet de réduire la flottabilité du talc. Une étude a ainsi été menée sur l'adsorption de la CMC sur le talc (et particulièrement sur le lot utilisé pour le co-dépôt électrochimique) avec pour objectif de déterminer le type et la concentration de la CMC à utiliser ainsi que les conséquences en terme de propriétés interfaciales du talc (mouillabilité, charge) dans le bain électrolytique ; ces propriétés pouvant affecter le taux d'incorporation du talc dans le co-dépôt électrochimique. Afin de ne pas modifier les propriétés électrochimiques du bain (les caractéristiques de la matrice électrochimique sont très sensibles à ces propriétés), une contrainte est aussi de réaliser cette modification avant la dispersion des particules dans le bain électrochimique. Nous avons donc choisi de procéder en trois étapes (recouvrement des particules de talc dans l'eau, séchage de la dispersion modifiée avant dispersion dans le bain électrochimique) tout en s'assurant que la



dispersion des particules de talc recouvertes par la CMC dans le bain électrochimique ne conduise pas à un relargage de CMC nocif pour le dépôt électrochimique.

Pour mener à bien cette étude, des isothermes d'adsorption de différentes CMC sur le talc ont été réalisés et la réversibilité de l'adsorption a été évaluée lors de rinçage dans différentes conditions. Plusieurs moyens analytiques ont été employés (mesure de mouillabilité par bulle captive –Digidrop, GBX, Romans – France), mesure de potentiel zéta (Zétasizer 4, Malvern Instrument, Malvern - UK)) pour caractériser les propriétés interfaciales du talc après adsorption. Les conséquences en terme de sédimentation ont été analysées par mesure de la vitesse de sédimentation (Turbiscan, Formulation, Toulouse – France). Ces travaux ont permis de mettre au point la technique d'enrobage des particules de talc (Martin et al. 2006 <sup>[84]</sup>). Dans des conditions bien définies de CMC (degré de substitution de la CMC, longueur de chaîne, concentration), il est possible d'augmenter de façon importante l'hydrophilie du talc (figure 4-1) sans toutefois provoquer un phénomène d'hétéro-coagulation.



*Figure 4-1 : Evolution de l'angle de contact entre une bulle et un feuillet de talc pour différentes conditions en terme de présence de CMC. L'angle de contact pour une goutte déposée correspond à 180° moins l'angle présenté dans cette figure pour une bulle captive.*

Il est ainsi possible d'assurer une bonne dispersion du talc avec peu de flottation et une faible vitesse de sédimentation (peu d'agrégat). Dans ces conditions, il a été montré que l'adsorption était irréversible ; travailler avec des particules de talc recouvertes par la CMC ne modifie pas les propriétés du bain électrochimique dans lequel elles sont dispersées. Le procédé de co-dépôt électrochimique à base de particules de talc pré-enrobées est actuellement testé par des industries de traitement de surface (Mecaprotec à Muret et Turbomeca à Bordes) en vue d'une qualification pour l'aéronautique.



## 5. Du bilan aux perspectives

Les activités de recherche menées ont été, pour la plus grande part, focalisées sur l'étude du colmatage dans les procédés membranaires mais en alliant différents aspects de la recherche – les aspects expérimentaux (mise au point de la détermination de conditions critiques en filtration frontale et tangentielle) et théoriques (explication des conditions critiques par les interactions colloïdales)- et différents niveaux d'études –fondamental comme appliqué (application à la problématique de la production d'eau potable)-. Durant ces 10 années de recherche, un point commun a été de chercher à mettre en évidence et comprendre l'effet des interactions colloïdales sur le fonctionnement d'un procédé membranaire. Les conditions critiques de fonctionnement mises en évidence (première publication sur le flux critique en 1995 simultanément avec l'équipe Anglaise de J. Howell et R. Field de l'université de Bath) ont eu un impact important sur la communauté internationale étudiant le colmatage des membranes ; en 2005, 10% des publications sur le colmatage abordent les notions de flux critique (Bacchin et al. 2006 <sup>[85]</sup>). Au cours de ces années, l'application de ce concept à la filtration et à l'optimisation des conditions de fonctionnement s'est à la fois diversifié (à de nouvelles conditions de filtration et à de nouveaux fluides) et concrétisé à des applications industrielles variées.

A mes yeux, les retombées les plus importantes de l'ensemble de mon travail –et donc aussi le potentiel sur lequel s'appuyer dans le futur pour développer de nouvelles recherches pertinentes- sont les connaissances fondamentales développées autour de l'impact des interactions colloïdales sur la structuration de la matière au voisinage d'une paroi poreuse. Ces connaissances à la frontière entre la physico-chimie des colloïdes et le génie des procédés sont relativement originales car elles s'appuient sur l'application de l'approche du génie des procédés pour exprimer les conséquences des interactions colloïdales liées à la matière molle : thématique peu développée en France comme le soulignait en 2005 P.G. De Gennes <sup>[86]</sup> dans l'actualité chimique « *...mais totalement ignorante de la " matière molle " . Nous souffrons en France d'une certaine spécialisation du génie chimique. On n'y trouve pas toujours la variété de culture exhibée par les départements américains de Chemical Engineering. »*

Les perspectives de recherche en terme d'applications scientifiquement innovantes ne se situent plus forcément dans le domaine du colmatage des membranes qui a fait l'objet de nombreuses recherches avec un pic d'intérêt et de progression scientifique dans les années 1990. Il est donc nécessaire d'élargir ces travaux à de nouveaux champs d'investigation tout en continuant à valoriser les connaissances acquises. Les perspectives se déclinent ainsi à partir des mots clefs principaux de mes recherches antérieures « filtration membranaire » et « interactions colloïdales » avec des ambitions différentes (déclinées ci-dessous depuis le court terme vers le plus long terme) :

- La valorisation des acquis en développant la simulation 2D ou 3D de la filtration membranaire à partir de techniques classiques de CFD et/ou en s'ouvrant vers des techniques plus récentes (Boltzmann, DNS ...) : section 5.3 « vers la simulation »
- La démonstration expérimentale par de nouvelles techniques d'observation directe de la matière molle lors de la filtration : section 5.2 « vers des démonstrateurs »
- L'extension de l'approche développée à d'autres procédés de transformation de la matière molle : section 5.1 « vers de nouveaux procédés »
- L'extrapolation des compétences sur l'effet des interactions sur la structuration de la matière aux fluides biologiques : section 5.4 « vers les fluides biologiques »

Perspectives de recherche et les mots clefs du septième PCRD :

*La science est de plus en plus soumise au phénomène de mode.  
C'est ainsi que si vous travaillez sur les colloïdes dites que vous êtes un expert en **nanoparticules** !  
Vous étudiez l'écoulement dans un réseau de colloïdes concentrés, dites que vous faites de la **microfluidique** !  
Vous vous apercevez que vos approches permettent de réduire le colmatage dites que vous avez trouvé les conditions de **développement durable** !  
Vous travaillez sur les membranes dites que vous développez des **matériaux nanostructurés** !  
Mais surtout ne dites pas que vous travaillez sur l'étude du colmatage par des colloïdes.*

Les deux premières perspectives (partie supérieure de la figure 5-1) constituent ainsi une poursuite de mes activités à l'intersection des deux mots clefs caractérisant mes recherches passées mais avec des objectifs renouvelés : de valorisation en intégrant les modèles développés dans des codes commerciaux de simulation (afin de favoriser l'utilisation en tant qu'outils de la recherche antérieure) pour une part et d'autre part de démonstration nette en réalisant des observations directes des transitions de phases sur lesquelles s'appuient les modèles et l'analyse des résultats de filtration (afin de développer des outils expérimentaux).

Les deux autres perspectives constituent des ouvertures vers d'autres procédés (pour généraliser l'approche développée) mais aussi vers d'autres fluides qui présentent une complexité nouvelle liée à des interactions biologiques (pour extrapoler l'approche).

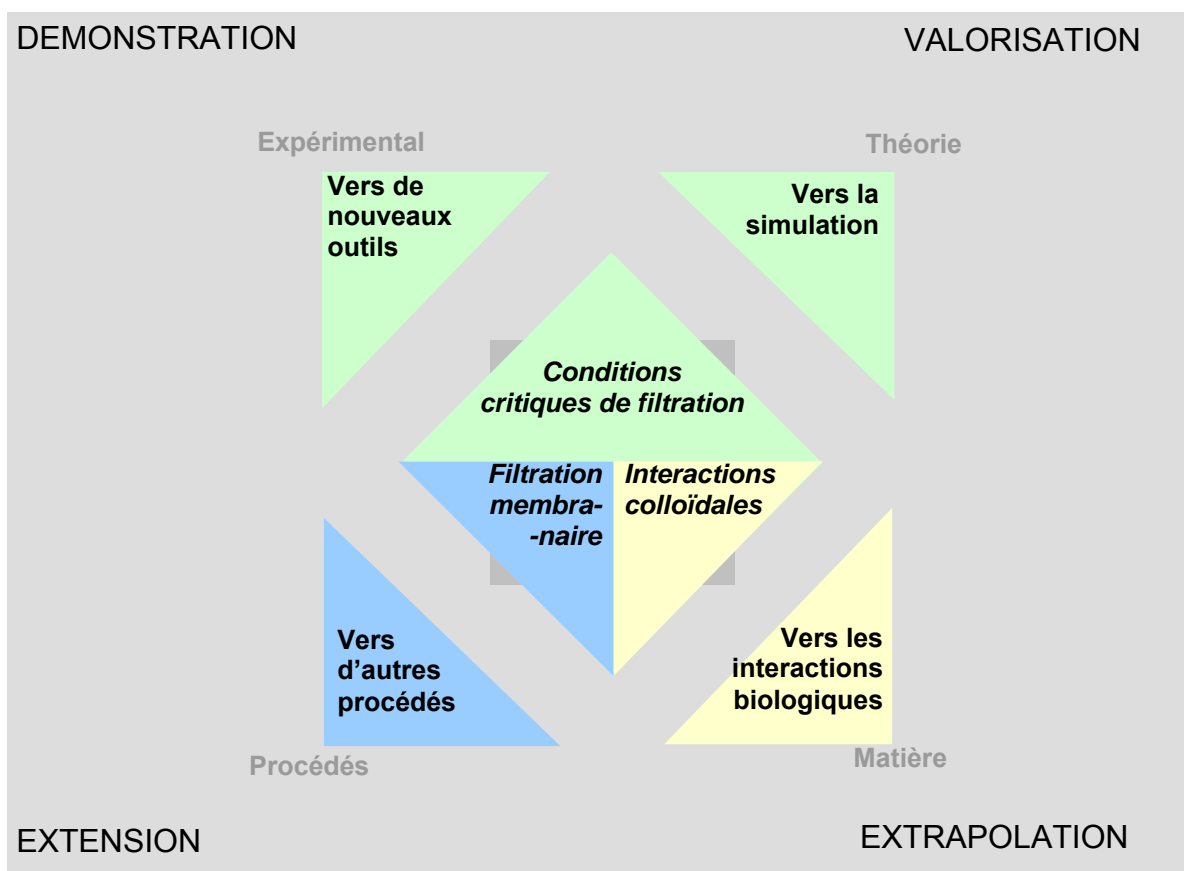


Figure 5-1 : Positionnement des quatre perspectives de recherche par rapport aux activités de recherche passées, focalisées autour de la filtration membranaire et des interactions colloïdales.

La ligne de conduite de ces recherches, dans la continuité de celle suivie durant les années antérieures, sera de trouver un équilibre en effectuant des allers-retours (le retour s'enrichissant de l'aller) entre :

- L'approche fondamentale et le développement d'outils appliqués pour l'ingénieur : c'est-à-dire une recherche pragmatique focalisée sur les phénomènes limitant le procédé mais aussi une source de création de savoir scientifique.
- Les expériences et la théorie : c'est à dire des expériences permettant de mettre en évidence de nouveaux besoins de recherche mais aussi de confirmer ou d'infirmer des théories et des modèles et simulations théoriques dont l'élaboration puis l'utilisation permettent de synthétiser, d'intégrer et de digérer les connaissances sur les processus intervenant dans un procédé.

Cette façon de conduire les activités de recherche doit permettre d'allier créativité (en se basant sur une approche pluridisciplinaire et à différents niveaux) et réalisme (face à la complexité des problèmes). L'aspect développement de modèle et simulation continuera à constituer une part importante des recherches.

### 5.1. Vers de nouveaux procédés

*(projet ayant fait l'objet d'une demande de bourse de thèse MESR « Procédés de transformation de la matière molle : étude du couplage entre propriétés dynamiques et d'équilibre de la matière et fonctionnement du procédé » en 2005)*

La concentration de suspensions colloïdales est un processus présent dans de très nombreux procédés et dans des domaines variés (agroalimentaire : concentration du lait, matériaux : élaboration de céramiques, environnement : traitement d'effluent, déshydratation de boues ...).

Il existe différentes façons de procéder pour concentrer des colloïdes :

- **par déstabilisation** (par changement de phase de la phase dispersée) : les procédés d'agrégation, de floculation, de cristallisation et de précipitation mettent en jeu une déstabilisation par ajout d'un tiers corps (sels, floculant) ou en diminuant la température (cristallisation) par changement de solvant.
- **par élimination du solvant** (par changement de phase du solvant) lors de l'évaporation et du séchage qui peuvent intervenir pour la déshydratation de boues mais aussi dans des procédés comme les procédés sol-gel.
- **par une force externe** dans des procédés comme la centrifugation (force centrifuge) ou comme la filtration (force de perméation) ou comme l'électrodéposition (force électrique).

Le point commun de ces procédés est d'amener progressivement la suspension à se concentrer. Dans un diagramme de phase représenté en 3 dimensions (concentration de la phase dispersée, concentration d'un tiers corps et température) chacun des procédés est caractérisé par une « route » conduisant à la concentration de la matière et souvent associée à un (ou des) changement(s) de phase.

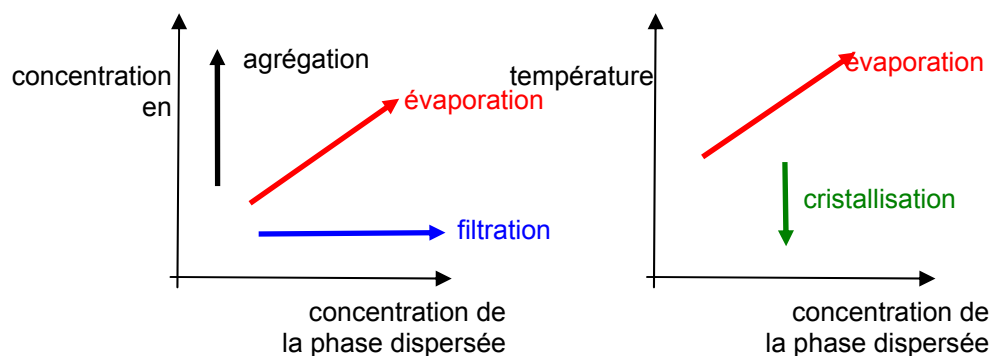


Figure 5-2 : Les différentes routes pour la transformation de la matière colloïdale selon les procédés.

Ces différentes routes sont toutes le résultat des conditions opératoires qui conditionnent la concentration par le biais de la résistance à la concentration relative aux propriétés colloïdales de la phase dispersée. Comme cela a été démontré avec les nombres de Péclet (section 3.2) pour la filtration, cet équilibre peut s'écrire de façon générale et symbolique :

$$\frac{\text{force de séparation nécessaire}}{\text{force de mélange disponible}} = \int_{c_0}^c \text{résistance à la concentration} \cdot dc \quad 5-1$$

Or, quel que soit le procédé, la résistance à la concentration fait intervenir des propriétés importantes déjà détaillées dans le manuscrit :

- la pression osmotique (qui traduit aussi l'activité chimique de l'eau) qui est une propriété d'équilibre : l'équivalent d'une équation d'état. Les propriétés d'interactions colloïdales amenant un écart à l'idéalité très important lorsque les suspensions sont concentrées.
- le coefficient de sédimentation qui est une propriété dynamique de la suspension traduisant la vitesse d'une particule résultant de l'application d'une force externe (relatif aussi à un facteur de friction ou une force de traînée) et dépend de la microstructure de la phase concentrée.
- la viscosité qui est une propriété dynamique de la suspension dans un gradient de vitesse qui joue un rôle dans les procédés mettant en œuvre un écoulement non homogène.

Il est intéressant de noter que ces trois propriétés fondamentales permettent ensuite de décrire les différentes propriétés de transport comme la diffusion ainsi que les changements de phase (la décomposition spinodale –transition liquide-solide- se traduit par un maximum de pression osmotique avec la fraction volumique). La force de séparation étant, suivant les procédés : un flux de perméation pour la filtration, une vitesse de centrifugation, un taux de refroidissement ou un flux de chaleur pour l'évaporation.

De façon générale, lors de la concentration, les propriétés colloïdales sont exacerbées et conduisent à une limitation des procédés par ces phénomènes physico-chimiques qui ne sont pas forcément bien appréhendés dans l'approche génie chimique classique.

Un objectif d'étude est de s'appuyer sur les propriétés des différentes phases colloïdales concentrées (comme la pression osmotique, coefficient de sédimentation, viscosité) pour appréhender de façon générale le fonctionnement des différents procédés de concentration. L'idée est donc de développer à long terme une approche générique permettant de décrire l'influence des interactions colloïdales dans les procédés : le génie des interactions physico-chimiques.

### 5.1.1.1. Principaux objectifs

Les objectifs de ce type d'étude sont d'arriver à :

- établir des relations entre pression osmotique / diagramme de phase / concentration de colloïdes / structure des colloïdes concentrés et les utiliser afin de choisir le procédé adapté vis-à-vis d'une concentration
- savoir comment la pression osmotique qui représente une équation d'état pour la matière molle peut décrire (qualitativement mais aussi à plus long terme quantitativement) le fonctionnement de procédés de concentration de colloïdes.
- cerner les possibilités (et donc aussi les limites) de l'utilisation de la pression osmotique pour la description de la concentration de colloïdes dans les procédés (filtration, séchage, cristallisation, centrifugation...)

### 5.1.1.2. Les verrous scientifiques

Les questions auxquelles de telles études doivent répondre sont :

- Est-ce que la pression osmotique de colloïdes est réellement l'équation d'état à la base de la description des procédés de concentration de la matière molle ?
- Où sont les limites et comment les dépasser ?
- Comment les paramètres opératoires des procédés peuvent influencer la route sur les diagrammes de phase et donc l'efficacité de la concentration<sup>6</sup> et les propriétés des phases concentrées produites<sup>7</sup>?
- Comment décrire les procédés de concentration de la matière molle ?

De premières études menées sur la filtration avec cette approche (Thèse MESR de B. Espinasse 2000-2003, Thèse contrat MEFI de Y. Bessiere 2002-2005) amènent à conclure que le **verrou scientifique** important est la présence, lors de la concentration dans un procédé, d'hétérogénéités dans les conditions de concentration<sup>8</sup> (hétérogénéité des flux sur une membrane (Bacchin et al. 2005<sup>[74]</sup>), de la dispersion, des conditions hydrodynamiques (Climent et al. 2003<sup>[41]</sup>), métastabilité des transitions de phase<sup>9</sup> ...). Ce verrou a aussi été mis en évidence par des différences lors de mesures d'équilibre de phase en compression d'agrégats colloïdaux par des techniques de filtration, de centrifugation et d'oedométrie (Madelaine et al. 2005<sup>[70]</sup>). Ces différences sont intuitivement expliquées par la différence de l'échelle de temps des procédés de concentration (le transfert est plus ou moins rapide selon les procédés) par rapport à l'échelle de temps de la phase métastable<sup>10</sup>. Il existe alors une interdépendance complexe entre équilibre thermodynamique des phases / métastabilité / dynamique du procédés qu'il est nécessaire de fouiller pour appréhender au mieux les procédés de

<sup>6</sup> "... response of a model soft matter system continuously driven across its phase diagram toward a shifting "target" equilibrium." M.D. Haw, M. Gillie and W.C.K. Poon **Effect of phase behavior on the drying of colloidal suspensions**, Langmuir, 18 (2002) 1626-1633

<sup>7</sup> In many cases the end products strongly depend on the starting position in the phase diagram ... Valerie J. Anderson\*2 & Henk N. W. Lekkerkerker **Insights into phase transition kinetics from colloid science**, NATURE, 416, (2002), 811-815

<sup>8</sup> "Spatial inhomogeneities in the concentration of a component ... can persist if they lead to regions of the droplet being carried across a phase boundary or a nonequilibrium line such as the gel line in this system". M.D. Haw, M. Gillie and W.C.K. Poon **Effect of phase behavior on the drying of colloidal suspensions**, Langmuir, 18 (2002) 1626-1633

<sup>9</sup> ... discrepancies between predictions and actual observations are due to the intricacies of the dynamics of phase transitions. Valerie J. Anderson\*2 & Henk N. W. Lekkerkerker **Insights into phase transition kinetics from colloid science**, NATURE, 416, (2002), 811-815

<sup>10</sup> "It is a general feature of "soft matter" systems that the time scales of phase changes are much slower than in atomic or molecular systems, being often on the order of seconds, minutes, or longer ... the *competition* between "movement" across the composition diagram and "slow" phase changes becomes an important factor in the problem". M.D. Haw, M. Gillie and W.C.K. Poon **Effect of phase behavior on the drying of colloidal suspensions**, Langmuir, 18 (2002) 1626-1633

concentration de colloïdes. Ces hétérogénéités spatio-temporelles nécessitent de traiter ces problèmes en prenant en compte des fluctuations de concentration. Des modèles s'appuyant sur l'équation d'état (la pression osmotique) auxquels s'ajoute un aspect statistique (distribution de Boltzmann, densité de fluctuation ...) doivent donc être développés. Ces modèles pourront être comparés aux modèles de Boltzmann sur réseau développé actuellement au LGC.

### 5.1.1.3. Retombées attendues

- Meilleure connaissance des phénomènes de transition de phase dans les milieux colloïdaux
- Développement de méthodes de caractérisation des transitions de phases
- Eléments pour la compréhension de l'implication des propriétés de la matière molle concentrées sur les procédés de concentration – relation pression osmotique / diagramme de phase / transition de phase et procédés
- Eléments pour la compréhension de l'interdépendance entre équilibre thermodynamique des phases / métastabilité / dynamique du procédés
- Eléments pour anticiper l'effet des conditions opératoires d'un procédé sur les propriétés des phases produites
- Eléments pour le choix d'un procédé vis-à-vis d'une concentration
- Outils de modélisation transversaux pour la description des procédés de concentration de colloïdes - Mise en évidence des limites de l'approche génie des procédés pour la description de concentration de colloïdes

## 5.2. Vers des démonstrateurs expérimentaux

*(projet ayant fait l'objet d'une demande de bourse de thèse MESR « Développement d'un microsystème de filtration pour l'observation directe de l'accumulation de matière au voisinage d'un pore » en 2006 en collaboration avec J. Alexis LGP-Tarbes)*

Malgré les nombreuses études menées sur le colmatage en filtration membranaire (en terme d'évolution de flux et de pression), il reste encore de nombreuses zones d'ombre sur les mécanismes et processus qui dominent lors de l'accumulation de matière à l'entrée d'un pore. Un des verrous les plus limitants tient au fait qu'on ne dispose pas de moyens d'observation in-situ de la filtration comme souligné en 2004 par Chen et al. 2004<sup>[87]</sup> dans un article de revue :

*Despite the myriad of studies on membrane fouling and related phenomena—concentration polarization, cake formation and pore plugging—the fundamental mechanisms and processes involved are still not fully understood. A key to breakthroughs in understanding of fouling phenomena is the development of novel, non-invasive, in situ quantification of physico-chemical processes occurring during membrane filtration..*

Il y a donc un besoin évident d'expériences avec des conditions opératoires très bien déterminées permettant de montrer de façon claire l'établissement du colmatage. Ce type de préoccupation est à la base du développement des « démonstrateurs » qui sont la plupart du temps des microsystèmes avec des conditions (géométrie, écoulement, mélange) contrôlées jusqu'à la plus petite échelle. Le développement de tels outils bénéficie des nouvelles techniques de fabrication des microsystèmes mais aussi des nouvelles techniques de visualisation telle que la microscopie confocale. Ces démonstrateurs font l'objet d'études dans de nombreux domaines où ils prouvent leur capacité à démontrer des processus dans des conditions précises permettant de découpler les phénomènes de transport.



Une idée est donc de développer un microsystème de filtration permettant l'observation directe de la concentration et de la structuration de la matière (en terme d'organisation tri-dimensionnelle). Ce type d'observation pourrait être obtenu dans un microsystème de filtration permettant de caractériser par microscopie confocale l'accumulation de dispersions au voisinage et/ou dans un canal micrométrique. L'originalité de cette technique serait d'obtenir une visualisation en microscopie dans la direction perpendiculaire à la surface poreuse afin de mettre en évidence le développement dynamique de la couche concentrée selon son épaisseur, les transitions de phase de colloïdes (ordonnée/désordonnée – fluide/solide) qui prennent place dans cette couche mais aussi les phénomènes de déformations d'objets fragiles (agrégats, gouttelettes, cellules ...) à l'entrée puis dans un pore. Le transfert de la matière à la surface (concentration de polarisation, dépôt, blocage) ou dans un pore, les déformations subies par les objets (agrégats, cellules) dans ces conditions d'écoulement ou encore l'apparition de « jamming phase » (voir section 2.3.2) pourront être observées. Les résultats permettront ainsi de répondre à de très nombreuses questions fondamentales sur les procédés de filtration membranaire, et ainsi de trouver des solutions pour limiter l'impact du colmatage qui reste la limitation majeure lors de l'utilisation des procédés de filtration membranaire. L'originalité de la technique proposée dans ces perspectives par rapport aux techniques de visualisation directe par microscopie actuellement développées (DOTM *Direct observation through the membrane* (Li et al. 1998 <sup>[88]</sup>) et *Direct visualization above the membrane*) sera d'obtenir une visualisation transverse de l'entrée des pores - dans la direction perpendiculaire à la surface poreuse-. A notre connaissance, ce serait le premier dispositif permettant des observations non intrusives, en temps réel, à cette échelle – ce type de système vient d'être développé par l'équipe de D. Weitz à l'université d'Harvard (Wyss et al. 2006 <sup>[89]</sup>) pour l'observation de la filtration de particules de deux micromètres dans des canaux de 20 micromètres-. Ceci doit permettre, notamment à l'aide de la microscopie confocale (qui s'avère être une technique très intéressante pour l'observation dynamique et in-situ de colloïdes (Dinsmore et al. 2002 <sup>[90]</sup>), d'agrégats et de cellules) de mettre en évidence les différences de concentration et de structuration de la matière au voisinage d'un pore et selon l'épaisseur des couches accumulées.

#### 5.2.1.1. Microsystème à développer

Le microsystème (schéma ci-dessous) pourra être constitué d'une plaque dans laquelle seront effectuées des canaux micrométriques par une technique de nano-indentation (Nano Scratch test MTS) par l'équipe de J. Alexis à l'ENIT ou de photolithographie (par le biais d'une collaboration avec le LAAS). Des canaux d'une centaine de microns perpendiculairement aux précédents permettront d'alimenter les pores. Une plaque de verre disposée sur la première plaque assurera l'étanchéité. Ce microsystème, une fois instrumenté, permettra d'assurer des microfiltrations frontales ou tangentielles avec des suivis classiques de pressions et de débit tout en permettant la visualisation du transfert des dispersions. L'étude cinétique de la position des particules dans le dispositif (par corrélation de position) doit permettre de déterminer si ces particules sont dispersées/agrégés ou ordonnées/désordonnées à la surface. L'étude des interfaces des objets déformables (agrégats, gouttelettes, cellules) dans le pore doit permettre de connaître l'état des objets lors de leurs transferts.

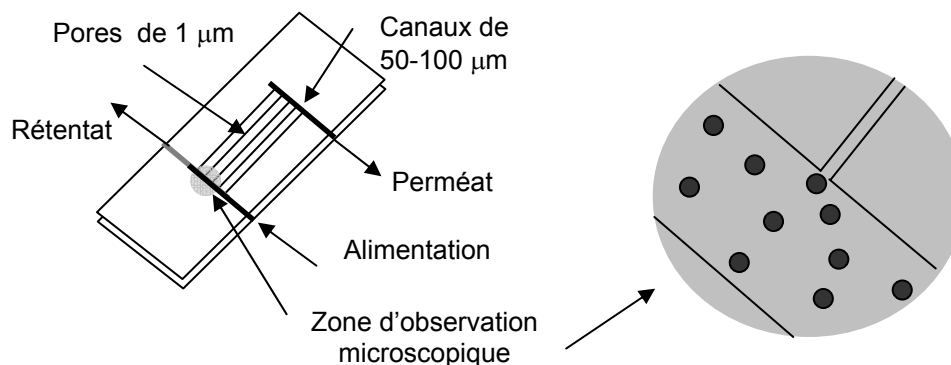


Figure 5-3 : Dessin schématique des micro-canaux à développer

### 5.2.1.2. Retombées attendues

L'intérêt principal de ce type de dispositif est de pouvoir observer directement l'accumulation de matière au voisinage d'un pore et donc de répondre à de nombreuses questions persistantes sur les mécanismes de colmatage. Plus précisément, les résultats obtenus pourront notamment permettre :

- de relier de façon univoque les variations macroscopiques de flux et de pression aux mécanismes de colmatage (polarisation de concentration, dépôt, blocage de pore ...) en observant les transitions de phase résultant de l'accumulation de colloïdes à la surface poreuse (ces transitions de phase sont le postulat à de nombreux modèles et analyses expérimentales de la filtration développés dans l'équipe au cours des dernières années).
- de déterminer la structure tri-dimensionnelle des dépôts formés, les phénomènes de structuration depuis les premières couches déposées jusqu'à un gâteau de particules
- de déterminer les propriétés mécaniques des couches colmatantes en terme de cohésion et d'adhésion et donc de relier les conditions de filtration à l'efficacité probable d'un décolmatage
- de déterminer l'importance des déformations subies par des objets fragiles (agrégats, gouttelettes, cellules ...) à l'entrée d'un pore mais aussi les conditions de transfert dans un pore de ces objets
- de confronter les outils de simulation (calculs 3D sur CFX -développés actuellement en collaboration avec D. Fletcher – Sydney- ou simulations des écoulements par DNS avec des particules interactions –collaboration E. Climent LGC-) à des données complètes obtenues dans des géométries parfaitement connues
- de disposer d'un dispositif miniaturisé permettant de tester l'effet de conditions opératoires sur de très faible volume ou de tester aussi l'impact du milieu poreux (connectivité des pores, distribution de taille, l'espacement des pores ...) sur le colmatage.

### 5.3. Vers de nouvelles voies de simulation

(projets de collaboration avec D. Fletcher- Université de Sydney, Australie- pour le développement sur code de calcul commerciaux, E. Climent -LGC- pour l'étude de l'effet de l'hydrodynamique par simulation directe, M. Clifton -LGC- pour la description des transitions de phase par Boltzmann sur réseau)

De façon générale, la simulation peut intervenir à différentes échelles dans la description d'un procédé : depuis l'amont du procédé où la simulation moléculaire peut par exemple permettre d'accéder à des données de base jusqu'à l'aval d'un procédé où les logiciels de flowsheeting simulent l'intégration d'une opération dans un enchaînement d'opération unitaire. Le cœur du génie des procédés se situe entre ces deux échelles de simulation : il consiste à développer des modèles décrivant le fluide (une dispersion, un électrolyte, des monomères ...) et à les utiliser dans des codes de calculs où les propriétés d'équilibre et de transfert se traduisent par des profils de concentration, des flux de matière affectant l'efficacité d'un procédé. Il est souvent nécessaire pour développer des modèles et des simulations pertinents de travailler en collaboration avec des spécialistes des propriétés de la matière à l'échelle plus locale. Les objectifs majeurs sont ensuite d'utiliser les outils de modélisation et de simulation pour :

- Comprendre l'impact des conditions opératoires (fluide, matériau) sur le processus
- Concevoir des procédés et déterminer une géométrie optimale
- Conduire de façon optimale un procédé

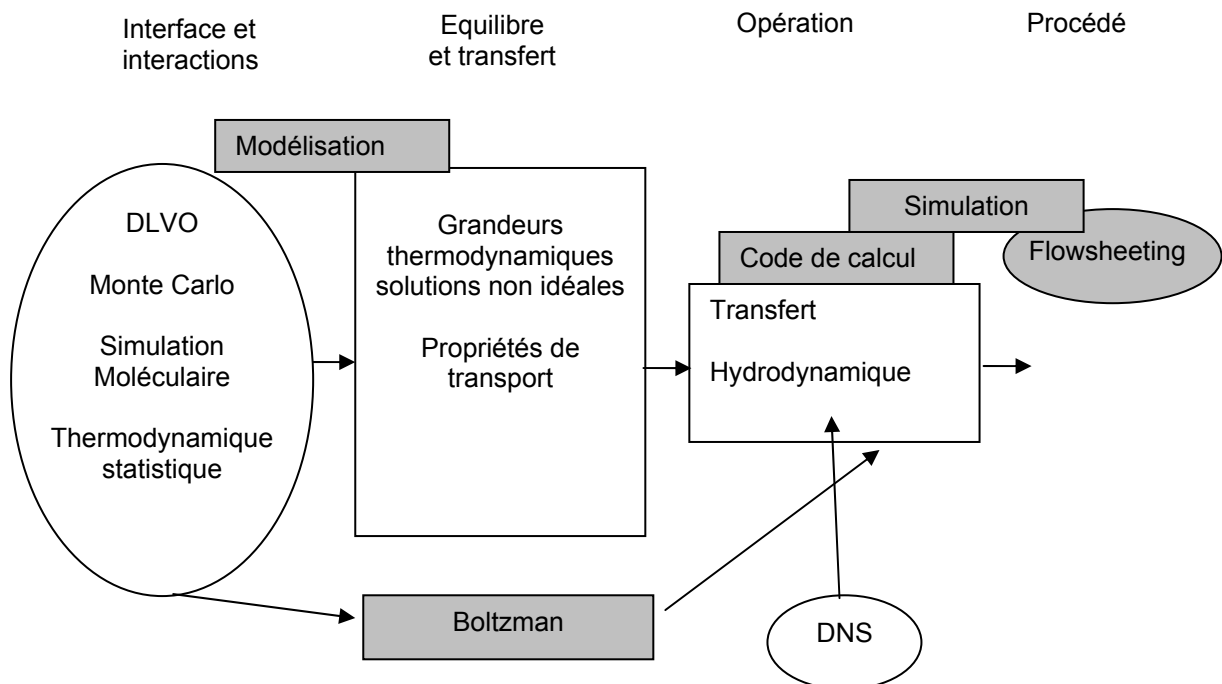


Figure 5-4 : Positionnement des perspectives de recherches dans la modélisation et simulation d'un procédé : les encadrés rectangulaires représentent les activités réalisables en interne et les encadrés arrondis représentent des activités à mener en collaboration.

Le positionnement de mes perspectives de recherche dans ce contexte général se situe au niveau de l'utilisation de propriétés caractérisant la non idéalité d'un milieu gouverné par les interactions

interfaciales, intermoléculaires (électrolyte, polymère) afin d'estimer par simulation l'impact de la non idéalité sur les processus de transformation de la matière. Ce type d'étude peut se mener avec les outils classiques de la simulation (code de calcul commerciaux : Fluent, CFX, Femlab). L'originalité (et donc ce qui en fait de véritables actions de recherche) réside alors soit dans l'application de modèles de description du fluide et des interfaces originaux soit dans l'application à des géométries spécifiques soit encore dans l'étude de politique de conduite de procédé (par exemple des fonctionnements séquentiels : filtration/rinçage/rétrolavage ...). Ces activités doivent aussi se mener en testant les nouveaux moyens de simulation. A ce titre, lorsqu'un objectif est d'étudier les interactions entre objets sur le transfert, les simulations de type Boltzmann présentent un intérêt important. Ces techniques basées sur la détermination d'une densité de probabilité se situent à un niveau mésoscopique intermédiaire entre l'approche macroscopique développée à travers ce manuscrit (en considérant un milieu continu) et les approches microscopiques comme la dynamique moléculaire où les molécules sont considérées individuellement. Elles permettent ainsi de faire reposer les simulations sur les interactions entre particules (positionnées dans un réseau) et par principe de similitude d'en déduire directement l'impact sur le transfert dans le procédé. Ces techniques permettent en quelque sorte d'éviter l'obtention de données macroscopiques (qui sont implicitement calculées par le code) et donc permettent de faire un saut d'échelle depuis les interactions aux processus. Ces techniques s'avèrent très intéressantes actuellement pour décrire des écoulements dans des milieux confinés (Duval et al. 2006 <sup>[91]</sup>).

La difficulté de la simulation est qu'il existe des conditions pour lesquelles il est nécessaire de passer par une approche de type Monte Carlo pour décrire la structuration de la matière Chen et al. 2005 <sup>[66]</sup> (car elle est limitante) alors que dans d'autres cas il est nécessaire d'utiliser de la simulation directe d'un écoulement (DNS) car les fluctuations locales instationnaires de l'hydrodynamique sont prépondérantes (Climent et al. 2003 <sup>[41]</sup>). Un grand défi est toujours de définir l'échelle d'investigation nécessaire afin de développer les moyens spécifiques de simulation.

## 5.4. Vers le génie des interactions biologiques

(projet ayant fait l'objet d'un dépôt en 2006 de l'ANR BioFluMem – Organisation et activité biologique de biofilm développé sur une membranes de filtration sous différentes conditions de flux de perméation - en collaboration avec les laboratoires Polymères, Biopolymères, Membranes UMR 6522 Rouen, Laboratoire d'Ingénierie des systèmes biologiques et des procédés LISBP -UMR résultant de l'association du LBB UMR 5504 et du LIPE EA 833 Toulouse et le Laboratoire de Bactériologie, Virologie et Microbiologie industrielle EA 3036 IFR 31 Groupe de recherche « Adhésion bactérienne et formation de biofilm »)

Comme cela a été introduit en avant propos de ce mémoire, la biologie est un domaine où les interactions sont à la source même du vivant. Ces interactions intermoléculaires sont bien évidemment d'une nature infiniment plus complexe que de simples (!) interactions colloïdales ; mais le challenge est aussi tout autre. Ces interactions se combinent aussi à des phénomènes de transfert (la vie ne peut se faire à l'équilibre) pour créer cette complexité et la vie. C'est un domaine vaste qui commence à être défriché par la biologie systémique<sup>11</sup>. Il viendra un moment où le génie des procédés pourra apporter sa contribution ; soyons prêt ! En conclusion de ce mémoire et pour ouvrir sur ce nouveau domaine, une perspective de recherche autour des biofilms est proposée dans cette section.

Les biofilms représentent, d'un point de vue appliqué, un enjeu important car ils sont à la base de lourds problèmes industriels et sanitaires et, d'un point de vue fondamental, un objet d'étude intéressant pour la compréhension du comportement collectif des bactéries au sein de consortiums. Or, l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'organisation et l'activité du biofilm est encore mal connu. L'objectif de ce projet est de déterminer comment la présence d'un flux de perméation à travers un biofilm supporté par une membrane modifie l'organisation du biofilm en perturbant l'interaction entre les bactéries et le transport de molécules. La structure spatiale d'un biofilm à la surface d'une membrane dans des conditions de flux de perméation différentes sera étudiée et l'impact de cette structure (épaisseur, porosité, connectivité) sur l'efficacité du transport d'eau et de solutés analysé. L'originalité de ce projet tient à la présence du flux traversant le biofilm qui devrait modifier profondément son organisation et son évolution. Pour des flux nuls ou faibles, les bactéries se structurent avec persistance de canaux permettant d'acheminer l'eau et les nutriments jusqu'aux micro-colonies.

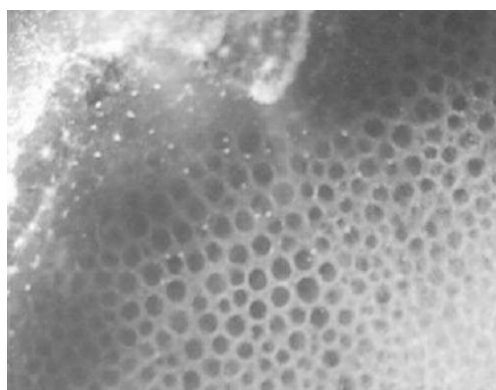


Figure 5-5 : Structure en nid d'abeille d'un biofilm induite par un flux convectif

N. G. Cogan and Charles W. Wolgemuth,  
Pattern Formation by Bacteria-Driven Flow,  
*Biophysical Journal* Volume 88 April 2005  
2525–2529

<sup>11</sup> biologie systémique ... vision plus globale de la cellule et de l'organisme. Un terrain sur lequel physiciens et informaticiens pourraient intervenir avec profit. *La recherche*, 376, Juin 2004 *Le rapprochement de la physique, de la chimie et de la biologie devrait faciliter la connaissance des propriétés dynamiques et des fonctions de ces complexes, ouvrant une intelligibilité nouvelle des mécanismes du vivant.* Action Concertée Ministère de la Recherche – CNRS Dynamique et réactivité des assemblages biologiques

Au contraire, à flux important, les bactéries seront dans l'impossibilité de s'organiser par la force due à la perméation, soit dans l'impossibilité de communiquer à cause de l'élimination des autoinducteurs (à la base du quorum sensing) vers le perméat. Le but est de déterminer jusqu'à quel flux les bactéries sont capables de s'organiser en interagissant pour maintenir un biofilm biologiquement actif. Une fois ce lien entre hydrodynamique, organisation spatiale, perméabilité et activité contrôlé, il sera possible d'adapter les conditions de fonctionnement d'un procédé pour prévenir (ou au contraire favoriser) la formation d'un biofilm ou son évolution, ou bien encore pour en maîtriser son usage.

Le développement des biofilms peut être étudié sur des membranes d'ultrafiltration et ou de microfiltration avec des conditions différentes de flux (de 0,1 à 100  $\mu\text{m/s}$ ). De telles recherches peuvent se dérouler en développant, en parallèle, des actions permettant d'aborder le problème sous différents angles :

- étude de la croissance de biofilms pour des conditions de flux de perméation différentes (en intensité, en fréquence) tout en suivant son organisation spatiale par microscopie confocale et en détectant précisément la perméabilité. Cette étude combinée à l'analyse de l'activité métabolique du microorganisme et à une étude du quorum sensing permettra de conclure sur l'impact d'un flux de perméation sur la structuration du biofilm.

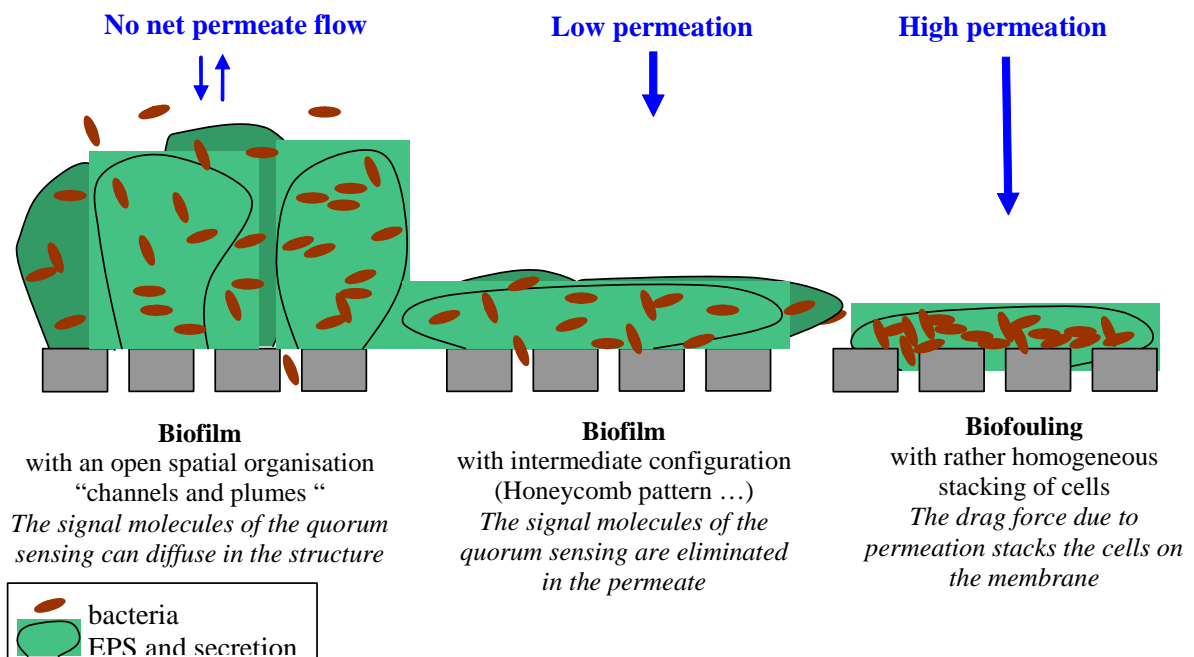


Figure 5-6 : Développement possible du biofilm sur une membrane et sous différentes conditions de flux

- l'étude du transfert de différents solutés à travers le biofilm. L'étude de particules traceuses inertes par rapport au biofilm permettra d'avoir des données sur la distribution de temps de séjour corrélées ensuite à la structure spatiale déterminée précédemment. L'étude du transfert de soluté réactif avec le biofilm (oxygène, accepteur ou donneur d'électron) permettra de déterminer l'activité biologique.

- le développement de procédé innovant pour l'élimination spécifique d'un polluant. L'idée est de combiner en série dans un même procédé l'activité biologique du biofilm à la séparation physique de la membrane. Cette action doit s'appuyer sur les résultats des actions précédentes pour trouver des conditions favorables où le biofilm est homogène et actif biologique.

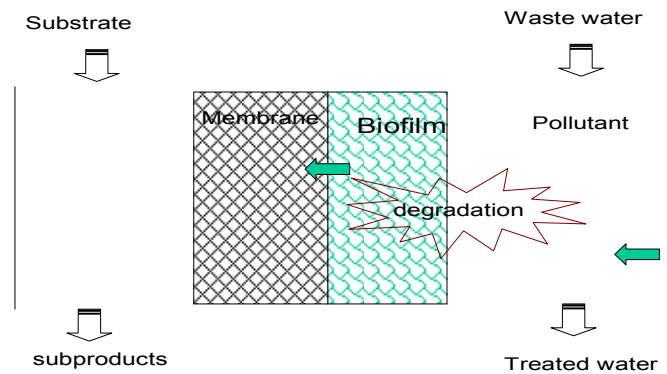


Figure 5-7 : Principe du procédé membranaire à biofilm supporté pour l'élimination spécifique de polluant

Ce type d'étude pourra mettre en évidence l'impact du flux de perméation sur la structure du biofilm, sa perméabilité mais aussi son activité biologique. Les retombées potentielles d'une telle étude se situent à la fois à un niveau fondamental et appliqué. De façon fondamentale, ces recherches doivent permettre d'évaluer le pouvoir de résistance et d'adaptation des bactéries au stress lié au flux de perméation et ainsi de mieux comprendre comment la perturbation des interactions entre bactéries et du transport des nutriments modifie leur comportement collectif. Ces études pourraient déboucher sur la mise au point d'un test permettant de quantifier l'importance du quorum sensing sur la structuration en biofilm d'une souche bactérienne mais aussi de tester l'impact de composés perturbateurs de cette communication qui sont à la base d'une des voies prometteuses de lutte contre les biofilms. Par rapport aux procédés où il est nécessaire de limiter le développement de biofilm colmatant, cette étude déterminera des conditions de flux permettant d'éviter une configuration dense et peu perméable du biofilm. Par rapport aux procédés utilisant le biofilm pour réaliser une dégradation biologique, il sera possible de mettre en évidence les conditions permettant de développer un biofilm actif en profondeur et ainsi de développer des procédés innovants combinant sur une même surface épuration biologique et rétention physique.





## 6. Conclusions

De façon générale, les études présentées dans ce mémoire ont conduit à développer des « outils pour l'ingénieur » et/ou à leur donner des fondements scientifiques en introduisant des connaissances sur la physico-chimie des colloïdes dans l'approche du génie de procédés.

Dans le cas de la filtration, l'outil est le concept de flux critique qui définit des conditions opératoires du procédé critiques par rapport au colmatage. La modélisation développée dans ces études a relié l'apparition de dépôts irréversibles sur les membranes aux phénomènes de transitions de phase dans les dispersions colloïdales. Les différentes études ont permis de développer à la fois des concepts expérimentaux et pratiques (avec la détermination de conditions critiques de filtration –section 3-1- et l'utilisation pour conduire de façon optimale le procédé –section 3-5-) et des concepts théoriques (modélisation des transitions de phase et de l'impact des interactions -section 3-2- et simulation du colmatage –section 3-4-). Les concepts théoriques développés, basés sur la description de l'effet des interactions sur l'accumulation de matière, ont permis d'unifier des modèles de description différents (loi de filtration sur gâteau, polarisation de concentration) à partir d'une approche unitaire. La prise en compte de la complexité générée par les interactions dans le procédé de filtration simplifie au final la description du colmatage.

Ces différentes études, à la frontière entre la physique de la matière molle et le génie chimique, se nourrissent de la physique pour développer de nouveaux concepts pour l'ingénieur selon une matrice (figure 6.1) où se retrouvent les différents aspects de la recherche en génie des procédés. Ces études comportent ainsi à la fois une dimension phénoménologique -depuis l'interface, le transfert puis le procédé- et une dimension « niveau de connaissance » depuis la théorie, l'expérience et les applications industrielles. C'est en complétant cette matrice qu'il a été possible de relier par exemple des notions théoriques permettant de décrire les interactions aux interfaces (section 1) à la conduite de procédés optimale pour limiter le colmatage (section 3.5).

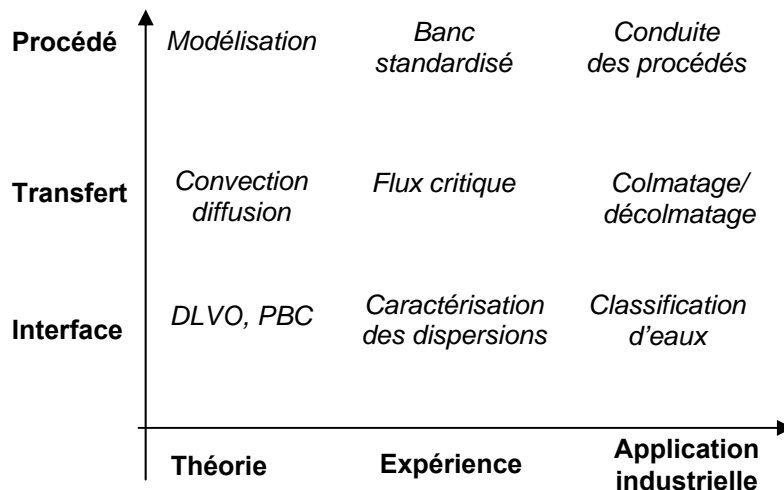


Figure 6-1 : Les différentes dimensions des activités de recherche développées.

Ces travaux montrent ainsi l'intérêt de telles recherches pour comprendre l'impact des interactions sur la formation de couches colmatantes sur une membrane. Mais ils soulignent aussi la distance à parcourir afin d'arriver à utiliser les mêmes concepts pour prévoir quantitativement le colmatage.

De façon plus large, ces aspects soulignent aussi le caractère de discipline des interactions du génie des procédés<sup>[1]</sup>. La discipline génie des procédés a une faiblesse qui est un manque d'identité car elle se nourrit essentiellement de l'interaction de nombreuses disciplines (le génie des procédés n'a pas la noblesse des sciences plus fondamentales sur lesquelles elle s'appuie) mais cette discipline possède une force énorme qui est de pouvoir concrétiser la complexité de disciplines fondamentales dans des applications industrielles. En intégrant l'effet des interactions colloïdales sur la structuration de la matière, ces études contribuent pour une modeste part à inscrire le génie des procédés comme la discipline des interactions (comme le soulignaient des chercheurs du laboratoire en 1999 <sup>[1]</sup> dans un article intitulé -Génie des procédés : discipline des interactions et interaction de disciplines-) !

---

## 7. Références

- [1] P. Bacchin, A. Bergel, B. Biscans, P. Floquet, A.M. Wilhem and X. Joulia, Génie des procédés : discipline des interactions et interaction de disciplines, *Entropie*, 216 (1999) 61-66.
- [2] J.C. Charpentier, The triplet "molecular processes-product-process" engineering: the future of chemical engineering ?, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 4667-4690.
- [3] B.Cabane and Henon,S., *Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels*, Paris, 2003.
- [4] E.J.W.Verwey and Overbeek,J.Th.G., *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*, Elsevier, New York, 1948.
- [5] R.F.Probstein, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Boston, 1989.
- [6] M.Elimelech, Gregory,J., Jia,X., and Williams,R., *Particle deposition & aggregation : measurement, modelling and simulation.*, Butterworth Heinemann, London, 1995.
- [7] W.B.Russel, Saville,D.A., and Schowalter,W.A., *Colloidal dispersions*, New York, 1989.
- [8] F.E.Evans and Wennestrom H., *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry and Biology Meet* , New York, 2006.
- [9] W.R. Bowen, F. Jenner, *Dynamic ultrafiltration model for charged colloidal dispersions: A Wigner-Seitz cell approach*, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995) 1707-1736.
- [10] P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. Starov, M.J. Clifton and P. Aimar, *A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions*, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 77-91.
- [11] V. Reus, L. Belloni, T. Zemb, N. Lutterbach and H. Versmold, *Equation of state and structure of electrostatic colloidal crystals: Osmotic pressure and scattering study*, *Journal de physique II*, 7 (1997) 603-626.
- [12] B.Espinasse, *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage.*, PhD Dissertation, Université Paul Sabatier, (2003).
- [13] C. Van den Broeck, F. Lostak and H.N.W. Lekkerkerker, *The effect of direct interactions on Brownian diffusion.*, *Journal of Chemical Physics*, 74 (1981) 2006-2010.
- [14] G.K. Batchelor, *Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction*, *Journal of Fluid Mechanics*, 74 (1976) 1-29.
- [15] J. Bourdet, *Les mystères de l'eau*, *Journal du CNRS*, 181 (2005).
- [16] J. Kaldasch, J. Laven and H.N. Stein, *Equilibrium phase diagram of suspensions of electrically stabilized colloidal particles*, *Langmuir*, 12 (1996) 6197-6201.
- [17] B. Piaud, *Ecoulement avec changement de phase dans les systèmes colloïdaux*, GDR Structuration, consolidation et drainage de colloïdes, *Communication personnelle* (2006).
- [18] S. Bhattacharjee, A.S. Kim and M. Elimelech, *Concentration polarization of interacting solute particles in cross-flow membrane filtration*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212 (1999) 81-99.
- [19] J.C. Chen, A.S. Kim, *Monte Carlo simulation of colloidal membrane filtration: Principal issues for modeling*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 119 (2006) 35-53.

- [20] R. Botet, B. Cabane, Scaling behaviors of colloidal aggregates under uniform pressure, *Physical Review E*, 70 (2004).
- [21] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Ann.Phys.*, 322 (1905) 549-560.
- [22] C.N. Likos, Effective interactions in soft condensed matter physics, *Physics Reports*, 348 (2001) 267-439.
- [23] D. Quemada, C. Berli, Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling, *Advances in Colloid and Interface Science*, 98 (2002) 51-85.
- [24] P. Coussot and Ancy, C., *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP sciences, 1999.
- [25] A.S. Jonsson, B. Jonsson, Colloidal fouling during ultrafiltration, *Separation Science and Technology*, 31 (1996) 2611-2620.
- [26] M. Girard, Étude qualitative et quantitative des interactions entre la  $\beta$ -lactoglobuline et la pectine en système dilué, PhD Dissertation, Université de Laval, (2003).
- [27] C. Sanchez, G. Mekhloufi, C. Schmitt, D. Renard, P. Robert, C.M. Lehr, A. Lamprecht and J. Hardy, Self-assembly of beta-lactoglobulin and acacia gum in aqueous solvent: Structure and phase-ordering kinetics, *Langmuir*, 18 (2002) 10323-10333.
- [28] R. Piazza, Interactions in protein solutions near crystallisation: a colloid physics approach, *Journal of Crystal Growth*, 196 (1999) 415-423.
- [29] H.N.W. Lekkerkerker, W.C.K. Poon, P.N. Pusey, A. Stroobants and P.B. Warren, *Phase behaviour of colloid and polymer mixtures*, *Europhys.Lett.*, 20 (1992) 559.
- [30] I. Grillo, Small-angle neutron scattering study of a world-wide known emulsion: Le Pastis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 225 (2003) 153-160.
- [31] H.N.W. Lekkerkerker, A. Stroobants, *Colloids - Ordering entropy*, *Nature*, 393 (1998) 305-+.
- [32] V. Breedveld, A.J. Levine, Shear-induced diffusion in dilute suspensions of charged colloids, *Soft Materials*, 1 (2003) 235-244.
- [33] J. Villermaux, Future challenges for basic research in chemical engineering, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993) 2525-2535.
- [34] A.J. Liu, S.R. Nagel, Nonlinear dynamics - Jamming is not just cool any more, *Nature*, 396 (1998) 21-22.
- [35] L. Berthier, *Dynamique forcée des systèmes vitreux : des verres de spin aux fluides complexes*, PhD Dissertation, Université Claude Bernard de Lyon, Lyon 1. France, (2001).
- [36] Z. Adamczyk, P. Weronki, Application of the DLVO theory for particle deposition problems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 83 (1999) 137-226.
- [37] Z. Adamczyk, T. Dabros, J. Czarnecki and T.G.M. Van de Ven, Particle transfer to solid surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 19 (2005) 183-252.
- [38] M. Mucha, T. Frigato, L.M. Levering, H.C. Allen, D.J. Tobias, L.X. Dang and P. Jungwirth, Unified molecular picture of the surfaces of aqueous acid, base, and salt solutions, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 7617-7623.
- [39] V. Gekas, P. Aimar, J.P. Lafaille and V. Sanchez, A simulation study of the adsorption concentration polarisation interplay in protein ultrafiltration, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993) 2753-2765.

- 
- [40] W.R. Bowen, Y.C. Liang and P.M. Williams, Gradient diffusion coefficients - theory and experiment, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 2359-2377.
- [41] E. Climent, M.R. Maxey, Numerical simulations of random suspensions at finite Reynolds numbers, *International Journal of Multiphase Flow*, 29 (2003) 579-601.
- [42] D.T. Leighton, A. Acrivos, The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions, *J.Fluid.Mech.*, 181 (1987) 415-439.
- [43] X. Qiu, Ou-Yang X.H., D. Pine and P.M. Chaikin, Self-Diffusion of Interacting Colloids Far from Equilibrium, *Phys.Rev.Lett.*, 61 (1988) 2554-2557.
- [44] R.H. Davis, Hydrodynamic Diffusion of Suspended Particles: A Symposium, *J.Fluid Mech.*, 310 (1996) 325-335.
- [45] B.K. Brunk, D.L. Koch and L.W. Lion, Turbulent coagulation of colloidal particles, *Journal of Fluid Mechanics*, 364 (1998) 81-113.
- [46] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P.N. Segre and D.A. Weitz, Jamming phase diagram for attractive particles, *Nature*, 411 (2001) 772-775.
- [47] P. Coussot, N. Roussel, S. Jarny and H. Chanson, Continuous or catastrophic solid-liquid transition in jammed systems, *Physics of Fluids*, 17 (2005).
- [48] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, London, 1991.
- [49] C. Causserand, M. Meireles and P. Aimar, Proteins transport through charged porous membranes, *Transaction of Institution of Chemical Engineers*, 74(A) (1996) 113-122.
- [50] P. Bacchin, P. Aimar and V. Sanchez, Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.*, 41 (1995) 368-377.
- [51] Y. Bessiere, Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, PhD Dissertation, Université Paul Sabatier, (2005).
- [52] R.D. Cohen, R.F. Probstein, Colloidal Fouling of Revers Osmosis Membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 114 (1986) 194-207.
- [53] B. Espinasse, P. Bacchin and P. Aimar, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination*, 146 (2002) 91-96.
- [54] Y. Bessiere, N. Abidine and P. Bacchin, Low fouling conditions in dead-end filtration: Evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure, *Journal of Membrane Science*, 264 (2005) 37-47.
- [55] B. Espinasse, P. Bacchin and P. Aimar, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination*, 146 (2002) 91-96.
- [56] Y. Bessiere, P. Bacchin and B. Jefferson, Dead-end filtration of natural organic matter: experimental evidence of critical conditions, *Desalination*, 175 (2005) 29-36.
- [57] P. Bacchin, Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration., PhD Dissertation, Université Paul Sabatier, (1994).
- [58] A.A. Zick, G.M. Homsy, Stokes flow through periodic arrays of spheres, *Journal of Fluid Mechanics*, 115 (1982) -13.
- [59] J.D. Sherwood, Initial and final stages of compressible filtercake compaction, *AIChE J*, 43 (1997) 1488-1493.

- [60] P. Bacchin, M. Meireles and P. Aimar, Modelling of filtration: from the polarised layer to deposit formation and compaction, *Desalination*, 145 (2002) 139-146.
- [61] R. Buscall, L.R. White, The consolidation of concentrated suspensions, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 83 (1987) 873-891.
- [62] G. Gesan-Guiziou, G. Daufin and E. Boyaval, Critical stability conditions in skimmed milk crossflow microfiltration: impact on operating modes, *Lait*, 80 (2000) 129-138.
- [63] G. Gesan-Guiziou, G. Daufin, E. Boyaval and O. Le Berre, Wall shear stress: effective parameter for the characterisation of the cross-flow transport in turbulent regime during skimmed milk microfiltration, *Lait*, 79 (1999) 347-354.
- [64] P.Harmant, Contrôle de la structure de dépôts de particules colloïdales en filtration frontale et tangentielle, PhD Dissertation, Université Paul Sabatier, (1996).
- [65] M.M. Kim, A.L. Zydney, Effect of electrostatic, hydrodynamic, and Brownian forces on particle trajectories and sieving in normal flow filtration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2004) 425-431.
- [66] J.C. Chen, M. Elimelech and A.S. Kim, Monte Carlo simulation of colloidal membrane filtration: Model development with application to characterization of colloid phase transition, *Journal of Membrane Science*, 255 (2005) 291-305.
- [67] C.Bonnet-Gonnet, Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex, PhD Dissertation, Université Paris 6, (1993).
- [68] C. Bonnet-Gonnet, L. Belloni and B. Cabane, Osmotic pressure of latex dispersions, *Langmuir*, 10 (1994) 4012-4021.
- [69] P. Bacchin, B. Espinasse, Y. Bessiere, D.F. Fletcher and P. Aimar, Numerical simulation of colloidal dispersion filtration: description of critical flux and comparison with experimental results, *Desalination*, 192 (2006) 74-81.
- [70] J.B. Madeline, M. Meireles, J. Persello, C. Martin, R. Botet, R. Schweins and B. Cabane, From colloidal dispersions to colloidal pastes through solid/liquid separation processes, *Pure Applied Chem.*, 77 (2005) 1369-1394.
- [71] A.S. Berman, Laminar flow in channel with porous walls., *Journal of Applied Physics*, 24 (1953) 1232-1235.
- [72] P. Bacchin, A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane, *Journal of Membrane Science*, 228 (2004) 237-241.
- [73] P. Bacchin, B. Espinasse, Y. Bessiere, D.F. Fletcher and P. Aimar, Numerical simulation of colloidal dispersion filtration: description of critical flux and comparison with experimental results, *Desalination*, 192 (2006) 74-81.
- [74] P. Bacchin, B. Espinasse and P. Aimar, Distributions of critical flux: modelling, experimental analysis and consequences for cross-flow membrane filtration, *Journal of Membrane Science*, 250 (2005) 223-234.
- [75] H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster and S. Vigneswaran, An assessment of depolarisation models of crossflow microfiltration by direct observation through the membrane, *Journal of Membrane Science*, 172 (2000) 135-147.
- [76] D.Y. Kwon, S. Vigneswaran, A.G. Fane and R. Ben aim, Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Separation and Purification Technology*, 19 (2000) 169-181.
- [77] P. Harmant, P. Aimar, Coagulation of colloids in a boundary layer during cross flow filtration, *Colloids and Surfaces*, 138 (1998) 217-230.

- [78] K.J. Howe, M.M. Clark, Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 3571-3576.
- [79] Y. Bessiere, N. Abidine and P. Bacchin, Evaluation du colmatage de fibres creuses en mode frontal: détermination des conditions critiques pour un fonctionnement durable, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 92 (2005).
- [80] C. Compere, M.N. Bellon-Fontaine, P. Bertrand, D. Costa, P. Marcus, C. Poleunis, C.M. Pradier, B. Rondot and M.G. Walls, Kinetics of conditioning layer formation on stainless steel immersed in seawater, *Biofouling*, 17 (2001) 129-145.
- [81] P. Bacchin, J.P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit and J. Ferret, Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 (2006) 211-219.
- [82] G.E. Morris, D. Fornasiero and J. Ralston, Polymer depressants at the talc-water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies, *International Journal of Mineral Processing*, 67 (2002) 211-227.
- [83] P.G. Shortridge, P.J. Harris, D.J. Bradshaw and L.K. Koopal, The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the notation of talc, *International Journal of Mineral Processing*, 59 (2000) 215-224.
- [84] F. Martin, J.P. Bonino, P. Bacchin, S. Vaillant, E. Ferrage, W. Vautrin and P. Barthes, Composite material composed of a metal matrix and of talc, US20060537827 20060106 (2006).
- [85] P. Bacchin, P. Aimar and R.W. Field, Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 42-69.
- [86] P.G. De Gennes, Chimistes et physiciens : synergies et lacunes , *L'actualité chimique*, 258 (2005).
- [87] J.C. Chen, Q. Li and M. Elimelech, In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration, *Advances in Colloid and Interface Science*, 107 (2004) 83-108.
- [88] H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster and S. Vigneswaran, Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 149 (1998) 83-97.
- [89] H.M. Wyss, D.L. Blair, J. Morris, H.A. Stone and D.A. Weitz, Mechanism for clogging of micro-channels, Preprint available on [www.deas.harvard.edu/projects/weitzlab/publications.html](http://www.deas.harvard.edu/projects/weitzlab/publications.html), (2006).
- [90] A.D. Dinsmore, D.A. Weitz, Direct imaging of three-dimensional structure and topology of colloidal gels, *J.Phys.: Condensed Matter*, 14 (2002) 7581-7597.
- [91] H. Duval, D. Masson, J.B. Guillot, P. Schmitz and D. d'Humieres, Two-dimensional lattice-Boltzmann model of hydrosol depth filtration, *Aiche Journal*, 52 (2006) 39-48.
- [92] R. Botet, The universality concept as a tool to simplify numerical simulations, *Molecular Simulation*, 30 (2004) 873-877.
- [93] J. Happel, Viscous flow in multiparticle systems, slow motion of fluids relative to beds of spherical particles., *AIChE J.*, 4 (1958) 197.
- [94] R.G. Cox, H. Brenner, The lateral migration of solid particles in Poiseuille flow - I : Theory, *Chemical Engineering Science*, 23 (1968) 147-173.
- [95] E.Kissa, *Dispersions: Characterization, testing and measurement.*, New York, 1999.





## 8. Nomenclature

a	rayon de particules	(m)
A	paramètre définit dans eq. 3-11	(-)
d	diamètre de particule effectif	(m)
$D_b$	diffusion Brownienne en solution	( $m^2/s$ )
$D_c$	diffusion collective	( $m^2/s$ )
$D_0$	diffusion Brownienne en milieu dilué	( $m^2/s$ )
e	épaisseur du dépôt	(m)
$E_A$	énergie d'activation	(J)
I	Force ionique	(mol/l)
J	flux de perméation	(m/s)
K	coefficient de sédimentation	(-)
$k_B$	Constante de Boltzmann	(J/K)
$k_p$	constante de perméabilité	( $m^2$ )
N	flux de matière	( $m^3.m^{-2}.s^{-1}$ )
P	pression	(Pa)
$Pe$	nombre de Péclet	(-)
r	rayon (distance au centre d'une particule)	(m)
$R_m$	Résistance de la membrane	( $m^{-1}$ )
$R_c$	Résistance de dépôt « cake »	( $m^{-1}$ )
s	terme source dans l'équation de continuité	( $s^{-1}$ )
t	temps	(s)
T	Température	(K)
u	vitesse (tangentielle en filtration)	(m/s)
V	Energie potentielle d'interaction	(J)
$V_a$	volume accumulé par unité de surface	(m)
$V_p$	volume de la particule	( $m^3$ )
Symboles Grecs		
$\alpha$	résistance spécifique	( $m^{-1} kg^{-1}$ )
$\delta$	épaisseur de couche limite	(m)
$\phi$	fraction volumique	(-)
$\lambda_d$	longueur de Debye	(m)
$\mu$	viscosité	(Pa/s)
$\Pi$	pression osmotique	(Pa)
$\Pi^*$	pression osmotique sans dimensions selon eq. 1-1	(-)
Indices		
0	initial (ou flux à l'eau)	
a	accumulé	
b	solution "bulk"	
m	paroi de la membrane	
i	interface dépôt/fluide	



## 9. Annexes

### 9.1. Diffusion, mobilité et pression osmotique

Cette annexe présente la démonstration de l'équation reliant la diffusion collective à la pression osmotique, équation à la base de la modélisation développée dans la section 3.2 de ce manuscrit. Cette démonstration a été présentée en 1981 dans une publication de l'équipe de H.N.W Lekkerkerker (Van den Broeck et al. 1981 <sup>[13]</sup>).

Considérons un système de particules dispersées à une fraction volumique,  $\phi$ . La diffusion est alors décrite par la loi de Fick selon :

$$N = -D \frac{d\phi}{dx} \quad 9-1$$

Einstein 1905 [21] a montré que le coefficient de diffusion dans l'équation 9-1 peut être relié à la mobilité,  $m$ , des particules et à leur pression osmotique,  $\Pi$ , selon :

$$D = -m V_p \left( \frac{d\Pi}{d\phi} \right) \quad 9-2$$

où  $V_p$  est le volume d'une particule. On considère maintenant que dans un milieu concentré, la mobilité de particules (le rapport de la vitesse sur la force de traînée) est corrigé par le coefficient hydrodynamique,  $K(\phi)$ , selon :

$$m = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a} \quad 9-3$$

En combinant l'équation 9-2 et 9-3, il est alors possible de déterminer la relation pour la diffusion collective :

$$D = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a} V_p \frac{d\Pi}{d\phi} \quad 9-4$$

Cette expression est alors analogue à l'expression pour la diffusion collective donnée par la relation 1-1.

Ces développements reposent donc essentiellement sur l'équation 9-2 dont il est alors important de connaître la démonstration. Considérons un cylindre de section  $A$  rempli d'une dispersion dans lequel il existe un gradient de concentration axial (fig. 9-1).

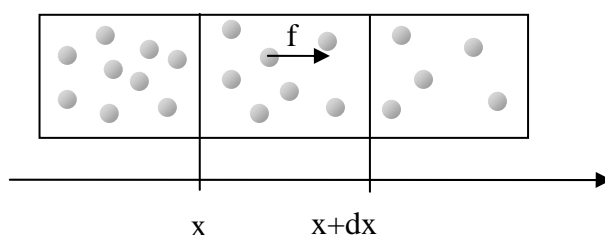


Figure 9-1 : Diffusion de particules Browniennes dans un cylindre sous l'influence d'un gradient de pression osmotique selon  $x$

La force thermodynamique conduisant à la diffusion dans ce gradient est reliée au gradient de pression osmotique. Ainsi, les particules présentes dans l'élément de volume compris entre  $x$  et  $x+dx$  subissent dans leur ensemble une force dans la direction  $x$  donnée par :

$$(\Pi(x) - \Pi(x + dx))A \quad 9-5$$

Le nombre de particules dans l'élément de volume est :

$$\frac{\phi A dx}{V_p} \quad 9-6$$

La force thermodynamique,  $f$ , subit par une particule selon l'axe  $x$  est alors donné par le rapport des équations 9-5 et 9-6 :

$$f = -\frac{V_p}{\phi} \frac{\partial \Pi}{\partial x} = -\frac{V_p}{\phi} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad 9-6$$

Cette force induit une vitesse selon  $z$  qui est le produit de la mobilité par la force :

$$u = m f \quad 9-7$$

Le flux de matière résultant est alors :

$$N = u \phi = -m V_p \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad 9-8$$

Une analogie entre les équations 9-8 et 9-1 conduit alors à l'expression 9-2 pour le coefficient de diffusion.

## 9.2. Calculs des propriétés des dispersions

Cette section présente les propriétés de la dispersion calculées pour modéliser le transfert lors du colmatage dans la section 3.2. Les propriétés de particules nécessaires à ces calculs (tableau 9-1) correspondent à la dispersion de particules de latex utilisée en référence des différentes études expérimentales.

Tableau 9-1 : Données communes pour les calculs.

Suspension	
Rayon	$a=60\text{ nm}$
zéta potential	$ \zeta =70\text{ mV}$
Fraction volumique	$\phi_b=0.00014$
constante d' Hamaker	$A=10^{-20}\text{ J}$
Milieu	
Force ionique	$I=10^{-3}\text{ M}$
Valence	$z=1$
Viscosité	$\mu_b=10^{-3}\text{ kg/(m.s)}$

### 9.2.1. La pression de solide

La présence du solide dans un liquide peut se traduire par une pression tout comme la présence de molécules dans le vide est représentée par la pression d'un gaz. De la même façon qu'un gaz, ce terme de pression est relatif à la fois à l'aptitude de la suspension à l'expansion ou à la résistance de la suspension à une réduction de volume. Suivant la fraction volumique en solide, cette « pression de solide » peut être due à des phénomènes de diffusion ou d'interactions de surface (pression osmotique) ou à des phénomènes de friction entre particules solides (pression de compression). Le terme « pression de solide » noté  $\Pi$  est utilisé pour rendre compte de la pression osmotique et de la pression de compaction. Il permet de signifier que la pression de solide est directement liée à la fraction volumique de solide et de la différentiel de la pression du liquide (la pression statique). La « pression de solide » en fonction de la fraction volumique traduit l'équilibre solide/liquide dans la suspension ; tout comme un graphe  $y=f(x)$  traduit un équilibre liquide-vapeur.

La Figure 9-1 présente l'évolution de la pression du solide. La courbe (carré plein suivi de pointillés) représente le calcul de la pression osmotique par l'approche de Wigner Seitz (Bowen et al. 1995<sup>[9]</sup>). Les relations permettant ce calcul sont données dans l'annexe 1 de Bacchin et al. 2002<sup>[10]</sup>. Dans ce modèle, la pression osmotique d'une suspension peut être calculée en ajoutant les contributions à la pression osmotique de l'entropie (mouvement Brownien), des interactions de surface électrostatique et de Van der Waals. La pression osmotique est alors fortement dépendante des interactions de surface et donc des paramètres de type force ionique et charge de surface. Ce calcul permet ainsi de mettre en évidence un maximum qui correspond à la décomposition spinodale c'est-à-dire à une transition entre une phase dispersée et une phase condensée : la matière s'agrège sous l'effet de la concentration (les interactions entre particules deviennent attractive). Au-delà de cette fraction volumique critique, les particules sont majoritairement en contact et la théorie DLVO sur laquelle est basé le modèle WS ne permet pas de traduire correctement les interactions entre particules. En effet, lorsque les particules sont en contact, la résistance à la compression de la suspension est contrôlée par les frictions entre particules. Afin de modéliser la pression de compression nous avons utilisé la relation suivante :

$$\Pi = \Pi_{crit} \left( \frac{1 - \frac{\phi_{crit}}{\phi_{cp}}}{1 - \frac{\phi}{\phi_{cp}}} \right)^{1/m}$$

9-9

Cette relation en loi puissance par rapport à la fraction volumique,  $\phi$ , est couramment utilisée pour décrire les comportements de pression osmotique (Botet et al. 2004 [20]) mais aussi de viscosité (Coussot et al. 1999 [24]) car elle permet de décrire des phénomènes auto-similaires (Botet 2004 [92]). Sa forme permet d'assurer la continuité avec la pression osmotique et d'intégrer un paramètre  $m$  qui caractérise la compressibilité de la phase condensée ; on peut penser intuitivement - même si aucune relation de ce type n'ait été proposée - que ce paramètre est une fonction de la compressibilité du solide, de sa rugosité ou encore de son hydratation. La courbe (cercle vide) sur la figure 9-2 montre l'évolution pour une compressibilité de 3.

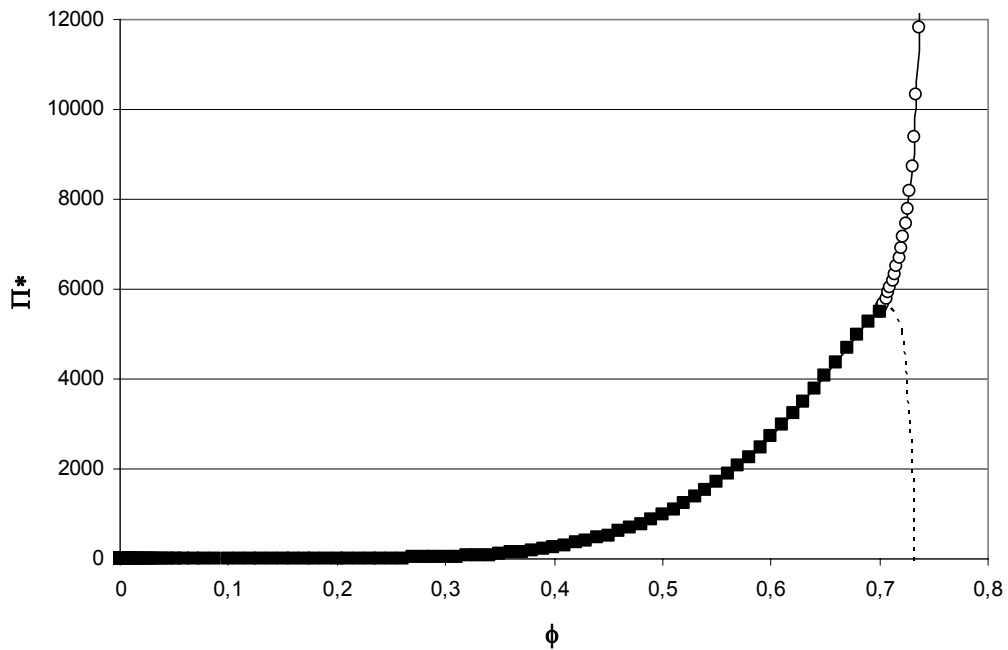


Figure 9-2 : Evolution de la « pression de solide » pression osmotique (carré plein) et pression de compression (cercle ouvert) en fonction de la fraction volumique. La partie de la courbe en pointillé représente le calcul de la pression osmotique au-delà de la fraction volumique critique.

Pour des valeurs de fraction volumique inférieure à la fraction critique, la courbe représente la pression osmotique, phénomène thermodynamique réversible qui est aussi relatif à l'activité de l'eau dans la suspension :  $\Pi$  est la pression qui retient le solvant dans la suspension. Pour des fractions volumiques supérieures à la fraction volumique critique, la pression mesurée n'est plus une pression osmotique au sens thermodynamique. La concentration est irréversible, une baisse de pression ne permet pas de retourner à des fractions volumiques plus faible. Ce terme s'apparente alors à une pression de compression de solide (compressive yield). La fraction volumique critique représente la transition de phase (fluide-solide) c.a.d. l'agrégation (la condensation) de la matière : en dessous de la fraction volumique critique il existe des interactions de surface (accumulation réversible d'énergie) en dessus les forces de friction (dissipation d'énergie) prédominent.

Une autre transition de phase est visible sur le tracé de la pression osmotique en coordonnée logarithmique (fig. 9-2). L'inflexion dans la courbe pour une fraction volumique de 0,13 est relative à une contribution importante des répulsions électrostatiques à la pression osmotique : il y a alors percolation des répulsions dans le réseau de

particules ce qui se traduit par une phase ordonnée si les particules sont monodisperses (transition désordre/ordre) ou plus généralement par une phase liquide (transition gaz/liquide). Au delà de cette valeur de 0,13, la pression osmotique du milieu augmente plus rapidement à cause des répulsions.

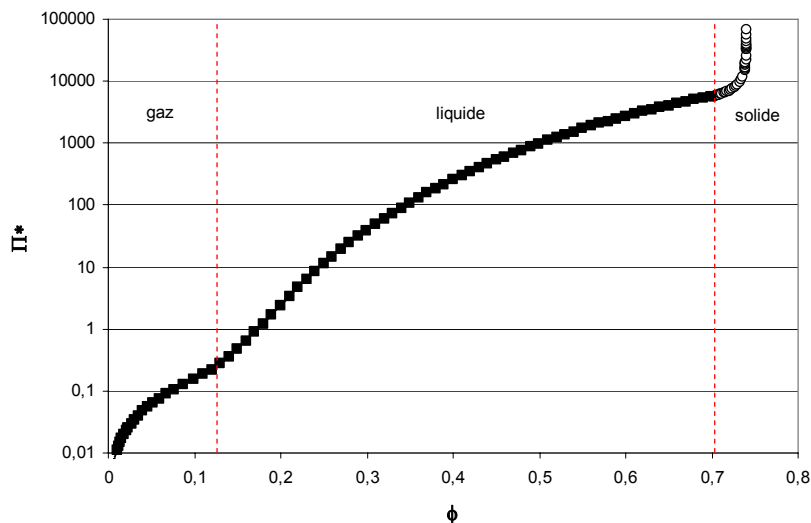


Figure 9-3 : Pression osmotique en fonction de la fraction volumique. Les différentes phases de la suspension colloïdale apparaissent en fonction de la fraction volumique

Expérimentalement, différentes techniques permettent de déterminer la pression osmotique et/ou de compression. Il est intéressant de noter que la mesure se fait de manière continue sans différence entre pression osmotique et pression de compression. La seule façon de déterminer la fraction volumique critique et ainsi le passage d'une pression osmotique à une pression de compression est une détermination de réversibilité. La détermination expérimentale de la pression osmotique est discutée dans la section 3.3.

### 9.2.2. Le coefficient hydrodynamique

Le coefficient hydrodynamique représente le rapport de la vitesse de sédimentation de la suspension à une fraction volumique donnée sur la vitesse de sédimentation en régime dilué.

$$K(\phi) = \frac{U(\phi)}{U_0} = \frac{1}{H(\phi)} \quad 9-10$$

Ce coefficient est inversement proportionnel à la fonction de correction de la loi de Stokes. Ce coefficient traduit l'effet de la concentration sur la mobilité ou le mouvement relatif des particules dans un champ de force externe (gravité, champ de vitesse uniforme). Expérimentalement, le coefficient hydrodynamique peut se déterminer par des mesures de vitesse de sédimentation (ou centrifugation) dans les milieux concentrés.

Théoriquement, l'évolution de ce coefficient s'exprime avec les fonctions d'Happel (Happel 1958<sup>[93]</sup>), Cox et al. 1968<sup>[94]</sup> ou Batchelor (Batchelor 1976<sup>[14]</sup>). Ces expressions ne font pas intervenir les interactions de surface, la rugosité ou compressibilité du solide à forte fraction volumique. Ce coefficient est directement relié à la perméabilité d'un milieu poreux (Zick et al. 1982<sup>[58]</sup>). Il est ainsi possible de comparer les différentes fonctions de correction à la relation de Kozeny Carman. La fonction de Happel (généralement utilisée pour décrire l'écoulement autour de particules) est en bonne adéquation avec la relation de Kozeny Carman (utilisée généralement pour décrire l'écoulement dans un milieu poreux) et permet alors une représentation correcte du comportement depuis les milieux dilués aux milieux concentrés. Sur ce point, des simulations par Boltzmann sur réseau pourraient aussi

permettre une description continue du coefficient hydrodynamique et un raccordement parfait entre coefficient hydrodynamique d'une suspension et la perméabilité d'un milieu poreux.

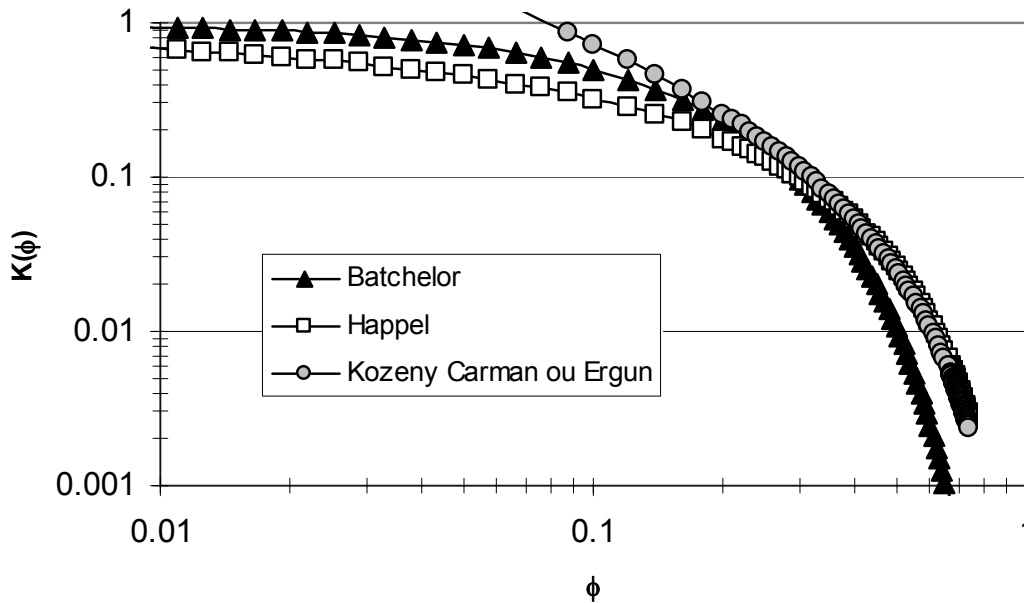


Figure 9-4 : Evolution du coefficient hydrodynamique avec la fraction volumique

### 9.2.3. Viscosité

La viscosité traduit la propension d'une suspension à transférer de la quantité de mouvement dans un gradient de vitesse. La viscosité de la suspension évolue à la fois avec la fraction volumique et le gradient de vitesse. De façon simplifiée, la variation de viscosité avec le gradient de vitesse se traduit par une contrainte seuil (contrainte à gradient de vitesse nul) et/ou un indice de consistance traduisant l'écart de la viscosité avec un fluide Newtonien. Par rapport à la contrainte seuil, il est intéressant de noter que cette propriété qui représente la contrainte à fournir pour mettre en mouvement la suspension « extraction d'une particule de la suspension » est physiquement proche de la pression osmotique « extraction du solvant de la suspension ». Cette propriété s'avère d'ailleurs expérimentalement sensible aux interactions de surface entre particules et plus particulièrement aux minima d'énergie présents dans la suspension (Coussot et al. 1999 <sup>[24]</sup> p 75). Cette propriété est nécessaire aux calculs de filtration tangentielle. L'évolution de la viscosité est donnée par la formule d'Eilers-Chong (Kissa 1999 <sup>[95]</sup>) :

$$\frac{\mu(\phi)}{\mu_b} = \left[ 1 + \frac{1.25\phi}{1 - \phi/\phi_{cp}} \right]^2 \tag{9-11}$$

### 9.2.4. Propriétés relatives : la diffusion collective

La diffusion collective dans la suspension traduit le transfert de matière dans un gradient de concentration. La diffusion peut être déduite de la loi de Stokes Einstein reliant la diffusion au coefficient hydrodynamique (1.1.3.2.) et à la pression osmotique (1.1.3.1.) :



$$\frac{D(\phi)}{D_0} = K(\phi) \frac{d\Pi^*}{d\phi} \text{ avec } \Pi^* = \Pi \frac{V_p}{kT}$$

9-12

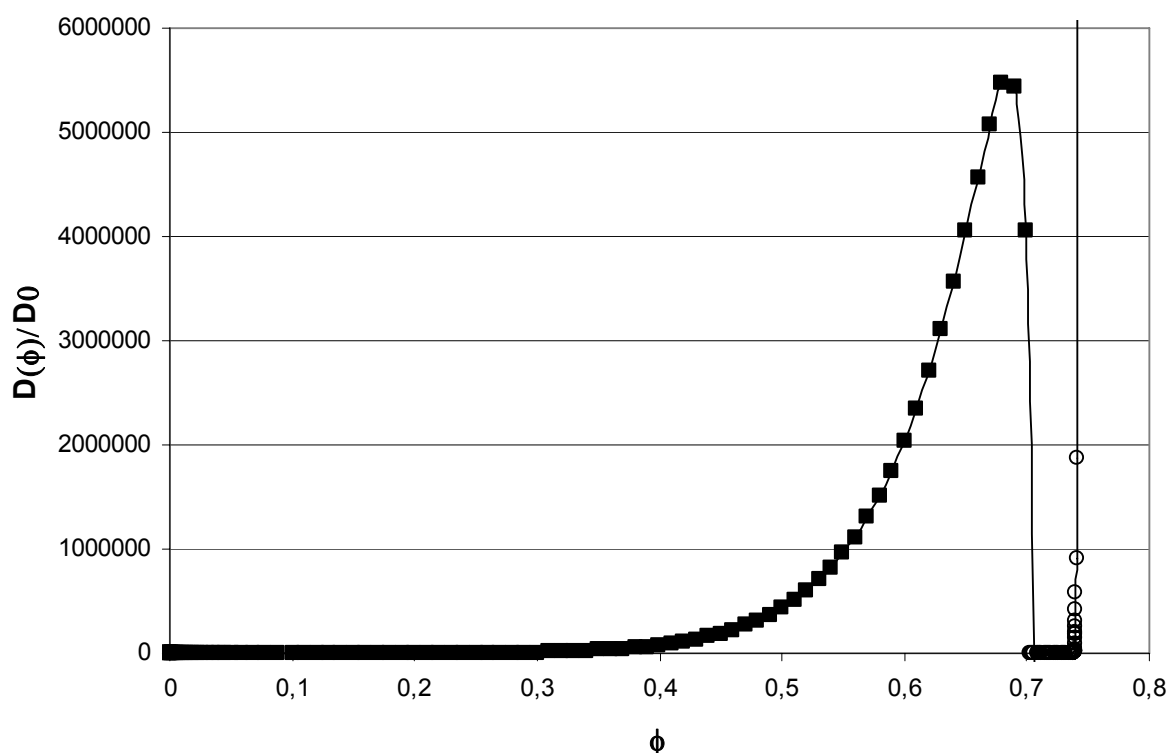


Figure 9-5 : Variation de la diffusion avec la fraction volumique

Le coefficient de diffusion collective augmente de façon importante lorsque les particules constituent un réseau de particules en répulsion (phase liquide). A l'inverse, pour des fractions volumiques importantes (lorsque la faible distance entre particules induit majoritairement des attractions) la diffusion collective se réduit : la cohésion se substitue à la dispersion. Au-delà de la fraction volumique critique, la diffusion deviendrait négative : la matière s'agrège c'est-à-dire se transfère des zones diluées aux zones concentrées. Cependant les frictions entre particules empêchent de pousser au bout ce phénomène : il n'y pas de fusion atomique ! Ces frictions conduisent à une résistance à la compression dans le dépôt qui peut s'apparenter à une diffusivité tel que définie par Sherwood 1997 <sup>[59]</sup> pour les dépôts solides (courbe cercle dans la figure 6-4).



### 9.3. CV

né le 8 juin 1968 à Pontoise (95)  
marié – 2 enfants

#### Activités professionnelles

<p><b>Patrice BACCHIN</b> <i>Enseignant Chercheur</i> <i>Procédés de Séparation et Membranes</i></p>	
<p><b>Université Paul Sabatier</b> Laboratoire de génie Chimique 31 062 TOULOUSE Cedex 9 Tel : 05 61 55 81 63 Fax : 05 61 55 61 39 Email : <a href="mailto:bacchin@chimie.ups-tlse.fr">bacchin@chimie.ups-tlse.fr</a> Web : <a href="http://lqc.inp-toulouse.fr">http://lqc.inp-toulouse.fr</a></p>	

- Depuis 09/1996      **Enseignant-Chercheur/Maître de conférences** à l'Université Paul Sabatier (TOULOUSE III)  
Titulaire de la PEDR depuis Juillet 2004
- 12/1995 - 09/1996      **Chercheur** employé par la société Rhône-Poulenc-Rorer (Vitry sur Seine)
- 12/1994 - 11/1995      **Research Officer** à l'Université de Bath (ROYAUME-UNI)

#### Activités de recherche (détails p 130)

**Thèmes** : Phénomènes interfaciaux et filtration membranaire

**Programmes et contrats de recherche** (liste complète page 130) :

Co-responsable scientifique d'un contrat MINEFI de 2002 à 2005, participation à un GDR du CNRS, deux ANR ...

**Publications** (liste complète page 134) :

15 publications dans des revues internationales, 1 article de revue, 3 publications dans des revues nationales, 2 brevets internationaux, 2 contributions à des ouvrages collectifs, 2 conférences sur invitation, 27 communications

#### Activités d'enseignements (détails p 132)

**Thèmes** : Interface, transport, transfert et procédés

**Type d'enseignements** : Second et troisième cycle

Cours Magistraux : 92 h, Travaux Dirigés : 56 h, Travaux Pratiques : 40 h (année 2005-2006)

**Principales créations de cours** :

- Phénomènes de transport en L3 vers les Procédés Physico-chimiques
- Transferts et procédés en M1 Procédés Physico-chimiques
- Transfert de matière appliqué au biomédical en IUP Technologie et Méthodes Médicales
- Compléments de cours au préparation à l'agrégation (Université Paul Sabatier et ENS Cachan)
- Physico-chimie des interfaces et des phénomènes interfaciaux en M2 PRO Procédés Physico-chimiques et en M2 Recherche (depuis 2005)
- Travaux d'études et de recherche en M1 Procédés Physico-chimiques

#### Formation initiale

- Fev 94 – Nov 94      **Service national**
- Oct 91 – Jan 94      **Doctorat** (mention très honorable avec félicitations du jury) de l'Université Paul Sabatier soutenu le 2 Juin 1994 - Bourse de recherche financée par la Lyonnaise des Eaux-Dumez et le C.N.R.S.
- Juin 91      Diplômé major de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique  
Diplôme d'Etude Approfondie en génie des procédés (Mention Bien)
- Juin 88      **Diplôme d'Etude Universitaire Générale Scientifique "A"** à l'Université Paul Sabatier

## THEMES DE RECHERCHE DEVELOPPES

### Génie des procédés et sciences des interfaces

- Etude de l'influence des phénomènes interfaciaux sur l'efficacité de procédés :
  - séparation par membranes (depuis 1996)
  - co-dépôt électrochimique (depuis fin 1997)
- Modélisation du colmatage des membranes par des suspensions colloïdales (depuis 1997)
- Mesure expérimentale des flux critiques pour les suspensions stables (depuis mi 1999)
- Caractérisation de l'adhésion sur les interfaces par l'étude de la mouillabilité (depuis 2002)
- Filtration sur des microsieves -membrane issus des techniques de gravure de la microélectronique- (en 2003-2004)

## COOPERATIONS INDUSTRIELLES ET VALORISATION

Date Début-fin	Type de contrat	Titre du projet	Partenaires (Coordinateur souligné)	responsable scient. LGC	Montant LGC	% d'implication
2002-2005	MINEFI réseau RITEAU	MEMEAU : procédé de clarification de l'eau : pour une gestion maîtrisée de la qualité, de l'énergie, des rejets et des coûts	<u>AQUASOURCE</u> , ONDEO-DEGREMONT, SFEC, LIPE (INSA) et LTVP (ENSAM)	P. BACCHIN Ph. APTEL	280 000 €	50
2002-2004	Contrat de recherche	Caractérisation d'énergie de surface après bio-salissures	<u>IFREMER</u>	P. BACCHIN	15 000 €	10
2002-2003	Projet Région Midi-Pyrénées	Revêtements composites à matrice métallique électro-déposée	TURBOMECA, Talc de LUZENAC, MECAPROTEC <u>CIRIMAT</u> , LMTG, LGP	P. BACCHIN	env. 15 000 €	10
2001-2002	Contrat de prestation	Mesure de mouillabilité	<u>LGC</u> , Talc de Luzenac	P. BACCHIN	env. 3 000 €	
1998-1999	Contrat de recherche	Mise au point d'un procédé d'ajustement de la composition ionique d'eaux (de boisson)	<u>LGC</u> , DANONE	P. AIMAR	43 000 €	

## PARTICIPATION A DES PROGRAMMES DE RECHERCHE

Coordinateur en 2006 d'une demande de financement ANR Organisation et activité biologique de biofilm développé sur une membranes de filtration sous différentes conditions de flux de perméation. Partenaires : LIPE et le LBB (INSA), Laboratoire de Bactériologie, Virologie et Microbiologie industrielle (Toulouse), Polymères, Biopolymères, Membranes (Rouen). Montant total demandé : 840 000 €

Date Début-fin	Type de contrat	Titre du projet	Partenaires (Coordinateur souligné)	responsable scient. LGC	Montant LGC	% d'implication
2005-2008	ANR	Développement de procédés de fabrication de membranes nano-structurées et résistantes aux solvants	LGC	J.F. LAHITTE	130 000 € / 3 ans (au total)	15
2005-2008	ANR	Optimisation de procédés membranaires assistée par une approche de type génie d'élaboration de la membrane	<u>IEM (Montpellier)</u> , LGC	P. BACCHIN	228 000 € / 3 ans (au total)	20
2005-2008	ARC	Development of constitutive models for concentrated suspensions via particle level simulation	<u>University of Sydney</u> , LGC	P. BACCHIN	280 000 € / an (au total)	
Dec 2003 Dec 2006	GDR 2614	Etude de l'adhésion du biofilm et recherche de voies nouvelles d'inhibition de la fixation des salissures marines	<u>IFREMER</u> CNRS DGA, LCS, UBS, LBB, LGC	P. BACCHIN	env 15 000 € /an	10

Jan 2000 – Dec 2001	Programme matériaux CNRS	Interactions de surface et codépôt électrochimiques de particules de talc	CIRIMAT, LMTG, LGC	P. BACCHIN		
2005	ATUPS	Effet des fractions hydrophiles / hydrophobes sur le colmatage	University of Cranfield, LGC	Y. BESSIERE	2 000 €	
2003	ASUPS	Caractérisation de la stabilité de particules nanométriques	LGC, CIRIMAT	P. BACCHIN	15 000 €	
2000	ASUPS	Interactions de surface et co-dépôt électrochimique de particules	CIRIMAT, LGC	P. BACCHIN	17 000 €	

## RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES ET ADMINISTRATIVES

- Encadrement de stagiaires du DEA « génie des procédés » en 1997, 1999, 2000, 2002, 2003 et 2005
- Membre du comité d'organisation et du comité scientifique du congrès Particle Séparation 2007, Toulouse, France, 9-12 Juillet 2007
- Membre du comité d'organisation du Congrès International ICOM 2002, Toulouse, 7-12 juillet 2002
- Membre du comité d'organisation de la XV<sup>ième</sup> école d'été de la Société Européenne des Membranes, Toulouse, France, 6-10 Juillet 1998
- Membre du conseil du laboratoire depuis janvier 2003
- Membre suppléant de la commission de spécialiste 62<sup>ième</sup> INP depuis 2005

## ENCADREMENT DE THESEES

- B. Espinasse, Thèse soutenue le 15 Décembre 2003 Financement MESR Septembre 2000-2003 Directeur de thèse P. AIMAR 10% Co-encadrement scientifique P. BACCHIN 90% (publications cosignées : 3 publications dans des revues internationales, 1 dans revue une nationale, 1 communications avec actes)
- Y. Bessiere, Thèse Soutenue le 27 Octobre 2005 Financement Contrat MEFI « Memeau » Octobre 2002- Octobre 2005 Directeur de la thèse P. BACCHIN 100 % (publications cosignées : 3 publications dans des revues internationales, 1 dans revue une nationale, 4 communications avec actes)

## FORMATION CONTINU SUIVIE

Formation au logiciel de calcul numérique d'écoulement et de transfert (Estet-Astrid), Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, 20 heures en 1999-2000

## LECTEUR POUR DES REVUES INTERNATIONALES

AIChE Journal (1)  
 Chemical engineering science (2)  
 Colloid and surfaces B : Biointerfaces (1)  
 Journal of membrane science (8)  
 Separation and purification technology (2)

## EXPERTISE DE PROJET :

ACI Nanosciences 2004

## PARTICIPATION A DES JURYS DE THESEES

Membre du jury de thèse de Celia de Fraga Malfatti le 11 mars 2004 à l'UFRGS de Porto Alegre (Brésil)

## IMPACT DES ACTIVITES DE RECHERCHE

Plus de 190 citations (source Science Citation Index en Novembre 2006)  
 Premier Prix Laboratoire en 2004 du concours régional de l'ADERMIP « Excellence pour l'innovation »

### ENSEIGNEMENTS ASSURES

#### **A l'Université Paul Sabatier**

Enseignements dans le domaine des phénomènes de transfert et du génie des procédés en 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycle.

Nature de ces enseignements pour l'année 2005-2006 :

Cours Magistraux : 92 h, Travaux Dirigés : 56 h, Travaux Pratiques : 40 h

**A l'ENS Cachan** (préparation à l'agrégation de sciences physiques option procédés physico-chimiques) : 3h de cours, 4,5 h de TD de 2001 à 2005, extension à 6 h de cours et 6 h de TD en 2005

### CREATION D'ENSEIGNEMENTS

---

Création de cours (9 h) et TD (4 h) « **Physico-chimie des interfaces** » pour le **M2 PRO** Procédés Physico-Chimiques en 2002. Extension du cours au **M2 Recherche** en 2005 et à la filière **Fluide et Procédés de l'ENSIACET/ENSEEIH** (INP) en 2006.

*Ce cours donne aux étudiants les éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes interfaciaux et leurs conséquences en terme de propriétés de transport, de stabilité colloïdales mais aussi d'adhésion et de mouillabilité. Le cours met ensuite l'accent sur les phénomènes électrocinétiques qui peuvent intervenir dans les procédés.*

Création de cours (10 h) et TD (5 h) « **Filtration membranaire** » pour le **M2 PRO** Procédés Physico-Chimiques en 2004.

*Ce cours présente les aspects du génie de la filtration membranaire depuis les notions théoriques jusqu'au dimensionnement d'unités de séparation (multi-étagée en batch ou en continu). Des séances en salle informatique permettent aux étudiants de développer des tableurs pour ce type de calcul.*

Création de compléments de cours à la **Préparation à l'agrégation** de sciences physiques option procédés physico-chimiques –UPS & ENS Cachan–3 heures de cours et 2 heures de TD en Février 1999 –extension à 6 h de cours et 6 h de TD « **Transfert et procédé** » en 2005 – Option fermée en 2006

*Ces compléments de cours donne une vue avancée des phénomènes de transfert dans les procédés puis des procédés de séparation par membranes. Ces cours sont suivis de problèmes adaptés au concours. Des leçons sur ces thèmes présentées par les agrégatifs sont critiquées.*

Création de 12 heures de cours et 8 heures de TD « **Eléments de transfert de matière pour le biomédical** » en 2000 pour l'**IUP Technologie et Méthodologie Médicales**

*Le cours apporte aux étudiants des connaissances fondamentales dans le domaine du transfert de matière en l'illustrant d'exemples appliqués au « biomedical engineering » (dialyse rénale, oxygénation du sang, élimination d'alcool dans le sang, diffusion de produit actif dans un patch ...).*

Création de 12 heures de cours et 6 heures de TD « **Transport, Transferts et Procédés** » en 1998 – extension à 12 h de cours et 12 h de TD en 2001 pour le **M1 PPC**

*Le cours approfondit le transfert de matière et détaille systématiquement les couplages entre les différents phénomènes de transport et de transformation de la matière. Pour chacun de ces couplages, l'approche est basée sur l'établissement de bilan matière, la mise en exergue de nombres sans dimension caractérisant l'équilibre entre les phénomènes et une application à un procédé (cristallisation, filtration, chromatographie, colonne gaz-liquide, ...) est abordé à travers un travail dirigé. En fin de cours, un travail sur un projet par groupes doit permettre aux étudiants de travailler en étant moins dirigés et de se familiariser à l'utilisation d'ordinateur pour la modélisation du transfert de matière.*

Création de 8 heures de cours et 10 heures de TD intitulé « **Phénomènes de transport** » en 1997 – extension à 12 h de cours et 11 h de TD en **L3 PPC** en 2005

*Le cours doit familiariser les étudiants avec les phénomènes de transfert : mécanique des fluides, transfert de matière et transfert thermique. L'objectif est de donner les bases à la compréhension physique de ces phénomènes et de faire apparaître l'analogie dans l'approche du transfert. Les travaux dirigés illustrent le cours et développent quelques exemples d'application.*

Participation à la création de 8 heures de cours (définition du contenu en collaboration avec le SCUJO et la BU de l'université, suivi et examen de projets) en 1998 Connaissance des entreprises MST PPC 1ère année puis intégration dans le **TER « Industrie et Recherche » du M1** en 2004

*Ce travail d'étude et de recherche doit permettre aux étudiants d'avoir une meilleure connaissance des débouchés de leur formation, des différents secteurs d'activités et du type d'emploi qu'ils peuvent être amenés à exercer. Une participation aux formations dispensées par le SCUJO sur la recherche d'emploi et par la BU sur la recherche bibliographique permet de leur donner les moyens et la connaissance des outils de recherche d'information. Les étudiants sont ensuite mis en contact avec un chercheur du laboratoire pour découvrir le type de recherche menées dans le secteur public. Les étudiants appliquent ces connaissances en rédigeant et présentant oralement un travail de recherche où ils détaillent les activités industrielles et la recherche publique dans un secteur d'activité choisi.*

### **Mise au point de manipulation de travaux pratiques**

- Conception et mise au point pédagogique d'une manipulation de Nanofiltration et Ultrafiltration d'un montant de 300 kF pour l'Atelier Inter-Universitaire de Génie des procédés en septembre 2001.
- Achat et participation à la mise au point d'une manipulation d'Osmose Inverse pour la formation M2 PRO Procédés Physico-Chimiques en 2004.

### **RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES**

*Co-responsable* du DESS Génie des Procédés de Séparation (ouverture en septembre 2004 – intégration dans le M2PRO Procédés Physico-chimiques en 2005)

- Elaboration de l'enquête auprès des industriels
- Participation à la mise au point du programme d'enseignement et du dossier d'habilitation
- Mise en place de la formation continu de quatre fonctionnaires d'état Algérien (montant reçu 14 k€)
- Direction des études pour l'année 2004-2005

*Directeur des études* de l'agrégation de sciences physiques option Procédés Physico-chimiques de 1999 à 2004

- Organisation des réunions de création, rédaction de la fiche d'évaluation de la préparation et participation à la discussion des moyens à l'UFR lors de la création
- Organisation du démarrage en septembre 1999 (recrutement des étudiants, recherche des enseignants, organisation de l'emploi du temps)
- Direction des études de 1999 à 2004

*Responsable de la deuxième année* de la MST Procédés Physico-chimiques de Juin 1999 à Juin 2004

- Organisation de l'année
- Lien étudiants – enseignants - administration
- En l'absence de secrétariat mise au point des emplois du temps de Juin à Octobre 1999
- Gestion des notes

*Responsable du module de chimie* de L3 de l'IUP Technologie et Méthodologie Médicales depuis septembre 2002

### **RELATIONS INTERNATIONALES**

- Gestion échange Erasmus avec l'université de Bath – UK- (accueil d'un étudiant de Bath et envoi d'un étudiant en 2005-06)
- Co-responsable (avec A. Ayral IEM Montpellier) de la tâche « Master Européen » du Réseau d'EXcellence Européen NAnoMemPro. Dans ce cadre, mise en place d'accords Erasmus bilatéral en 2006 (Institute of Chemical Engineering de Prague, University of Twente et autres en cours)

### **ACTIVITES D'INTERET COLLECTIF**

Création d'une plaquette et d'un site WEB ([www.ppc.ups-tlse.fr](http://www.ppc.ups-tlse.fr)) sur les enseignements Procédés Physico-Chimiques à l'université en 2004 et 2005

Proposition d'une UE d'ouverture en L2 permettant de sensibiliser à la filière d'enseignements Procédés

Participation à la cellule communication du département de chimie depuis 2005

### **PUBLICATION DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE INTERNATIONALES :**

*15 Publications et 1 article de revue : dont 4 avec des chercheurs étrangers (University of Oxford –UK-, University of Sydney –Australia-, University of Cranfield –UK-, Loughborough University –UK-), 2 avec des partenaires industriels (Aquasource, Talc de Luzenac), deux avec des chercheurs Français extérieurs au laboratoire*

- [16] P. Bacchin, P. Aimar, R. Field, Critical and sustainable fluxes : theory, experiments and applications, *Journal of membrane science*, 281, (2006), 42-69. ARTICLE DE REVUE.
- [15] P. Bacchin, B. Espinasse, Y. Bessiere, D.F. Fletcher, P. Aimar, Numerical simulation of colloidal dispersion filtration: description of critical flux and comparison with experimental results, *Desalination*, 192, (2006), 74-81.
- [14] P. Bacchin, J-P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption : study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 272, (2006), 211-219.
- [13] Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin, Low fouling conditions in dead end filtration : evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure, *Journal of membrane science*, 264, 1-2, (2005), 37-47.
- [12] J.L. Trompette, M.J. Clifton, P. Bacchin, Ion-specific repulsive interactions in colloidal silica dispersions evidenced through osmotic compression measurements and implication in frontal ultrafiltration experiments, *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 2, (2005), 455-461.
- [11] P. Bacchin, B. Espinasse, P. Aimar, Distributions of critical fouling conditions: modelling, experiments analysis and consequences for cross flow membrane filtration, *Journal of Membrane Science*, 250, 1-2, 223-234 (2005).
- [10] Y. Bessiere, P. Bacchin, B. Jefferson, Dead end filtration of natural organic matter : experimental evidence of critical conditions, *Desalination*, 175, 1, 29-36 (2005)
- [9] P. Bacchin, P. Aimar, Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences, *Desalination*, 175, 1, 21-27 (2005)
- [8] P. Bacchin, A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of by critical deposit formation along a membrane, *Journal of Membrane Science*, 228, 2, 237-241(2004).
- [7] M. Meireles, E. Lavoute, P. Bacchin, Filtration of a bacterial fermentation broth : harvest conditions effects on cake hydraulic resistance, *Bioprocess and biosystems engineering*, 25, 5, 309-314 (2003).
- [6] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, Accurate measures of critical flux, a new tool to manage operating conditions in ultrafiltration processes., *Desalination*, 146, 91-97 (2002)
- [5] P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. starov, M.J. Clifton, P. Aimar, A unifying model for concentration polarization gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chem. Eng. Sci.*, 75 (1), 77-91 (2002)
- [4] P. Bacchin, M. Meireles, P. Aimar, Modeling of filtration : from the polarised layer to deposit formation and compaction, *Desalination*, 145, 139-147 (2002)
- [3] P. Bacchin, P. Aimar et V. Sanchez, Influence of interaction on transfer mechanisms occurring during colloid ultrafiltration, *J. Membrane Sci.* 115, 49-63 (1996).
- [2] P. Bacchin, P. Aimar et V. Sanchez Model for colloidal fouling of membrane, *AIChE J.*(1995), 41, 2, p 368-376.
- [1] P. Aimar, M. Meireles, P. Bacchin et V. Sanchez, "Fouling and concentration polarization in ultrafiltration and microfiltration", *NATO ASI Ser.E*, 272 (1994) 27-57.

### **PUBLICATION DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE NATIONALES :**

- [3] Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin, Evaluation du colmatage de fibres creuses en mode frontal : détermination des conditions critiques pour un fonctionnement durable, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 92(2005) B7
- [2] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, Détermination du flux critique : un outil pour la maîtrise du colmatage ?, *Récents progrès en génie des procédés*, Lavoisier (Paris), 89, 483-490, (2003).



- [1] P. Bacchin, A. Bergel, B. Biscans, P. Floquet, X. Joulia, A.M. Wilhem, Génie des procédés : Discipline des interactions et interaction de disciplines, Entropie 35, 216 (1999).

#### BREVET

*2 brevets internationaux dont 1 déposé avec un partenaire industriel*

- [2] Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant, Déposant CNRS, Inventeur Bonino J.P., P. Bacchin, F. Martin, Vaillant S., Ferrage E., Vautrin W., Barthes P., Date de dépôt 09/12/02, FR 0215507 (Extension le 27/07/2006 Composite material composed of a metal matrix and of talc US2006162655)
- [1] Procédé d'appauvrissement en cations monovalents d'une eau destinée à l'alimentation, Déposant compagnie Gervais Danone, Inventeur Aimar P., Bacchin P. Bramaud C. Jauffret H. et Rigaud C. Date de dépôt 20/12/2000, FR2818267 (Extension le 10/10/2002 Process for depleting monovalent cations from a water intended for nutritional purposes US2002144948)

#### PARTICIPATION A DES OUVRAGES COLLECTIFS

- [2] Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitement des eaux et des effluents, CAHIER DU CFM n°2, Ph. Aptel, Ph. Moulin et F. Quemeneur, (2002) N° ISBN:2.9516158-0-9 (Membre du comité de rédaction et co-rédacteur du chapitre 4)
- [1] Méthodes de génie des procédés : étude de cas, Lavoisier, A. Bergel, J. Bertrand (2004), Chapitre 5. Comment opérer une séparation à l'aide d'un procédé à membranes en maîtrisant le colmatage ? M.. Meireles, P. Bacchin et M. Clifton

#### CONFERENCES SUR INVITATION

- [2] P. Bacchin, Phase transition and critical flux during membrane filtration : from dispersion properties to fouling reversibility, Gordon Research Conference, Membranes: Materials & Processes, New London (USA) - 6-11 Août 2006
- [1] P. Bacchin, Principes de base des Technologies à Membranes, 2ème Ecole d'Eté Franco-Maghrébine « Sciences et Technologies à Membranes », Monastir (Tunisie) – 22-24 Septembre 2005

#### COMMUNICATIONS AVEC ACTES AVEC COMITE DE SELECTION

17 communications avec actes, dont 14 orales -5 comme conférencier- (le nom souligné correspond au conférencier pour les communications orales)

- [17] Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin "Evaluation du colmatage de fibres creuses en mode frontal : détermination des conditions critiques pour un fonctionnement durable" Congrès SFGP – Toulouse (France) – 20-22 septembre 2005
- [16] P. Bacchin, B. Espinasse, Y. Bessiere, D.F. Fletcher, P. Aimar, Numerical simulation of colloidal dispersion filtration. Description of critical flux and comparison with experimental results", Congrès ICOM'05 - Séoul (Corée) – 21-26 Août 2005
- [15] Y. Bessiere, P. Bacchin, N. Abidine. "Fouling tests to define critical conditions in dead-end filtration: towards sustainable operations" Membranes in Drinking and Industrial Water Production 2004 – L'Aquila (Italie) - 15-17 Novembre 2004
- [14] Y. Bessiere, P. Bacchin "Dead-end filtration: experimental evidence for a critical filtered volume" Fouling and Critical Flux 2004 – Lappeenranta (Finlande) - 16-18 Juin 2004
- [13] P. Bacchin, P. Aimar "From critical phase transition to critical flux via critical osmotic pressure and critical Peclet number" Fouling and Critical Flux 2004 – Lappeenranta (Finlande) - 16-18 Juin 2004
- [12] J-P. Bonino, S. Vaillant., F. Martin, P. Bacchin, J. Alexis, "Composite Coatings with Talc Particles", Vth International Colloquium on Chromium Plating – Saint Etienne, France, May 24t-27 2004
- [11] C. de Fraga Malfatti, J. Zoppas Ferreira, S. Vaillant, P. Bacchin, J-P. Bonino Influência do tamanho das partículas de SiC na eletrodeposição de revestimentos compostos NIP/SiC, EBRATS 2003, Sao-Paulo, Brésil, 12-15 Mai 2003.

- [10] P. Bacchin, P. Aimar, "How can we make use of the osmotic pressure for colloidal suspension in modeling processes ?", North American Membrane Society NAMS 2003, Jackson Hole, WY, USA, 19-21 Mai 2003.
- [9] Espinasse B., P. Bacchin, P. Aimar. Détermination du flux critique : un outil pour la maîtrise du colmatage ?, MemPro2, Montpellier, France, 14-16 Mai 2003.
- [8] D. Si-hassen, V. Starov, M.J. Clifton, P. Bacchin, P. Aimar, "Ultrafiltration of colloidal dispersions : A theoretical model of the concentration polarization phenomena", ICOM 99, Toronto, 12-18 Juin 1999.
- [7] P. Bacchin, M. Meireles, P. Vayssieres, J.Y. Pommier, "Ultrafiltration de moûts de fermentation : variabilité induite par la physico-chimie du milieu", 6ième congrès français de génie des procédés, Paris, 24-26 septembre 1997, pp 223-228
- [6] M. Meireles, P. Bacchin, P. Aimar, P. Vayssieres, J.Y. Pommier, "Cross flow filtration of fermentation broth : variations induced by physico-chemical modifications of the media, ECCE1, Florence, May 4-7, 1997, pp 1245-1248
- [5] P. Bacchin, V. Alvarez, M. Meireles, P. Aimar, R.W. Field, J.A. Howell Colloid deposition on a membrane surface : role of the suspension stability, Workshop, Colloid Science in Membrane Engineering, TOULOUSE, 13-15 May 1996
- [4] P. Aimar, P. Bacchin, P.Harmant, "Role of colloidal interactions in cross flow filtration", International workshop on colloidal processes in the environment, 29-31/11/96, Aix-en-provence.
- [3] P. Aimar, P.Harmant, P. Bacchin, "Critical flux in ultrafiltration of colloidal suspensions", IMSTEC International Membrane science and Technology Conference, 12-14/11/96, Sydney, Australie publiée dans Proceedings IMSTEC'96, Pub. UNESCO centre for membrane science and Technology, vol.1, p115-117.
- [2] P. Bacchin, P.Aimar, R.W. Field, J.A. Howell, "Colloids deposition onto a membrane surface : role of the suspension stability", Communication à Colloid science in Membrane Engineering, Toulouse 13-15/05/96.
- [1] P. Bacchin, J.A. Howell, R.W. Field, P.Aimar, V.Sanchez, "Colloidal fouling : a comparaison between clays and yeasts ultrafiltration", Communication à Euromembrane, Bath (ROYAUME UNI), 29/09/95 publiée dans Proceedings of Euromembrane 95, Ed. R. Bowen, R.W. Field, J.A. Howell, vol.1, p 41-46.

### COMMUNICATIONS SANS ACTES

10 communications sans actes

- [10] R.F. Cienfuegos, M.L. Fontaine, P. Lenormand, P. Bacchin, S. Castillo, F. Ansart,  $La_{2-x}Ni O_{4+\delta}$  Nanostructured Coatings as Cathode Materials for SOFC, 4th International Nanotechnology Symposium, Dresden, 29 – 30/10/2005
- [9] P. Bacchin, M. Combacau, J-P. Bonino, F. Martin, S. Vaillant, J. Ferret, Procédés de co-dépôt électrochimique de particules de talc dans une matrice métallique : de la formulation de dispersions à l'élaboration de revêtements lubrifiants, Congrès SFGP – Toulouse (France) – 20-22/09/2005
- [8] J-P. Bonino, P. Bacchin, F. Martin, Interactions de surface et co-dépôt électrochimique de particules de talc, Colloque d'étape du programme Matériaux du CNRS, Toulouse, France, 28-30/01/2004
- [7] J-P. Bonino, P. Bares, J. Ferret, S. Vaillant., F. Martin, P. Bacchin, J. Alexis, Un procédé conventionnel pour de nouveaux matériaux : les revêtements composites métal / particules, SURFAIR 2004, Toulouse, France, 8-10/06/2004
- [6] P. Aimar, P. Bacchin "Modelling critical phenomena", Workshop on critical flux, Sydney, Australie, 17/11/03
- [5] P. Bacchin « Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction : from causes to consequences », From critical to sustainable flux Workshop, Oxford, UK, 14-16/09/03
- [4] Causserand C., P. Bacchin et P. Aimar « Mise en évidence du phénomène d'adsorption sur des particules par mesure de potentiel zéta. Application aux argiles et aux oxydes métalliques », Congrès de granulométrie, Toulouse, 21-22/04/98
- [3] P. Bacchin, C. Causserand, M. Meireles et P. Aimar "Effects of surface interactions on the kinetics of colloidal membrane fouling ", Proceedings of AIChE 1994 Spring National Meeting , Atlanta (USA), 17-21/04/93.

- [2] P. Bacchin, M. Meireles, P. Aïmar et V. Sanchez, "Effects of electrolytes on ultrafiltration of colloidal suspension", International Congress on Membranes and Membrane processes, Heidelberg (ALLEMAGNE), 30/08-01/09/92.
- [1] P. Bacchin et Le Lann J.M., "Simulation statique et dynamique d'une unité de traitement biologiques des eaux : nitrification, dénitrification" European Symposium on Computer Aided in Process Engineering, Escape 1, Elsinore, (DANEMARK), 24/05/92.

### MEMOIRE

Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III "Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration" soutenue le 2 Juin 1994 à l'université Paul Sabatier devant le jury composé de :

Président	V. Sanchez	Directeur de recherche, CNRS, LGC, UPS, Toulouse
Rapporteurs	R. Audebert	Directeur de recherche, CNRS, ENSPCI, Paris
	J. Howell	Professeur, Université de Bath, UK
Examineurs	C. Anselme	Ingénieur Lyonnaise des Eaux Dumez, Le Pecq
	M. Comtat	Professeur, LGC, UPS, Toulouse
	J.P. Hulin	Directeur de recherche, CNRS, Paris

### TEXTES DE VALORISATION ET VULGARISATION

Des physiciens innovent...avec succès !, La gazette du laboratoire, Janvier 2005  
Du talc dans l'aéronautique, HEMERA : La lettre du CNRS en midi Pyrénées, Janvier 2005  
Le talc fait de la résistance, Journal du CNRS, 181, Février 2005

### RAPPORTS DE FIN DE CONTRAT

Rapports final et intermédiaire du projet MemEau (transmis au MINEFI en Novembre 2005)  
Rapport final du contrat avec IFREMER (transmis en juin 2004)



#### **9.4. Copies de 5 publications**

P. Bacchin, P. Aimar, R. Field, Critical and sustainable fluxes : theory, experiments and applications, Journal of membrane science, 281, (2006) 42-69. ARTICLE DE REVUE.

Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin, Low fouling conditions in dead end filtration : evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure, Journal of membrane science, 264, 1-2, (2005) 37-47.

P. Bacchin, B. Espinasse, P. Aimar, Distributions of critical fouling conditions: modelling, experiments analysis and consequences for cross flow membrane filtration, Journal of Membrane Science, 250, 1-2 (2005) 223-234.

P. Bacchin, A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of by critical deposit formation along a membrane, Journal of Membrane Science, 228, 2, 237-241(2004).

P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. starov, M.J. Clifton, P. Aimar, A unifying model for concentration polarization gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, Chem. Eng. Sci., 75, 1 (2002) 77-91