



Identification et modélisation au transfert de matière dans des membranes de nanofiltration

Pierre-Yves Pontalier

► To cite this version:

Pierre-Yves Pontalier. Identification et modélisation au transfert de matière dans des membranes de nanofiltration. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL054N . tel-01751163

HAL Id: tel-01751163

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751163>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS

THÈSE

présentée à l'INPL

par

*Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois*

Pierre-Yves PONTALIER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité : Biotechnologies et Industries Alimentaires

Sujet :

**IDENTIFICATION ET MODÉLISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE DANS
DES MEMBRANES DE NANOFILTRATION**

Soutenue publiquement le 13 JUIN 1996 devant la commission d'examen

Membres du jury

Président : M. Jean-Marc ENGASSER
Rapporteurs : M. Jacques LEGRAND
M. Victor SANCHEZ
Examineurs : M. Mohamed GHOU
M. Daniel LEMORDANT

AVANT-PROPOS

Je tiens à remercier, pour leur accueil, Monsieur Daniel TONDEUR, Directeur du Laboratoire des Sciences du Génie-Chimique, et Madame Annie Marc, Directeur de recherche au CNRS et du groupe du Génie des Procédés Biotechnologies et Alimentaires.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur Mohamed GHOUL, Maître de Conférence à l'ENSAIA. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt et la confiance qu'il m'a témoigné.

Je remercie Monsieur Jean-Marc ENGASSER, professeur INPL d'avoir accepté la présidence du Jury.

J'exprime mes remerciements à Messieurs Jacques LEGRAND et Victor SANCHEZ d'avoir accepté et pris le temps d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur Daniel LEMORDANT, professeur à l'université de Tours, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement Ali pour la qualité de son travail de D.E.A. et le temps qu'il a bien voulu consacrer à me tenir compagnie au cours de la modélisation. Ma thèse doit beaucoup à son efficacité mais aussi à sa gentillesse lors de certaines "manips difficiles" de la partie expérimentale.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Marie-Thérèse Barth, Évelyne RONAT, Simone CHANNEL, Fabrice BLANCHARD et Bernard PARISET qui se sont montrés disponibles et m'ont apporté une aide efficace. Je remercie particulièrement Christelle pour son travail et sa gentillesse lors de la rédaction de cette thèse.

Mes remerciements vont aux personnes qui m'ont accompagné au cours de ces années

ceux trop tôt partis : Anne, Catherine, Isabelle, Jamal, François, Hervé, Stéphane, Aurélio

*et plus particulièrement Daniel et son goût pour la fête
 Nicolas et ses goûts musicaux*

*Ceux encore là et pour longtemps : Delphine, Marie-Stéphane, Thierry, Stéphane, Zahi,
Manu*

*et plus particulièrement Séraphin et son exubérance
 Denis et son goût pour les cuillères et les bandes*

exception faite de Fabrice pour son exceptionnelle mauvaise foi de Tifosi Turinois

ceux qui étaient en stage : Jérôme Philippe, le lièvre, la couche d'auzou et Hichem

Je tiens à remercier spécialement Mohamed pour son amitié et son soutien dans les bons comme dans les mauvais moments.

Enfin mes remerciements sont adressés plus particulièrement à mes parents et ma famille, à Isabelle qui ont su me soutenir, m'encourager, m'aider et me supporter tout au long de ces années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

A. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I- PRÉSENTATION DES PROCÉDÉS À MEMBRANE	5
I-1- Filtration tangentielle et filtration frontale.....	5
I-2- Facteurs limitants la filtration sur membrane	7
I-3- Conditions hydrodynamiques.....	8
I-4- Conditions physico-chimiques.....	10
I-5- Configuration	11
I-6- Membranes	13
I-7- Applications des procédés membranaires.....	16
I-8- Conclusion	18
II- PRÉSENTATION DE LA NANOFILTRATION.....	19
II-1- Principaux types de membranes	19
II-2- Principales membranes commercialisées.....	21
II-3- Applications de la Nanofiltration.....	24
II-4 Conclusion	29
III- MODÉLISATION DU TRANSFERT DE SOLVANT ET DE SOLUTÉ.....	30
III-1- Mécanismes de transfert	30
III-2- Modélisation du transfert de matière dans les membranes poreuses non chargées	34
III-3- Modélisation du transfert de matière dans les membranes denses non chargées.....	41
III-4- Modélisation du transfert de matière dans les membranes chargées.....	49
IV- MODULES DE NANOFILTRATION	56
IV-1- Identification des mécanismes.....	56
IV-2- Forces de surface	57
IV-3- Equilibre de Donnan-Effet Donnan.....	64
IV-4- Modèles de nanofiltration.....	66

C. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....	88
I-1- Cas de la membrane de 400 daltons	88
I-2- Cas de la membrane de 200 Daltons.....	102
I-3- Membranes de 100 daltons	110
I-4- Conclusion générale.....	114
II- ÉTUDE DU LACTOSÉRUM	116
II-1- Lactosérum	116
II-2- Étude des propriétés séparatrices	119
II-3- Production de lactose déminéralisé	129
II-4- Conclusion	137

D. MODÉLISATION

I- THÉORIE.....	139
I-1- Hypothèses de bases	139
I-2- Expression des forces et signification des variables impliquées dans le modèle	140
I-3- Écriture des équations du modèle.....	145
I-4- Résolution de l'équation du profil de vitesse.....	151
I-5- Constantes et paramètres du modèle.....	153
II- RÉSULTATS.....	155
II-1- Simulation	155
II-2- Modélisation des résultats expérimentaux	161
II-3- Modélisation des solutions complexes	163
III- CONCLUSION	167

CONCLUSIONS-PERSPECTIVES

ABRÉVIATIONS

RÉFÉRENCES

ANNEXE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les procédés à membrane, sous l'impulsion de l'ultrafiltration, se sont imposés comme procédés de fractionnement et de séparation dans des industries aussi différentes que l'industrie automobile ou alimentaire. Avec le développement des techniques de fabrication des membranes, de nouveaux domaines sont apparus : la microfiltration tangentielle et la nanofiltration.

La nanofiltration connaît ces dernières années un développement industriel très important grâce à son aptitude à séparer sélectivement différentes espèces ioniques et molécules organiques. En effet, ces membranes sont capables de séparer soit des ions de valence différente, soit des molécules organiques de bas poids moléculaire et des ions. Ces membranes ont un seuil de coupure compris entre 100 et 1000 g/mol (Dalton), ce qui correspond à des pores dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Ces membranes sont généralement utilisées dans une gamme de pression allant de 5 à 30 bars.

Le concept des membranes de nanofiltration est relativement ancien et à l'origine a été développé pour le traitement du lactosérum et le dessalement d'eaux. Mais la fabrication de membranes ayant un seuil de coupure entre 100 et 1000 Da s'est avéré difficile. La première génération de membranes, en acétate de cellulose, était peu résistante et n'a pas permis le développement industriel de ce procédé. Il a fallu attendre l'arrivée des membranes composites, formées par une couche mince en polyamide, qui ont une meilleure résistance mécanique et chimique. Les premières applications ont été développées pour l'industrie alimentaire, l'environnement, en particulier pour le traitement d'effluents polluants issus des industries chimiques et automobile.... L'utilisation de ces membranes a été élargie par la suite à de nombreux domaines tels que la biotechnologie, la récupération des arômes et colorants. Ces membranes peuvent aussi être utilisées en combinaison avec d'autres opérations unitaires classiques comme l'électrodialyse, l'échange d'ions pour fractionner et concentrer des effluents industriels.

Les nouvelles membranes de nanofiltration sont en fait des membranes d'ultrafiltration ou des membranes d'osmose inverse modifiées. Le terme nanofiltration recouvre donc une gamme de membranes ayant des propriétés très différentes. De plus, jusqu'à présent la majorité des études se sont surtout orientées sur l'utilisation d'une membrane précise pour une application industrielle spécifique alors que très peu d'équipes ont lancé d'études théoriques. C'est ce qui explique que la connaissance des mécanismes de transfert n'est pas encore maîtrisée.

Or l'analyse des résultats montre que les phénomènes impliqués dans le transfert et la rétention des molécules sont très complexes et ne peuvent pas être décrits par les modèles utilisés en ultrafiltration. Suivant les membranes utilisées, de nombreux mécanismes ont été présentés pour expliquer la rétention des molécules : exclusion stérique, exclusion électrostatique, interactions électrostatiques, forces de friction, équilibre de Donnan... Il peut y avoir association de deux ou plusieurs phénomènes en même temps. Ceci dépend de la nature de la solution à traiter, des propriétés de surface de la membrane et des paramètres hydrodynamiques de fonctionnement du système. De même, le mode de transfert diffusif ou convectif n'est pas réellement défini. Ce retard dans la compréhension des mécanismes est un facteur limitant le développement industriel de ces membranes.

L'évolution de la nanofiltration passe par une meilleure caractérisation des membranes, c'est pourquoi les objectifs de ce travail sont :

- i) contribuer à l'identification des mécanismes de transfert de solvant et de soluté dans ce procédé
- ii) étudier l'influence des conditions opératoires sur les performances de différentes membranes.
- iii) proposer un modèle permettant de prédire les performances de ce procédé dans une large gamme des conditions opératoires.

Ces études ont été réalisées sur des membranes ayant un seuil de coupure relativement faible, de 100 à 400 g/mol (Dalton) afin de mieux comprendre la transition entre le transfert par convection et le transfert par diffusion.

Dans la première partie de ce rapport, nous présenterons successivement une étude bibliographique sur les procédés à membrane d'une façon générale et une étude spécifique sur la nanofiltration. Dans cette présentation, nous développerons plus particulièrement les grandes familles des modèles décrivant le transfert de matière aussi bien en ultrafiltration, osmose inverse que nanofiltration.

Dans la deuxième partie nous rassemblerons et analyserons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans différentes conditions physico-chimiques et hydrodynamiques de fonctionnement, et ceci pour les trois membranes testées avec des solutions modèles ou industrielles. Nous avons choisi le lactosérum comme solution industrielle, car c'est une solution riche en sels et molécules organiques de bas poids moléculaire, qui peut être fractionnée par nanofiltration.

Dans la troisième et dernière partie, nous développerons les hypothèses retenues à partir de l'analyse des résultats et nous présenterons un modèle qui décrit les mécanismes de transfert de matière pour des solutions simples, puis pour des solutions binaires.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I- PRÉSENTATION DES PROCÉDÉS À MEMBRANE	5
I-1- Filtration tangentielle et filtration frontale	5
I-2- Facteurs limitants la filtration sur membrane	7
I-3- Conditions hydrodynamiques	8
I-4- Conditions physico-chimiques	10
I-5- Configuration.....	11
I-6- Membranes	13
I-7- Applications des procédés membranaires	16
I-8- Conclusion.....	18
II- PRÉSENTATION DE LA NANOFILTRATION.....	19
II-1- Principaux types de membranes.....	19
II-2- Principales membranes commercialisées.....	21
II-3- Applications de la Nanofiltration.....	24
II-4- Conclusion.....	29
III- MODÉLISATION DU TRANSFERT DE SOLVANT ET DE SOLUTÉ.....	30
III-1- Mécanismes de transfert	30
III-2- Modélisation du transfert de matière dans les membranes poreuses non chargées	34
III-3- Modélisation du transfert de matière dans les membranes denses non chargées	41
III-4- Modélisation du transfert de matière dans les membranes chargées	49
IV- MODULES DE NANOFILTRATION	56
IV-1- Identification des mécanismes.....	56
IV-2- Forces de surface	57
IV-3- Equilibre de Donnan-Effet Donnan	64
IV-4- Modèles de nanofiltration	66

I- PRÉSENTATION DES PROCÉDÉS À MEMBRANE

On distingue deux types de procédés de séparation des produits agro-alimentaires. Les procédés classiques, tels que la centrifugation, l'extraction liquide/liquide, et les procédés membranaires plus doux. Les premières méthodes de séparation s'effectuent dans un même espace volumique alors que la membrane joue le rôle de barrière physique en s'interposant sur le trajet des molécules, modifiant leur vitesse de passage (Meireles et al, 1992).

Les techniques de séparation membranaires peuvent être classées suivant la force motrice appliquée pour assurer le transfert de matière et suivant la texture et la nature chimique des couches sélectives (Abdeslam, 1984). On distingue trois classes majeures :

- la filtration sur membrane : la contrainte est un gradient de pression,
- la dialyse : la contrainte est un gradient de concentration,
- l'électrodialyse : la contrainte est un gradient de potentiel électrique.

Les techniques de filtration sur membranes sont classées à leur tour suivant la sélectivité de la membrane utilisée et la pression de fonctionnement (Abdeslam, 1984, schéma 1). Quatre classes sont généralement dégagées : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Les trois premiers types utilisent des membranes poreuses. Les membranes d'osmose inverse sont généralement considérées comme étant complètement denses.

I-1- Filtration tangentielle et filtration frontale

Deux grands types de filtration peuvent être envisagés :

- La filtration frontale : le fluide arrive perpendiculairement à la membrane. Cette technique engendre la formation d'un dépôt qui augmente avec le temps, c'est à dire, avec le volume filtré. Ce dépôt entraîne une diminution rapide du flux de perméat. Il s'agit d'une opération discontinue utilisée dans de nombreux domaines des industries agro-alimentaires pour récupérer soit les particules qui se déposent sur la surface filtrante soit le solvant qui traverse le support filtrant (Ripperger et Schulz, 1986).

- La filtration tangentielle : afin de réduire la formation du gâteau, la solution à filtrer peut être amenée d'une manière tangentielle à la membrane. La vitesse tangentielle entraîne, par cisaillement, les particules déposées sur le filtre, ce qui évite la formation d'un gâteau important. Par conséquent, le flux de perméat n'est plus limité par la résistance du gâteau et tend rapidement vers un état pseudostationnaire et la filtration sur membrane devient ainsi un procédé continu. Comme précédemment, cette opération permet de récupérer les

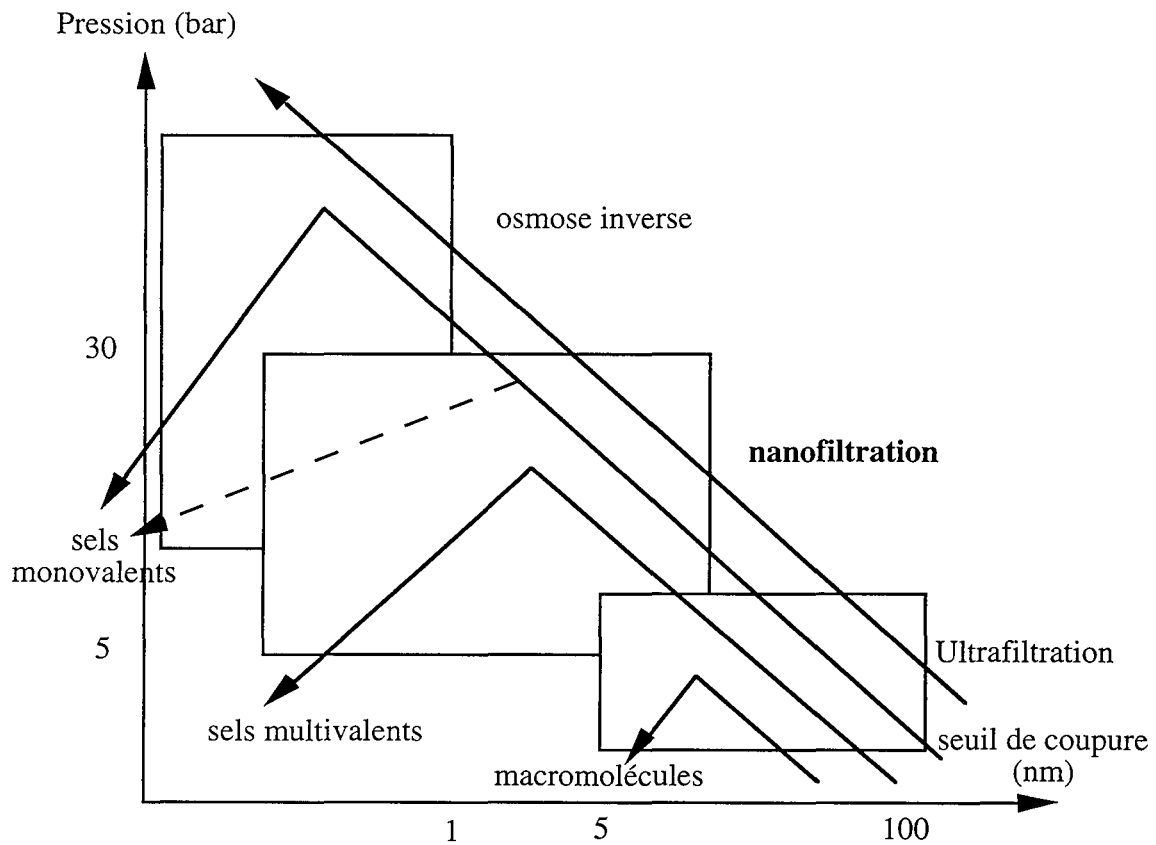


Schéma 1 : Classification de la nanofiltration parmi les procédés à membrane

particules retenues dans une solution concentrée (rétentat) ou bien la solution débarrassée de ses particules (perméat).

I-2- Facteurs limitants la filtration sur membrane

Les performances des modules de filtration dépendent de plusieurs facteurs tels que la polarisation de concentration, l'adsorption des molécules, le bouchage des pores, les paramètres hydrodynamiques d'écoulement, les propriétés physico-chimiques de la solution traitée, la configuration de la membrane et le type de la membrane (Bennassar et Tarodo de la fuente, 1987).

L'évaluation des performances des membranes se fait par la mesure de deux paramètres :

- Le taux de rejet : $TR = 1 - C_P / C_A$

C_P et C_A correspondant respectivement aux concentrations en soluté dans le perméat et dans la solution d'alimentation.

- La perméabilité de la membrane : elle est déterminée à partir de la mesure du débit de perméat qui est transformé en flux en rapportant à l'unité de surface. Le flux s'exprime en $m^3/m^2.s$.

I-2-1 La polarisation de concentration

Lors de la filtration, les molécules retenues s'accumulent à la surface de la membrane. La concentration près de la membrane devient donc supérieure à celle de la solution : il s'agit de la polarisation de concentration primaire. Ce gradient de concentration crée un flux diffusif s'opposant au passage à travers la membrane.

Si la concentration au niveau de la membrane est très élevée, les molécules peuvent interagir pour former un gel compact qui affecte considérablement le transfert de matière : il s'agit de la polarisation secondaire ou de gel. Ce type de colmatage est la principale cause de réduction des flux (Fane et al., 1981). En plus de l'augmentation de la résistance au transfert, la polarisation de concentration peut réduire, dans certains cas, la taille moyenne apparente des pores (Belfort et Altena, 1983). Il s'agit d'un phénomène réversible qui disparaît par simple rinçage à l'eau. Au cours du processus de filtration plusieurs méthodes sont employées pour minimiser cet effet : modification du régime d'écoulement (Rautenbach et Albrecht, 1989 ; Gupta et Howell, 1994 ; Levy et Earle, 1994), création d'instationnarités par l'instauration de tourbillons avec des promoteurs de turbulence (Belfort et Guter, 1972 ; Pitera et Middleman, 1973 ; Gupta et Howell 1994), création de tourbillons de Taylor avec des filtres rotatifs (Kroner et al 1987), création de tourbillons de Dean suite à un écoulement hélicoïdal, création de tourbillons par des jets intermittents placés en amont du système de filtration et ensuite transportés par convection par l'écoulement principal (Belfort, 1988).

I-2-2 L'adsorption

Les molécules bloquées par la membrane peuvent interagir avec cette dernière et restent accrochées.

Il existe deux types d'adsorption :

- l'adsorption superficielle qui diminue le nombre de pores accessibles,
- l'adsorption en profondeur qui diminue le nombre de pores accessibles et la taille moyenne des pores.

L'adsorption à la surface des pores d'une membrane est souvent la première étape du colmatage. Les propriétés d'adsorption et la charge du matériau membranaire sont dans certains cas les principaux paramètres provoquant le colmatage de la membrane par les composés polaires ou ioniques (Randon et al., 1994). De ce fait, le choix d'une membrane est très important, sa composition devant être adaptée au produit à traiter. La réversibilité de ce type de colmatage dépend des forces impliquées : plus elles seront fortes, plus le caractère irréversible sera fort.

I-2-3 Bouchage des pores

La pression transmembranaire appliquée force le passage de molécules qui ont des tailles voisines ou supérieures à celles des pores et qui restent bloquées dans la membrane. Ceci entraîne une diminution de la porosité et par conséquent de la perméabilité de la membrane. Ce colmatage est irréversible et son élimination n'est possible que par le nettoyage de la membrane. Cependant plusieurs techniques permettent de limiter ce phénomène :

- l'utilisation d'une pression membranaire la plus faible possible,
- l'utilisation d'une membrane anisotrope. Comme la taille des pores augmente lorsqu'on s'enfonce dans la membrane, le bouchage n'est que superficiel,
- l'utilisation d'une membrane avec un seuil de coupure adapté.

Le colmatage externe (polarisation de concentration) atteint rapidement une valeur stable car il résulte d'un état d'équilibre entre la convection et de la diffusion. En revanche, le colmatage interne augmente progressivement au cours du temps. De ce fait, il n'y a pas d'état vraiment stationnaire lors de la filtration tangentielle, le flux diminuant toujours au cours du temps.

I-3- Conditions hydrodynamiques

I-3-1 La pression

La force motrice étant la pression, le flux de perméat du solvant pur augmente linéairement avec la pression appliquée. Dans le cas de solutions de macromolécules, plus la

pression est forte plus le colmatage est prononcé par bouchage des pores ou polarisation de concentration. Ces phénomènes diminuent l'effet de la force motrice du transfert (la pression). Le flux a donc tendance à devenir indépendant de la pression (Koutake et al., 1992).

En osmose inverse la pression décroît la perméabilité hydraulique suite à la compaction de la membrane et elle augmente le taux de rétention (Kar on leung et Robinson, 1990 ; Tanimura et al., 1991 ; Benavente et Jonsson, 1994). La variation de l'épaisseur de la membrane, selon ces auteurs, peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\ln \frac{\Delta x}{\Delta x_0} = K_c \Delta P$$

ΔP : Gradient de pression appliqué

Δx_0 : Épaisseur du film sans pression

Δx : Épaisseur du film pour une pression ΔP K_c : Constante de pression

(Kar on leung et Robinson, 1990)

L'augmentation de pression, diminuant la taille des espaces interfibres, entraîne une diminution de la diffusivité, mais aussi de l'épaisseur de la couche filtrante et de la perméabilité de la membrane.

Si le mécanisme de transfert est la diffusion, en théorie le flux de solvant est directement proportionnel à la pression efficace tandis que le flux de soluté est indépendant. Le taux de rétention tend donc vers 1 lorsque la pression est augmentée. En réalité, comme il y a un couplage entre les deux flux, le taux de rétention tend vers une valeur maximale inférieure à 1 (Menjeaud et al., 1993).

I-3-2 La vitesse

La vitesse d'écoulement tangentiel permet d'augmenter généralement le flux en microfiltration et ultrafiltration. Cette augmentation est d'autant plus importante que la pression est élevée (Daufin et al., 1992).

En fait la vitesse a une double influence : elle modifie les caractéristiques hydrodynamiques d'écoulement (force de cisaillement) et les propriétés de la solution à traiter (Lentsch, 1993).

L'augmentation de la vitesse modifie la déposition des protéines sur la membrane, la couche de polarisation et donc l'adsorption (Suki et al., 1984). Cette modification s'explique par l'entraînement des particules par le flux tangentiel. Mais la vitesse augmente aussi le transfert de masse car il y a corrélation entre transfert de masse et convection du fluide.

I-4- Conditions physico-chimiques

I-4-1 La température

La température est un paramètre ayant une influence sur les membranes de polyamide. Le flux de perméat diminue de 3% par degré en dessous de 25°C (Schultze et al., 1992). En effet, le flux est directement lié à la viscosité qui elle-même dépend de la température. Mais la température modifie aussi les propriétés de la membrane et la structure de certaines molécules. Les molécules thermosensibles, comme les protéines, sont nettement dénaturées par une élévation de température. L'altération des produits est un facteur non négligeable qui doit être pris en compte dans le colmatage. Ce dernier modifiant le flux et le taux de rejet (Meireles, 1989 ; Rogissart et al., 1991).

I-4-2 Le pH et la force ionique

Le pH et l'environnement ionique modifient le flux de solvant. Il est courant de constater un flux minimum ou une rétention maximale au pH isoélectrique des particules. De nombreuses études ont été réalisées montrant que les sels, en modifiant les caractéristiques du dépôt, modifiaient la perméabilité. Cela serait dû au changement des interactions soluté-soluté formant un gel plus ou moins dense selon les cas. L'effet du sel dépend du pH, il peut être positif sur le flux au pHi et négatif loin du pHi (Fane et al., 1983).

Le pH agit au niveau des propriétés de la membrane et de la solution. Au niveau de la solution, il modifie la structure des molécules. Le pH modifie la charge des protéines et donc les interactions électrostatiques ou hydrophobes intrachâînes. Cela entraîne un changement de la conformation des protéines. L'ajout de sel peut induire la contraction des protéines ou de polyélectrolytes par un phénomène d'écran de charge (Meireles, 1989 ; Lentsch, 1993 ; Palecek et Zidney, 1994). La protéine ainsi déstabilisée a tendance à s'agréger et à bloquer les pores de la membrane (Koutake et al., 1993).

Le pH influence le coefficient de partition en modifiant la charge des solutés mais aussi en modifiant la charge de la membrane (Heyde et al., 1975).

I-4-3 La composition et la concentration

Les effets de la température et du pH sont liés à la composition de la solution. Des molécules comme les protéines sont particulièrement sensibles aux variations de conditions opératoires. L'adsorption et la polarisation sont des phénomènes principalement associés aux protéines alors que les dépôts et les gâteaux sont associés aux sels insolubles tels que les phosphates (Daufin et al., 1992). La filtration de cellules fait intervenir à la fois des

phénomènes passifs et actifs. En effet, elles se fixent activement sur les membranes de préférence hydrophobes. Ainsi, il est préférable d'utiliser des membranes chargées positivement (Defrise et Gekas, 1988).

La taille, la flexibilité et la structure des particules sont importantes au niveau du taux de rétention mais aussi pour le transfert à travers la membrane. Certaines particules ont même un transport qui semble facilité.

L'augmentation de concentration induit une instabilité des protéines entraînant un plus fort colmatage (Meireles, 1989). Dans le cas de solutions d'électrolytes, à faible concentration, les interactions entre charges sont dominantes alors qu'aux fortes concentrations, c'est l'exclusion diélectrique qui est prépondérante (Heyde et al., 1975 ; Desbrieres et al., 1981).

I-4-4 La taille des molécules

Plus les particules sont petites plus la résistance spécifique de la couche de polarisation est grande mais lorsque la taille des particules croît, le transport en retour par diffusion se fait plus difficilement. Dans le cas de suspensions colloïdales, le flux obtenu est supérieur à celui attendu. C'est le phénomène appelé 'tubular pinch effect'. Le transport en retour est augmenté par la migration radiale, c'est à dire l'éloignement de la paroi (Green et Belfort, 1980 ; Fane, 1984). Une couche de particules existerait le long de la paroi dans laquelle il y aurait un cisaillement non uniforme.

I-5- Configuration

La performance d'une installation de filtration dépend de la structure des membranes mais également des caractéristiques du module.

La principale nécessité d'un module de filtration tangentielle est d'habiller la membrane de façon à ce que l'alimentation soit séparée du perméat et que ces deux flux ne se mélangent pas. Il doit également supporter le gradient de pression, optimiser l'écoulement pour éviter la formation du gâteau. Enfin les considérations économiques sont très importantes. Il faut que le coût de fabrication ne soit pas trop élevé, que le système soit aussi compact que possible tout en conservant un remplacement aisé des membranes (Belfort, 1988).

Différents types de modules ont été développés : module plan, module spirale, module tubulaire, module fibre creuse et filtre rotatif. Leur conception est adaptée aux différents types de membranes, à l'effluent à traiter mais aussi pour permettre une circulation maximum sans dénaturer le produit, avoir un maximum de surface de membrane par unité de volume.

I-5-1 Modules plans

Les modules plans se présentent comme de simples feuilles. Ce type de module est peu coûteux car très simple à mettre en oeuvre. Mais la surface filtrante reste très faible par rapport à l'encombrement engendré (Ceccaldi, 1984). Cette technique permet la filtration de petits volumes.

I-5-2 Modules tubulaires

Les membranes ont la forme de cylindres percés d'un (monocanal) ou de plusieurs canaux (multicanaux) par où pénètre la solution à filtrer. Le rétentat sort à l'autre extrémité du canal alors que le perméat traverse la membrane et sort latéralement. La forme du canal peut être variable, elle est généralement circulaire mais elle peut être optimisée sous forme d'étoile ou en forme plus complexe pour augmenter la vitesse d'écoulement à la membrane (Gupta et Howell, 1994).

Ce système est volumineux mais est moins sensible à l'encrassement et ne nécessite donc pas de pré traitement. Le nettoyage est également plus aisé car il est possible de faire circuler le fluide en sens inverse.

I-5-3 Modules spirales

Une ou plusieurs feuilles membranaires sont enroulées autour d'un axe. L'alimentation se fait dans le sens de cet axe ou perpendiculairement. Le rétentat sort de l'autre côté alors que le perméat est collecté dans l'axe. La réalisation de telles membranes est beaucoup plus complexe car elle entraîne la superposition de couches filtrantes et non filtrantes. Ce type de configuration est surtout rencontré pour des membranes à faible débit dont il est nécessaire d'augmenter la surface filtrante sans trop augmenter le volume de l'installation. Mais ces modules nécessitent un pré traitement mettant en oeuvre des installations souvent aussi importantes que le procédé à membrane. En revanche l'énergie de pompage est beaucoup plus faible comparée à celle des modules tubulaires (Guizard, 1993).

I-5-4 Modules à fibres creuses

Dans ce type d'installation l'alimentation de la membrane se fait par l'intérieur de la membrane qui est percée d'un canal. Le perméat est éliminé par l'extérieur de la membrane. Cette membrane est surtout utilisée dans le cas de culture de cellules avec recyclage de celles-ci.

I-5-5 Filtres rotatifs

Le mouvement produit un phénomène de flux secondaire (tourbillons de Taylor) limitant le colmatage (Kroner et al., 1987).

I-6- Membranes

I-6-1 Composition

Les membranes utilisées en filtration ont un rôle mécanique de résistance à la pression, de barrière statique aux molécules mais aussi physico-chimique (interactions électrostatiques...). L'évolution des membranes s'est faite dans le but d'améliorer la résistance mécanique, thermique et physique ainsi que la porosité (flux de perméat). La caractérisation de la membrane commence par la connaissance de sa composition (Cheryan, 1986).

*** Membranes en polymère naturel modifié**

Les premières ont été les membranes en acétate de cellulose. Elles sont faciles à fabriquer mais peu résistantes.

Les membranes en polyamide.

*** Membranes en polymère organique**

Polysulfone, polypropylène

*** Membranes composites ou organo-minérale**

*** Membranes minérales ou céramiques :**

Ces membranes peuvent être stérilisées à la vapeur et présentent une bonne tenue sur une gamme de pH de 1 à 14. (Brown et Kavanagh, 1987). Elles sont aussi plus résistantes mais moins poreuses que les membranes de polymère. (Ripperger et Schulz, 1986).

I-6-2 Caractérisation des membranes

a) méthodes empiriques

A partir du taux de rejet deux critères ont été définis :

- Le seuil de coupure : il correspond à la masse moléculaire au delà de laquelle les espèces chimiques sont arrêtées à plus de 90%. Il est déterminé avec des solutions étalons et il est exprimé en Dalton (g/mol). La valeur obtenue n'est correcte que si le taux de rejet de la molécule est déterminé en tenant compte de la concentration réelle à la paroi (Kim et al, 1994). Ce seuil varie avec les conditions d'utilisation et la forme, la charge du soluté étalon. Pour une même membrane, le taux de rétention du lysosyme passe de 5 à 90% lorsque la force ionique du milieu augmente (Meireles et al., 1992). Ce problème de définition est fréquent car une méthode standard n'a pas encore été adoptée par l'industrie (Rudie et al., 1993). Mais en général ce sont des solutions de dextran qui sont utilisées (Tkacik et Michaels, 1991).

- La zone de coupure : elle correspond à la gamme des masses moléculaires dont le taux de rejet va de 0 à 100%. Mais du fait de sa dépendance vis à vis des conditions d'utilisation il semble plus à propos d'utiliser la notion de distribution de taille des pores de la membrane (Meireles et al., 1992).

b) méthodes physiques

Elles permettent d'obtenir des renseignements sur les caractéristiques physiques de la membrane.

Ces caractéristiques peuvent être déterminées par différentes méthodes :

- Porométrie de l'air : elle est utilisée pour déterminer la distribution de taille des pores. Dans ce cas l'échantillon, mouillé par un liquide de faible tension superficielle, est soumis à une pression d'air croissante. Les pores sont progressivement débouchés et les valeurs de débit, enregistrés pour chaque palier de pression, sont reliées au diamètre des pores et au volume poreux (Jourdan, 1994).

- Point de première bulle : il est utilisé pour déterminer l'intégrité de la membrane. Le point de première bulle prévoit un mouillage de l'élément et un essai à pression croissante jusqu'au débouchage du premier pore (Paterson, 1989 ; Jourdan, 1994).

- Permporométrie bilinguistique : la méthode est basée sur l'hypothèse que le liquide saturant A est remplacé dans le pore par le liquide B, non miscible avec A et moins mouillable. Selon l'équation de Cantor : $r = 2\delta$ où δ est la tension interfaciale entre les deux liquides. Le diamètre moyen des pores est calculé en utilisant la relation de Hagen-Poiseuille. Cette technique mesure la dimension du pore qui est en contact avec le liquide juste à l'entrée. Mais cette méthode est limitée par l'utilisation de l'équation de Hagen-Poiseuille qui fait des hypothèses sur la forme des pores. L'interconnexion entre les pores, dans le cas des membranes en céramique, rend inapplicable cette équation (Lim et al., 1993 ; Kim et al, 1994).

- Thermoporométrie : l'étude thermodynamique du refroidissement d'un condensât capillaire montre que l'équilibre peut être préservé entre les trois phases, liquide, solide, gaz, en dessous du point triple si la pression limite est inférieure à celle du solide d'une quantité telle que leurs potentiels chimiques restent égaux. Cette condition se réalise au sein d'un capillaire par le fait que les phases liquides et solides sont séparées par un ménisque qui s'incurve progressivement au cours de l'abaissement de température et maintient une différence de pression ΔP_s de plus en plus importante entre les deux phases. L'abaissement maximum de température est lié à la courbure du ménisque qui dépend de la taille du pore.

La thermoporométrie repose donc sur l'exploitation du thermogramme délivré par un calorimètre basse température, lors du changement d'état d'un fluide retenu dans le matériau à étudier. Le pic de transformation du fluide permet de déterminer à chaque température la taille des pores où se produit le changement d'état à partir des relations suivantes :

$$R_p(\text{nm}) = -\frac{64,67}{\Delta T} + 0,57 \quad \text{Solidification} \qquad R_p(\text{nm}) = -\frac{32,33}{\Delta T} + 0,68 \quad \text{Fusion}$$

(Desbrieres et al, 1981)

En fait cette technique ne mesure pas la taille du pore à la surface mais plutôt la dimension de la cavité liée au pore, donc à l'intérieur de la membrane (Kim et al, 1994).

- Microscopie : la microscopie électronique à balayage a été largement utilisée pour l'étude de la structure de la membrane, du colmatage (Kim et Fane, 1994). Cette technique donne des résultats très proches de ceux obtenus avec la mesure du seuil de coupure (Kim et al, 1994). Mais la résolution obtenue est trop faible pour la caractérisation de membranes dont la taille des pores est faible. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission est difficile car elle pose de gros problèmes d'artefacts (Bottino et al., 1994). Une technique pour améliorer la résolution est l'utilisation de la microscopie électronique à balayage de faible voltage. La diminution du voltage diminue les artefacts et permet une résolution jusqu'à 0,7 nm. Une plus faible énergie diminue la pénétration, il faut donc diminuer l'épaisseur du dépôt, ce qui diminue la conduction. Le rapport épaisseur du dépôt et résolution obtenue doit être optimisé (Kim et Fane., 1994).

Une autre voie peut être l'utilisation de la microscopie de force atomique (AFM). Cette technique donne des images topographiques de surfaces non conductrices avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Les échantillons peuvent être traités sans préparation. En effet l'AFM ne nécessite pas de couche métallique mais son utilisation reste limitée à des membranes dont la rugosité n'est pas trop élevée (Bessièrès et al., 1995 ; Bowen et al., 1995).

- Mesure du potentiel zeta : l'excès de charge à la paroi est compensé par un excès de charge local au niveau de la solution. Si un gradient de pression est imposé, le fluide va entraîner les charges. Le déplacement de la solution par rapport aux parois statiques induit un potentiel d'écoulement (Sheludko, 1966 ; Aveyard et Haydon, 1973 ; Hiemenz, 1986). Le potentiel d'écoulement est donc équivalent au potentiel qui existe au niveau du plan de frottement qui sépare les phases mobiles et immobiles. Le potentiel à ce plan est appelé potentiel zeta (Adamson, 1976 ; Hiemenz, 1986).

La mesure du potentiel courant est une mesure approximative du potentiel zeta. L'équation de Helmholtz-Smoluchowski est généralement utilisée (Nyström et al., 1994) :

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \chi}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

η : Viscosité du perméat

ϵ_0 : Permittivité du vide

χ : Conductivité de la solution

ϵ_r : Constante diélectrique du milieu

Bien que discutable, la méthode de mesure du potentiel de courant est la meilleure méthode pour caractériser la densité de charge à la surface d'un milieu filtrant (Benavente et Jonsson, 1995 ; Pihlajamäki et Nyström, 1995)

I-7- Applications des procédés membranaires

Les procédés industriels de filtration tangentielle sont principalement axés sur le traitement des particules (microfiltration), des macromolécules (ultrafiltration) et des sels (osmose inverse) (Thoraval et al, 1994). Les procédés à membranes sont essentiellement implantés dans les industries alimentaires et agricoles (IAA), surtout dans le domaine laitier, ainsi que dans les industries mécaniques et automobiles mais il faut noter l'émergence de nouvelles applications industrielles dans les secteurs papetiers, textiles et imprimeries (Valverde Margely, 1994).

I-7-1 Osmose inverse

L'osmose inverse, procédé relativement ancien, a été développé pour le dessalage de l'eau. La membrane a donc été conçue comme semi-perméable ne laissant passer que l'eau (Tanimura et al., 1991). Elle a surtout été utilisée pour la déminéralisation du lactosérum (Maubois, 1993), pour la potabilisation de l'eau (Ridgway et al., 1984 ; Schultze et al., 1992). Mais d'autres applications plus spécifiques ont néanmoins été développées comme le dessalage d'eau de refroidissement pour leur recyclage (Lywood, 1994) ou le traitement du vin. Dans ce cas, l'utilisation de l'osmose inverse reste très limitée par la faiblesse des débits et par la législation sur la concentration des sucres fermentescibles (Moutounet et Escudier, 1993). L'osmose inverse est également utilisée pour la séparation alcool/eau. En général les membranes sélectives pour l'alcool sont plus efficaces que les membranes sélectives pour l'eau (Tanimura et al., 1992).

I-7-2 Ultrafiltration

L'ultrafiltration est principalement utilisée pour le traitement d'huiles de coupe qui sont utilisées comme agents de lubrification. Après utilisation, ces huiles doivent être rejetées alors qu'elles contiennent de fortes charges en matières organiques (30-300 g/l). L'ultrafiltration est utilisée pour l'élimination des huiles libres (Matamoros, 1994). L'ultrafiltration est également beaucoup utilisée par l'industrie laitière car il existe de nombreuses applications. Elle permet la standardisation en protéines du lait pour faire du fromage ou pour la consommation. De plus l'ultrafiltration concentre le lait pour faire des préfromages (concentration totale) ou est utilisée dans le process du Cheddar (concentration intermédiaire) (Maubois, 1993). L'ultrafiltration est utilisée dans le traitement du lactosérum pour la récupération des protéines (Perrut et Nicoud, 1992).

L'ultrafiltration permet également la purification-concentration de solutions impures de métaux. Les ions étant trop petits il faut soit les adsorber soit les complexer avant filtration. (Lo et al., 1994). L'ultrafiltration micellaire constitue une méthode efficace pour l'élimination des

solutés organiques des solutions aqueuses. A cet effet, des tensioactifs sont ajoutés dans le système de façon à obtenir des micelles. Ainsi, lorsque la solution est filtrée sur une membrane, la plupart des tensioactifs et des solutés organiques sont retenus sous forme de micelles. Cette technique est utilisée par exemple pour la concentration récupérative de colorants azoïques (Popescu et al., 1994).

Utilisées seules pour le traitement de l'eau les membranes d'ultrafiltration connaissent des limites pour la rétention des pollutions dissoutes telles que les micro-polluants organiques mais aussi le fer, les nitrates, l'ammoniaque. C'est pourquoi leur avenir passe par leur combinaison avec d'autres types de traitement qu'ils soient physico-chimiques (adsorption sur charbon actif, oxydation) ou biologiques. Les bioréacteurs à membrane permettent de mettre en oeuvre des bactéries spécifiques d'une pollution à traiter.

I-7-3 Microfiltration

Actuellement de nombreuses installations de potabilisation par membranes utilisent soit de l'ultrafiltration soit de la microfiltration. La microfiltration tangentielle est généralement préférable à l'ultrafiltration pour la potabilisation des eaux de surface et de forage car dans les mêmes conditions les débits sont plus importants tout en donnant des eaux de très bonne qualité (Volpini et al. 1994). La première station d'épuration conçue autour de la microfiltration, en Europe, pour traiter la totalité des effluents de deux villages a été construite au Pays de Galles par la société Memcor (Niay, 1994).

En oenologie l'intérêt de la microfiltration tangentielle réside dans l'obtention simultanée de la limpidité et de la stabilité microbiologique à un niveau qui ne peut être atteint directement avec les autres techniques disponibles. Les applications potentielles sont la production de moûts stériles, le contrôle de la flore dans la fermentation alcoolique et l'élimination de pigments bruns (Moutounet et Escudier, 1993). Les nouvelles membranes respectent également la composition chimique très importante pour l'obtention de produits de qualité (Berger et al., 1994).

Les techniques de microfiltration et ultrafiltration peuvent être introduites dans divers procédés d'extraction-purification comme l'extraction d'enzyme intracellulaire d'*Aspergillus* (Cabane, 1993). La microfiltration est utilisée à deux niveaux dans l'extraction-purification d'immunoglobulines pour la concentration des cellules d'*E. coli* jusqu'à 250 g/l puis la récupération des immunoglobulines par épuisement en diafiltration (Cabane, 1993). La microfiltration est également utilisée pour la culture de cellules eucaryotes et la production de protéines par l'utilisation de bioréacteurs à membranes de deux types : bioréacteurs fibres creuses ou par recyclage extérieur (Rabaud, 1993).

Dans l'industrie laitière l'utilisation de la microfiltration commence à apparaître avec notamment la stérilisation du lait à froid (Jiokap-Nono et Ghoul, 1995). Cette technique élimine les bactéries présentes dans le lait sans en dénaturer le goût. En fromagerie, la microfiltration

pourrait être utilisée pour la séparation de la caséine micellaire et des protéines solubles (Maubois, 1993).

La technique de ressuage est une technique de contrôle non destructive destinée à mettre en évidence les défauts éventuels, tels que des fissures, sur des pièces dont la qualité doit être parfaite. Les effluents des lignes de ressuage sont constitués d'une eau industrielle chargée de produits polluants tels que des hydrocarbures, des solvants, des colorants. La filtration sur charbon actif, actuellement utilisée, est insuffisante. Les résultats d'analyse de filtrats de microfiltration montrent qu'ils peuvent être renvoyés dans le cycle fabrication (Menneray et Florentin, 1994).

I-8- Conclusion

Les procédés à membrane sont de plus en plus utilisés dans le secteur de l'environnement, qui est un marché qui devrait atteindre globalement 300 milliard de Dollars aux États-Unis en l'an 2000. Le problème majeur résidera dans la séparation de composés chimiques et de l'eau (Stern, 1994).

Les procédés à membrane peuvent également s'implanter au niveau de stations d'épuration des eaux souterraines de petites collectivités car ils peuvent être automatisés tout en étant capable de faire face à des variations brutales de la composition de l'eau ce que ne peuvent faire les procédés traditionnels (Legeron et al., 1994).

II- PRÉSENTATION DE LA NANOFILTRATION

La nanofiltration est un procédé à membrane intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration aussi bien du point de vue seuil de coupure que de la pression transmembranaire appliquée. En effet, ces membranes permettent de retenir les solutés de faible poids moléculaire (inférieur à 1000 Da) et laissent passer complètement ou partiellement les sels. La pression appliquée varie entre 10 et 30 bars.

Cette position intermédiaire confère à ces membranes une sélectivité plus au moins poussée vis à vis des molécules traitées qui peut être exploitée, par exemple, pour assurer en une seule étape le dessalage et la concentration des molécules organiques (Treffry-Goatley et Gilron, 1993).

La première génération de membrane de nanofiltration ou membranes d'osmose inverse lâches a été réalisée en 1977 par Fluid System (Californie). Elles étaient destinées à l'adoucissement de l'eau avec un taux de rejet de 47 % des sels monovalents. Ces membranes, fabriquées en acétate de cellulose, ont été à la base d'un projet de traitement des eaux usées réalisé en Floride entre 1980 et 1983.

Le terme nanofiltration dérive du terme " nano " signifiant 10^{-9} m et se réfère à la taille des pores de la membrane. Le terme nanofiltre ou nanofiltration a été déposé par Film-Tec et désigne les membranes ayant un seuil de coupure (MWCO) compris entre 200 et 1000 Da. Ce terme a été retenu en 1992 par la fédération internationale des industries laitières et il regroupe toutes les anciennes appellations telles que les membranes d'osmose inverse basse pression, desserrées ou lâches

II-1- Principaux types de membranes

II-1-1 Membranes de cellulose

Les premières membranes qui ont été réalisées étaient en diacétate de cellulose. Ce sont des membranes asymétriques réalisées en une seule étape d'inversion de phase. La partie supérieure est dense, contrairement à la partie inférieure, mais leur composition est identique. La transition entre la couche active et le support poreux se fait de manière graduelle. C'est ce qui explique le changement de propriétés avec la compaction. En général les membranes deviennent de plus en plus serrées. Ces modifications expliquent le faible développement de ces membranes (Pepper, 1988).

II-1-2 Membranes composites en film fin (TFC)

Les membranes composites sont formées en deux étapes : formation d'une couche épaisse non sélective puis ajout de la surcouche filtrante. L'avantage de ces membranes est l'optimisation séparée des deux couches. Dans certains cas la couche filtrante de nanofiltration est déposée sur une couche filtrante d'ultrafiltration, les membranes sont alors tri-couche.

a) Membranes en polyamide

Ces membranes sont réalisées par polymérisation interfaciale c'est à dire que l'entrecroisement des polymères se fait dès l'apparition du film à l'interface, mais la polymérisation se produit dans la phase organique.

** Membranes en piperazine*

La couche filtrante est placée sur un support de polysulfone et présente une charge négative car riche en groupement carboxyliques. Ce sont, par exemple, les membranes NF 40 ; XP 45 (Film-Tec), NTR 7250 (Nitto-Denko) ou UTC-20 ; UTC-50 et UTC-60 (Toray).

** Membranes en diamine*

Différents types de monomères peuvent être utilisés :

- Amines monomériques aliphatiques

Les polyamines monomériques peuvent former des membranes résistantes au chlore actif si les atomes N amide ne sont pas directement liés aux cycles aromatiques. Les membranes sont en (N méthyl-amino-méthyl) méthane réagissant soit avec de l'isophtaloyl (TM20) ou du chlorure de trimesoyl (TM60). Ces membranes sont capables de traiter des mélanges huile/eau.

- Amines monomériques aromatiques

Les membranes formées ont des charges anioniques moyennes et sont donc colmatées par des surfactants cationiques. Le N, N diméthyl formamide réagit avec le chlorure d'acyle pour former un chlorure d'iminidium qui peut être hydrolysé pour former des groupements COO^- . Ce sont les membranes NF50 et NF70 (Film-Tec), NTR-759 (Nitto-Denko), UTC-70 (Toray)

II-1-3 Membranes inorganiques

L'efficacité d'une membrane inorganique repose sur les propriétés de la couche finale qui doit être homogène, perméable... Les techniques usuelles ne peuvent réaliser des mésopores de taille inférieure à 100 nm mais le procédé sol-gel ouvre une voie prometteuse.

Différents matériaux peuvent être employés par le procédé sol-gel pour faire des membranes inorganiques de nanofiltration :

- Membrane purement inorganique faite de nanocristaux oxydés associés à faible température,
- Membrane céramique modifiée par ajout de groupes organiques sur le support inorganique,
- Membrane composite où un mélange de polymères organiques/inorganiques est fixé sur une matrice inorganique (Guizard et al., 1992).

La méthode sol-gel peut être réalisée selon deux voies dépendant de la nature du précurseur sel métallique ou aloyde. La transition sol-gel se fait par le développement d'amas par réaction de condensation jusqu'à ce que ces amas se touchent pour former un gel (Julbe et al., 1993).

II-1-4 Membranes particulières

Des membranes pour séparation spéciale sont apparues pour, par exemple, la séparation de solutions à base de solvants qui détruiraient les supports classiques. Membrane products Kiryat Weizmann Ltd a développé des membranes ayant de fortes résistances aux solvants : MP-40 ; MP-50 ; MP-60. Elles sont dites stables aux solvants aprotiques, cétones, alcanes, alcools (Treffry-Goatley et Gilron, 1993).

II-2- Principales membranes commercialisées

Les membranes composites réalisées par polymérisation interfaciale sont parmi les membranes d'osmose inverse qui ont le plus de succès (Toray PEC 1000 ; Film-Tec FT30). Cependant ces membranes ont un grand défaut : elles ont une faible résistance à l'eau de Javel.

Cette tendance se retrouve également en nanofiltration avec les membranes Film-Tec (NF40), Toray (UTC-20 et UTC-60). Mais le grand nombre d'applications différentes a entraîné le développement de nombreux autres types de membranes.

II-2-1 Sociétés américaines

a) UOP Fluid System

Le premier constructeur de membranes de nanofiltration en acétate de cellulose (ROGA 8150) a développé ensuite d'autres membranes adoucissantes avec un seuil de coupure entre 50 et 200 Da : la série 8921 UP en polyamide (TFCS 4921) et la série 8231 LP (ROGA 4231) avec des taux de rétention élevés pour NaCl (>75%) (Conlon et Mc Clellan, 1989 ; Raman et al., 1994).

b) Film-Tec

Les membranes commercialisées par la société Film-Tec sont très nombreuses. Les plus connues sont les membranes de la série NF : NF40 et NF40HF ; NF45 ; NF50 ; NF70 (Eriksson, 1988). La membrane NF50 n'est plus produite car elle évoluait très rapidement au cours du temps vers la membrane NF70 (Petersen, 1993).

D'autres membranes ont été développées pour certaines applications spécifiques. La membrane XP-45 a été développée spécifiquement pour avoir un faible taux de rétention en NaCl pour éliminer, par exemple, les sulfates de l'eau de mer (Cadotte et al., 1988).

c) Desalination Systems

Deux membranes sont particulièrement connues : les membranes Desal5 et G-20. La première est composée de 3 couches composites : polysulfone micro poreuse, polysulfone sulfonée et une couche ultrafine, peut-être en polypiperazineamide (Schirg et Widmer, 1992 ; Petersen, 1993). Il semble que la composition de la G-20 soit très proche (Wang et al., 1995).

d) Millipore

Elle a développé des membranes de seuil de coupure 100 Da (nanomax 95 et R25A) ou de 400 Da (Nanomax 50 et R76A). Ces membranes sont en polyamide aromatique sur support de polysulfone.

e) Autres

La société Osmonics a sorti des membranes anioniques en un seul polymère avec une forte charge et un seuil de coupure compris entre 2000 et 5000 (Rudie et al, 1993). Appellées membranes de type B, elles ont un taux de rejet en MgSO_4 faible mais élevé pour Na_2SO_4 (Raman et al., 1994).

La société Dupont a également développé une membrane adoucissante SM15 en polyamide sur support de polysulfone de seuil de coupure compris entre 75 et 350 (Conlon et Mc Clellan, 1989).

II-2-2 Sociétés japonaises

a) Nitto-Denko (Nitto electric industrial)

Deux grandes séries de membranes ont été développées. La série NTR 7250 est en polyvinylalcool ce qui donne une membrane chargée négativement. La série 7400 a été créée pour avoir des membranes ayant une bonne résistance à l'eau de Javel (10000 ppm), au pH (1 à 13) et à la température (80°C). La couche de nanofiltration est en polyether sulfone

sulfonée sur une couche d'ultrafiltration en polysulfone neutre. Deux types de ces membranes sont proposées : NTR 7410 et NTR 7450 (Ikeda et al., 1988).

Des membranes adoucissantes ont également été réalisées (NTR 729HF et NTR 739HF) avec des taux de rejet en NaCl de 92% (Conlon et Mc Clellan, 1989).

b) Toray

La société Toray a développé trois grandes séries de membranes SC, UTC et SU. Les membranes de la série UTC, de 20 à 60, sont en polyamides ramifiés auxquels sont attachés des groupements acide et basique faibles (Simons, 1993). La membrane UTC-20 a une charge négative alors que la membrane UTC-60 est amphotère. La membrane SC (SC-L100) est neutre en acétate de cellulose (Raman et al., 1994). Les membranes SU (SU-200 et SU-600) sont en polyamide et ont une perméabilité aux sels monovalents légèrement plus forte (Rautenbach et Groeschl, 1990).

II-2-3 Autres pays

Ce sont principalement des sociétés de pays européens. Ces compagnies sont parfois associées à d'autres sociétés américaines.

a) Dow Chemical (Danemark)

Cette société est associée à Film-Tec pour la production des membranes NF, mais elle produit également des membranes spécifiques en collaboration avec Niro Atomizer. Les membranes DDS HC50 sont en polyamide sur support polysulfone alors que les membranes DDS CA 960 sont en acétate de cellulose (Rautenbach et Groeschl, 1990 ; Timmer et al., 1993 ; Nielsen et Jonsson, 1994).

b) Membrane products Kiryat Weizmann (Israël)

Ils ont développé des membranes tubulaires (MPT) ayant une très bonne résistance aux solvants (MPT20) et au pH (MPT30) (Perry et Linder, 1989). La gamme produite est très grande (MPT10-20-30-40-50-60) avec des seuils de coupure allant de 200 à 1000 (Treffry-Goatley et Gilron, 1993). Ces membranes sont très largement utilisées, par exemple, pour la décoloration d'effluents de résines (Meadows et al., 1992) ou le traitement d'effluents vinicoles.

c) Autres

* *Celfa-Daicel (Suisse)*

Elle produit des membranes en acétate de cellulose (DRC 5000) et des membranes en polyamide sur support de polysulfone (Schirg et Widmer, 1992).

** Paterson Candy International (PCI, Angleterre)*

La membrane AFC-30 est en polyamide avec des taux de rejet en NaCl assez faible (35%) (Raman et al., 1994).

** Kalle (Allemagne)*

Deux séries de membranes ont été développées en acétate de cellulose CA 50/PET100 et polyamide PES10/PP60. Peu de données existent sur ces membranes (Rautenbach et Groeschl, 1990 ; Raman et al., 1994).

** Rhône-Poulenc*

La société Rhône-Poulenc privilégie la voie des membranes organiques ou organo-minérales. Deux approches ont été sélectionnées pour aboutir à des membranes de nanofiltration de type tubulaire ou monolithique. La première consiste en l'adsorption d'un polymère organique (polyéthylénimine) à la surface d'une membrane Carbosep. La deuxième est la déposition d'une couche en zircone selon le procédé sol-gel sur un support multicanal Kerasep (Thoraval et al., 1994). Le seuil de coupure de ces membranes semble compris entre 500 et 1000 Da. La résistance au pH et à la chaleur en font des membranes attractives. Des premiers essais ont été réalisés sur le traitement d'effluents de l'industrie de la pâte à papier (De Pinho, 1994) ou dans l'industrie sucrière (Cueille, 1994).

II-3- Applications de la Nanofiltration

Les procédés de séparation à membrane ont connu un développement important en 25 ans. Parmi ceux-ci, celui de la nanofiltration est le plus spectaculaire du fait du large éventail d'applications existant. La surface déjà installée est de 250 000 m² dont 150 000 m² en industrie alimentaire (Garem, 1995).

Il est possible de réunir ces applications en trois catégories : traitement de l'eau, traitement d'effluents et valorisation de produits à haute valeur ajoutée.

II-3-1 Traitement de l'eau

Dans des régions ayant peu d'eau potable et ayant une forte expansion démographique, le recyclage de l'eau est nécessaire depuis de nombreuses années. L'utilisation d'éléments d'osmose inverse a d'abord été envisagée (Ridgway et al., 1984). Mais l'utilisation de modules basse pression est plus intéressante. En effet, ce type d'installation permet la production d'eau de qualité suffisante pour un coût beaucoup plus faible que l'osmose inverse (Conlon, 1985). La nanofiltration est donc étudiée depuis longtemps dans les régions où l'eau pose des problèmes (Floride, Israël).

La nanofiltration est utilisée dans différents rôles, aussi bien pour l'élimination de molécules inorganiques que pour la purification microbiologique.

a) Déminéralisation de l'eau

Les membranes de nanofiltration ont été créées pour l'élimination de la dureté de l'eau. Cela correspond en fait à l'élimination des sels de sulfate et carbonate de magnésium et calcium. L'eau est alors traitée avec du chlore actif (eau de Javel) pour devenir potable (Raman et al., 1994). En France, le premier prototype a été développé par la CGE (Compagnie Générale des Eaux) à Auvers-Sur-Oise en 1993. Comme les membranes diminuent fortement la dureté de l'eau, il est nécessaire de mélanger le filtrat avec de l'eau d'une filière filtrante physico-chimique normale pour obtenir les 8° F de dureté réglementaire minimum. La nanofiltration semble donc particulièrement adaptée à l'affinage des eaux de surface plus chargées de matières en suspension (Valverde-Margely, 1994). Les performances dépendent beaucoup de la composition de l'eau à traiter et doivent être étudiées au cas par cas (Boye, 1992). Dans ce cas, comme en général, la nanofiltration n'est pas utilisée d'une manière isolée mais associée avec d'autres techniques.

La nanofiltration peut être utilisée pour l'élimination de sels particuliers. Au Sénégal l'avancée de la sécheresse nécessite le traitement d'eaux contenant des sels dont la teneur dépasse les normes admises (nitrate, fluorure). Les traitements physico-chimiques mis en oeuvre se sont avérés très coûteux en réactifs chimiques. La nanofiltration permet d'obtenir en une seule étape une eau de qualité pour des consommations énergétiques faibles (Pontié et al, 1994).

Un nombre croissant de municipalité se trouve face au problème de l'augmentation des nitrates dans leurs sources. La limite actuelle, descendue à 50 mg/l, est obtenue par mélange avec des sources à faible teneur en nitrate. Sans cette possibilité ce sont les techniques d'osmose inverse, d'électrodialyse ou biologiques qui ont été adaptées. La nanofiltration offre une solution intéressante du fait de sa sélectivité entre les ions (Rautenbach et Groeschl, 1990).

b) Élimination de composés organiques

La matière organique des eaux naturelles englobe une multitude de composés. Elle ne présente pas un risque sanitaire immédiat mais complique le traitement de l'eau car elle peut générer des sous produits indésirables (Nauleau et al., 1994). Par exemple l'eau du sol est souvent contaminée par des composés organiques issus des effluents de l'industrie ou de l'agriculture. En combinaison avec le chlore actif, ces contaminants forment des trihalométhanes (THM) qui sont considérés comme cancérigènes (Raman et al., 1994). Ce problème a été particulièrement étudié par les agences gouvernementales de l'eau aux États-Unis. Une étude menée en 1987 par l'agence de protection environnementale (USEPA) en

Floride, a montré la supériorité des membranes de nanofiltration (NF50) sur les membranes d'osmose inverse et d'ultrafiltration (Taylor et al., 1987 ; Conlon et al., 1989).

A partir de cette étude de nombreuses applications ont été développées pour chaque type d'eau. Les membranes sont utilisées pour l'élimination des sous-produits de désinfection (Blau et al., 1992) ou plus généralement les composés organiques synthétiques (Duranceau et al., 1992). Le procédé le plus efficace est le couplage oxydation-filtration sur charbon en grain (CAG) associée à la clarification. En effet, le coût opératoire de la nanofiltration peut être évalué à 0,8-0,9 F/m³ bien supérieur au 0,5F/m³ de la CAG. Donc, si l'objectif recherché est atteint par la CAG, c'est actuellement la solution la plus économique. Sinon la nanofiltration apporte une alternative susceptible d'être mise en oeuvre à l'échelle industrielle (Nauleau et al., 1994).

Parallèlement à la rétention des molécules organiques les membranes de nanofiltration retiennent les composés colorants contenus dans l'eau contrairement à l'ultrafiltration. Le perméat obtenu a une couleur largement suffisante pour être potable mais une odeur persistante qui indique le passage de molécules gazeuses (Tan et Sudak, 1992).

c) Purification microbiologique

L'utilisation de la nanofiltration dans l'élimination des virus reste très controversée. La combinaison de la filtration sur sable et de la nanofiltration apparaît être une technique intéressante pour la production d'eau potable. Une unité de 40000 GPD a été développée en Arizona. Les tests effectués ont montré que les membranes ne laissaient passer aucun virus, les deux virus étudiés (MS-2 et PRD-1) étant retenus à plus de 99 %. L'association des deux méthodes permet une réduction logarithmique supérieure à 6. (Cluff, 1992 ; Yahya et al., 1993).

Même si la taille des pores est inférieure à celle du virus, certains peuvent être poussés dans des zones des membranes contenant des imperfections. Les techniques membranaires ne peuvent donc pas être regardées comme des barrières absolues, totalement sûres contre les bactéries, virus et autres contaminants de ce type (Cadotte et al., 1988).

II-3-2 Traitement d'effluents polluants

La nanofiltration peut être utilisée pour le traitement d'effluents polluants d'origine très diverses : industrie chimique, industrie minière, industrie agro-alimentaire.

a) Industrie chimique

L'industrie du papier est une grande utilisatrice d'eau produisant des effluents qui contiennent de grandes quantités de matières organiques et inorganiques. Ils peuvent être acides ou basiques mais ils sont toujours riches en chlore. Leur couleur et leur DBO/DCO sont également très élevées. Les traitements utilisés sont soit chimiques (floculation,

adsorption sur charbon actif) soit membranaires. Jusqu'à présent, l'osmose inverse était coûteuse alors que l'ultrafiltration n'éliminait pas les composés organo-chlorés. La nanofiltration est une très bonne alternative car elle permet l'élimination de la couleur et des composés organiques, alors qu'elle laisse passer une partie des sels (Afonso et al., 1992 ; Zaïdi et al., 1992). Le procédé est limité par un problème de colmatage qui peut être éliminé par un pré-traitement par microfiltration (Bindoff et al., 1987).

Lors de la coloration des tissus il faut de 50 à 200 l d'eau chaude par kg de tissus. La nanofiltration permet la réutilisation de 95 % de cette eau en continu, en lui conservant une partie de sa chaleur et réalise ainsi une double économie d'eau et d'énergie. Une installation, développée par la société Union filtration dans une société danoise dès 1993, à une surface de 36 m². En plus de la rétention des colorants qui est comprise entre 97 et 99 %, les membranes retiennent des métaux lourds tels que le chrome, le cuivre et le nickel (Nielson, 1994). Dans la plupart des techniques de peinture, il y a de très grandes pertes en colorant et agent de polymérisation. Bien que la nanofiltration soit très coûteuse, elle permet de récupérer de 700 à 1400 Dollars/m³ traité (Pepper, 1988 ; Treffry-Goatley et Gilron, 1993).

b) Industrie minière

Beaucoup de procédés miniers ou minéraux utilisent de grandes quantités d'eau dans des variétés d'opérations telles que le lavage du minerai de fer, le lessivage des métaux ou dans la régénération des résines extractives. L'effluent ainsi créé contient des métaux lourds, des agents oxydants ou réducteurs et des solides en suspension. Le traitement de tels flux dilués sert, soit à la récupération de métaux, soit pour éviter la pollution. Les procédés membranaires sont largement utilisés dans ces deux cas. Par exemple, les ions nitrates et ammoniums sont retenus par les membranes. Le concentrât, contenant beaucoup d'ammoniaque, est utilisé comme agent fertilisant (Awadalla et Kumar, 1994).

L'oxydation de la pyrite (FeS₂) par l'oxygène en milieu aqueux fait augmenter la teneur en sulfate des eaux. Le traitement choisi par les sociétés Hydrex - OTV a été la nanofiltration pour ses capacités de rétention des ions sulfates (Protais et Barraud, 1994).

c) Industrie alimentaire

L'exemple d'application déjà en cours est le traitement du lactosérum issu de l'industrie laitière. Ce procédé sera développé ultérieurement d'une manière plus longue car elle a fait l'objet d'une étude plus approfondie. Des essais ont été également réalisés dans le traitement d'effluents vinicoles qui sont très polluants. L'utilisation de la nanofiltration permet d'obtenir du côté perméat, une eau propre non colorée et du côté rétentat des molécules valorisables, comme des colorants alimentaires.

La nanofiltration peut être utilisée lors des deux premières étapes de purification du sucre. Elle permet l'élimination des polysaccharides, des colorants de bas et haut poids moléculaire. Mais dans ce cas la membrane doit avoir une très bonne résistance thermique et chimique. (Cueille, 1994). La nanofiltration est proposée car elle réduit la perte en mélasse de 10 % tout en conservant la qualité du produit (Madsen, 1990).

d) Autres

La nanofiltration permet la récupération des eaux de lavage du traitement de filtres photographiques avec la production d'une eau épurée ayant une composition voisine de l'eau d'alimentation permettant ainsi son recyclage (Guizard et al., 1994).

La restauration des bâtiments nécessite l'élimination des couches de peinture précédentes. Les effluents créés sont riches en métaux lourds et lessive de soude, et doivent donc être traités. Ce traitement impose un transport dont le coût est réduit par la diminution de volume obtenu par nanofiltration (Siemer et Speer Antiquitaten, 1994).

II-3-3 Concentration de produits à haute valeur ajoutée

De nombreuses applications sont envisagées dans ce domaine, mais peu ont été développées industriellement. La nanofiltration doit être en général envisagée associée avec d'autres techniques comme l'échange d'ions, la complexation, les fluides supercritiques. Associée avec l'extraction par fluide supercritique, elle réduit la dépense énergétique et l'encombrement. Les applications plus particulièrement ciblées concernent l'extraction de produits d'hydrolyse ou de fermentation (Guizard, 1993), comme la récupération d'antibiotiques ou d'acides aminés dans un milieu de fermentation (Paterson, 1989).

a) Purification et concentration de peptides

Dans l'industrie pharmaceutique les peptides sont souvent purifiés par chromatographie, utilisant des mélanges solvant/eau, et doivent ensuite être concentrés alors que la nanofiltration permet de concentrer et de purifier en une seule étape. Cette technique est utilisée avec des membranes résistantes aux solvants (MPF 42) pour la concentration d'Aspartame (Treffry-Goatley et Gilron, 1993). De plus, la nanofiltration permet la purification d'un peptide particulier parmi d'autres. Avec la membrane NTR-7410, l'acide aspartique est fortement retenu alors que la L-ornithine passe facilement (Rautenbach et Groeschl, 1990).

b) Purification d'antibiotiques

L'extraction d'antibiotiques se fait dans certains cas avec des solvants organiques. L'utilisation de membranes adaptées peut produire des solutions aqueuses contenant 0,1 à 10 % d'antibiotiques (Treffry-Goatley et Gilron, 1993).

c) Purification de colorants

Depuis vingt ans, 80% des brevets concernant les colorants portent sur ceux d'origine naturelle. L'avenir de ces colorants est lié à l'aspect législatif mais aussi au coût d'extraction et aux problèmes de stabilité. La nanofiltration est utilisée pour la purification de colorants. Appliquée à la marennine, colorant marin, elle permet une concentration sans dénaturation tout en éliminant les sels par diafiltration (Hardouin et al., 1994).

II-4- Conclusion

La nanofiltration arrive actuellement à maturité. Les efforts consentis par les fabricants de membranes pour développer des matériaux membranaires spécifiques démontrent l'intérêt grandissant des utilisateurs pour ce domaine (Guizard, 1993).

Les applications industrielles de la nanofiltration mettent en oeuvre la deuxième génération de membranes à base de polymères organiques. Le marché de la nanofiltration augmentera fortement dans les prochaines années, mais ce développement reste lié à la mise au point de nouvelles membranes caractérisées par une meilleure tenue thermique et chimique. (Thoraval et al., 1994).

Dans les prochaines années de nombreux pays vont avoir à faire face à des problèmes de consommation d'eau. Par exemple, en Inde il est estimé que la quantité d'eau de pluie deviendra insuffisante pour les besoins dès l'an 2000. Il sera alors nécessaire de recycler l'eau par des moyens rustiques capables de faire face à de brutales variations de concentration de l'eau. Les procédés à membrane et particulièrement la nanofiltration semblent en bonne position. Cet essor aura sûrement un impact sur le coût de fabrication des membranes de nanofiltration et leur permettra de s'implanter dans des domaines où elles ne sont pas encore concurrentielles.

III- MODÉLISATION DU TRANSFERT DE SOLVANT ET DE SOLUTÉ

III-1- Mécanismes de transfert

III-1-1 Transport convectif

La convection est le déplacement d'ensemble du fluide. C'est à dire que le solvant et les solutés se déplacent en même temps sous l'effet du gradient de pression. Les molécules de solvant et de soluté interagissent entre elles, ce sont les forces de friction soluté-solvant. Le mouvement d'ensemble combiné est la vitesse moyenne due à la force agissante et à cette force de friction (Mason et Lonsdale, 1990).

a) Convection simple

Ce modèle est le plus simple car il suppose que la solution passe directement dans le pore sous l'effet du gradient de pression. La concentration en soluté dans le pore est donc la même que celle dans l'alimentation.

La séparation est alors réalisée par effet tamis, c'est à dire que les molécules dont la taille est supérieure à celle du pore sont retenues à la surface de la membrane tandis que les autres pénètrent librement dans la membrane.

b) Modèle du flux capillaire après sorption préférentielle

Lorsqu'une solution contenant un électrolyte est mise en contact avec une membrane de composition chimique appropriée, il y a création d'une interface donnant naissance à une couche multimoléculaire d'eau sans ion. Si t est l'épaisseur de cette couche, le diamètre critique qui ne laisse pas passer de soluté est de $2t$ (Schéma 2). Pour que la déminéralisation s'effectue il faut une sorption préférentielle de l'eau (Sourirajan, 1963). Certains solutés ont parfois une sorption préférentielle et dans ce cas on observe un passage facilité du soluté par rapport au solvant. Le transfert se fait, dans le pore, par convection sous l'action de la pression.

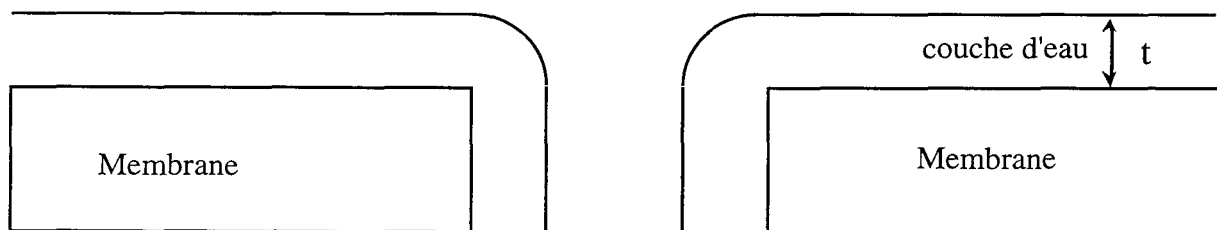


Schéma 2 : Représentation schématique du mécanisme de sorption préférentielle

Si le diamètre du pore est plus grand que $2t$, les solutés peuvent passer par mouvement d'ensemble avec le solvant. Les molécules sont alors séparées suivant leur taille. Dans ce modèle la séparation se fait par deux mécanismes : sorption préférentielle et effet tamis.

(Soltanieh et Gill, 1981)

III-1-2 Diffusion

La diffusion existe sous plusieurs formes en filtration, diffusion dans un liquide, diffusion dans un solide, diffusion dans un gel.

a) Diffusion dans un liquide

Elle se produit dans les pores au sein du mouvement d'ensemble. En effet les forces de friction soluté-membrane et soluté-soluté entraînent un gradient de concentration qui génère un flux diffusif dans le liquide. La diffusivité dans un liquide est généralement calculée à partir de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_A}$$

r_A : Rayon sphérique de la particule

η_B : Viscosité du solvant

Cette équation qui est largement employée n'est utilisable que pour les grandes molécules ($PM > 1000$). L'équation de Wilke et Chang est utilisable pour les molécules plus petites :

$$D_{AB} = 1,173 \cdot 10^{-16} (\vartheta M_B) \frac{T}{\eta_B V_A^{0,6}}$$

D_{AB} : Diffusivité (m^2/s)

T : Température absolue (K)

M_B : Masse moléculaire du solvant

ϑ : Facteur d'association du solvant (g/mol)

V_A : Volume molaire au point d'ébullition du soluté A ($m^3/Kg.mol$)

ϑ : 2,6 pour l'eau

(Geankoplis, 1983 ; Reid et al., 1987)

La loi de Fick peut être modifiée pour décrire la diffusion de plusieurs composants. L'approche de Maxwell-Stephan tient compte des forces de friction entre les différentes molécules de la solution qui vont à des vitesses différentes. La diffusivité est alors corrigée selon l'équation $D_{fick} = D_{SM}\Gamma$ avec Γ : facteur thermodynamique (Bitter, 1991).

Si la taille du pore permet un déplacement sans contrainte on parle de diffusion dans la solution. Mais si la taille du pore diminue le déplacement des molécules peut-être entravé par les parois : c'est la diffusion de Knudsen (Peppas et Meadows, 1983 ; Mason et Lonsdale, 1990 ; Bitter, 1991).

b) Diffusion dans un solide

La diffusion se produit également dans la partie dense de la membrane, au sein du matériau membranaire. Ce transfert se fait en deux temps : dissolution dans la membrane de manière séparée entre chaque composé de la solution, puis transport indépendant suivant le gradient de potentiel chimique de chaque constituant. Ce transport ne peut avoir lieu que si le solvant est un constituant intrinsèque de la membrane. Celle-ci est gonflée par le solvant mais ce dernier est si fortement lié au matériau membranaire qu'il a perdu toutes propriétés de solvation. Il passera donc sans entraîner les solutés (Menjeaud et al., 1993).

Au sein du matériau membranaire, les molécules se déplacent d'un site de fixation à un autre par saut. Le temps de transfert d'un site à un autre est plus court que le temps de séjour au niveau du site (Shchori et Jagur-Grodzinski, 1976).

* *Solubilité*

La solubilité est habituellement définie en terme de coefficient de partition ou de coefficient de distribution :

$$k_s = \frac{\text{gram.soluté / c.c.membrane}}{\text{gram.soluté / c.c.soluté}}$$

- k_s diminue si la charge de la molécule augmente et si la taille ionique diminue.
- Le coefficient de partition des sels dans les membranes en acétate de cellulose est plus petit que celui dans les membranes de polyamide.

(Soltanieh et Gill, 1981)

- Un ion, plus solvate par l'eau qu'une molécule, possède un coefficient de partage plus faible ; il est donc mieux retenu. L'eau, solvant très polaire, solvate mieux les ions que les molécules et les petits ions chargés mieux que les gros ions. D'une façon générale, lorsqu'on augmente la taille des ions, on améliore leur transfert (Menjeaud et al., 1993).

* Les effets de la concentration sont négligeables pour des membranes en acétate de cellulose ou en polyamide.

* *Diffusivité dans la membrane*

La diffusivité peut être déterminée expérimentalement en utilisant l'équation :

$$\frac{C_t - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_s t}{\Delta x^2}\right]$$

C_t ; C_0 ; C_∞ : Concentrations aux temps t ; t_0 et t_∞

Δx : Épaisseur de la couche

D_s : Coefficient de diffusion du sel dans la membrane

filtrante

En fait l'équation peut être écrite sous la forme : $\frac{C_t - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_s t}{\Delta x^2}\right)$

(Fromer et al., 1973)

- * Le coefficient de diffusion des sels dans la membrane diminue quand on augmente la concentration .
- * Le coefficient de diffusion est plus faible dans les membranes polyamide que dans les membranes d'acétate de cellulose.
- * La diffusivité est influencée par la température et la viscosité de la solution. L'effet de la pression a reçu peu d'attention, elle est écrite sous la forme: $\ln D_s = a + bP^{0,75}$

(Soltanieh et Gill, 1981)

La diffusion peut résulter de la combinaison de gradients de concentrations et électriques (Reid et al., 1987)

* Perméabilité

La perméabilité est la propriété de la membrane combinant la diffusivité et la solubilité. Pour avoir une séparation effective, il faut que la perméabilité des sels soit beaucoup plus faible que celle de l'eau. La solubilité est le facteur dominant pour expliquer la sélectivité entre les sels (Soltanieh et Gill, 1981 ; Menjeaud et al., 1993).

$P_s = k_s D_s$: Perméabilité des sels.

- La perméabilité de l'eau est plus grande que celle des sels d'un facteur 100. Il est alors possible d'écrire $N_T \equiv N_w$
- Les perméabilités dans les membranes polyamide et acétate de cellulose sont proches.

III-1-3 Conclusion

Le transport par convection est beaucoup plus rapide que la diffusion. Dans les membranes poreuses (ultrafiltration ou microfiltration) la diffusion est donc complètement négligeable. En revanche, en osmose inverse, où les membranes sont très denses, le transfert diffusif est majoritaire pour le solvant. Mais dans le cas des solutés, comme la perméabilité diffusive est faible, la convection ne doit pas être négligée.

III-2- Modélisation du transfert de matière dans les membranes poreuses non chargées

III-2-1 Transfert de solvant

a) Loi de Darcy

Les hypothèses réalisées sont les suivantes :

- la membrane est constituée de pores, circulaires, droits, rigides et uniformes,
- le solvant traverse la membrane par convection dans les pores,
- l'écoulement est laminaire et le liquide newtonien.

(Fane et al., 1981 ; Bennasar et Tarodo de la Fuente, 1987 ; Pradanos et al., 1992)

Le bilan de forces agissant sur le fluide (pression et viscosité) permet d'aboutir à l'équation de Hagen-Poiseuille:

$$N_T = \frac{\epsilon R_p^2 \Delta P}{8\eta l} \quad \text{avec} \quad \epsilon = n\pi R_p^2$$

l : Longueur du canal

ΔP : Gradient de pression

n : Nombre de pores par unité de surface

ϵ : Porosité de la membrane

N_T : Flux total de perméat

η : Viscosité de la solution

R_p : Rayon des pores

(Ben aim et Davin, 1985 ; Maurel, 1993)

En fait l'équation généralement utilisée, appelée loi de Darcy, s'écrit :

$$N_T = \frac{\Delta P}{\eta R_m} = L_p \Delta P$$

L_p : Perméabilité hydraulique ; R_m : Résistance de la membrane

(Kar on leung et Robinson, 1990)

Ce modèle, qui est largement utilisé, décrit bien les résultats obtenus avec des solutions peu concentrées. Mais en fait de nombreux facteurs modifient les performances de la membrane. Plusieurs modifications ont donc été apportées pour tenir compte de ces facteurs limitants.

b) Modèle de la pression osmotique

La membrane est supposée perméable au solvant et imperméable aux solutés. Il existe donc une différence de pression osmotique entre les deux côtés de cette membrane semi-perméable. Ce gradient s'oppose à la différence de pression motrice,

diminuant ainsi la pression réellement exercée sur le fluide (Nabetani et al., 1990 ; Koutake et al., 1993).

Le flux est alors écrit :
$$N_T = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta R_m}$$

Pour calculer la pression osmotique on utilise généralement la formule :

$$\pi = iC_S RT$$

C_S : Concentration de la solution

R : Constante des gaz parfaits

i : Nombre de molécules libérées par mole de soluté

T : Température (K)

(Yeh et Cheng, 1993)

Cette loi n'est valable que pour des solutions diluées. Pour des molécules plus complexes le calcul de π est plus compliqué (Nabetani et al., 1990 ; Koutake et al., 1993). Elle peut être calculée à partir de l'équation :

$$\pi(C) = A_1 C_S + A_2 C_S^2 + A_3 C_S^3$$

où C_S est la concentration de la molécule S. Les coefficients A sont appelés coefficients virials (Maurel, 1993).

Ce modèle donne de très bons résultats si les propriétés de la solution (viscosité, pression osmotique) sont correctement estimées (Nabetani et al., 1992a et b). La modification apportée par ce modèle n'est donc valable que si la différence de pression osmotique est celle qui existe réellement. En effet, lors de la filtration il se forme une couche de surconcentration au niveau de la membrane. Pour connaître le gradient de pression osmotique réel il faut estimer la concentration à la paroi. Des modèles avec différents degrés de simplification ont été proposés (Bouchard et al., 1994 ; Denisov, 1994).

c) Modèle du film

Ce modèle suppose que :

- le flux de solvant est perpendiculaire à la membrane,
- la surface de la membrane est uniformément poreuse,
- les solutés sont complètement retenus par la membrane.

Les molécules de solutés sont apportées au niveau de la membrane avec un flux $N_T \times C_A$. Le gradient de concentration existant entre la paroi et la solution crée un flux diffusif de particules. Ces deux flux s'opposent et sont égaux à l'état stationnaire (Fane et al., 1981).

On peut alors écrire :
$$-D_{AB} \frac{dC_A}{dx} = N_T C_A$$

L'intégration de cette équation sur l'épaisseur de la couche de polarisation aboutit à l'équation :

$$N_T = K_m \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_A - C_p} \right) \text{ avec } K_m = \frac{D}{\delta}$$

C_A : Concentration d'alimentation

D : Diffusivité dans le liquide

C_m : Concentration membrane

K_m : Coefficient de transfert

C_p : Concentration perméat

δ : Épaisseur de la couche de polarisation

A partir d'une certaine concentration, des molécules comme les protéines peuvent se réarranger pour former un gel. Dans ce cas l'équation devient :

$$N_T = K_m \ln \left(\frac{C_g}{C_A} \right)$$

Dans ce modèle la concentration de gel (C_g) est supposée constante ne dépendant que du type de soluté. Cela implique que N_T ne dépend plus, ni de la résistance de la membrane ni de la pression appliquée. Ce flux est appelé flux limite (Nabetani et al., 1990).

L'épaisseur de la couche de polarisation dépend de l'hydrodynamique dans le canal d'alimentation. Le coefficient de transfert (K_m) est déterminé à partir d'une corrélation hydrodynamique empirique de la forme :

$$sh = \frac{K_m d_h}{D_{AB}}$$

$$Sh : \text{Nombre de Sherwood avec } sh = A Re^\alpha Sc^\beta \left(\frac{d_h}{l} \right)^\gamma$$

$$d_h = \frac{4Lh}{2(L+h)}$$

(Nakao et Kimura, 1981)

L : Largeur du canal d'alimentation

h : Hauteur du canal d'alimentation

l : Longueur du canal d'alimentation

Re : Nombre de Reynolds

D_{AB} : Diffusivité

Sc : Nombre de Schmidt

d_h : Diamètre hydraulique

Sh : Nombre de Sherwood

(Gekas et Hallström, 1987 ; Nabetani et al., 1990)

De nombreuses valeurs de α , β et γ ont été développées. En effet ces paramètres dépendent des caractéristiques hydrodynamiques des installations. Il existe donc des équations pour les modules plans, spirales, spirales avec espaceur...La plus connue est l'équation de Levêque (Sonin et Isaacson, 1974 ; Chiolle et al., 1978 ; Rautenbach et Albrecht, 1989 ; Pradanos et al., 1992).

Le coefficient de transfert de masse peut être calculé en utilisant des mesures expérimentales par la méthode de la variation de la vitesse (Nabetani et al., 1990).

Des modèles prenant en compte l'hydrodynamique dans le canal d'alimentation ont été développés. L'équation de Navier-Stokes décrit la distribution de vitesse dans le canal :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} (y^n u) = 0 \quad (\text{Denisov, 1994})$$

Des solutions analytiques ont été proposées mais il existe des modèles plus complets qui utilisent la méthode des différences finies pour la résolution de l'équation différentielle (Bouchard et al., 1994). La forme de la solution de cette équation dépend de la géométrie du canal mais aussi du nombre de parois poreuses (1 ou 2), (Bouchard et al., 1994 ; Denisov, 1994).

Ce modèle est utilisé pour calculer le taux de rejet réel de la membrane (TR) en connaissant le taux de rejet observé (TR_{obs}).

$$TR = 1 - \frac{C_P}{C_m} \quad \text{et} \quad TR_{obs} = 1 - \frac{C_P}{C_A}$$

Comme $\frac{C_m - C_P}{C_A - C_P} = \exp\left(\frac{N_T}{K_m}\right)$ on aboutit à l'équation :

$$\ln\left(\frac{1 - TR}{TR}\right) = \ln\left(\frac{1 - TR_{obs}}{TR_{obs}}\right) + \text{cste} \frac{N_T}{K_m}$$

La rétention d'un soluté dépend d'une part de son encombrement stérique et d'autre part des conditions opératoires (Lentsch, 1993).

Le coefficient de transfert est calculé à partir des corrélations hydrodynamiques et le calcul de TR se fait directement. La représentation de $\ln\left(\frac{1 - TR_{obs}}{TR_{obs}}\right)$ en fonction de N_T permet de déterminer K_m et TR (Nakao et Kimura, 1981 ; Maurel, 1993).

Malgré tous les développements réalisés, l'utilisation de ce modèle reste limitée au calcul de la concentration à la membrane. Cette méthode permet d'améliorer la précision du modèle de la pression osmotique. La difficulté réside dans le choix d'une corrélation qui soit adaptée à l'installation.

Le modèle de pression osmotique qui utilise la théorie du film décrit bien les valeurs de flux obtenues expérimentalement. Néanmoins il décrit l'existence d'un flux constant au cours du temps. En réalité le flux diminue toujours à cause des phénomènes d'adsorption et de bouchage des pores.

d) Modèle des résistances en série

Ce modèle utilise la loi de Darcy où le flux est relié à la résistance à l'écoulement. Chaque mécanisme de colmatage est considéré comme créateur d'une résistance

au transfert. L'équation devient alors :
$$N_T = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta(R_m + R_c)}$$

R_m : résistance à la membrane et R_c résistance due au colmatage.

(Koutake et al., 1993 ; Dutré et Trägårdh, 1994)

R_m est facilement calculée à partir du flux à l'eau. Seul le calcul de R_c demeure difficile. Certains auteurs proposent de diviser cette résistance suivant les phénomènes impliqués : résistance de la couche de polarisation, résistance de la couche de gel, résistance de la membrane modifiée par le bouchage des pores, résistance due à la couche d'adsorption (Nabetani et al., 1990 ; Koutake et al., 1992).

La résistance de la couche de polarisation : $R_{pol} = \phi \Delta P$

avec $\phi = u^b C_o^c$

b et c sont des facteurs à déterminer expérimentalement ; u : Vitesse dans la canal d'alimentation

(Nabetani et al., 1990).

Bennasar et Tarodo de la Fuente (1987) ont proposé des modèles plus spécifiques en divisant la résistance en colmatage extérieur et colmatage intérieur. Différentes méthodes expérimentales ont été développées pour déterminer ces résistances (Nabetani et al., 1990 ; Koutake et al., 1992 ; Yeh et Cheng, 1993).

Ce modèle décrit très bien les résultats obtenus avec les membranes d'ultrafiltration. La détermination des résistances spécifiques est néanmoins compliqué. La technique la plus simple est l'utilisation du colmatage réversible et irréversible (différencié après rinçage). Cette notion est surtout utilisée pour la compréhension à posteriori des phénomènes et moins pour la modélisation.

e) Modèle de migration latérale

De nombreuses suspensions colloïdales de grandes et petites particules présentent une chute de pression par frottement plus faible que prévu. La viscosité apparente semble dépendre de l'épaisseur du conduit. Cela serait dû à un déplacement de particules de la paroi vers le centre de la solution (Porter, 1972). Cette migration, appelée aussi effet de pincement tubulaire, est décrite par Segré et Silberberg suivant une équation empirique :

$$v_l = K_1 v \operatorname{Re}(R_p/r_t)^p f(r)$$

$f(r)$: Fraction de particules capturées

V_l : Vitesse latérale

v : Vitesse axiale

r_t : Rayon du tube

K_1 et p : Paramètres à déterminer expérimentalement

(Rautenbach et Albrecht, 1989)

La concentration à la membrane est plus faible que prévu par le modèle du film car cette vitesse latérale s'ajoute au flux diffusif. Belfort et Altena (1983) ont adapté le modèle de la polarisation de gel alors que Fane (1984) a adapté le modèle de l'érosion en tenant compte de ce départ accéléré. Mais cette migration latérale semble faible pour expliquer la variation de flux. Le coefficient de diffusion des particules semble augmenter à cause du cisaillement. C'est la diffusion induite par cisaillement (Kimura, 1992).

Le modèle de Darcy et ses dérivés est particulièrement bien adapté à la modélisation du transfert de solvant, donc du flux global, pour les membranes poreuses. Il est intéressant car facilement adaptable aux phénomènes dominants, à la complexité et à la précision recherchée.

Mais il ne peut être utilisé pour la description du transfert de soluté et du taux de rétention. Il est donc souvent associé au modèle de Ferry, bien que celui-ci n'ait pas été développé pour le transport de soluté par convection.

III-2-2 Transfert de soluté

a) Modèle de Ferry

Dans les membranes poreuses le transfert se fait par flux visqueux ou flux hydrodynamique sous l'effet du gradient de pression. Les molécules passent donc d'une manière associée avec le solvant dans les pores. De ce fait le transport n'est pas séparatif (Bitter, 1991). La sélectivité est due essentiellement aux caractéristiques physiques de la membrane. C'est à dire que les molécules sont retenues par effet tamis. Le premier modèle développé pour décrire ce phénomène est le modèle de Ferry (Soltanich et Gill, 1981).

Ferry (1936) a développé le concept de coefficient de partition à l'équilibre, qui est le rapport entre la concentration juste à l'extérieur du pore et juste à l'intérieur.

Ce modèle suppose que :

- la membrane est composée de pores cylindriques, droits, rigides et uniformes,
- le transfert de solvant se produit dans les pores,
- la molécule est considérée comme rigide, et son centre ne peut pas s'approcher de la paroi du pore d'une distance inférieure au rayon de la particule.

En l'absence d'interaction ou d'adsorption, on aboutit à l'équation:

$$K_P = 1 - \left[1 - (1 - \lambda^2) \right]^2 \text{ avec } \lambda = \frac{R_S}{R_P}$$

(Anderson et Malone, 1974 ; Lentsch, 1993)

Ce concept d'exclusion stérique s'ajoute à l'effet tamis. La relation de Ferry rend compte de cet effet : $TR = (1 - K_P)$

(Satterfield, 1973 ; Rogissart et al., 1991 ; Maurel, 1993)

Ce modèle a été développé pour un flux diffusif dans un pore (Satterfield, 1973) et en fait il est construit sur la base d'un nombre de Péclet (Pe) très inférieur à 1, le nombre de Péclet s'écrivant $Pe = \frac{R_P u}{D_S}$

Si $Pe < 1$ la diffusion du soluté est très grande devant la vitesse de convection du solvant, et il y a établissement de l'équilibre de partition K_P . Mais le modèle a été étendu au cas où $Pe > 1$. Dans ce cas les phénomènes de convection deviennent dominant par rapport à la diffusion. Le temps de séjour de la particule à l'entrée du pore est alors trop faible et ne permet pas l'établissement d'un équilibre de partition. La rétention est alors contrôlée par un mécanisme de ségrégation. Le coefficient de partition s'écrit : $K_P = 1 - \left[1 - (1 - \lambda^2) \right]^{3/2}$

$$TR = \left[1 - (1 - \lambda^2) \right]^{3/2}$$

(Aimar et al., 1990)

Pour expliquer la diminution du taux de rejet avec la force ionique, les forces électrostatiques peuvent être prise en compte par l'effet de la double couche. La longueur de cette double couche (κ) s'ajoute au rayon de la molécule (R_S) et se retire au rayon du pore. Cette épaisseur est la longueur de Debye. En fait, seule une partie γ de la longueur est importante :

$$\lambda = \frac{R_S + \gamma\kappa}{R_P - \gamma\kappa}$$

(Rogissart et al., 1991 ; Lentsch, 1993)

Les résultats obtenus avec ces équations restent plus qualitatifs que quantitatifs, malgré les modifications empiriques qui ont pu être ajoutées. Ce modèle est construit sur des bases idéales. Il suppose que les membranes sont homopores et il néglige les modifications liées aux conditions opératoires. De plus, si aucune hypothèse n'est émise sur la distribution de la taille des pores dans la membrane il n'y a pas de solution unique au taux de rejet (Aimar, 1990).

b) Modèle de partition

Pour prendre en compte la dispersité de taille des pores des membranes Le et Howell (1984) ont imaginés de décrire le milieu poreux comme deux membranes fonctionnant en parallèle et régies par des mécanismes différents.

La partition de la membrane est définie par rapport à un soluté donné par deux fractions. La fraction α_1 non sélective vis à vis du soluté est constituée de pores de dimension supérieure à celle du soluté dans lesquels les molécules sont transportées à la même vitesse que le solvant. La fraction $1-\alpha_1$ possède des pores dont les dimensions sont telles qu'aucune molécule de soluté ne passe.

$$J = \alpha_1 J_1 + (1 - \alpha_1) J_2$$

Le bilan de matière donne : $J C_P = \alpha_1 J C^*$

C^* : Concentration moyenne de la solution qui s'écoule dans les pores

Si $\alpha_1 = 0$ la membrane est totalement sélective. Si $\alpha_1 = 1$ il n'y a aucune rétention. α_1 n'est pas une caractéristique intrinsèque de la membrane et dépend des conditions de fonctionnement, de la forme de la molécule. De plus ce modèle suppose que quelque soit la taille du soluté le solvant et le soluté ont la même vitesse de transfert (Meireles, 1989).

III-3- Modélisation du transfert de matière dans les membranes denses non chargées

III-3-1 Modèle de solution diffusion développé par Lonsdale

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

- la membrane est complètement dense,
- le transport du solvant et des solutés se fait de manière découplée à travers la membrane,
- Le transfert se fait en deux étapes, solubilisation dans la membrane, puis diffusion dans le matériau membranaire,
- la force motrice du transport est le gradient de potentiel chimique.

(Soltanieh et Gill, 1981 ; Bitter, 1991).

Les équations utilisées sont :

$$N_w = A(\Delta P - \Delta \pi)$$

$$N_s = D_s K_p \left(\frac{C_P - C_R}{\Delta x} \right) = P_s (C_P - C_R)$$

$$TR = 1 - \frac{D_s K_p R T}{D_w C_w \bar{V}_w} \cdot \frac{C_P C_R}{C_R} \cdot \frac{1}{\Delta P - \Delta \pi}$$

A : Perméabilité du solvant pur	D_w : Diffusivité du solvant dans la membrane
K_p : Coefficient de partition	$\bar{V}_w$: Volume molaire partiel de l'eau
P_s : Coefficient de perméabilité	C_w : Concentration de l'eau dans la membrane
C_p : Concentration du perméat	N_w : Flux diffusif de solvant
C_R : Concentration du rétentat	N_s : Flux diffusif de soluté
D_s : Diffusivité de s dans la membrane	

(Lonsdale et al., 1965 ; Maurel, 1993)

La différence de perméabilité, solubilité et diffusivité, explique la séparation entre les molécules. C'est donc la nature chimique de la membrane et la nature de la molécule qui détermine la sélectivité (Soltanieh et Gill, 1981).

La perméabilité A est facilement déterminée en traçant la courbe N_w versus ΔP . C'est ce qui explique la très grande utilisation de ce modèle. Mais en fait A n'est pas constante, elle dépend de la pression (Rautenbach et Albrecht, 1989).

Le flux de soluté est sous estimé par l'équation du modèle. En effet, il est supposé être indépendant de la pression contrairement au flux de solvant mais les résultats montrent pourtant qu'il augmente avec la pression. La présence d'imperfections dans les membranes expliquerait ce phénomène (Lonsdale et al., 1965 ; Bitter, 1991). En effet comme la diffusion des solutés est très lente, cent à mille fois plus faible que celle des solvants, la convection dans les imperfections devient très rapidement non négligeable. Ces imperfections sont irrégulières en nombre et en forme et rendent la description du transport de soluté difficile. Pour introduire ces imperfections certaines hypothèses doivent être réalisées :

- ces imperfections ont la forme de micropores,
- le transport a lieu par convection dans les pores et diffusion dans la membrane,
- les deux flux sont indépendants.

Le modèle de solubilisation-diffusion aboutit aux équations suivantes :

$$N_w = J_w + K_3 \Delta P C_w = A(\Delta P - \Delta \pi) + K_3 \Delta P C_w$$

$$N_s = J_s + K_3 \Delta P C_R = P_s(C_R - C_p) + K_3 \Delta P C_R$$

Les résultats de ce modèle sont bons mais le problème réside dans le fait qu'il rajoute un troisième paramètre et que les coefficients P_s et K_3 varient avec la concentration et la pression. Cela limite son utilisation pratique (Soltanieh et Gill, 1981 ; Bitter, 1991).

Dans ce modèle les deux parties du flux sont indépendantes, ce qui ne peut pas être le cas dans la réalité. De plus il y a un gradient de concentration croissant entre l'imperfection et

la partie dense, ce qui crée un flux de soluté latéral qui modifie le gradient. Yaroshchuk (1995) a réécrit le modèle et aboutit à l'équation: $N_S = P_S(C_R - C_P) + \left(-P_S \frac{dC}{dx} + N_T C_R\right)$

$$\text{avec } C_A < C < C_P$$

Cette équation est non linéaire à cause de la diffusion dans les imperfections. Ce modèle aboutit à la conclusion que des imperfections petites et nombreuses entraîneront plus de modifications que de grands pores espacés.

Les valeurs de flux de soluté obtenues par le modèle, de solubilisation-diffusion avec imperfections, sont plus proches de la réalité, même s'il manque de comparaisons avec les résultats expérimentaux (Sherwood et al., 1967). Cette modification augmente le nombre de coefficients à identifier et le modèle perd ainsi de la simplicité qui fait son intérêt. C'est ce qui explique sa faible utilisation.

III-3-2 Modèle de la thermodynamique irréversible

La thermodynamique irréversible est utilisée quand la structure de la membrane et les mécanismes de transport ne sont pas connus (Soltanieh and Gill, 1981). La membrane est alors traitée comme une boîte noire. Les forces généralisées sont définies à partir de la production d'entropie. Si le processus est suffisamment lent, Onsager a postulé qu'il y avait une dépendance linéaire entre les forces et les flux (Katchalsky et Curran, 1964 ; Kedem et Katchalsky, 1958).

Un flux est relié à toutes les forces intervenant dans la production totale d'entropie par les coefficients phénoménologiques. La détermination de ces coefficients étant peu pratique, Onsager a montré, en utilisant le principe de micro réversibilité de la mécanique statistique, que pour un processus proche de l'équilibre ces coefficients étaient symétriques. Cette réciprocité n'est valable que si les forces sont correctement choisies et si la variation de concentration est faible (Chartier et al., 1975 ; Monticelli et Celentano, 1983 ; Peppas et Meadows, 1983).

Pour un système isothermique et en l'absence de réaction chimique la force dirigeante résulte d'un déséquilibre du potentiel chimique pour l'espèce i (Kedem et Katchalsky, 1958 ; Belfort, 1976).

A l'état stationnaire, J_i est constant. En intégrant on obtient :

$$\Phi_m = \sum_{i=1}^n J_i \Delta\mu_i$$

avec Φ_m fonction de dissipation de l'énergie (issue de l'équation de Gibbs).

Par intégration, les forces locales ont été remplacées par la différence de potentiel chimique au travers de la membrane : $J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$

Dans un système à deux composants (eau et soluté) : $\Phi_m = J_w \Delta \mu_w + J_s \Delta \mu_s$. Cette équation est la base du modèle de Kedem et Katchalsky. Mais pour des grands flux et de forts gradients de concentration il est préférable d'utiliser les écarts locaux dans la membrane. Cela correspond au modèle de Spiegler et Kedem : $\Phi_m = J_w d\mu_w + J_s d\mu_s$

On peut donc aboutir à l'équation du flux de solvant :

$$J_w = -L_{ww} \bar{V}_w \left(\frac{dP}{dx} - \left(1 - \frac{L_{ws} C_w}{L_{ww} C_s} \right) \frac{d\pi}{dx} \right)$$

Comme on écrit souvent : $J_v \approx J_w \bar{V}_w$

Il est possible alors d'obtenir l'équation du modèle : $J_v = \wp \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right)$ en posant

$$\wp = -L_{ww} \bar{V}_w^2 \text{ et } \sigma = 1 - \frac{L_{ws} C_w}{L_{ww} C_s} \text{ et } L_p = \frac{\wp}{\Delta x}$$

(Spiegler et Kedem, 1966)

$$J_s = \left(\frac{L_{ws}^2}{C_s L_{ww}} - \frac{L_{ss}}{C_s} \right) \frac{d\pi}{dx} + (1 - \sigma) C_s N_T$$

comme $\frac{d\pi}{dx} = iRT \frac{dC_s}{dx}$ i : Nombre d'ions dissociés par mole

$$\text{donc } J_s = p_s \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) C_s N_T \quad \text{avec} \quad p_s = \frac{iRT}{C_s} \left(\frac{L_{ws}^2}{L_{ww}} - L_{ss} \right)$$

(Soltanieh et Gill, 1981)

L'équation $J_s = p_s \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) C_s J_v$ est intégrée en supposant σ , p_s , J_s et N_T constantes et en utilisant les conditions initiales

$$\begin{array}{ll} x=0 & C_s = k_S C_R \\ x=\Delta x & C_s = k_S C_P \end{array}$$

On aboutit à :

$$TR = 1 - \frac{C_P}{C_R} = \frac{\sigma \left[1 - e^{\frac{N_T (1-\sigma)}{p_s}} \right]}{1 - \sigma e^{\frac{-N_T (1-\sigma)}{p_s}}}$$

$$TR = \frac{\sigma(e^\beta - 1)}{e^\beta - \sigma} \text{ avec } \beta = \frac{N_T(1 - \sigma)}{P_S} \text{ et } P_S = \frac{P_S}{\Delta x}$$

(Spiegler et Kedem, 1966)

σ et P_S sont déterminés à partir de résultats expérimentaux en traçant TR versus N_T . Bien que la concentration de polarisation soit négligée ce modèle est largement utilisé car il décrit bien les résultats expérimentaux tout en étant simple d'utilisation (Soltanieh et Gill, 1981).

Le modèle est pratique pour l'évaluation des performances d'un module d'osmose inverse et ce, même si les paramètres sont dépendants de la pression et de la concentration (Tanimura et al., 1991).

Mais les modèles de la thermodynamique irréversible ne prennent pas en compte les mécanismes de convection à travers les pores. Une amélioration a été réalisée par l'ajout d'un terme de convection dans l'équation :

$$N_i = J_i + C_i v^*$$

v^* : Vitesse molaire moyenne ; C_i : Concentration molaire locale

$$N_w = K'_1(\Delta P - \Delta \pi) + K'_2 \ln \frac{C_R}{C_P} + v_w K_w (C_w)_{\ln}$$

$$N_s = K'_3(\Delta P - \Delta \pi) + K'_4 \ln \frac{C_R}{C_P} + v_w K_P (C_S)_{\ln}$$

La détermination des coefficients ne révèle aucun mécanisme. Certains auteurs ont donc essayé de les connecter en utilisant des paramètres moléculaires (Kimura, 1992).

Une première évolution a été réalisée avec le modèle de friction de Kedem et Katchalsky. Le gradient de potentiel chimique est contrebalancé par les forces de friction (Sourirajan et Matsuura, 1985). Cette notion de force de friction entre solvant, soluté et membrane a été largement développée par Spiegler (1958). Elle a été reprise par Belfort (1976). Ce modèle suppose la neutralité de charge de la membrane. Les paramètres obtenus, la perméabilité hydraulique et la perméabilité spécifique du soluté sont divisés en deux parties : une partie liée à l'exclusion, l'autre à la cinétique.

Une deuxième évolution est la mise en place d'une relation avec le modèle de gêne stérique. Les paramètres du modèle de Spiegler et Kedem sont déterminés à partir de points expérimentaux. Ils sont ensuite reliés à des paramètres intrinsèques de la membrane.

$$\sigma = 1 - S_F \left\{ 1 + \left(\frac{16}{9} \right) \lambda^2 \right\}$$

$$P_S = D_S \cdot S_D \left(\frac{A_k}{\Delta x} \right)$$

avec $S_D = (1 - \lambda^2)$ et $S_F = 2(1 - \lambda^2) - (1 - \lambda)^4$

A_k : Rapport surface poreuse sur surface totale ; Δx : Épaisseur de la membrane
(Jitsuhara et Kimura, 1983 ; Wang et al., 1995)

III-3-3 Modèle finement poreux

Ce modèle a été développé pour décrire les membranes d'osmose inverse avec des hypothèses légèrement différentes:

- la membrane est composée de pores de petite taille,
- les pores sont droits, cylindriques, parallèles et uniformes,
- le transfert se fait uniquement dans les pores,
- le flux volumique est décrit par la loi de Hagen-Poiseuille comme dans le cas des membranes poreuses. Le terme diffusif est négligé.

(Jonsson et Boesen, 1977 ; Rautenbach et Albrecht, 1989)

$$N_T = \frac{n\pi R_p^4 \Delta P}{8\eta \Delta x}$$

R_p : Rayon du pore

n : Nombre de pores

N_T : Flux total

Δx : Épaisseur de la membrane

ΔP : Gradient de pression

η : Viscosité

(Fane et al., 1981)

Ce modèle suppose que lorsque la membrane est poreuse même faiblement, le terme convectif est largement supérieur au terme diffusif et dans ce cas la diffusion est négligée.

Le flux de soluté est du à la fois à un transfert diffusif et un transfert convectif. L'équation utilisée pour décrire le flux de soluté est la suivante : $N_s = J_s + C_s u$

Comme les pores sont de petite taille la friction entre soluté et membrane est très importante. Elle entraîne un découplage entre le solvant et le soluté et réduit le flux de soluté d'un facteur $1/b$, b étant défini comme le facteur de friction (Jonsson et Boesen, 1977 ; Mason et Lonsdale, 1990) :

$$J_s = \frac{1}{f_{sw}} C_s \left[\frac{\partial \mu_s}{\partial C_s} \frac{dC_s}{dx} + F_{sm} \right]$$

$$F_{sm} = -f_{sm} \frac{N_s}{C_s}$$

$$J_s = \frac{RT}{f_{sw} C_s} \frac{dC_s}{dx} - f_{sm} \frac{N_s}{C_s} \Rightarrow N_s = -D_e \frac{dC_s}{dx} + \frac{C_s}{b} u$$

$$bD_e = D_{sw}$$

C_s : Concentration dans la membrane

D_{sw} Diffusivité du soluté dans l'eau

(Soltanieh et Gill, 1981 ; Rautenbach et Albrecht, 1989)

A partir des équations donnant le flux global et le flux de soluté on aboutit à l'équation:

$$R = 1 - \frac{k'_s \exp\left(\frac{u\tau\delta}{bD_e}\right)}{k''_s - b \in + b \in \exp\left(\frac{u\tau\delta}{bD_e}\right)}$$

(Soltanieh et Gill, 1981 ; Thorne, 1992)

III-3-4 Modèle de diffusion dans un pore fin

Le modèle suppose que le transfert de soluté se fait par diffusion dans le pore.

Il utilise la loi de Fick :

$$J = \frac{D_{\text{eff}} \Delta C_A}{h} \text{ avec } D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{sw}} \in K_P K_R}{\tau}$$

K_P : Coefficient de partition entre extérieur et intérieur du pore

K_R : Fraction de réduction de la diffusivité dans le pore. Valable quand le pore et le soluté sont de même taille.

La diffusivité est réduite par les forces de friction et les forces de Van der Waals (Deen et Smith, 1982). Il est donc préférable d'utiliser la diffusivité de Maxwell-Stephan à celle de Fick. Mais une autre voie, plus simple, est l'utilisation d'équation empirique comme l'équation de Faxen :

$$K_P K_R = (1 - \lambda^2) (1 - 2,104\lambda + 2,093\lambda^3 - 0,95\lambda^5)$$

(Satterfield et al., 1973)

III-3-5 Modèle du flux capillaire après sorption préférentielle

L'eau après sorption préférentielle est transportée sous l'effet du gradient de pression. L'équation utilisée est similaire à celle du modèle de solubilisation-diffusion (Thorne, 1992) :

$$N_w = A(\Delta P - \Delta\pi)$$

$$A = A_0 \exp(-\alpha_0 P)$$

L'interprétation de ce modèle est différente suivant les auteurs. Selon Soltanieh et Gill (1981), le transfert de l'eau se fait par flux visqueux alors que Mason et Lonsdale (1990) estiment que le transport est moléculaire, par diffusion.

En général le solvant (l'eau) à plus d'affinité que les solutés pour la membrane. La couche de solvant qui se forme sur la paroi est entraînée par la pression à travers les pores. Les molécules de solutés se déplacent par diffusion dans le liquide suivant le modèle de diffusion dans les pores (Mason et Lonsdale, 1990 ; Thorne, 1992). Le transport des sels dans la couche d'eau adsorbée est décrite par le modèle du film (Bitter, 1991).

$$N_s = \frac{D_s k_s C_s}{\Delta x} (X_{se} - X_{ss})$$

C : Concentration molaire en sels

D_s : Diffusivité du sel dans la membrane

X_s : Fraction molaire en sels de part et d'autre de la membrane

$\frac{D_s k_s}{\Delta x}$ est considéré comme un seul paramètre. Ce paramètre augmente à la fois avec la pression et la concentration dans les membranes aromatiques (Soltanieh et Gill, 1981).

Pour que la séparation puisse se faire il faut qu'un des constituants soit préférentiellement adsorbé sur la membrane. Cette sélectivité dépend des interactions soluté-solvant-membrane. Le taux de rejet dépend de la charge de la membrane qui crée un champ qui modifie le transfert des électrolytes.

Le modèle utilise l'équation : $C_p = C' \left(\frac{N_s}{N_s + N_w} \right)$ (Mehdizadeh et Dickson., 1989)

Le taux de rétention est calculé en utilisant la concentration à la membrane déterminée par le modèle du film (Thorne, 1992).

III-3-6 SFPF et MDSFPF

Le modèle des forces de surface a été développé pour exprimer d'une manière quantitative le modèle de sorption-préférentielle dans le cas où la sorption préférentielle est soit pour le solvant soit pour le soluté.

Ce modèle suppose que :

- la membrane est composée de pores cylindriques, droits et homogènes,
- le déplacement de solvant et du soluté se fait à travers ces pores.

(Zhou et al., 1991)

Quand la taille des pores est faible (<3nm) l'aire de la surface des pores est importante par rapport au volume des pores. Le temps de résidence moyen d'une molécule sur la paroi devient donc non négligeable (Bitter, 1991).

Le bilan de forces, s'exerçant sur le fluide, permet le calcul du profil de vitesse du fluide dans un pore. Les forces considérées sont la force de pression, la force de viscosité et la force de friction avec la membrane (Thorne, 1992).

Le flux de soluté est déterminé à partir d'un bilan de forces s'exerçant sur les molécules. La force motrice est le gradient de potentiel chimique, mais les solutés sont également soumis aux forces de friction avec le solvant et la membrane.

Ces deux bilans permettent le calcul du profil de vitesse du solvant suivant la direction radiale. Le profil est déformé par les forces électrostatiques, représentées par la fonction potentiel de Lennard-Jones, et les interactions membrane-soluté, décrites par l'équation de Faxen (Matsuura et Sourirajan, 1981 ; Chan et al., 1982).

La vitesse moyenne dans un pore est calculée à partir du profil de vitesse. Le flux dans un pore est alors décrit par l'équation : $\bar{J}_w = u_w C'$. Si la membrane a une porosité de ϵ , le flux de solvant sur l'ensemble de la membrane est $N_w = \epsilon \bar{J}_w$.

Le calcul du flux de soluté dans un pore par le SFPF est réalisé en utilisant la formule : $\bar{J}_{s,z}(r) = C_{s,s}(r)u_w(r)$. Mais cette équation ne considère que la contribution convective et combine une vitesse dans un pore avec une concentration dans la solution (Mehdizadeh et Dickson, 1989). Ces auteurs ont modifiés le modèle, et l'ont appelé MD-SFPF, pour prendre en compte à la fois la diffusion et la convection dans le pore en introduisant l'influence du gradient de potentiel chimique.

Dans les deux cas, le flux total est calculé en utilisant la porosité de la membrane : $N_s = \epsilon \bar{J}_s$

Le taux de rejet est calculé à partir de la relation : $TR = 1 - \frac{C_p}{C_A}$

C_p est calculé à partir des flux de soluté et de solvant : $C_p = C' \left(\frac{N_s}{N_s + N_w} \right)$

Les deux modèles SFPF et MD-SFPF se différencient également par la forme de la fonction potentielle d'interaction et du gradient de pression osmotique (Mehdizadeh et Dickson, 1991).

Ces deux modèles donnent de très bons résultats et ils permettent de comprendre les mécanismes de transfert et de rétention mais ils utilisent des équations très compliquées à résoudre et à utiliser.

III-4- Modélisation du transfert de matière dans les membranes chargées

Les membranes chargées ont de nombreux groupes chimiques, tels que les acides sulfurique ou les groupes ammoniums quaternaires, qui montrent une répulsion pour les solutés ayant la même charge. De ce fait les membranes chargées peuvent présenter des capacités de séparation spécifique comme, par exemple, séparer des molécules chargées et neutres de poids moléculaire comparable (Jitsuhara et Kimura, 1983 ; Tsuru et al., 1990). Néanmoins les modèles développés restent proches de ceux des autres membranes.

III-4-1 Modification du modèle du film

Le flux des suspensions colloïdales est dépendant de la charge de surface de la membrane. Pourtant les explications actuellement utilisées parlent plutôt d'une diffusion en retour plus élevée ou une résistance de la couche de polarisation plus faible pour expliquer les valeurs de flux plus grandes que prévues. Ces phénomènes peuvent être dominants dans le cas

de particules suffisamment grandes ($>2\mu\text{m}$). En-dessous de cette taille, ce sont les phénomènes électrocinétiques qui deviennent importants. Les résultats obtenus montrent que la résistance du gâteau dépend de la valeur du potentiel zeta. Les facteurs qui contrôlent la polarisation sont dépendants de la charge. Il est alors possible d'adapter le modèle du film en tenant compte de la force électrostatique.

Les hypothèses sont les mêmes que dans le cas du modèle du film. Les forces électrostatiques augmentent l'apport si ce sont des forces attractives ou le diminuent si ce sont des forces répulsives.

A l'état stationnaire le bilan de force est le suivant:

$$(F_{\text{dif}} + F_{\text{elec}}) + F_{\text{vis}} = 0$$

On aboutit à l'équation : $J = K_m \ln\left(\frac{c_w}{c_b}\right) + K_m \bar{F}_{\text{elec}}$

La concentration à la membrane peut alors s'écrire :

$$C_m = C_b \exp(-F_{\text{elec}})$$

La force électrostatique ajoutée augmente ou diminue la concentration à la paroi suivant qu'elle est attractive ou répulsive. Cette force est considérée comme une pression appliquée sur une surface :

$$f_{\text{elec}} = P_{\text{elec}} A \quad \text{et} \quad F_{\text{elec}} = \int_0^\delta \frac{f_{\text{elec}}}{kT}$$

P_{elec} est égale à la différence de pression osmotique engendrée par l'accumulation

$$\text{d'ions : } P_{\text{elec}} = kT \left[(n_+ - n_+^0) + (n_- - n_-^0) \right] \quad n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{z_i e \phi}{kT}\right)$$

ϕ est décrit par la théorie DLVO comme étant la somme des potentiels attracteurs et répulsifs.

(McDonnogh et al., 1989)

Ce modèle possède les limites et les qualités du modèle du film. C'est à dire qu'il est éloigné de la réalité pour la description du flux. En revanche, il donne une estimation de la concentration à la paroi qui est satisfaisante. Cette modification permet ainsi de tenir compte de l'effet de la double couche mais complique le calcul de la concentration et lui retire donc une de ses qualités.

III-4-2 Modèle de la charge spatiale

Lorsqu'une membrane poreuse sépare deux solutions à différentes concentrations d'un électrolyte, la surface interne du pore acquiert une charge, et une double couche électrique se développe dans le pore. Cette double couche crée un gradient de pression

et un champ électrique. Ces deux gradients créent un déplacement, ce qui produit un transport de charge, donc un courant électrique. Comme le courant net est nul, un nouveau champ apparaît, le potentiel de membrane.

Le potentiel électrique total (Φ) s'écrit: $\nabla^2 \Phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$

ρ : Densité de charge volumique et ϵ : Constante diélectrique du milieu

Comme $l \gg a$ on peut supposer :

- la variation axiale de la double couche est plus faible que la variation radiale
- la variation de concentration radiale a chaque position (x) est décrite par l'équation de Boltzmann.

(Sasidhar et Ruckenstein, 1982)

le modèle suppose que :

- la membrane est composée de pores cylindriques, droits, uniformes et longs,
- le transfert de solvant et de soluté se fait à travers ces pores,
- le fluide est newtonien incompressible,
- la densité de charge volumique est constante selon (x).

Les forces agissant sur un cylindre de fluide, dans un pore, sont les forces de pression, de viscosité et électrostatiques. Le bilan de ces forces conduit à l'équation :

$$-\frac{\partial P}{\partial x} + \rho E_x + \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = 0$$

(Morisson et Osterle, 1965).

$$\rho(r) = \frac{\epsilon}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\phi(r)}{dr} \right)$$

Le profil de vitesse peut s'écrire : $u(r) = \frac{1}{\mu} (a^2 - r^2) P - \frac{\epsilon}{\mu} (\phi - \phi(r)) E$

(Levine et al., 1975 ; Sasidhar et Ruckenstein, 1982)

E est le potentiel électrique existant au niveau du pore. Son écriture est variable suivant les auteurs. Il peut être divisé en deux termes, l'un du à la double couche et qui évolue suivant (x), l'autre du à l'électroneutralité, dépendant de (r) et de (x). Certains auteurs utilisent les deux termes, d'autres uniquement le terme de la double couche (Fair et Osterle, 1971 ; Levine et al., 1975 ; Sasidhar et Ruckenstein, 1982).

Dans les deux cas le problème de ce modèle réside dans la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette équation peut être simplifiée (Levine et al., 1975) :

$$\begin{aligned} \sinh(\psi) &= \psi & \text{pour } 0 \leq \psi < 1 & \Rightarrow \frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\psi(R)}{dR} \right) = \psi \\ \sinh(\psi) &= \frac{1}{2} \exp(\psi) & \text{pour } \psi > 1 & \Rightarrow \frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\psi(R)}{dR} \right) = \frac{1}{2} \exp(\psi) \end{aligned}$$

L'autre champ est calculé en supposant que le courant électrique est nul.

$$i(x) = me[n_+(r) + n_-(r)]E + \rho(r)u(r)$$

Le déplacement des charges est du à la fois au mouvement convectif et à l'effet du champ créé. Le calcul est développé de manière extensive par Morrisson et Osterle (1965) et Levine et al., (1975).

Yaroshchuk et Vovkogan (1994) ont adapté ce modèle en remplaçant E par :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial(\mu_s - \ln C_s)}{\partial x}$$

La détermination du profil de vitesse dans le pore permet le calcul du flux de solvant en l'intégrant sur (r) puis sur la fraction poreuse comme dans les modèles SFPF et MDSFPF.

L'utilisation du courant électrique permet également de calculer le flux de soluté

$$\begin{aligned} N_S &= 2\pi \int_0^a i(x) r dr = I_1 + I_2 \\ I_1 &= 2\pi \int_0^a r \rho(r) u(r) dr : \text{contribution purement convective} \\ I_2 &= 4\pi m e n^0 E \int_0^a r \cosh \psi(r) dr : \text{contribution du champ électrique} \end{aligned}$$

La forme hyperbolique est due au fait que la conductivité de la double couche est plus grande mais ce phénomène peut être négligé (Levine et al., 1975).

Le taux de rejet est directement calculé ensuite à partir de l'équation : $TR = 1 - \frac{N_S}{C_A N_T}$

(Vonk et Smit, 1983)

Ce modèle est très intéressant car il permet de mieux comprendre l'importance relative de chaque phénomène. Il peut être graduellement compliqué pour tenir compte de chaque mécanisme. Il s'agissait également d'une grande évolution car la molécule n'est plus considérée comme ponctuelle mais volumique (Hawkins-Cwirko et Carbonell, 1989).

Si l'équation de Poisson-Boltzmann est résolue numériquement il n'y a aucune restriction sur la valeur du potentiel. C'est la cas de la forme du modèle de Morrisson et

Osterle (1965). Ce type de modélisation est itératif et nécessite un temps de calcul qui est long (Hawkins-Cwirko et Carbonell, 1989).

Le flux d'ions est généralement décrit à partir de l'équation de Nernst-Planck.

III-4-3 Modèles basés sur l'équation de Nernst-Planck

L'équation de Nernst-Planck a été développée pour décrire le transport diffusif des molécules chargées. Elle est établie à partir de l'équation de Maxwell-Stephan (Peppas et Meadows, 1983).

Le premier modèle développé à partir de cette équation est appelé modèle TMS (Teorell-Meyer-Sievers). Ces auteurs obtiennent une expression mathématique pour la force électromotrice, à travers une membrane chargée, en intégrant l'équation de Nernst-Planck pour la diffusion des ions dans la membrane, en ajoutant les conditions limites de potentiel (Donnan) dans le potentiel de diffusion intramembranaire (Kobatake et Kamo, 1973 ; Higuchi et Nakagawa, 1989).

Cette équation décrit le transfert molaire de soluté uniquement par diffusion ce qui n'est pas toujours le cas dans la filtration par membrane. Elle a donc été modifiée pour prendre en compte le flux convectif.

$$n_{\pm} = u_x \rho_{\pm} - D_{\pm} \rho_m \frac{\partial \omega}{\partial x} \mp \frac{F D_{\pm} z_{\pm} \rho_{\pm}}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

u_x : Vitesse massique moyenne

$\rho_{\pm}$: Concentration massique moyenne de l'ion

$\omega_{\pm}$: Fraction massique moyenne de l'ion

On divise par la masse moléculaire de l'ion pour obtenir le flux molaire :

$$J_{\pm} = u_x C_{\pm} - D_{\pm} \frac{\partial C_{\pm}}{\partial x} \mp \frac{F D_{\pm} z_{\pm} C_{\pm}}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Équation Nernst-Planck étendue

(Sasidhar et Ruckenstein, 1982 ; Hawkins-Cwirko et carbonell, 1989)

Le flux de soluté est la somme des flux convectif et diffusif. Cette équation est alors réécrite sous la forme :

$$J_s = D_s C_s \left(\frac{d\tilde{\mu}_s}{dx} \right) + \beta_s C_s N_T$$

Le flux visqueux est inclut en utilisant un coefficient de couplage β_i qui est influencé par la concentration et les effets de gêne stérique.

(Tsuru et al., 1991a)

Cette équation est résolue en supposant l'absence de courant et l'équilibre de Donnan. Mais cette dernière hypothèse nécessite la connaissance de la charge de la membrane (Tsuru et al., 1991b)

L'équation peut être modifiée pour se rapprocher du modèle de Spiegler et Kedem. Elle est alors écrite sous la forme :

$$J_s = -P_s \left\{ \frac{dC_s}{dx} + \frac{C_s z_s F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right\} + C_s (1 - \sigma) N_T$$

Le coefficient β_i est remplacé par le coefficient de reflexion de Staverman. Le coefficient de partage aux extrémités des pores est compris dans le coefficient de perméabilité (Vonk et Smit, 1983).

Ce modèle permet de tenir compte des interactions entre solutés, mais suivant le type de mélange, les résultats ne sont pas toujours proches des résultats expérimentaux. De plus il devient rapidement très complexe, et l'identification des paramètres est alors difficile (Tsuru et al., 1991a).

III-4-4 Modèle de friction de Hoffer et Kedem

Ce modèle a été développé pour la compréhension des membranes chargées. Il suppose que :

- la membrane est rigide et se comporte comme une membrane d'échange d'ions avec des charges fixes,
- la membrane est uniformément chargée,
- la surface de la membrane est en équilibre de Donnan permanent avec la solution,
- le flux d'ions est contrôlé par l'équilibre de Donnan.

L'électroneutralité dans la membrane suppose que :

$$C_1 = X + C_2 = X + C_s$$

$$C_s = k_s \phi_w C_A$$

$$\phi_w = \bar{V}_w C_w \text{ fraction massique d'eau dans la membrane}$$

C_1 : Concentration dans la membrane du contre-ion X : Densité de charge de la membrane

C_2 : Concentration dans la membrane du co-ion

Le flux de solvant est calculé à partir de l'équation $N_T = L_P(\Delta P - \Delta \pi)$

et le flux de soluté à partir de l'équation $N_S = P_S \frac{dC_A}{dx} + (1 - \sigma)C_A N_T$

(Hoffer et Kedem, 1967)

TR est calculé à partir de l'équation de Spiegler et Kedem $TR = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F}$

$$F = \exp\left(-\frac{(1-\sigma)N_T}{\bar{P}}\right)$$

Les paramètres σ et P_S sont modifiés, par rapport au modèle de Spiegler et Kedem, par la charge de la membrane et sa teneur en eau. En fait ce modèle permet, à partir de points expérimentaux, de calculer σ et P_S , puis la charge de la membrane. Ce résultat peut alors être comparé aux mesures expérimentales (Hoffer et Kedem, 1967 ; Jitsuhara et Kimura, 1983).

Le comportement des ions dans les membranes chargées n'est pas idéal à cause des fortes interactions électrostatiques avec les groupes ioniques de la membrane. Certains groupements de la membrane sont associés avec les contre ions et d'autres dissociés. Ce ratio est appelé densité de charge effective. Cette notion doit être prise en compte dans les équations de transport (Jitsuhara et Kimura, 1983 ; Tsuru et al., 1991a et b).

La détermination de la charge de la membrane par cette méthode ou de manière expérimentale donne des résultats comparables (Tsuru et al., 1990). Le modèle obtenu reste simple mais ne tient compte des interactions qu'uniquement au niveau de l'équilibre de Donnan.

La description du transfert par ce modèle conserve les handicaps du modèle de Spiegler et Kedem. C'est pour cette raison que certains auteurs essaient de le relier à des paramètres physiques (Jitsuhara et Kimura, 1983).

IV- MODÈLES DE NANOFILTRATION

IV-1- Identification des mécanismes

Les membranes d'ultrafiltration et d'osmose inverse ont des propriétés totalement différentes. Le transfert dans les membranes d'ultrafiltration se fait par convection à travers des pores alors que dans les membranes d'osmose inverse, les molécules passent par diffusion.

Les membranes de nanofiltration se situent entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Il est donc intéressant d'étudier ces membranes pour savoir si la transition convection/diffusion se fait d'une manière progressive ou rapide.

La modélisation en nanofiltration revient d'abord à identifier les mécanismes importants de transfert et de rétention. Dès 1988, la société Film-Tec, décrit la rétention comme étant due aux interactions électrostatiques (Eriksson, 1988). Comme les membranes sont chargées négativement, les anions sont repoussés et plus leur valence est élevée, plus ils sont retenus.

Mais en fait, le mécanisme de rejet semble plus complexe et peut varier non seulement avec la taille des pores mais aussi avec d'autres caractéristiques de la membrane. Les forces qui affectent les ions passant dans un pore fin sont les forces Coulombiques, les forces diélectriques et les forces d'hydratation. L'importance de chacune de ces forces va dépendre des molécules, de la membrane, mais aussi des conditions opératoires telles que la pression, la concentration de la solution... (Macoun et al., 1991 ; Fane et al., 1992).

Les forces Coulombiques naissent de la répulsion ou de l'attraction des ions entre eux ou avec la membrane. Les forces diélectriques sont dues à la variation de l'énergie interne suivant la composition du milieu. Les forces d'hydratation sont dues aux interactions entre les molécules d'eau hydratant la molécule et celles hydratant la membrane (Macoun et al., 1991).

La rétention des ions peut également être décrite en terme de capacité d'échange d'ions de la membrane. Lors du traitement d'eau chargée, la rétention en sel diminue après 100 heures de traitement, la capacité fixatrice de la membrane étant atteinte (Petersen, 1993). En général, le flux membranaire augmente et la rétention diminue lorsque la capacité d'échange d'ions augmente. Cette technique est utilisée pour contrôler les performances de certaines membranes par la société Nitto-Denko (Ikeda et al., 1988).

D'une manière générale la séparation par membrane de nanofiltration est gouvernée par une combinaison d'exclusion stérique et d'interactions par forces de surface. La détermination de ces forces de surface peut être réalisée par chromatographie d'affinité en coulant le polymère

dans une colonne de chromatographie. Cette technique, utilisée par la société Osmonics permet la détermination du coefficient de partition à partir du volume de rétention et donc de prédire les capacités de séparation de la membrane (Rudie et al., 1993).

Mais la rétention est également influencée par la présence d'une couche de polarisation. Une diminution de cette couche augmente la séparation et le flux à travers la membrane (Rudie et al., 1993).

IV-2- Forces de surface

Le découplage entre le solvant et les solutés peut également se produire lors du transfert dans la membrane du fait des interactions membrane-soluté. Ces forces, appelées également forces de surface, sont de plusieurs types : force de friction, force électrostatique, force d'hydratation et force diélectrique.

IV-2-1 Forces diélectriques

Le terme majeur dans l'énergie d'une charge est l'énergie propre ou énergie de "changement" :

$$E_c = \frac{e^2}{2\pi\epsilon R_s}$$

e : Charge

ϵ : Permittivité du milieu

R_s : Rayon de la particule

Cette énergie va dépendre de la structure et de la polarisabilité du milieu qui l'entoure (milieu supposé infini). Le passage d'un milieu à forte constante diélectrique à un milieu de faible constante va entraîner un changement d'énergie et si cette modification est défavorable, la molécule sera rejetée. Les molécules chargées ont tendance à rester dans le milieu ayant la constante diélectrique la plus forte, plutôt que passer dans un milieu de faible constante comme la membrane (Heyde et al., 1975).

En fait, différents facteurs vont minimiser cette variation : la membrane n'est pas un milieu infini et elle peut avoir des pores avec des constantes diélectriques plus élevées que celles du matériau. Si la molécule est peu dissociée, c'est à dire que son contre-ion reste proche, cet effet sera moindre. De même si la solvation de l'ion est forte, sa taille sera augmentée diminuant l'énergie (Parsegian, 1969 ; Macoun et al., 1991 ; Fane et al., 1992). En fait l'exclusion diélectrique des solutés chargés est le facteur dominant quand la membrane ne contient pas de charge ou lorsque la concentration ionique dans la membrane est nettement supérieure à la concentration de charges fixées (Heyde et al., 1975).

IV-2-2 Forces électrostatiques

Dans certains cas les interactions entre particules, et spécialement les interactions électrostatiques, jouent un rôle important (Bowen et Jenner, 1995).

a) Force Coulombique

La force Coulombique existe entre deux molécules chargées. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$F = \frac{1}{4\pi} \frac{q_1 q_2}{x^2}$$

q_i : Charge de la particule i

x : Distance entre les deux charges

(Adamson, 1976 ; Mohr et Pommerening, 1985)

L'énergie d'interaction peut être écrite $\epsilon(x) = \frac{q_1 q_2}{x}$ (Hiemenz, 1986)

Le calcul de cette force reste soumis à discussion dans le cas de la filtration. En effet cette force agit sur un volume de fluide qui est généralement considéré comme électriquement neutre. Elle peut être utilisée si on suppose qu'il n'y a l'électroneutralité que d'une manière globale mais pas au niveau local.

b) Forces de Van der Waals

Il existe de nombreuses forces de Van der Waals regroupées en forces d'attraction ou de répulsion. Les énergies mises en jeu sont comprises entre 2 et 15 Kcal/mole.

Elles sont divisées en plusieurs groupes présentés dans le tableau 1 :

Nom	Équation	Type d'interactions	Direction
	$\epsilon(x) = \frac{\mu_1 q_2}{x^2}$	Dipôle vrai-charge nette	Attraction-répulsion
Keesom ou orientation	$\epsilon(x) = -\frac{2\mu^2}{3kTx^6}$	Dipôle vrai-dipôle vrai	Attraction
Debye ou induction	$\epsilon(x) = -\frac{2\alpha\mu^2}{x^6}$	Dipôle vrai-dipôle induit	Attraction
London ou dispersion	$1/x^3$ ou $1/x^6$	Dipôle induit-dipôle induit	Attraction
Casimir-Polder	$1/x^7$	Effet retard	Attraction
	$\epsilon(x) = \frac{B}{x^{12}}$	Interpénétration des nuages électroniques	Répulsion

Tableau 1 : Différentes forces de Van der Waals

Ces forces sont supposées être additives et donc dans un mélange l'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'interaction entre deux molécules. Cette hypothèse de London a permis le développement d'une procédure simplifiée pour le calcul des forces d'attraction par Hamaker. Cette approche macroscopique représente une approximation à la réalité car les états internes des molécules sont affectés par les autres molécules. En effet les radiations électromagnétiques sont écrantées par la solution d'électrolytes. De plus la constante de Hamaker diminue à cause des effets retard. L'approximation d'additivité est complètement éliminée des théories modernes sur la dispersion. Mais dans ce cas les calculs sont trop complexes pour la filtration. Des approximations ont alors été développées en utilisant la constante de Hamaker-Lifshitz (Bowen et Jenner, 1995).

Face à la complexité des calculs, l'ensemble des interactions peut être regroupé sous forme d'une fonction potentielle qui regroupe l'ensemble des propriétés. La fonction développée la plus simple prenant en compte les forces d'attraction est le potentiel de Baxter (Post et Glandt, 1985). Mais en général les forces de Van der Waals sont décrites par une fonction de type Lennard-Jones (Matsuura et Sourirajan, 1981 ; Hiemenz, 1986) :

$$\begin{aligned}\phi &= \xi x^{-12} - \beta x^{-6} \\ x_m &= \left(\frac{2\xi}{\beta} \right)^{1/6} \text{ et } \phi_m = \frac{-\beta x_m^{-6}}{2} \\ \phi &= \phi_m \left[\left(\frac{x}{x_m} \right)^{-12} + 2 \left(\frac{x}{x_m} \right)^{-6} \right]\end{aligned}$$

c) Énergie de la double couche

L'excès de charge de la paroi de la membrane est compensé par un excès de charge locale au niveau de la solution. Les charges qui se trouvent au niveau de l'interface peuvent être des charges libres (ions) ou associées sous la forme de dipôles ou de molécules polarisées. L'ensemble forme la double couche électrique (Sheludko, 1966 ; Aveyard et Haydon, 1973). Les contre-ions sont attirés et les co-ions sont rejetés par la membrane (Adamson, 1976).

Initialement cette double couche a été décrite comme une capacitance, c'est à dire que les deux couches, de charge opposée, étaient nettement séparées. Ce modèle a été remplacé par le modèle de la double couche diffuse. En fait, même si les contre-ions sont dominants au niveau de la surface, les co-ions ne sont pas complètement exclus. Il existe un profil continu de concentration et de potentiel. (Sheludko, 1966 ; Aveyard et Haydon, 1973 ; Hunter, 1989).

Le potentiel est généralement décrit par l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{-\rho}{\epsilon}$$

ρ : Densité de charge volumique

ϵ : Constante diélectrique du milieu

ψ : Potentiel électrique de la double couche

Si on suppose la paroi infiniment grande selon y et z l'équation devient: $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-\rho}{\epsilon}$

La probabilité de trouver un ion à une position donnée dépend du travail (w_i) qu'il faut fournir pour placer cet ion sachant qu'il existe à cette place un champ ψ :

$$\frac{n_i^0}{n_0} = \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) : \text{équation de Boltzmann}$$

avec $z_i e \psi = w_i$

n_i : Concentration par unité de volume
près de la surface

n_i^0 : Concentration par unité de volume
loin de la surface

$$\text{Donc } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) : \text{équation de Poisson-Boltzmann}$$

(Hiemenz, 1986 ; Hunter, 1989)

La résolution de cette équation est complexe mais si on suppose que l'énergie électrique est faible par rapport à l'énergie thermique, il est possible de développer le terme exponentiel sous forme de série. Cette approximation est appelée approximation de Debye-Huckel. En utilisant l'électroneutralité l'équation s'écrit alors :

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{\sum z_i^2 e^2 n_i^0}{\epsilon kT} \right) \psi = \kappa^2 \psi$$

La solution de cette équation est de la forme $\psi = C \exp(-\kappa x)$. La quantité κ qui a la dimension de l'inverse d'une longueur est appelée longueur de Debye. La distance $1/\kappa$ correspond à l'épaisseur de la double couche.

$$\kappa = 3,288 \sqrt{I} \text{ avec } I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Suivant le type de solution, la distance où le potentiel est variable est comprise entre 1 nm et 100 nm. Le comportement du système est surtout contrôlé par les contre-ions, leur concentration ne redevenant normale que loin de la membrane. La distance du potentiel électrostatique diminue quand la valence de l'ion en solution diminue. Ce modèle est simple à utiliser et donne de bons résultats (Hiemenz, 1986). L'approximation d'un champ faible n'est pas vraiment réaliste et dans le cas de surfaces planes la résolution complète de l'équation de Poisson-Boltzmann peut-être effectuée d'une manière assez simple. La solution est de la forme :

$$\psi = \frac{4kT}{ze} \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) + 1} \exp[-\kappa(x - d_1)] \quad d_1 : \text{distance d'exclusion des molécules}$$

Bowen et Jenner (1995) ont développé une approche qui permet la résolution de l'équation de Poisson en coordonnées cylindriques qui est de la forme :

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{2n^0ze}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)$$

Mais la méthode est complexe et est intéressante surtout dans le cas de filtration de colloïdes.

La double couche existe également au niveau des particules et le rayon de la particule est alors modifié de la longueur de Debye $R_s = R + 1/\kappa$. De même la taille des pores est diminuée de cette longueur $R_p = R - 1/\kappa$ (Hunter, 1989). L'épaisseur de la double couche peut être importante par rapport à la distance entre deux parois d'un pore et dans les pores de petites tailles il peut y avoir recouvrement. La superposition de ces potentiels est décrite à partir de chaque potentiel (Hiemenz, 1986).

d) Théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

L'énergie potentielle d'interaction totale est la somme des interactions d'attraction et de répulsion : $V_T = V_{vdw} + V_R$. La combinaison de ces deux fonctions est la base de la théorie DLVO.

V_{vdw} : Attraction par force de Van der Waals

V_R : Répulsion par la double couche

$$V_A = \frac{2}{r} \frac{A_H}{6q} \left(\frac{1}{s^2} - \frac{2}{s(s^2 - 4)} - \frac{s}{(s^2 - 4)^2} \right) \quad V_R = \frac{\phi_0 R_s}{R_s + d} e^{-\kappa d}$$

avec $s = \frac{2(d + R_s)}{R_s}$

(Mc Donogh et al., 1989)

Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe une force supplémentaire qui doit être incluse. Ce sont des forces répulsives ou attractives de courte distance qui sont liées à la structure du solvant (Hunter, 1989 ; Bowen et Jenner, 1995).

IV-2-3 Forces d'hydratation

Cette force supplémentaire non DLVO est liée à l'hydratation de la paroi et ne semble pas être affectée ni par des traitements de surface ni par la concentration de la solution (Bowen et Jenner, 1995).

a) Hydratation de la paroi

L'eau à l'interface membrane-solution existe sous une forme fortement structurée. Ceci est tout à fait général aux interfaces eau-solide, que la surface du solide soit polaire, non polaire ou ionique. L'épaisseur de la couche d'eau peut varier de 0,3 nm (épaisseur d'une couche) à 0,1 μm . Un modèle tri-couche a été développé en posant qu'il existe entre l'eau liquide et l'eau interfaciale une zone de transition désordonnée due à la dissemblance structurelle existant entre les deux phases (Soltanieh et Gill, 1981).

En microfiltration et ultrafiltration l'épaisseur de cette couche est négligeable par rapport à la taille des pores. En revanche, en osmose inverse et en nanofiltration, cette couche de molécules structurées devient importante et le transport de soluté s'y fait majoritairement (Menjeaud et al., 1993). Cette forme structurée modifie les phénomènes de double couche et doit être prise en considération dans la théorie DLVO : $V_T = V_A + V_R + V_S$

Des études récentes ont montré que cette force pouvait être écrite sous la forme:

$$F_{\text{hyd}}(d) = \Pi a \left[F_1 \exp\left(-\frac{d}{D_1}\right) + F_2 \exp\left(-\frac{d}{D_2}\right) \right]$$

$$F_1 = 0,14 \text{ J.m}^{-2}$$

$$F_2 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$$

$$D_1 = 0,057 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$D_2 = 0,48 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

d : distance entre les particules

(Bowen et Jenner, 1995)

La présence de molécules modifie la structure de l'eau. Par addition de certains ions dans l'eau, on augmente l'entropie (Frank et Evans, 1945), ce qui correspond à une diminution de l'ordre au sein de la solution entraînant des modifications aux interfaces. Les ions responsables d'un tel désordre sont appelés déstructurants (Cl^- , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Ils présentent de faibles énergies d'hydratation et ils tendent à réduire l'épaisseur de la couche interfaciale. Par ailleurs, un autre type d'ions, entouré de molécules d'eau d'orientation favorable à la formation de liaisons hydrogène, joue le rôle opposé : il s'agit d'ions dits structurants (Na^+ , Mg^{2+} , F^-) (Menjeaud et al., 1993). L'effet structurant ou déstructurant est déterminé en mesurant la différence d'entropie de vaporisation de l'eau et de l'eau avec la molécule étudiée (Frank et Evans, 1945).

Certains auteurs considèrent la surface de la membrane comme un ion de taille importante et ils classent les interactions ion-surface de la même façon que les interactions ions-ions. Il y aurait ainsi des membranes structurantes et d'autres déstructurantes (Menjeaud et al., 1993).

b) Hydratation des molécules

La connaissance de l'hydratation des molécules est importante pour comprendre les interactions qui peuvent être engagées entre molécules ou entre molécules et membrane.

Lorsqu'une molécule est mise en solution, elle sera solvatée si l'énergie libre de solvation dépasse l'énergie du réseau cristallin. L'énergie libre de solvation est définie comme le changement d'énergie d'un ion entre un point éloigné du solvant et un point au milieu du solvant (Horne, 1972). Des molécules d'eau vont alors s'interposer et augmenter la distance entre solutés (séparation des deux ions d'un même sel) et former un écran. Les molécules d'eau sont associées au soluté de deux façons. Elles peuvent être rattachées directement, c'est le nombre de solvation et une deuxième couche de molécules d'eau sert d'écran. Ces molécules ne sont pas directement fixées mais simplement orientées (Mesplède et Querey, 1992). Les ions avec de forts champs électriques attireront plus de molécules d'eau. Ces molécules d'eau ne servent plus comme solvant ce qui augmente la concentration apparente de la solution (Horne, 1972). Plus une molécule est solvatée plus son énergie d'hydratation sera importante. Il est donc possible d'estimer l'importance de l'hydratation pour chaque sel (Menjeaud et al., 1993). Dans le cas de fortes interactions, l'ion ne peut plus être considéré comme isolé mais associé à l'eau en formant un complexe (Horne, 1972).

L'hydratation agit comme si elle augmentait la taille apparente de la molécule et modifiait sa rétention par effet tamis. Il est donc important de tenir compte non pas de la taille cristalline mais hydratée. C'est surtout le cas des ions qui sont de petite taille et fortement hydratés. Par exemple la taille de Na^+ passe de 0,95 Å à 2,76 Å alors que celle des ions K^+ passe de 1,33 Å à 2,32 Å. Donc l'hydratation peut inverser le rapport des tailles (Cotton et Wilkinson, 1972 ; Emeléus et Sharpe, 1973 ; Satterfield et al., 1973). Le diamètre d'un ion avec la seconde couche d'hydratation est de 1,5-2 nm. La rétention sera donc plus importante quand l'hydratation augmente. Les molécules d'eau se fixent également à la surface de la membrane et sur la paroi du pore ce qui diminue la taille des pores et augmente la sélectivité (Rautenbach et Albrecht, 1989).

La vitesse de transfert dépend des coefficients de transfert (origine physique) et des coefficients de partage (origine chimique). L'un de ces coefficients de partage dépend de la nature chimique de la membrane et en particulier du rapport d'énergie d'hydratation des solutés entre la membrane et la solution en amont. La sélectivité de la membrane sera d'autant plus importante pour un composé donné que celui-ci sera solvaté par l'eau, c'est à dire que son énergie d'hydratation sera élevée (Menjeaud et al., 1993).

L'hydratation des molécules peut-être considérée comme une force intervenant dans la sélectivité. La séparation de la molécule de soluté des molécules qui la solvate nécessite une énergie : l'énergie d'hydratation. Dans le cas de pores de petite taille cette énergie devient non négligeable (Macoun et al., 1991 ; Fane et al., 1992).

IV-2-4 Forces de friction

Dans un liquide, chaque molécule est entourée par un nombre relativement grand de molécules proches exprimé par le nombre de coordination égal à 12 pour les molécules sphériques. De ce fait, on peut s'attendre à ce qu'une molécule i , durant son mouvement dans un liquide rencontrera une force de friction qui résultera de l'interaction avec les molécules environnantes. Cette force va modifier la vitesse en direction et en intensité, modifiant ainsi la concentration dans le pore par rapport à la concentration dans l'alimentation. La force de friction va dépendre de la taille et de la forme de la molécule i (σ_i) et d'une propriété de friction locale moyenne de la solution (η_m) associée à la viscosité (Bitter, 1991).

Spiegler (1958) compare ces forces de friction aux chocs entre macromolécules modifiant la trajectoire de celles-ci : la force est proportionnelle à la différence de vitesse entre les 2 particules :

$$F_{sw} = -\chi_{sw}(u_s - u_w)$$

χ_{sw} : Coefficient de friction entre A et B

Le signe moins est utilisé pour exprimer que cette force s'oppose au déplacement.

$$\chi_{sw} = \sigma_{sw}\eta_m$$

Quelques auteurs ont corrélés σ_{sw} pour des solutions binaires, à dilution infinie, avec le volume molaire partiel des 2 constituants :

$$\ln \sigma_{sw}\eta_m = \chi_s \ln \sigma_{ss}\eta_s + \chi_w \ln \sigma_{sw}\eta_w$$

σ_{sw} diminuerait si on augmentait la densité du solvant et si on augmentait le rapport de volume molaire V_w/V_s (Bitter, 1991). L'hydratation des molécules va jouer un rôle important en modifiant les interactions entre molécules.

IV-2-5 Potentiel électrochimique

La contribution d'un potentiel électrique au potentiel chimique est calculé en notant que le travail électrique pour ajouter une charge ze dans une région où le potentiel est ϕ est $w_i = ze\phi$. Le travail par mole est alors $w_i = zF\phi$.

Le potentiel électrochimique s'écrit alors $\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$

(Aveyard et Haydon, 1973 ; Atkins, 1990)

IV-3- Equilibre de Donnan-Effet Donnan

IV-3-1 Effet Donnan

Les équilibres existant entre deux compartiments contenant des électrolytes et séparés par une membrane semi-perméable ont été décrits par Donnan dès 1911. Ces résultats servent encore de référence dans les travaux modernes.

Soient deux compartiments séparés par une membrane. Le compartiment 1 contient NaR où seul Na^+ traverse la membrane. Le compartiment 2 contient NaCl et la membrane est perméable aux deux électrolytes.

Bien que la membrane soit perméable à NaCl, une concentration suffisamment forte de NaR élimine cette perméabilité presque complètement. La présence d'un sel dissocié contenant un électrolyte non perméable à concentration suffisante est capable de modifier le déplacement d'un second sel dissocié contenant un ion commun.

D'une manière plus générale, dans le cas où un sel dissocié contenant un électrolyte non dialysable est présent à une concentration suffisante d'un côté de la membrane, il semblera attirer les contre-ions et rejeter les co-ions dialysables.

(Donnan, 1995)

Ces résultats ont été décrits dans le cas de la filtration sur membrane. Si les deux ions ont un taux de rétention différent, les charges du rétentat et du perméat seraient différentes. Dans ce cas, un champ électrique apparaît. Ce champ va induire une force qui va accélérer le passage du co-ion et diminuer le passage du contre-ion (Hoffer et Kedem, 1967). La perméabilité d'un ion est donc dépendante des sels présents en solution. Dans le cas d'une solution plus complexe, la perméabilité d'un ion dépend de tous les autres ions présents (Perry et Linder, 1989). Si on place dans un compartiment un mélange de 2 électrolytes MX et PX_2 . Ce compartiment est séparé par une membrane imperméable à P.

A l'équilibre, on peut écrire pour un électrolyte 1 : 1

$$(a_{M,1})(a_{X,1}) = (a_{M,2})(a_{X,2})$$

Le produit des activités est constant de chaque côté de la membrane:

$$a_+ = \gamma_+ C_+ \text{ et } \gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$$

$$(C_{M,1})(C_{X,1})\gamma_{\pm,1}^2 = (C_{M,2})(C_{X,2})\gamma_{\pm,2}^2$$

chaque côté est électriquement neutre :

$$zm_{P,\alpha} + m_{M,\alpha} = m_{X,\alpha} \text{ et } m_{M,\beta} = m_{X,\beta}$$

(Hiemenz, 1986)

Remarque : Les molécules organiques chargées comme les peptides ou les acides organiques se comportent comme les sels inorganiques.

IV-3-2 Equilibre de Donnan

L'effet Donnan est considéré de part et d'autre de la membrane alors que l'équilibre de Donnan est décrit entre la membrane et l'alimentation ou entre la membrane et le perméat (Hoffer et Kedem, 1967). Cet équilibre suppose que la charge à l'intérieur de la membrane est nulle. l'excès de charge de la membrane est compensé par l'attraction des contre-ions et la répulsion des co-ions. On peut alors écrire dans le cas d'une membrane anionique :

$$\text{dans la membrane} \quad X + A^- = C^+$$

L'équilibre de Donnan est important pour considérer la concentration existant réellement dans la membrane. Il peut être associé au coefficient de partition membrane-solution. En revanche l'effet Donnan est utilisé pour décrire la mobilité des ions à travers la membrane.

IV-4- Modèles de nanofiltration

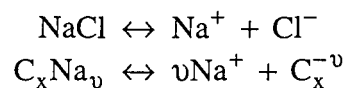
Les mécanismes de transport étant peu élucidés, la plupart des modèles développés traitent la membrane comme une boîte noire. La base de ces modèles est le modèle de Spiegler et Kedem. Néanmoins quelques modèles ont été développés en faisant des hypothèses sur les mécanismes de transfert.

IV-4-1 Modèles basés sur le modèle de Spiegler et Kedem

a) Modèle de Perry et Linder (1989)

Dans un mélange d'électrolytes, les interactions entre les différents ions peuvent devenir importantes et le comportement de ces solutions ne peut plus être décrit à partir de coefficient décrivant les sels séparément. Ce modèle a donc été modifié et adapté à la nanofiltration (Perry and Linder, 1989).

La solution modèle utilisée contient un cation perméable et deux anions dont un est imperméable à la membrane.



Ce modèle utilise les hypothèses suivantes :

- la concentration de polarisation est négligée,
- il y a équilibre à l'interface membrane-solution,
- la force motrice du transport de soluté est le gradient de potentiel chimique.

A l'équilibre (effet Donnan) et en supposant l'électroneutralité, on obtient les égalités suivantes :

$$\begin{array}{lll}\text{compartiment 2} & [\text{Cl}^-]_2 = C_{A,s} & [\text{X}^-]_2 = C_x \quad [\text{Na}^+]_2 = C_{A,s} + vC_x \\ \text{membrane} & [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = C_s & \end{array}$$

$C_{A,s}$: Concentration initiale en sel inorganique dans le compartiment (2)

C_x : Concentration initiale en sel organique dans le compartiment (2)

On suppose l'équilibre entre la membrane et le compartiment (2), c'est à dire que la concentration en Na^+ est constante :

$$C_S = C_{A,s} \left(1 + \frac{C_x}{C_{A,s}} \right)$$

En présence de l'exclusion Donnan, induit par l'anion imperméable, le transport de sel est réalisé comme si la membrane est en présence d'une solution ayant une concentration C_S au lieu de $C_{A,s}$. C'est la valeur de C_S et non $C_{A,s}$ qui détermine la force motrice, c'est à dire le gradient de potentiel chimique.

$$\frac{N_T(1-\sigma)}{P_S} = \ln \left(\frac{(C_P\sigma)}{C_P - C_S(1-\sigma)} \right)$$

$$\text{Comme } TR = 1 - \frac{C_P}{C_{A,s}} \text{ on aboutit à } TR = 1 - \frac{(1-\sigma)\beta}{1-\sigma F}$$

$$\text{Si on pose } \beta = \left(1 + \frac{C_x}{C_{A,s}} \right) \text{ et } F = \exp \left(-\frac{N_T(1-\sigma)}{P_S} \right)$$

Les paramètres sont facilement calculés par la technique habituelle ($N_T = f(\Delta P)$) du modèle de Spiegler et Kedem. Les résultats obtenus par la simulation donnent des taux de rejet négatifs comme l'expérimentation. Donc l'effet Donnan est correctement pris en compte. En revanche, les valeurs obtenues ne sont que qualitatives.

(Perry et Linder, 1989)

Ce modèle a été repris et modifié par Schirg et Widmer (1992) pour modéliser la séparation d'une solution aqueuse colorant-sel.

La perméabilité, P_S , dépend de la concentration et peut être décrite par la fonction exponentielle $P_S = \alpha C_m^\beta$. α et β sont deux paramètres à déterminer.

$$TR \text{ s'écrit alors : } TR = \frac{(1-\sigma) \left(1 + \frac{vC_x}{C_A} \right)}{1 - \sigma \exp \left(\frac{(\sigma-1)N_T}{\alpha C_m^\beta} \right)}$$

Le modèle obtenu donne des résultats, pour la rétention du sel, très proches des résultats expérimentaux.

Les deux modèles sont très simples d'utilisation et donnent de bons résultats. La détermination des paramètres est très rapide. Mais comme il ne fait pas d'hypothèse sur les mécanismes de transfert, il est difficile de mettre en évidence les facteurs importants.

De plus ce modèle développé sur une solution binaire est difficilement extrapolable à des solutions complexes, et ce d'autant plus si l'ion multivalent n'est pas retenu à 100 %.

b) Modèle de Wang et al (1995)

Ce modèle est développé pour déterminer les paramètres structuraux et les propriétés électriques de la membrane.

Il suppose que :

- la membrane est composée de pores droits, cylindriques, uniformes,
- la densité de charge de la membrane est constante.

Les résultats sont traités avec le modèle de Spiegler et Kedem pour déterminer P_S et σ alors que la détermination des paramètres structuraux se fait à partir du modèle SHP (Steric Hindrance Pore). Les deux modèles sont connectés par les relations suivantes :

$$\sigma = 1 - S_F \left\{ 1 + \left(\frac{16}{9} \right) \lambda^2 \right\}$$

$$P_S = D_S \cdot S_D \left(\frac{A_k}{\Delta x} \right)$$

$$S_F = 2(1 - \lambda)^2 - (1 - \lambda)^4$$

$$S_D = (1 - \lambda^2)$$

λ est rapport rayon de soluté sur rayon du pore

Ce modèle permet donc la détermination de R_P et $\frac{A_k}{\Delta x}$. La détermination de l'épaisseur de la membrane (Δx) ou de la porosité (A_k) n'est pas nécessaire, c'est la connaissance de ce rapport qui est importante.

Il existe également des relations entre le modèle de Spiegler et Kedem et le modèle TMS pour déterminer expérimentalement la charge de la membrane. La charge de la membrane est supposée constante et calculée à partir de la théorie de Gouy-Chapman de la double couche.

Ce modèle permet la caractérisation des membranes aussi bien du point de vue structural qu'électrique et semble très simple d'utilisation. Mais la qualité des résultats du modèle est difficile à évaluer car il n'existe pas encore d'étude comparative avec des résultats expérimentaux.

IV-4-2 Modèles basés sur les mécanismes de transfert

a) Modèle de Timmer et al. (1993)

Ce modèle suppose que :

- le transport de solvant se fait par diffusion,
- le transport de soluté se réalise par convection et par diffusion,
- le transfert de solvant ne dépend que de la pression,
- le transfert de soluté dépend du gradient de concentration et de potentiel électrique.

L'équation de transfert de solvant est : $N_w = A (\Delta P - \Delta \Pi)$

Le transport de soluté est décrit à partir de l'équation de Nernst-Planck étendue

$$J_s = p_s \left[\frac{\partial C_s(x)}{\partial x} + \frac{C_s(x) z_s F}{RT} + \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} \right] + N_T C_s(x) (1 - \sigma_e)$$

Cette équation est intégrée sur l'épaisseur totale de la membrane. La concentration à la membrane est supposée égale à la concentration de la solution d'alimentation.

L'intégration aboutit à : $J_s = -P_s \left[\Delta C_s + \frac{C_m z_s F \Delta \Psi}{RT} \right] + N_T C_m (1 - \sigma_e)$ avec $P_s = p_s/l$

ΔC_i peut s'écrire : $(C_{m,i} - C_{p,i}) = (C_{A,i} - C_{p,i}) \exp(N_T/K_m)$ si la polarisation de concentration est prise en compte.

Si on suppose l'électroneutralité : $\sum z_i C_i = 0$

et l'absence de flux électrique : $\sum z_i C_i = 0$

$$TR_1 = \frac{R_{s1}(J_w)J_w}{J_w + B_{s1}(J_w)}$$

$$R_{s1}(N_T) = \frac{F_b}{1 + (1 - F_b) \left[\exp\left(\frac{N_T}{K_m} - 1\right) \right]}$$

$$B_{s1}(N_T) = \frac{F_a \exp\left(\frac{N_T}{K_m}\right)}{1 + (1 - F_b) \left[\exp\left(\frac{N_T}{K_m} - 1\right) \right]}$$

La formule du taux de rejet permet une bonne description de la rétention de l'acide lactique. Il est nécessaire de prendre en compte la différence entre la forme dissociée et non dissociée. Ce modèle décrit également l'évolution du taux de rejet et du flux avec le pH.

Développé pour l'acide lactique, ce modèle peut être utilisé pour d'autres acides. Mais il est difficilement applicable à des solutions complexes. En effet les paramètres F dépendent de la composition du milieu à traiter.

b) Modèle de Nielsen et Jonsson (1994)

Ce modèle suppose que :

- le transport de solvant et de soluté se produit dans les pores,
- les forces de friction soluté-membrane sont négligeables,
- les flux individuels des ions sont couplés par le potentiel de la membrane.

Le flux est décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue. Cette équation est définie par unité de volume d'un pore.

$$J_S = -D_{ip} \frac{\partial C_{ip}}{\partial x} - \frac{D_{ip} C_{ip} z_i F}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + u C_{ip} \quad (1)$$

Si on pose $J_S = \beta_i u C_{ip}$ l'équation devient :

$$(1 - \beta_i) \frac{u C_{ip}}{D_{ip}} = \frac{\partial C_{ip}}{\partial x} + \frac{z_i C_{ip} F}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (2)$$

$N_T = \epsilon u$ avec ϵ fraction de pore ouverte

Si on remplace dans (2), on obtient :

$$\Rightarrow u \sum (1 - \beta_i) \frac{C_{ip}}{D_{ip}} = \sum \frac{\partial C_{ip}}{\partial x} z_i + \frac{F}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \sum z_i^2 C_{ip}$$

d'où

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = u \frac{RT}{F} \frac{\sum \frac{(1 - \beta_i)}{D_{ip}} z_i C_{ip}}{\sum z_i^2 C_{ip}}$$

Si on remplace dans (2)

$$\frac{\partial C_{jp}}{\partial x} = \frac{D_{ip} C_{ip} z_i F}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + V C_{jp} \left(\frac{(1 - \alpha_{jp})}{D_{jp}} - z_j \frac{\sum \frac{(1 - \alpha_{ip})}{D_{ip}} z_i C_{ip}}{\sum z_i^2 C_{ip}} \right)$$

Cette équation est intégrée sur l'ensemble du pore ce qui conduit à :

$$TR_j = 1 - \exp \left[N_T \frac{\tau \Delta x}{\epsilon} \left(\frac{1 - \beta_{jp}}{D_{jp}} \right) - z_j \frac{\sum \frac{1 - \beta_{ip}}{D_{ip}} z_i C_m}{\sum z_i^2 C_m} \right]$$

Les conditions limites d'intégration supposent que le taux de réjection est très faible ($C_m = C_A$) ce qui n'est pas le cas. Cette équation est surtout utilisée pour déduire des conclusions générales sur les interactions ioniques en nanofiltration. En effet, il est possible de

déduire de cette équation les conditions où TR sera positif ou négatif. La valeur du TR dépend d'une fonction, appelée fonction de titration par les auteurs.

Si la fonction de titration dépasse une valeur, dépendant du flux volumique et de la nature des sels présent dans la solution, le taux de réjection devient négatif. La modification du flux ou de la composition de la solution peut engendrer le passage d'un taux de rétention positif à négatif ou inversement.

Ce modèle permet de comprendre les interactions entre électrolytes mais son utilisation n'a pas encore été étendue à la modélisation des résultats.

c) Modèle de Bowen et Mukhtar (1995)

Ce modèle suppose que :

- la membrane est homogène et non poreuse,
- le transfert se fait par diffusion et convection dans un espace restreint,
- la convection est due au gradient de pression,
- la force motrice de la diffusion est le gradient de concentration et de potentiel électrique
- il y a électroneutralité et absence de courant,
- il y a équilibre de Donnan aux interfaces de la solution.

L'équation de Nernst-Planck étendue est écrite en introduisant les facteurs de gêne stérique pour la convection et la diffusion (β_i et K_R), la valeur de ces facteurs de gêne stérique dépendant de λ (Tsuru et al., 1991a et b). L'introduction de ces facteurs augmente la précision du modèle et permet le calcul de R_p .

La densité de charge effective de la membrane est déterminée en réalisant une isotherme de Freundlich. Il est alors possible d'utiliser l'équation :

$$J_{ip} = -D_{ip} \frac{dC_i}{dx} - \frac{D_{ip} C_i z_i F}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \beta_i N_T C_i$$

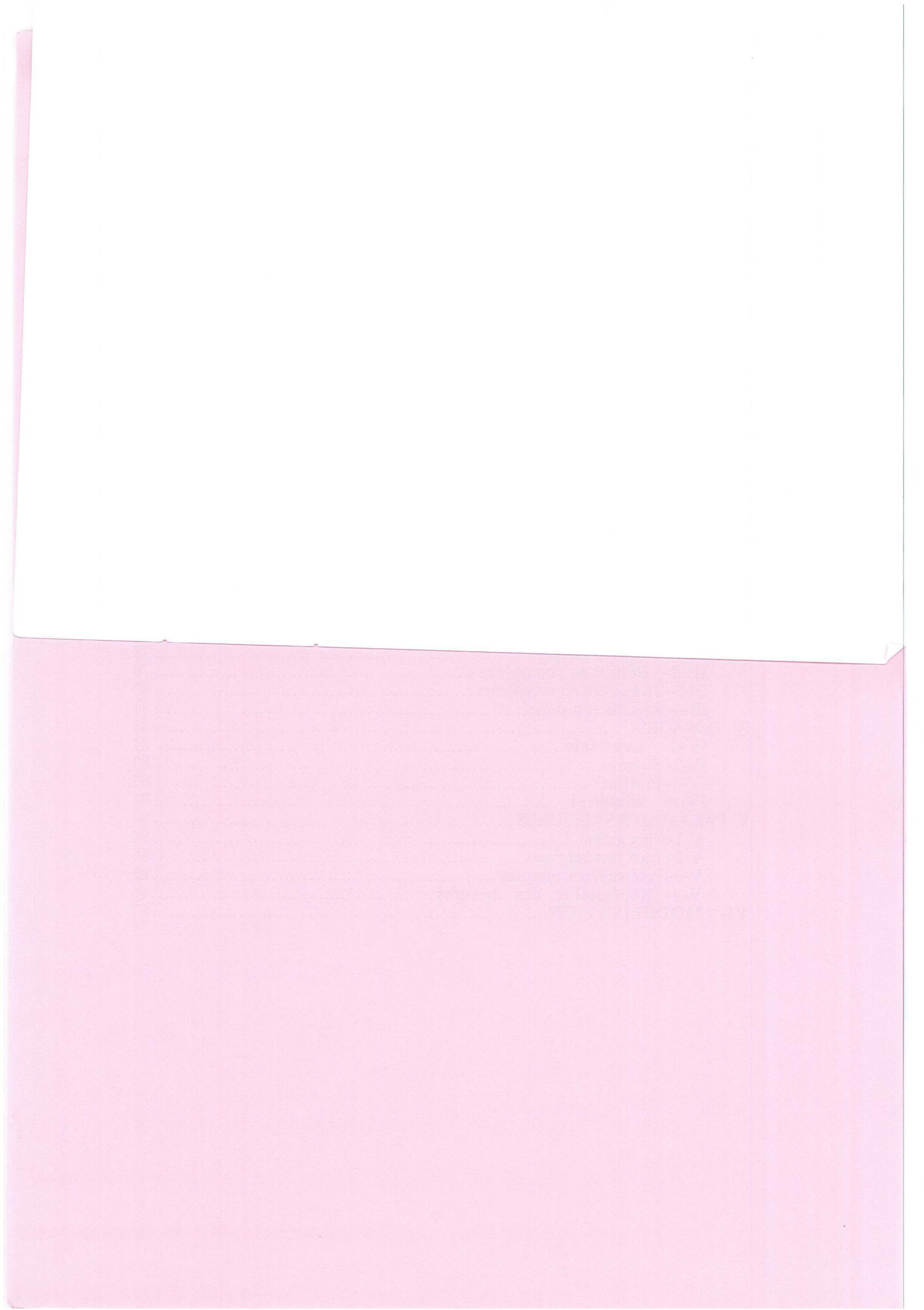
$$D_{ip} = D_i K_R$$

Le modèle obtenu permet de décrire le taux de rejet de chaque électrolyte d'une solution mixte NaCl/Na₂SO₄. Les résultats expérimentaux sont très proches des résultats du modèle.

Ce modèle est encore peu développé, ce qui ne permet que peu de commentaires. Néanmoins, il semble très intéressant car capable de caractériser la membrane ou de modéliser le transfert et il semble pouvoir être généralisable à des solutions complexes.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I- INSTALLATION	72
I-1- Module de filtration.....	72
I-2- Membranes	72
I-3- Régulation et acquisition	72
I-4- Matériel.....	74
II- MISE EN OEUVRE D'UNE EXPÉRIENCE	76
II-1- Préparation de l'installation.....	76
II-2- Mesure du débit de perméat.....	76
II-3- Filtration de la solution.....	76
II-4- Nettoyage	77
II-5- Réactifs utilisés.....	78
III- SOLUTIONS TRAITÉES	78
III-1- Solutions simples	78
III-2- Solutions complexes.....	79
III-3- Traitement du lactosérum	80
III-4- Réactifs et matériel.....	81
IV- DOSAGES	81
IV-1- Les sels.....	81
IV-2- Sucres	83
IV-3- Protéines	83
IV-4- Matériel.....	83
V- PARAMÈTRES MESURÉS.....	84
V-1- Flux global	84
V-2- Taux de rétention	85
V-3- Précision des mesures	85
V-4- Répétabilité des mesures.....	86
VI- MODÉLISATION.....	87



MATÉRIELS ET MÉTHODES

I- INSTALLATION	72
I-1- Module de filtration.....	72
I-2- Membranes	72
I-3- Régulation et acquisition	72
I-4- Matériel.....	74
II- MISE EN OEUVRE D'UNE EXPÉRIENCE	76
II-1- Préparation de l'installation.....	76
II-2- Mesure du débit de perméat.....	76
II-3- Filtration de la solution.....	76
II-4- Nettoyage	77
II-5- Réactifs utilisés.....	78
III- SOLUTIONS TRAITÉES	78
III-1- Solutions simples	78
III-2- Solutions complexes.....	79
III-3- Traitement du lactosérum	80
III-4- Réactifs et matériel.....	81
IV- DOSAGES	81
IV-1- Les sels.....	81
IV-2- Sucres	83
IV-3- Protéines	83
IV-4- Matériel.....	83
V- PARAMÈTRES MESURÉS	84
V-1- Flux global	84
V-2- Taux de rétention	85
V-3- Précision des mesures	85
V-4- Répétabilité des mesures.....	86
VI- MODÉLISATION.....	87

déduire de cette équation les conditions où TR sera positif ou négatif. La valeur du TR dépend d'une fonction, appelée fonction de titration par les auteurs.

Si la fonction de titration dépasse une valeur, dépendant du flux volumique et de la nature des sels présent dans la solution, le taux de réjection devient négatif. La modification du flux ou de la composition de la solution peut engendrer le passage d'un taux de rétention positif à négatif ou inversement.

Ce modèle permet de comprendre les interactions entre électrolytes mais son utilisation n'a pas encore été étendue à la modélisation des résultats.

c) Modèle de Bowen et Mukhtar (1995)

Ce modèle suppose que :

- la membrane est homogène et non poreuse,
- le transfert se fait par diffusion et convection dans un espace restreint,
- la convection est due au gradient de pression,
- la force motrice de la diffusion est le gradient de concentration et de potentiel électrique
- il y a électroneutralité et absence de courant,
- il y a équilibre de Donnan aux interfaces de la solution.

L'équation de Nernst-Planck étendue est écrite en introduisant les facteurs de gêne stérique pour la convection et la diffusion (β_i et K_R), la valeur de ces facteurs de gêne stérique dépendant de λ (Tsuru et al., 1991a et b). L'introduction de ces facteurs augmente la précision du modèle et permet le calcul de R_p .

La densité de charge effective de la membrane est déterminée en réalisant une isotherme de Freundlich. Il est alors possible d'utiliser l'équation :

$$J_{ip} = -D_{ip} \frac{dC_i}{dx} - \frac{D_{ip} C_i z_i F}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \beta_i N_T C_i$$

$$D_{ip} = D_i K_R$$

Le modèle obtenu permet de décrire le taux de rejet de chaque électrolyte d'une solution mixte NaCl/Na₂SO₄. Les résultats expérimentaux sont très proches des résultats du modèle.

Ce modèle est encore peu développé, ce qui ne permet que peu de commentaires. Néanmoins, il semble très intéressant car capable de caractériser la membrane ou de modéliser le transfert et il semble pouvoir être généralisable à des solutions complexes.

I- INSTALLATION

I-1- Module de filtration

Le module de filtration, fourni par la société Millipore comprend un bac d'alimentation de 5 litres en inox avec une double enveloppe pour la régulation de la température. Le liquide est envoyé au niveau du carter de filtration par une pompe tri-piston dont le débit d'alimentation est modulable par un variateur de vitesse jusqu'à 37 l/min. Cette pompe permet d'atteindre une pression de 69 bars au sein de l'installation.

Le carter contenant les membranes Millipore est en inox avec également une double enveloppe pour le refroidissement alors que le carter contenant la membrane Dow-chemical est en plastique sans double enveloppe.

La pression est mesurée en amont du carter sur le circuit alimentation et en aval du carter sur le circuit rétentat par des manomètres à bain glycériné. La pression dans le circuit perméat est supposée nulle (Pression atmosphérique).

L'installation générale est représentée d'une manière simplifiée dans le schéma 3.

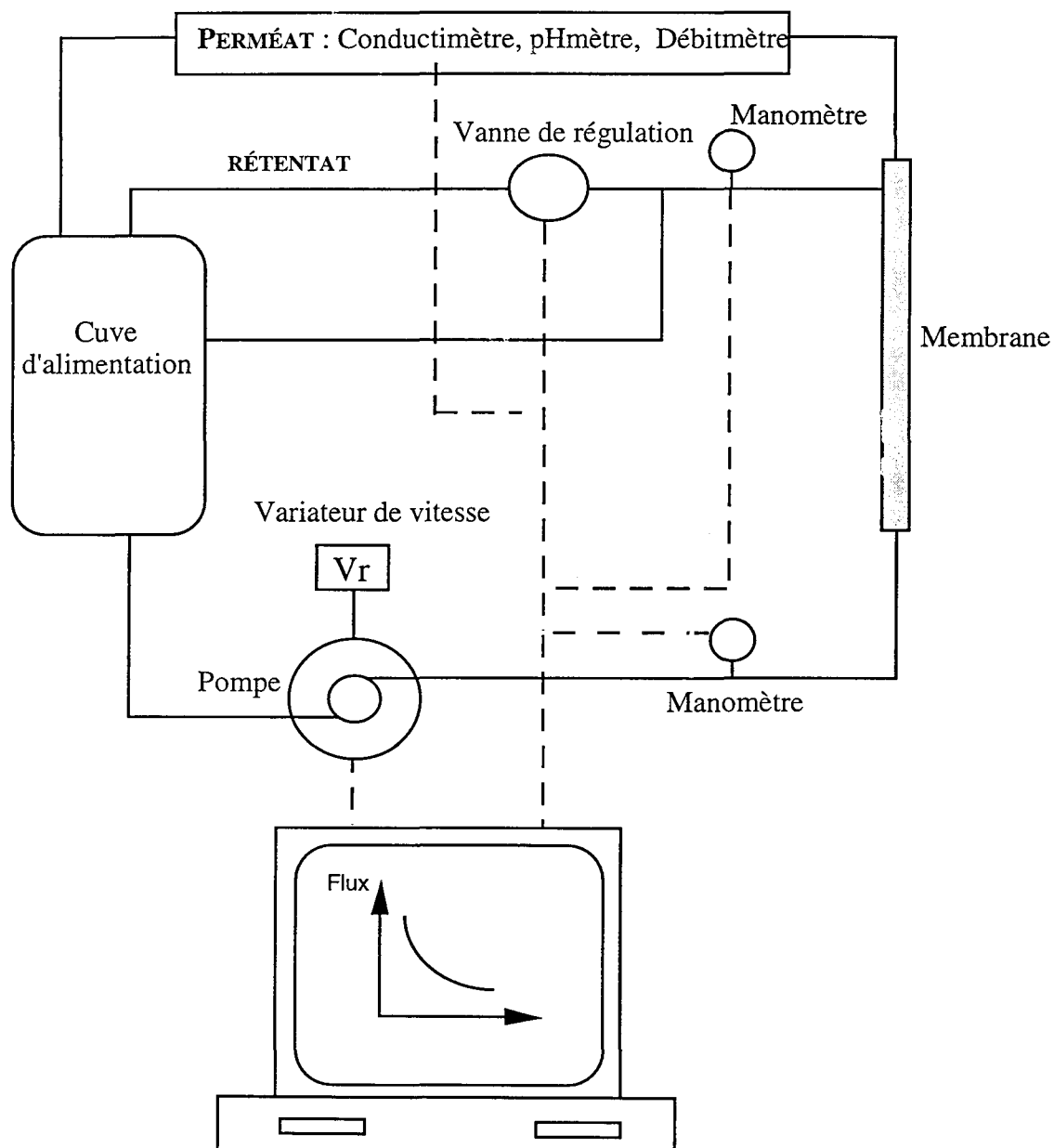
I-2- Membranes

Les membranes utilisées sont des membranes en polyamide sur support de polysulfone en forme de spirale. L'arrivée de l'alimentation se fait par le bas exclusivement et le perméat est collecté jusqu'au centre de la membrane.

Les membranes ont été fournies par les sociétés Millipore et Dow chemical. Leurs caractéristiques sont précisées dans le tableau 2.

I-3- Régulation et acquisition

Un pH-mètre, un conductimètre et un débitmètre électromagnétique ont été installés sur le circuit de perméat et connectés à un PC afin d'avoir des mesures en ligne. Le variateur de vitesse est également relié au PC afin de déterminer le débit d'alimentation et de rétentat.



— : Liaison hydraulique
 - - : Liaison électrique

Schéma 3 : Installation de nanofiltration

Seuil de coupure	Mb 100 Da	Mb 200 Da	Mb 400 Da
Origine	Millipore	Dow	Millipore
Type	Polyamide aromatique	Polyamide	Polyamide aromatique
Référence	SK2B167E5	NF 70	SK4B390V2
Surface (m ²)	0,3	0,5	0,3
Longueur (m)	0,31	0,30	0,31
Pression max (bar)	40	20	40
Pression nominale (bar)	15	8	15
Température max (°c)	45	45	45
Gamme pH	2-10	2-10	2-10

Tableau 2 : Caractéristiques des membranes utilisées

La connexion sur l'ordinateur se fait par l'intermédiaire d'une carte interfaciale 2B20A. La pression, mesurée à la sortie du carter par un manomètre électronique, est reliée également à l'ordinateur. La valeur est alors comparée à la valeur de consigne de la pression. Un PI installé sur le PC permet de réguler l'ouverture d'une vanne de régulation électropneumatique branchée sur un des deux circuits rétentat. Sur l'autre circuit la position de la vanne manuelle reste inchangée. Le circuit de régulation de la pression est présenté dans le schéma 4.

La température est maintenue constante par la circulation de propylène-glycol refroidit, par un cryostat, dans les doubles enveloppes. La température est mesurée par un thermocouple Pt 100.

I-4- Matériel

- Membranes 100 Da et 400 Da, Millipore (Molsheim, France),
200 Da, Dow chemical (Allemagne),
- Conductimètre CDRV62 (Tacussel),
- Cryostat frigomix U1 thermomix BU (B. Braun),
- Débitmètre altometer SC80AS magflo 25 (Danfoss, France),
- Manomètre électronique type 4109 (Fluidystème, Bois-colombe, France),
- Convertisseur I/P 100X/101X (Watson et Smith, Leeds, Angleterre),
- Manomètre mécanique (Juno, Fulda, Allemagne),
- Ordinateur type V286C (Victor),
- pH-mètre continu LKB 2195-100 (Pharmacia, Uppsala, Suède),

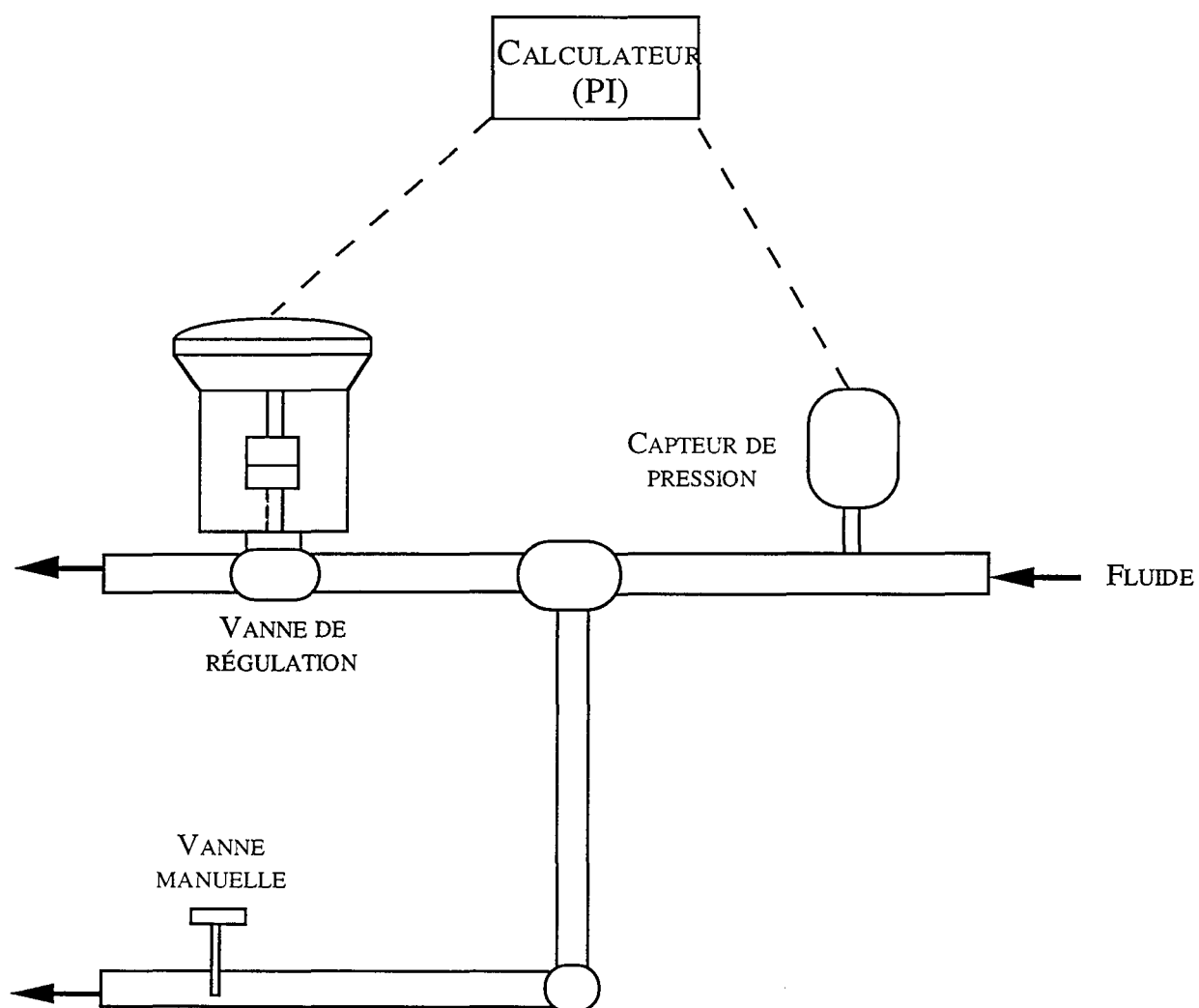


Schéma 4 : Système de régulation de la pression

- Pompe tri-piston hydra cell D 10 (Steacma, Rosny sur seine, France),
- Vanne de régulation type 100 (Arca regler, Tönivorst, Danemark),
- Variateur de vitesse altivar 5 ATV 25 U15 (Télemécanique, France),

III- MISE EN OEUVRE D'UNE EXPÉRIENCE

II-1- Préparation de l'installation

L'installation est complètement vidée au début de chaque filtration. 3 litres d'eau biosmosée sont ensuite ajoutés. L'installation est alors démarrée à faible vitesse et faible pression jusqu'à élimination de l'air contenu dans la membrane. L'eau est maintenue en contact avec la membrane toute la nuit pour en achever l'hydratation.

II-2- Mesure du débit de perméat

Afin de s'assurer que la membrane conserve ses capacités d'un essai à l'autre, le débit de perméat est mesuré avec l'eau biosmosée à 15 bars, 25°C et pour une vitesse d'alimentation de 0,7 m/s. Le flux obtenu est de 110 l/h.m² pour la membrane de 400 Da, 58 l/h.m² pour la membrane de 200 Da et de 24 l/h.m² pour la membrane de 100 Da. Avant chaque expérience il est nécessaire de s'assurer que la membrane a bien cette caractéristique initiale. Cela permet de vérifier que la membrane est correctement nettoyée et qu'elle ne se détériore pas au cours du temps.

II-3- Filtration de la solution

Au début de chaque expérience nous introduisons 3 litres d'eau biosmosée afin de tester la perméabilité de la membrane. La solution à filtrer est alors obtenue en ajoutant une solution surconcentrée aux 3 litres d'eau biosmosée présent dans l'installation. La surconcentration est calculée afin d'obtenir une solution de 4 litres à la concentration désirée. Afin de maintenir la concentration d'alimentation constante le perméat et le rétentat sont recyclés dans le bac d'alimentation. Ainsi il est possible d'atteindre l'état stationnaire avec un volume minimum de solution d'alimentation.

Pour chaque concentration l'influence de la pression et de la vitesse d'alimentation a été étudiées de la même manière à une température constante de 25°C (tableau 2) :

- Suivi de la décroissance du flux au cours du temps à 15 bars et 0,7 m/s. L'état pseudo-stationnaire est supposé atteint lorsque le flux de perméat est constant.

- Étude de l'influence de la pression : La vitesse d'alimentation est maintenue à 0,7 m/s alors que la pression est placée successivement à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 bars pour les membranes de 100 Da et 400 Da et à 5, 8, 10, 12, 15 bars pour la membrane de 200 Da. Pour chaque pression l'état pseudo-stationnaire est supposé atteint lorsque le flux de perméat devient constant au cours du temps.

- Étude de l'influence de la vitesse : La pression est maintenue constante à 15 bars et la vitesse est fixée successivement à 0,25 ; 0,5 ; 0,7 ; 1 et 1,5 m/s pour les trois membranes.

L'ensemble des conditions utilisées pour chaque membrane est résumé dans le tableau 3.

	5	8	10	12	15	20	25	30
0,25					X O			
0,5					X O			
0,7	X O	O	X O	O	X O	X	X	X
1					X O			
1,5					X O			

O : membrane 200 Da ; X : membrane de 100 et 400 Da.

Tableau 3 : Ensemble des conditions expérimentales testées pour les différentes membranes

A chaque état pseudo-stationnaire atteint deux échantillons de perméat ont été prélevés pour des dosages hors ligne ainsi que deux de la solution d'alimentation. La conductivité de cette dernière est mesurée après chaque expérience sur la même sonde que le perméat à 25°C.

II-4- Nettoyage

Quand la filtration est terminée, la solution d'alimentation est progressivement remplacée par de l'eau osmosée. 30 à 50 litres d'eau sont ensuite filtrés pour compléter le rinçage. Dans le cas de solution simple de sels à faible concentration le flux d'eau retrouve sa valeur initiale. Pour les autres types de solutions il est nécessaire de procéder à un nettoyage de la membrane.

Le nettoyage est réalisé de la manière suivante :

A) Traitement à la soude

Pour éliminer les composés organiques 500 µl de NaOH concentré (32%) sont ajoutés à 4 litres d'eau osmosée. Cette solution est filtrée à 15 bars ; 0,7 m/s et 40 °C pendant 30 minutes.

B) Rinçage

La membrane est rincée avec de l'eau osmosée à 15 bars et 0,7 m/s à température ambiante jusqu'à ce que le pH redevienne normal (6,2).

C) Traitement à l'acide

L'acide est utilisé pour éliminer les composés minéraux. Plusieurs acides ont été testés : citrique, sulfurique, chlorhydrique, phosphorique. Les deux derniers semblent être les plus efficaces. Le traitement est effectué à 15 bars ; 0,7 m/s et 40°C pendant 30 minutes avec 1,5 ml d'acide chlorhydrique concentré dans 4l d'eau osmosée.

D) Rinçage

La membrane est à nouveau rincée avec de l'eau osmosée à 15 bars et 0,7 m/s à température ambiante jusqu'à ce que le pH redevienne normal.

Il faut alors vérifier que le flux a retrouvé une valeur normale à 15 bars ; 0,7 m/s et 25 °C. Dans le cas négatif il est nécessaire de recommencer le nettoyage.

Les deux traitement ne sont pas nécessaire à chaque fois. Certaines solutions comme les mélanges de sels ne requièrent que le traitement à l'acide alors que le lactosérum nécessite le double traitement.

Dans le cas de colmatage avec des protéines nous avons essayé le nettoyage de la membrane avec un détergent complexant à 1% pendant 2 heures à 40 °C, 5 bars et 0,7 m/s. Le nettoyage à été efficace mais le rinçage trop long. Cette méthode a donc été abandonnée.

II-5- Réactifs utilisés

- Acide ortho-phosphorique (Prolabo),
- Soude (Fluka),
- Acide sulfurique (Fluka),
- Acide chlorhydrique (Fluka),
- Acide citrique (Fluka),
- Détergent complexant 17639 (Sartorius).

III- SOLUTIONS TRAITÉES

III-1- Solutions simples

Ce sont des solutions ne contenant qu'un seul soluté et préparées par la méthode développée dans le paragraphe II-3. Elles peuvent être d'une concentration allant de 10 mM à

150 mM pour les électrolytes et de 10 à 50 g/l pour les sucres. Ces solutions sont présentées dans le tableau 4.

Membrane	Concentration		
	Mb 100 Da	Mb 200 Da	Mb 400 Da
NaCl	10 mM	10 mM	20 et 150 mM
KCl			10 et 150 mM
NaSO ₄			10 et 150 mM
MgSO ₄	10 mM	10 mM	20 et 150 mM
MgCl ₂			10 et 150 mM
Glucose	10 et 50 g/l	50	50
Lactose	50	50	50

Tableau 4 : Solutions simples testées

III-2- Solutions complexes

Des solutions de plus en plus complexes ont été traitées. Tout d'abord un mélange de deux solutés puis trois. Ensuite nous avons filtré une solution contenant un mélange de sels présent à leur concentration moyenne dans un lactosérum acide (solution I) à laquelle nous avons ajouté du lactose à 50 g/l (solution II), puis des protéines, BSA à 8 g/l (solution III). Les mélanges réalisés sont représentés dans le tableau 5.

	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution I	Solution II	Solution III
NaCl	10 mM	10 mM	10 mM			
NaSO ₄	10 mM	150 mM	150 mM			
MgCl ₂			50 mM	4,5 mM	4,5 mM	4,5 mM
K ₂ HPO ₄				15,5 mM	15,5 mM	15,5 mM
KH ₂ PO ₄				4,8 mM	4,8 mM	4,8 mM
CaCl ₂				30 mM	30 mM	30 mM
Ac citri-Na ₃				7,2 mM	7,2 mM	7,2 mM
Lactose					50 g/l	50 g/l
Protéines						8 g/l

Tableau 5 : Mélange de sels testés sur les trois membranes.

III-3- Traitement du lactosérum

Les essais ont été réalisés sur du lactosérum acide reconstitué à partir de poudre à raison de 70 g/l de matière sèche. Le protocole utilisé est le même que celui utilisé pour les autres solutions. Différents modes de traitement ont été réalisés sur le lactosérum.

- Concentration du lactosérum

Lors de ce mode de fonctionnement seul le rétentat est recyclé dans la cuve d'alimentation. L'eau et les molécules qui traversent la membrane sont donc progressivement éliminés, ce qui concentre la solution d'alimentation. Le traitement est arrêté lorsque le flux devient nul.

- Filtration complémentaire

Nous avons appelé filtration complémentaire la succession de la filtration du lactosérum reconstitué par la membrane de 400 Da (en mode concentration), puis de la filtration du perméat recueilli par la membrane de 100 Da (également en mode concentration). L'objectif de la filtration complémentaire est de retrouver le maximum de sels dans le rétentat de la membrane de 100 Da.

La filtration avec la membrane de 400 Da est donc réalisée dans un premier temps suivant le protocole du mode de concentration. Ensuite la membrane a été nettoyée puis remplacée par la membrane de 100 Da. Le perméat obtenu avec la membrane de 400 Da a alors été concentré suivant le protocole du mode concentration.

- Diafiltration du lactosérum

Nous avons réalisé la diafiltration du lactosérum avec la membrane de 400 Da. Dans ce cas, le perméat n'est pas recyclé dans la cuve d'alimentation mais son volume est remplacé par du solvant pur (eau biosmosée). Cette technique permet d'éviter la concentration de la solution d'alimentation et donc de travailler avec des flux plus élevés et pendant plus longtemps. L'extraction des sels par la membrane de 400 Da est donc meilleure. La diafiltration de 3 litres de lactosérum a été réalisée avec 9 litres de solvant et nous avons donc obtenu 9 litres de perméat.

Ensuite, toujours avec la membrane de 400 Da, nous sommes passés en mode concentration. Le traitement est arrêté lorsque le flux devient nul. Le perméat obtenu est mélangé aux 9 litres déjà récupérés. Ce perméat est alors filtré en mode concentration avec la membrane de 100 Da.

Lors de ces trois modes de fonctionnement des prises d'échantillons d'alimentation et de perméat ont été réalisés à différents temps pour être dosés hors ligne. Le suivi de la conductivité permettait de suivre l'évolution de la charge du perméat.

III-4- Réactifs et matériel

- Balance 1000-3000 (Précisia, Zurich, Suisse),
- Balance type 1507 (Sartorius, Palaiseau, France),
- NaCl (Fluka),
- KCl (Merck, Bâle, Suisse),
- NaSO₄ Rectapur (Prolabo),
- MgSO₄ (Fluka),
- MgCl₂ (Fluka),
- BSA (Fraction V, Sigma),
- Lactose (Fluka),
- Glucose (Fluka),
- K₂HPO₄ (Fluka),
- KH₂PO₄ (Labosi, Maurepas, France),
- CaCl₂ (Fluka),
- Acide citrique tri-sodium (Fluka),
- Poudre de lactosérum (Asmar).

IV- DOSAGES

IV-1- Les sels

IV-1-1 Conductivité

La mesure de la conductivité permet de déterminer la concentration en molécules chargées présentes dans la solution. Elle repose sur la capacité de la solution à transmettre le courant entre deux électrodes. Cette capacité dépend de la concentration en molécules chargées de la solution. Par cette méthode il est donc impossible d'évaluer la concentration d'un électrolyte parmi un mélange de sels. Cette technique sera exclusivement utilisée pour évaluer la concentration des solutions simples à partir d'une courbe d'étalonnage, réalisée préalablement, qui donne la valeur de la conductivité en fonction de la concentration globale de l'électrolyte. Il est très important de réaliser ces mesures à une température et un pH constant et identique à celui de la solution filtrée. En effet la concentration en H₃O⁺ ou OH⁻ modifie la valeur mesurée.

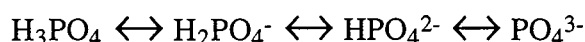
A partir de la conductivité il est possible de connaître la concentration en NaCl mais pas en Na⁺ ou Cl⁻. Nous avons supposé que dans le cas de solutions ne contenant qu'un seul sel le perméat contenait autant de cation que d'anion (électroneutralité de la solution). Le pH restant constant il n'y avait pas modification de la concentration en H₃O⁺ ou OH⁻. Les valeurs

obtenues ont été néanmoins vérifiées par d'autres méthodes de dosage. Les corrélations étaient satisfaisantes.

Dans le cas de solutions contenant plusieurs sels la conductivité n'est plus utilisée que pour évaluer la charge globale en électrolyte. Les ions sont dosés par des méthodes spécifiques.

IV-1-2 Anions

Les anions ont été dosés par chromatographie liquide haute performance (HPLC). La phase stationnaire est constituée d'une colonne d'échange d'anion. L'échantillon est passé sur cette colonne pour fixer les anions puis ceux-ci sont élués par la phase mobile, contenant un mélange NaHCO_3 et Na_2CO_3 . La séparation dépend de la différence d'affinité des ions pour la phase stationnaire et la phase mobile. La régénération de la colonne est faite avec une solution de H_2SO_4 . La détection des sels est réalisée par conductivité et les concentrations sont calculées par un intégrateur. Les sels mesurés par cette méthode étaient Cl^- , SO_4^{2-} et HPO_4^{2-} . Ce dernier, en solution, est soumis à un équilibre:



Au pH du dosage l'équilibre est déplacé vers la forme HPO_4^{2-} . Au pH de la solution filtrée la forme majoritaire est H_2PO_4^- .

IV-1-3 Cations

Le dosage du sodium, du calcium et du magnésium a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique. Les atomes excités par une flamme absorbent à une longueur d'onde spécifique lors du retour à l'état normal et la quantité de lumière absorbée dépend de la concentration de l'élément. Plus la concentration est élevée moins la quantité de lumière émise est perçue par le récepteur. La lampe utilisée est différente dans chaque cas car elle est monochromatique. Pour le sodium elle émet à 589 nm, pour le magnésium à 285,2 nm et pour le calcium à 422,7 nm.

Le dosage du potassium est réalisé par émission atomique. Dans ce cas l'atome lorsqu'il revient à son état normal après avoir été excité émet un rayonnement dont la longueur d'onde est spécifique et l'intensité proportionnelle à la concentration. L'installation ne comprenant pas de lampe émettrice, la quantité de lumière arrivant sur le récepteur augmente avec la concentration. Pour le potassium le rayonnement émis est mesuré à 766,2 nm.

Cette méthode est très spécifique et précise mais nécessite de travailler à des concentrations faibles (Tableau 6).

Sel	Raie (nm)	Concentration	Type
Na ⁺	589	0,5 à 2,5 mg/l	Absorption
K ⁺	766,2	0,5 à 2,5 mg/l	Émission
Mg ²⁺	285,2	0,2 à 0,8 mg/l	Absorption
Ca ²⁺	422,7	1 à 6 mg/l	Absorption

Tableau 6 : Longueur d'onde utilisée en spectroscopie atomique

Pour ne pas perdre la précision de ces mesures nous avons utilisé un appareil de dilution semi automatique.

IV-2- Sucres

Le lactose et le glucose sont dosés par HPLC. La séparation est réalisé par une colonne d'échange d'ion (initialement utilisée pour le dosage des acides organiques) avec une élution par H₂SO₄ 0,04N à un débit de 0,8 ml/min. La détection est effectuée par un réfractomètre différentiel, l'intégration et le retraitement des résultats sur un PC en utilisant le logiciel CHROMA.

Les échantillons issus de la filtration du perméat de lactosérum sont traités avant injection pour éviter l'encrassement de la membrane. Un volume d'échantillon est mélangé à un volume de solution 50/50 acétonitrile/ H₂SO₄ 0,1N. L'ensemble est centrifugé 20 min. à 4500 rpm et le dosage a été réalisé sur le surnageant.

IV-3- Protéines

Le dosage des protéines est effectué par la méthode de lowry. Les protéines réagissent avec le réactif de Folin-Ciocalteau pour donner des complexes colorés. La couleur ainsi formée est due à la réaction du cuivre alcalin avec la protéine comme dans le dosage du biuret, et à la réduction du phosphomolybdate par la tyrosine et le tryptophane. L'intensité de la coloration est lue au spectrophotomètre à 750 nm contre un témoin blanc.

L'intensité de la coloration dépend de la quantité d'acides aminés aromatiques présents dans la protéine. Il faut donc faire la courbe d'étalonnage avec une protéine qui se rapproche le plus de celle que l'on veut doser.

IV-4- Matériel

- Dosage global des sels

Conductimètre CDRV62 (Tacussel),

Sonde continu XE 180 (Tacussel).

- Dosage des anions

HPLC (dionex), colonne d'échange d'anion 4SA4 Sc4mm,
Détection conductimétrique,
Intégrateur ICR 1B Intersmat,
Eluant : Mélange NaHCO_3 0,17 mM et Na_2CO_3 0,18 mM,
Régénérant : H_2SO_4 0,04N,
 NaHCO_3 et Na_2CO_3 (Prolabo, Paris, France,)
Centrifugeuse (Jouan).

- Dosage des cations

Spectromètre Varian AA20,
Diluteur microlab 900 (Hamilton).

- Dosage des sucres

HPLC (waters), colonne polypore H (bronnlee Labs),
Réfractomètre différentiel 401,
Ordinateur Deskpro 386/20e (Compaq),
Logiciel CHROMA.

- Dosage des protéines

Réactif de Folin-Ciocalteu,
Spectrophotomètre Biochrom Novaspec II (Pharmacia, Uppsala, Suède).

V- PARAMÈTRES MESURÉS

Deux paramètres sont généralement mesurés dans les procédés membranaires, le flux global et la taux de rejet.

V-1- Flux global

Le flux global ou flux volumique est mesuré par un débitmètre électromagnétique situé à la sortie de la membrane du côté perméat. La valeur obtenue est une valeur volumique (l/h) globale soluté et solvant. Cette valeur est ensuite ramenée à l'unité de surface filtrante. Nous obtenons alors une valeur de flux en l/h.m². En unité internationale ce flux peut s'exprimer sous la forme d'une vitesse en m/s (m³/m²s).

Ce flux est mesuré lorsque l'état pseudo-stationnaire est atteint, c'est à dire lorsque la valeur devient pratiquement constante.

V-2- Taux de rétention

Le taux de rétention est mesuré à partir de la formule : $R = 1 - \frac{C_P}{C_A}$

C_A : Concentration de l'alimentation

C_P : Concentration perméat

Il est donc nécessaire de doser la quantité de soluté présent dans la solution d'alimentation et dans le perméat.

V-3- Précision des mesures

V-3-1 Flux

La précision de la mesure de flux est difficile à déterminer car le flux évolue au cours du temps à cause du colmatage (diminution lente) mais aussi par les secousses de la pompe tri-piston. Cette variation n'est pas compensée par le système de régulation car elle est trop brève. La limite de précision dépend donc du fonctionnement de la pompe c'est à dire de la vitesse et de la pression d'utilisation. Avec de l'eau à 15 bars elle est de 0,5 l/h soit un flux de 1 l/h.m² pour la membrane de 200 Da, 2 l/h.m² pour la membrane de 400 Da et 0,5 l/h.m² pour la membrane de 100 Da. A 30 bars ces valeurs sont doublées 1 l/h.m² pour la membrane de 100 Da, 2 l/h.m² pour la membrane de 200 Da et 4 l/h.m² avec les membrane de 100 Da et 400 Da.

Pour des solutions plus concentrées la viscosité est plus forte et le débit plus faible. Dans ce cas les variations de débit sont nettement plus faible et de l'ordre de 10 % de la valeur mesurée.

V-3-2 Taux de rejet

Nous supposons que le milieu est homogène et que dans ce cas la précision dépend de l'appareil utilisé pour le dosage. Pour les trois appareils utilisés la précision est très bonne, proche de 1 %.

En fait ce qui semble le plus important d'apprécier c'est la répétabilité des mesures sur deux expériences.

V-4- Répétabilité des mesures

Elle est déterminée en comparant les résultats des expériences réalisées dans les mêmes conditions : à 25 °C sur une membrane de 400 Da.

V-4-1 Flux

Comme le flux dépend de la pression nous avons comparé les valeurs de flux sur toute la gamme de pression utilisée pour la filtration d'une solution de MgSO_4 20 mM sur une membrane de 400 Da. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

Ces résultats montrent qu'il y a une très bonne répétabilité d'une expérience à l'autre ce qui est normal puisque les mesures sont réalisées à l'état pseudo-stationnaire lorsque les variations sont très faibles. Ces variations sont très proches de l'incertitude sur la mesure. A 15 bars le flux s'écrit donc 87 ± 1 l/h.m² et à 30 bars 160 ± 5 l/h.m².

Pression	5	10	15	20	25	30
Essai 1	30	61,7	88,3	113	136	160
Essai 2	30,3	60,7	87,6	111	134	155
Différence	0,3	1	0,7	2	2	5
%	1,1	1,6	0,8	1,8	1,5	3,1

Tableau 7 : Répétabilité de la mesure du flux

V-4-2 Taux de rejet

La valeur du taux de rejet est assujettie à l'hypothèse du milieu homogène. Pour cela le prélèvement d'alimentation est réalisée juste avant l'arrivée sur la pompe. Pour les solutés dont le taux de rejet est élevé la répétabilité est très bonne. L'étude a été réalisée sur des électrolytes ayant un taux de rejet plus faible. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 8.

Pression	5	10	15	20	25	30
Essai 1	3,3	11,1	13,7	13,4	12,1	10,3
Essai 2	8,8	11,5	12,6	13,1	12,6	9,9
Différence	5,5	0,4	1,1	0,3	0,5	0,4
%	62	3,5	8	2,2	4	4

Tableau 8 : Répétabilité de la mesure du taux de rejet

Ce tableau montre que la prise d'échantillon n'est pas toujours parfaitement homogène et donc que parfois des points aberrants peuvent apparaître. Les valeurs semblent précises à plus de 10 % dans le cas de solution à faible taux de rejet. Mais au sein d'une même expérience il est possible d'apprécier de faibles variations, proche de 1 %.

VI- MODÉLISATION

Les résultats ont été collectés sur Macintosh et retraités avec les logiciels Kaleidagraph, Cricket graph et Excel 4.

L'analyse des résultats associés aux mécanismes de transfert de masse nous ont permis de construire un modèle théorique qui a été écrit en Fortran sur une station de travail de type Sun. Cet ordinateur opère dans un environnement Unix. Le détail des programmes est donné en annexe.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....	88
I-1- Cas de la membrane de 400 daltons.....	88
I-2- Cas de la membrane de 200 Daltons	102
I-3- Membranes de 100 daltons.....	110
I-4- Conclusion générale.....	114
II- ÉTUDE DU LACTOSÉRUM	116
II-1- Lactosérum	116
II-2- Étude des propriétés séparatrices.....	119
II-3- Production de lactose déminéralisé	129
II-4- Conclusion.....	137

Les membranes de nanofiltration sont des membranes ayant la capacité de séparer des sels inorganiques et des molécules organiques de bas poids moléculaires. Ce sont en général des membranes issues soit de l'osmose inverse soit de l'ultrafiltration qui ont une position intermédiaire par la gamme de pression utilisée (5 à 30 bars) et le seuil de coupure de 100 à 1000 Da.

Pour qu'un modèle puisse s'adapter à toutes les membranes de nanofiltration, il faut qu'il inclut toutes les propriétés. C'est donc un modèle qui pourra décrire aussi bien des membranes d'ultrafiltration que des membranes d'osmose inverse.

Pour pouvoir construire ce modèle, nous avons mis en évidence les mécanismes de transfert et de rétention dominants dans des membranes d'origine et de seuil de coupure différents, 100 Da, 200 Da, 400 Da. Nous nous sommes intéressés à ces seuils de coupure relativement faibles pour essayer de mieux comprendre la transition entre la diffusion et la convection. En effet, les membranes d'osmose inverse sont des membranes où le transfert se fait majoritairement par diffusion alors que dans les membranes d'ultrafiltration, le transport est convectif. Le passage d'une zone à l'autre peut se faire de manière brutale ou progressive.

Cette étude expérimentale a été réalisée avec des solutions simples ou mixtes pour comprendre l'influence des interactions soluté-membrane ou entre solutés. Ces expériences ont servi de base pour l'étude de la nanofiltration du lactosérum. Cette solution complexe est intéressante car elle contient des sels de valence différente et des molécules organiques de bas poids moléculaire.

I- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Cette étude a été réalisée sur trois membranes d'origine et de seuil de coupure différents, 100, 200, 400 Da. Pour caractériser les mécanismes de transfert de matière mis en jeu lors de l'utilisation des membranes, nous avons travaillé avec des solutions contenant soit des solutés neutres de bas poids moléculaire (molécules organiques), soit des sels. Ces sels ont été choisis pour couvrir, selon les manipulations, la gamme des cations et anions monovalents (NaCl, KCl), des cations et anions divalents (MgSO_4), des cations divalents et anions monovalents (MgCl_2), et des anions monovalents et anions divalents (Na_2SO_4).

I-1- Cas de la membrane de 400 daltons

Comme il a été mentionné précédemment, deux types de solutions ont été testées : des solutions neutres et des solutions chargées. Les solutions chargées sont soit des solutions composées d'un seul sel soit des solutions mixtes.

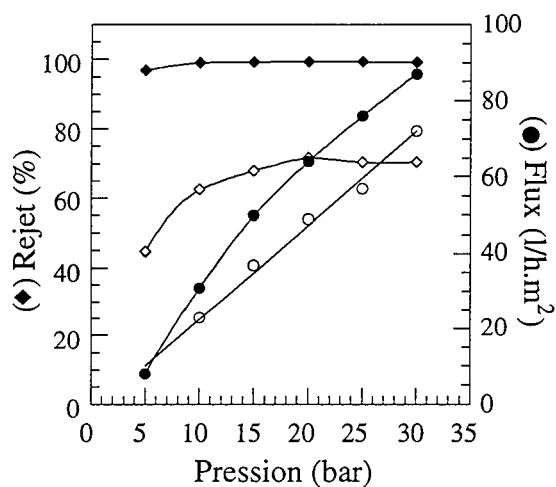


Figure 1 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◆) et le flux (○) pour une solution de lactose (◆ et ●) et une solution de glucose (◇ et ○) avec une membrane de 400 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s ; 25°C et une concentration de 50 g/l.

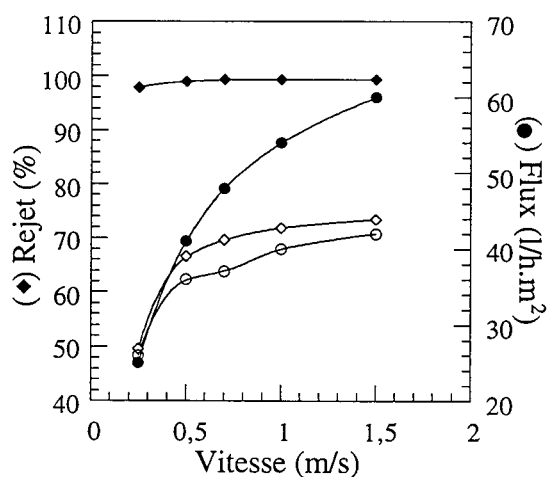


Figure 2 : Influence de la vitesse tangentielle sur le taux de rejet (◆) et le flux (○) pour une solution de lactose (◆ et ●) et une solution de glucose (◇ et ○) avec une membrane de 400 Da.
Conditions : pression 15 bars, 25°C et une concentration de 50 g/l.

I-1-1 Solutions neutres

Deux molécules neutres ont été filtrées, le glucose de poids moléculaire 180 g/mol (ou dalton) et le lactose de poids moléculaire de 342 daltons (Da). Le flux et le taux de rétention de ces deux molécules ont été déterminés à différents points consignes de vitesse et de pression transmembranaire.

Les résultats obtenus sont résumés par les figures 1 et 2. Il apparaît que le flux augmente linéairement avec la pression dans le cas du glucose alors que pour le lactose on observe un léger découplage pression-flux. Néanmoins, la valeur du flux est plus faible avec le glucose qu'avec le lactose.

Le taux de rétention augmente dans les deux cas et tend vers 100 % pour le lactose et se stabilise à 60 % pour le glucose.

L'accroissement de la vitesse tangentielle s'accompagne d'une élévation du flux total, en particulier du lactose. Le taux de rejet du lactose reste à la valeur maximale, c'est à dire 100 % alors que celui du glucose passe de 60 à 70 % (fig. 2).

Ces résultats indiquent que le seuil de coupure de la membrane est compris entre 180 Da et 340 Da. Ces données sont différentes de celles annoncées par le fabricant (400 Da). Mais cette différence est peut être due aux conditions opératoires qui étaient différentes.

Le flux obtenu avec la solution de lactose est plus élevé, quelque soit la pression utilisée, que celui du glucose. Cependant, le flux avec le lactose se découple progressivement de la pression, contrairement au glucose où la linéarité est conservée sur toute la gamme de pression testée. De plus, l'accroissement de la vitesse tangentielle augmente plus le flux de lactose que de glucose. Ces résultats indiquent que le lactose est retenu à la surface de la membrane et forme une couche de polarisation de concentration. Cette couche est retirée en partie lorsque la vitesse tangentielle est augmentée. Le glucose forme également une couche de polarisation de concentration, mais en plus, il semble bloquer les pores, diminuant ainsi la perméabilité de la membrane. C'est ce qui explique que le flux obtenu est plus faible avec le glucose qu'avec le lactose. Cette hypothèse est cohérente avec le taux de rejet obtenu (60 %). En effet, la molécule de glucose a une taille telle que, compte tenu de la disparité de taille des pores, certains pores sont bloqués alors que d'autres laissent passer le glucose.

Ces résultats indiquent aussi qu'il existe des pores de la membrane dont la taille est supérieure à 1,5 nm. En effet, la molécule de glucose traverse la membrane alors que sa taille est de 0,72 nm (Nakao et Kimura, 1981). Cependant cela n'exclut pas qu'il existe des pores de taille plus faible.

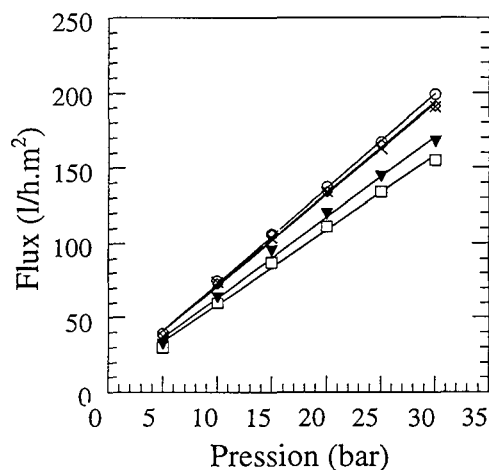


Figure 3 : Influence de la pression sur le flux de solutions contenant un seul sel à la concentration de 20 mM avec une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

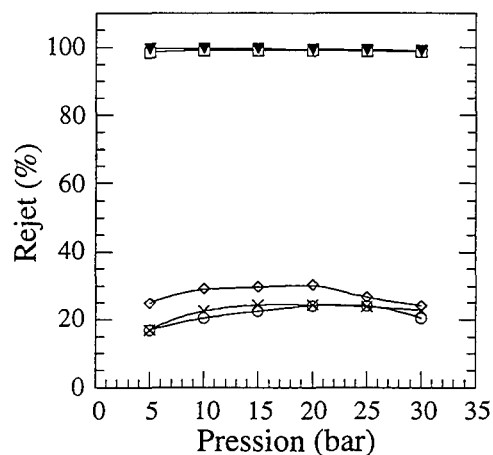


Figure 4 : Influence de la pression sur la rétention de solutions contenant un seul sel à la concentration de 20 mM par une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

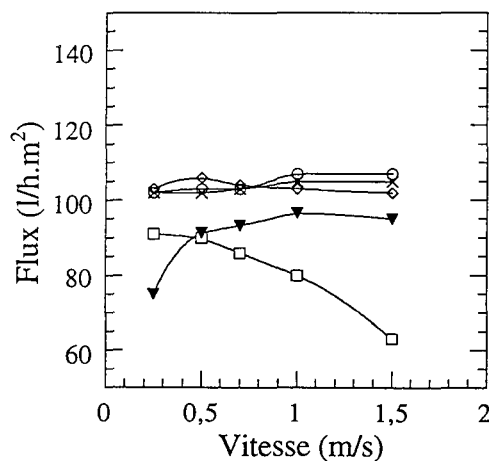


Figure 5 : Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de solutions contenant un seul sel à la concentration de 20 mM par une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : pression 15 bars et 25°C.

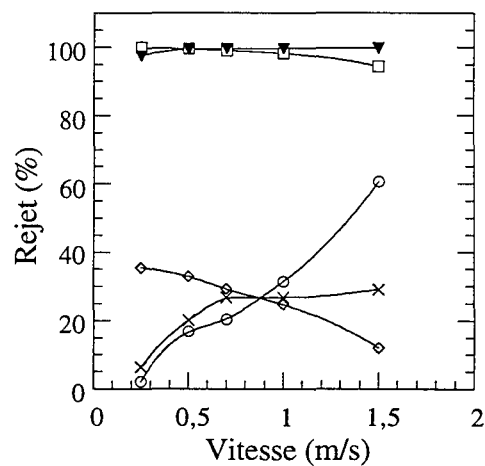


Figure 6 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention de solutions contenant un seul sel à la concentration de 20 mM par une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : pression 15 bars et 25°C.

I-1-2 Solutions chargées

a) Solutions simples

Les résultats obtenus avec des solutions simples, ne contenant qu'un seul sel, montrent deux types de comportement. Les sels contenant un anion divalent (SO_4^{2-}) sont fortement retenus (90 et 100 %) alors que les sels contenant un anion monovalent (Cl^-) sont beaucoup moins retenus, entre 20 et 40 %. Ces résultats sont conformes à ceux rapportés par d'autres auteurs. D'ailleurs ce sont ces propriétés qui ont été à la base du développement du procédé de nanofiltration (Eriksson, 1988).

Le flux total augmente linéairement avec la pression pour toutes les solutions testées. Les valeurs de flux sont nettement supérieures dans le cas des solutions de sels constituées d'un anion monovalent (Cl^-) que dans le cas des solutions formées d'un anion divalent (SO_4^{2-}) (fig. 3). Le taux de rejet des solutions contenant SO_4^{2-} augmente avec la pression et tend vers une valeur asymptotique proche de 100 %. Dans le cas des solutions contenant Cl^- comme anion, le taux de rejet augmente jusqu'à une pression de 15 bars puis diminue (fig. 4).

La vitesse tangentielle ne modifie ni le flux total de toutes les solutions, ni le taux de rejet des solutions contenant un anion divalent. En revanche, pour les autres solutions, le taux de rétention est, soit augmenté (NaCl , MgCl_2), soit diminué (KCl) (fig. 5 et 6).

Il apparaît clairement que les solutions contenant des ions sulfates sont fortement retenues par comparaison aux solutions où l'anion est monovalent. La rétention est donc contrôlée par les co-ions (ici anions). Selon Kimura (1992), ces résultats sont dus au fait que les contre-ions sont retenus pour assurer l'électroneutralité du système par interaction électrostatique. Cette explication peut être élargie à toute solution simple, c'est à dire que le transfert d'un ion dépend de son contre-ion. Ainsi le passage de l'ion le moins perméable est augmenté et celui de l'ion le plus imperméable est diminué (Tsuru et al., 1994 ; Nielsen et Jonsson, 1994). Contrairement à celle des ions chlorure, la vitesse de transfert des ions sulfates n'est pas modifiée quelque soit le contre-ion associé. Ce résultat indique que les ions sulfates sont retenus de manière très forte à la surface de la membrane par un phénomène indépendant des interactions électrostatiques.

En revanche, les ions chlorures et leurs contre-ions (Mg^{2+} , Na^+ , K^+) ne semblent pas être retenus à la surface de la membrane et traversent facilement la membrane. L'influence de la pression sur le taux de rétention de ces solutions présente deux phases. A faible pression, le taux de rejet augmente puis diminue à partir de 15 bars. Des résultats similaires sont rapportés par d'autres auteurs (Nakao et Kimura, 1981 ; Pontié et al., 1994) mais aucun n'a jamais commenté cette évolution. En fait, il peut s'expliquer si on suppose que les molécules, dans le pore, sont soumises à deux types de force : les forces d'entraînement, par mouvement d'ensemble, qui dépendent de la vitesse dans le pore et augmentent avec le flux global dans le

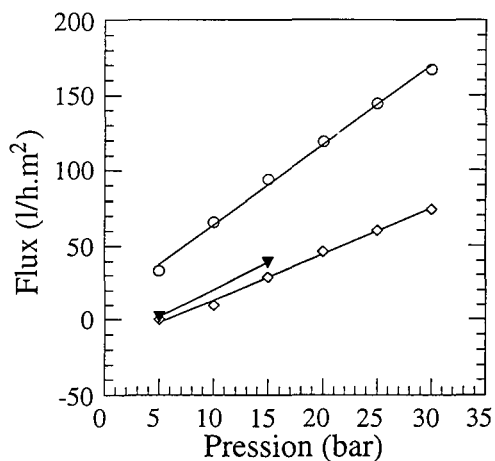


Figure 7 : Influence de la pression sur le flux de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 400 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

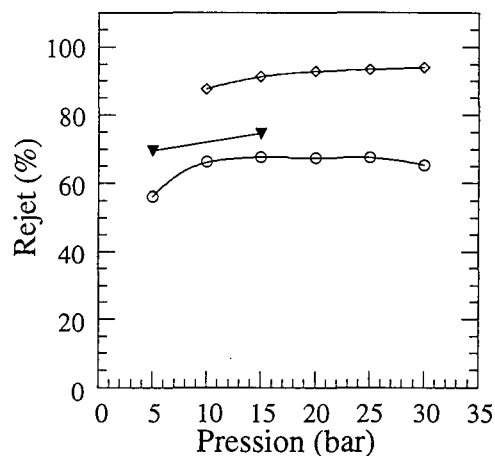


Figure 8 : Influence de la pression sur la rétention en Na⁺ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 400 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

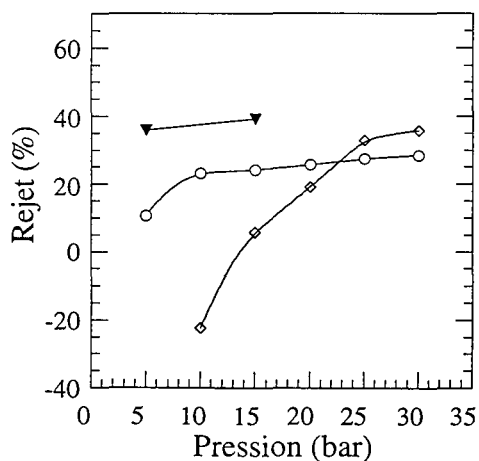


Figure 9 : Influence de la pression sur la rétention en Cl⁻ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 400 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

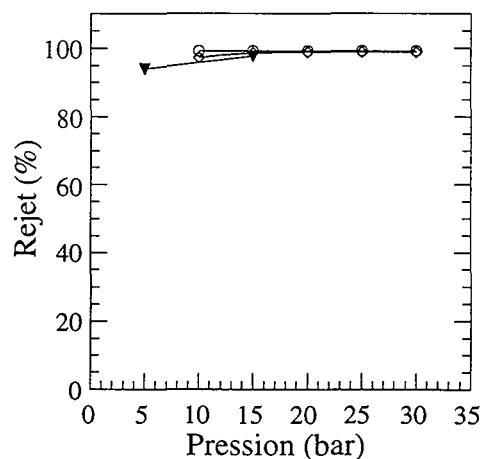


Figure 10 : Influence de la pression sur la rétention en SO₄²⁻ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 400 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

pore, donc avec la pression, et les forces de surface qui sont constantes avec la pression (électrostatique) ou augmentent légèrement (forces de friction membrane-soluté). A partir d'une pression limite les forces de surface deviennent inférieures aux forces d'entraînement ce qui provoque la diminution du taux de rétention.

b) Solutions mixtes

Les résultats obtenus avec les solutions simples nous ont montré que le transfert d'un ion dépend du contre-ion avec lequel il est associé. Ainsi la rétention de l'ion Na^+ est de 95% associée aux sulfates et 20% associée aux chlorures. Cette différence s'explique par les interactions électrostatiques développées pour maintenir l'électroneutralité. Afin de mieux comprendre ces phénomènes nous avons étudié le transfert de solutions mixtes, contenant deux sels ($\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$) avec un rapport de concentration différent (10 mM/10 mM et 10 mM/150 mM) ou trois sels ($\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2$) avec un rapport de concentration 10 mM/150 mM/50 mM à différentes conditions de pression et de vitesse.

** Mélange $\text{NaCl/Na}_2\text{SO}_4$ 10 mM (solution 1)*

Ce mélange a été choisi pour observer l'influence d'un ion imperméable (SO_4^{2-}) sur un co-ion (Cl^-). Nous avons utilisé le même contre-ion pour éviter son interférence. Les résultats obtenus avec les différentes conditions opératoires sont présentés dans les figures 7 à 11.

Ces résultats montrent que le flux augmente linéairement avec la pression alors que l'augmentation de la vitesse ne s'accompagne d'aucune variation du flux.

Le taux de rejet des électrolytes est différent suivant leurs caractéristiques. Les ions SO_4^{2-} sont retenus à 100 %, alors que les ions Cl^- sont retenus à 20 % et les ions Na^+ à 60 % (fig. 8, 9 et 10). La rétention des ions sulfates est indépendante des conditions de pression et de vitesse alors que pour les ions Cl^- l'augmentation des deux paramètres conduit dans chaque cas à l'accroissement du taux de rejet vers une valeur maximale de 25%. Pour les ions Na^+ , le taux de rejet n'est pas influencé par la vitesse mais augmente avec la pression.

Les résultats obtenus indiquent que les sels traversent la membrane avec des vitesses différentes. Les ions sulfates sont complètement retenus alors que les ions chlorures passent assez facilement. Ces résultats sont comparables à ceux des solutions simples. En revanche, la vitesse de transfert des ions sodium est la moyenne des vitesses des deux anions. En effet, une partie des ions Na^+ restent à proximité des ions sulfates dans le rétentat alors que l'autre partie suit les ions chlorures.

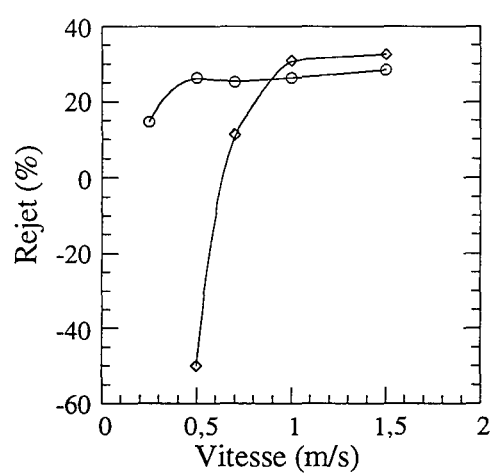


Figure 11 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention en Cl^- de la solution 1 (○), solution 2 (◇) avec une membrane de 400 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

** Mélange NaCl 10 mM/Na₂SO₄ 150 mM (solution 2)*

Nous avons augmenté la quantité d'ions SO₄²⁻ pour comprendre l'importance de la proportion relative des anions sur leur vitesse de transfert et celle du cation. Les résultats obtenus, présentés figures 7 à 11, peuvent être comparés avec ceux de la solution précédente.

La valeur du flux est beaucoup plus faible et est nulle pour les faibles pressions. Néanmoins l'augmentation reste linéaire avec la pression et la pente est comparable à celle obtenue avec la solution précédente. Mais avec la deuxième solution, la vitesse tangentielle augmente le flux global de 15 à 30 l/h.m.

L'augmentation de la concentration en Na₂SO₄ ne modifie pas la rétention des ions sulfates qui reste à 100 %, mais diminue celle des ions Cl⁻, qui est négative pour les faibles pressions, et augmente celle des ions Na⁺ (fig. 8, 9 et 10). La pression et la vitesse tangentielle ne modifient pas le taux de rejet des Na⁺ et SO₄²⁻ alors que celui des ions Cl⁻ passe de -25 % à 35 % lorsque la pression augmente, et de -50 % à 30 % avec la vitesse.

L'accroissement de la proportion en Na₂SO₄ entraîne une nette diminution du flux. Cette diminution n'est pas due à une modification de la perméabilité, puisqu'elle est comparable pour les deux solutions. En revanche, il y a formation d'une couche de polarisation de concentration qui augmente la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane et diminue le flux.

Le taux de rejet des ions Cl⁻ est nettement diminué, surtout aux faibles pressions, alors que celui des ions Na⁺ est augmenté. Ce résultat montre que les anions influencent le passage des cations, ici SO₄²⁻ diminue le transfert des ions Na⁺. Mais les cations influencent également le transfert des anions. Les ions sodium qui traversent la membrane ne sont électriquement contrebalancés que par les ions chlorures. Ce phénomène accroît le transfert des ions chlorures et explique leur taux de rejet négatif.

** Mélange NaCl 10 mM/Na₂SO₄ 150 mM/MgCl₂ 50 mM (solution 3)*

Afin de mieux comprendre l'influence des cations nous avons ajouté un cation divalent (Mg²⁺) dans la solution. Les résultats obtenus avec cette solution sont présentés figures 7 à 11. L'adjonction de MgCl₂ ne modifie pratiquement pas le flux mais augmente le taux de rejet des ions Cl⁻ et diminue celui des ions Na⁺. En revanche, celui des ions SO₄²⁻ reste très élevé à 100%.

Ces résultats confirment que la rétention des sels est contrôlée par la conservation de l'électroneutralité. Dans la solution (3) les ions Mg²⁺, qui traversent moins vite que les ions Na⁺, restent avec les ions SO₄²⁻ du côté rétentat et neutralisent partiellement la charge négative. Cette modification se traduit par une diminution de l'expulsion des ions Cl⁻, dont le taux de rejet

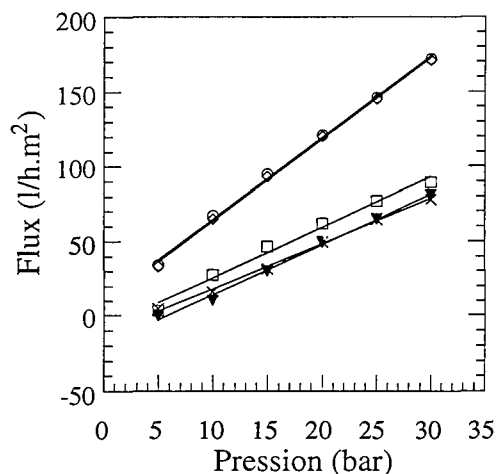


Figure 12 : Influence de la pression sur le flux de solutions contenant un seul sel à la concentration de 150 mM avec une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

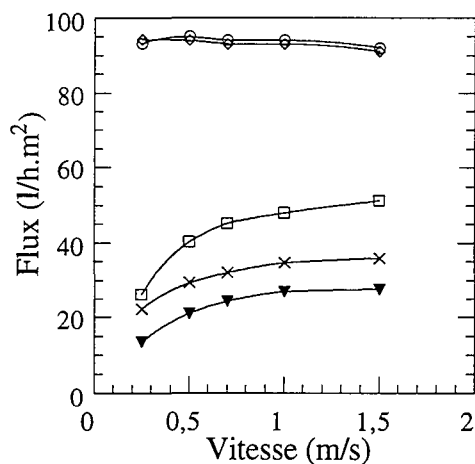


Figure 13 : Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de solutions contenant un seul sel à la concentration de 150 mM par une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : pression 15 bars et 25°C.

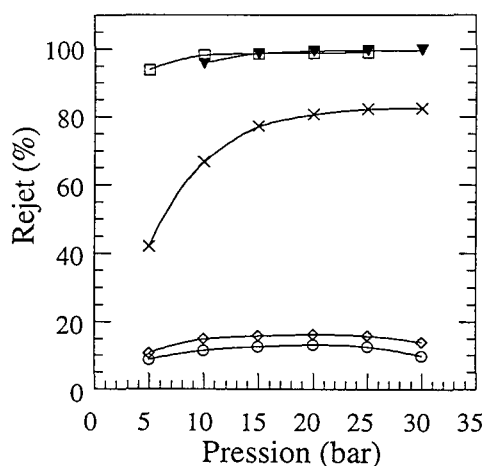


Figure 14 : Influence de la pression sur la rétention de solutions contenant un seul sel à la concentration de 150 mM par une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

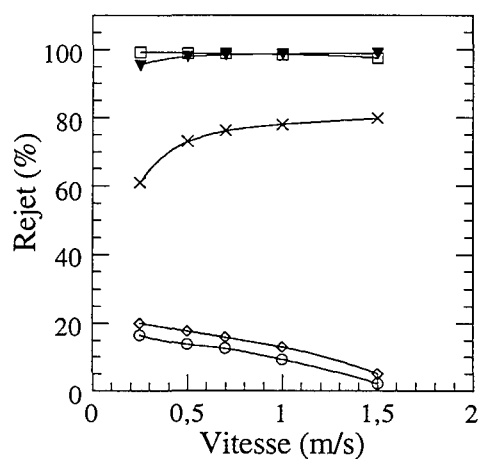


Figure 15 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention de solutions contenant un seul sel à la concentration de 150 mM par une membrane de 400 Da. NaCl (○), KCl (◇), MgSO₄ (□), MgCl₂ (×), et Na₂SO₄ (▼). Conditions : pression 15 bars et 25°C.

augmente, et une moins grande attraction des ions Na^+ , dont le taux de rejet diminue. Des résultats similaires sont décrits dans la littérature, lors de la filtration de solutions mixtes d'électrolytes, en présence d'un ion fortement retenu, (Macoun et al., 1991 et Kelly et Kelly 1995).

c) Influence de la concentration

Les résultats présentés précédemment nous ont montré que la séparation a lieu selon la taille et la valence des ions traités. Mais cette séparation peut être influencée par la charge de la membrane. Pour mettre en évidence cet effet, nous avons filtré des solutions de concentration 150 mM dans les mêmes conditions opératoires que précédemment avec des solutions simples et des solutions mixtes. En effet, à cette concentration, la charge de la membrane est écrantée et dans ces conditions son effet devient négligeable. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 12, 13, 14 et 15.

Ces résultats montrent que l'augmentation de concentration entraîne une diminution du flux total pour les solutions contenant les ions SO_4^{2-} . Mais même à forte concentration, on observe que le flux augmente linéairement avec la pression. La vitesse tangentielle ne modifie pas le flux total avec des solutions KCl et NaCl. En revanche, son augmentation s'accompagne par un net accroissement du flux des autres solutions (fig. 12 et 13).

Le taux de rejet des sels diminue légèrement avec l'augmentation de concentration excepté pour la solution de MgCl_2 . Cette diminution est très faible pour les solutions ayant un anion divalent par contre elle est plus forte avec les solutions KCl et NaCl. Pour la solution MgCl_2 , à la même pression et vitesse, le taux de rejet obtenu à 150 mM est nettement supérieur à celui obtenu à 20 mM. De même le profil du taux de rejet en fonction de la pression est totalement différent pour les deux concentrations. Alors que pour 20 mM le taux de rejet augmente progressivement avec la pression jusqu'à 15 bars et diminue pour les pressions supérieures, à 150 mM, on note une augmentation puis stabilisation à une valeur de l'ordre de 80 % à partir de 15 bars.

A forte concentration, l'augmentation de la vitesse tangentielle ne modifie pas le taux de rejet de Na_2SO_4 et MgSO_4 . Par contre, elle entraîne une légère diminution de celui de KCl et NaCl. Dans le cas de solutions de MgCl_2 , le taux de rejet augmente d'une manière asymptotique jusqu'à 80 %.

Les résultats indiquent que pour une forte concentration, les sels dans le milieu écrantent les charges de la membrane. Ceci se traduit par une diminution du taux de rejet de tous les sels testés (monovalents, divalents). Mis à part les résultats obtenus avec MgCl_2 , cette diminution dépend de la valence du co-ion mais le taux reste largement supérieur à zéro particulièrement

pour les sels ayant les ions sulfates comme anion. Ces résultats peuvent être expliqués soit si on considère que même à cette concentration la charge de la membrane n'est pas complètement écrantée, soit par la présence d'autres mécanismes qui influencent le transfert. Cette dernière hypothèse a été évoquée par d'autres auteurs. Macoun et al. (1991) ont étudié le taux de rétention des anions et des cations en fonction de leur hydratation. Ils rapportent que ce paramètre peut affecter considérablement la rétention des ions par les membranes de nanofiltration. Ils montrent que si on considère la taille ionique, les ions Ca^{2+} sont plus petits que les ions K^+ alors que la taille hydratée des ions K^+ est 0,46 nm et de 0,66 nm pour les ions Ca^{2+} .

Il existe peu de données sur la taille hydratée des ions sulfate mais elle apparaît nettement supérieure à celle des ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} , et plus proche de la taille de la molécule de lactose que de celle du glucose. Ces données indiquent que les ions sulfates seraient retenus par interactions électrostatiques et effet tamis. C'est ce qui expliquerait que le taux de rejet des solutions avec SO_4^{2-} comme anion ne diminue pas avec la concentration de la solution. Mais il est difficile de déterminer si l'hydratation agit comme une force qui maintient la molécule dans son environnement hydrique et l'empêche d'entrer dans le pore, ou comme un effet de gêne stérique.

Les résultats obtenus avec la solution de MgCl_2 ne peuvent être expliqués par les forces électrostatiques ou d'hydratation. L'augmentation de la concentration à la paroi peut entraîner la formation de précipités, qui bloquent les pores. Cette hypothèse expliquerait la forte diminution du flux lorsque l'on passe d'une solution de 20 mM à 150 mM. Cette diminution ne peut pas s'expliquer par la formation d'une couche de polarisation car la vitesse tangentielle n'augmente pas le flux.

Pour les autres solutions, il n'apparaît pas de phénomène de colmatage. La diminution du flux est due à l'augmentation du gradient de pression osmotique. Ce phénomène est plus marqué pour les solutions où les anions sont divalents (SO_4^{2-}) que celle où les anions sont monovalents (Cl^-). En effet, la couche de polarisation n'existe qu'avec les sels fortement retenus. Des résultats similaires sont présentés par Macoun et al. (1991).

I-1-3 Influence du pH

Le pH est modifié par ajout de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou de soude. La solution filtrée est une solution de concentration initiale en NaCl égale à 10 mM. Lors de cette expérience, nous avons suivi l'évolution du pH du perméat et de l'alimentation. Aucune variation significative n'a été observée entre ces deux compartiments.

L'augmentation du pH de 2,5 à 10 ne modifie pas la valeur de flux qui reste constante à 100 l/h.m². En revanche, le taux de rejet des ions Na^+ et Cl^- diminue, pour atteindre une valeur minimale à pH 7,2 puis augmente (fig. 16).

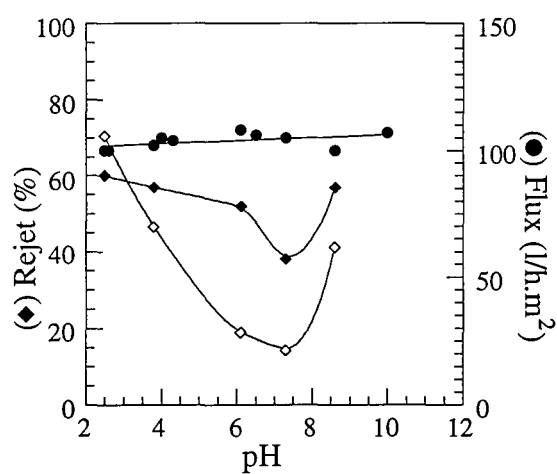


Figure 16 : Influence du pH sur le flux (●), et la rétention en Cl^- (◇) et Na^+ (◆) avec une membrane de 400 Da.
Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

L'étude de ce type de solution reste compliqué car l'ajout d'acide chlorhydrique ou de soude modifie le rapport entre la concentration en sodium et chlorure. En fait, cette modification est importante pour un $\text{pH} < 4$ ou $\text{pH} > 8$. Dans la gamme de pH comprise entre 4 et 8, cette différence est négligeable ($< 1/100$). De même dans cette gamme, l'influence des ions H_3O^+ ou OH^- est négligeable.

La variation de pH modifie l'état de charge des groupements ionisables de la membrane. Quand la rétention est liée à la charge le pH influence le taux de rejet. Plus la membrane est chargée plus la rétention est forte et lorsque la membrane n'est plus chargée la transmission des molécules est maximale.

Les résultats expérimentaux montrent que la charge de la membrane est minimale environ à pH 7,2. Elle est maximale à des pH acides et basiques. La membrane serait donc composée de groupements ionisables acides et basiques. Ce résultat amènerait à penser que la membrane est moyennement chargée ce qui confirme le rôle joué par sa charge dans la rétention.

I-1-4 Conclusion

Les résultats obtenus par la nanofiltration de solutions simples et mixtes nous ont permis de mettre en évidence les mécanismes importants impliqués dans le transport et la rétention des molécules.

La filtration de solutés neutres nous a montré que le seuil de coupure de cette membrane est compris entre 180 et 340 Da. La différence avec la valeur annoncée (400 Da) peut s'expliquer par l'utilisation de conditions opératoires différentes. La membrane possède des charges positives et négatives mais globalement la charge reste faible. Les résultats obtenus avec les électrolytes indiquent que les interactions électrostatiques ont un rôle important, mais que d'autres mécanismes interviennent.

La taille des ions sulfates explique que leur taux de rétention est élevé et n'est que partiellement modifié par la diminution de la charge de la membrane. L'encombrement spatial des molécules n'est pas toujours lié à leur masse molaire. Le rayon hydraté des ions est nettement différent de leur rayon ionique. L'hydratation augmente la taille des ions et les rapprochent de la taille du glucose ou du lactose. Les électrolytes peu chargés et de petite taille peuvent pénétrer dans les pores où ils sont séparés par les forces de surface qui existent entre la paroi et le fluide : forces de friction, forces électrostatiques. Ces forces sont plus importantes pour les contre ions (ici cations), qui sont attirés par la membrane, alors que les co-ions passent surtout au centre du pore. Néanmoins la rétention de ces électrolytes reste faible.

Dans une solution comprenant plusieurs molécules chargées, la mobilité d'un ion dépend de celle des autres. La différence de charge, transitoire, créée par la différence de

mobilité des ions engendre un champ qui va modifier la perméabilité des ions. Ainsi la présence d'ions fortement retenus peut fortement modifier la rétention des autres électrolytes. La membrane étudiée présente une charge peu marquée, ce qui confirme le peu de rôle joué par l'effet charge dans la rétention des molécules.

I-2- Cas de la membrane de 200 Daltons

Comme il a été mentionné précédemment, deux types de solutions ont été testées : des solutions neutres et des solutions chargées. Les solutions chargées sont soit des solutions composées d'un seul sel soit des solutions mixtes.

I-2-1 Solutés neutres

Deux molécules neutres ont été filtrées, le glucose de poids moléculaire 180 daltons et le lactose de poids moléculaire de 342 daltons. Le flux et le taux de rétention de ces deux molécules ont été déterminés à différents points consignes de vitesse et de pression transmembranaire. Les résultats obtenus sont résumés par les figures 17 et 18.

Il apparaît qu'une augmentation de pression induit un accroissement linéaire du flux de 0 à 30 l/h.m² pour le glucose et de 5 à 35 l/h.m² pour le lactose (fig. 17). L'élévation de la vitesse de 0,5 m/s à 1,5 m/s s'accompagne également d'une augmentation du flux de 20 à 30 l/h.m² pour le glucose et de 28 à 40 l/h.m² pour le lactose (fig. 18). Ce résultat montre qu'il se forme une couche de polarisation sur la membrane qui entraîne une diminution du flux.

Le taux de réjection des deux solutés est très élevé (>95%) quelque soient les conditions de pression et de vitesse tangentielle utilisées. Les molécules de lactose sont retenues à plus de 99% et celle du glucose à plus de 97%.

Ce résultat indique que le seuil de coupure de la membrane est inférieur à 180 Da et semble compris entre 100 et 150 Da. La forte rétention de ces molécules de taille moyenne entraîne la formation d'une couche de polarisation qui est mise en évidence par la forte influence, dans les deux cas, de la vitesse tangentielle sur le flux. Ces molécules ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur de la membrane même aux fortes pressions et n'entraînent pas de colmatage, ce qui explique que le flux augmente linéairement avec la pression.

I-2-2 Solutions chargées

a) Solution simples

Les résultats obtenus avec des solutions simples, ne contenant qu'un seul sel, montrent un seul type de comportement. Tous les sels sont fortement retenus à plus de 95% aussi bien les ions monovalents que divalents (fig. 19 et 20).

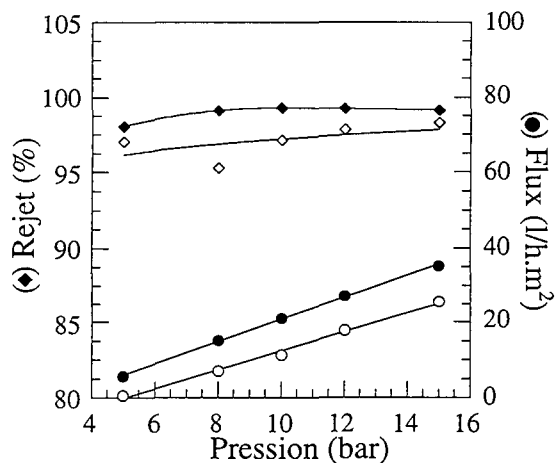


Figure 17 : Influence de la pression sur le taux de rejet (♦) et le flux (○) pour une solution de lactose (♦ et ●) et une solution de glucose (◇ et ○) avec une membrane de 200 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s ; 25°C et une concentration de 50 g/l.

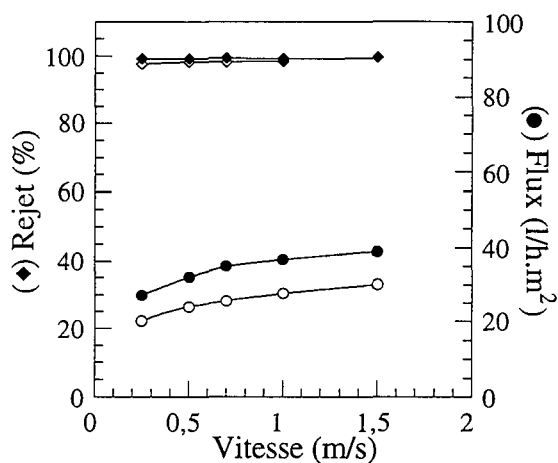


Figure 18 : Influence de la vitesse tangentielle sur le taux de rejet (♦) et le flux (○) pour une solution de lactose (♦ et ●) et une solution de glucose (◇ et ○) avec une membrane de 200 Da.
Conditions : pression 15 bars ; 25°C et une concentration de 50 g/l.

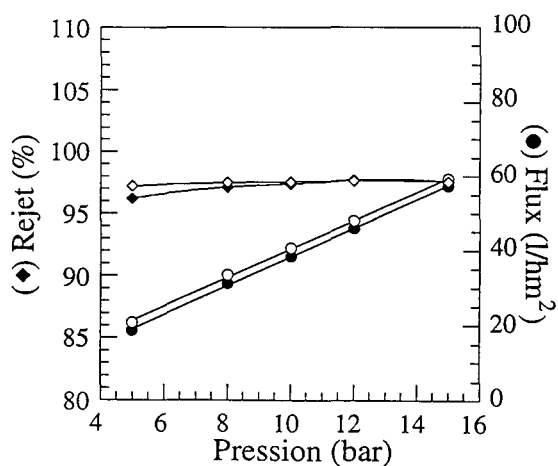


Figure 19 : Influence de la pression sur le taux de rejet (♦) et le flux (○) pour une solution de MgSO₄ (♦ et ●) et une solution de NaCl (◇ et ○) avec une membrane de 200 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s ; 25°C et une concentration de 20 mM.

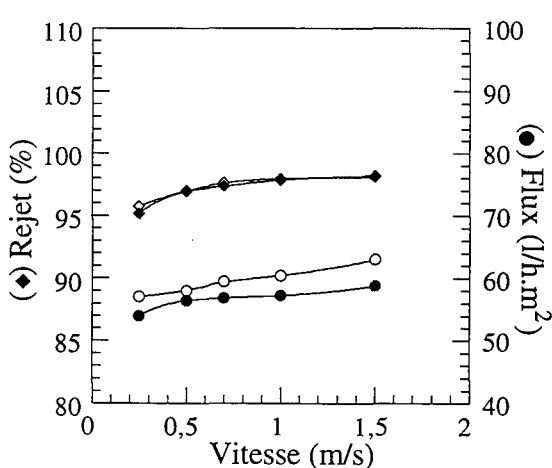


Figure 20 : Influence de la vitesse tangentielle sur le taux de rejet (♦) et le flux (○) pour une solution de MgSO₄ (♦ et ●) et une solution de NaCl (◇ et ○) avec une membrane de 200 Da.
Conditions : pression 15 bars ; 25°C et une concentration de 20 mM.

L'augmentation de la pression s'accompagne pratiquement par le même accroissement du flux pour toutes les solutions testées, de 20 l/h.m² pour 5 bars à 60 l/h.m² pour 30 bars, alors que la vitesse tangentielle n'a pas d'influence. Le taux de rétention reste pratiquement constant quelque soient les conditions de pression et de vitesse tangentielle.

Ces résultats indiquent qu'il ne se forme pas de couche de polarisation de concentration puisque la vitesse tangentielle n'est pas influente. La rétention des molécules reste forte quelque soit la nature de la molécule (charge, taille) et les conditions (pression et vitesse) de filtration. Cette rétention élevée ne peut pas s'expliquer exclusivement par l'effet tamis, d'autres mécanismes, comme les interactions électrostatiques pouvant coexister.

b) Solutions mixtes

Les résultats obtenus avec les solutions simples nous ont montré que toutes les molécules étaient fortement retenues. Même si l'effet tamis semble être le mécanisme dominant, les interactions électrostatiques peuvent jouer un rôle. Nous avons donc étudié le transfert de solutions mixtes, contenant deux sels (NaCl-Na₂SO₄) avec un rapport de concentration différent (10 mM/10 mM et 10 mM/150 mM) ou trois sels (NaCl-Na₂SO₄-MgCl₂) avec un rapport de concentration (10 mM/150 mM/50 mM) à différentes conditions de pression et de vitesse.

** Mélange NaCl 10 mM et Na₂SO₄ 10 mM (solution 1)*

Ce mélange a été choisi pour observer l'influence d'un ion imperméable (SO₄²⁻) sur un co-ion (Cl⁻). Nous avons utilisé le même contre-ion pour éviter son interférence. Les résultats obtenus avec les différentes conditions opératoires sont présentés dans les figures 21 à 28.

Ces résultats montrent que le flux augmente linéairement avec la pression passant de 20 l/h.m² pour 5 bars à 60 l/h.m² pour 15 bars (fig. 21). Ce flux augmente de 50 à 60 l/h.m² lorsque l'on passe d'une vitesse tangentielle de 0,25 m/s à 1,25 m/s (fig. 25). Le taux de rejet des trois électrolytes est très élevé (>90%) et reste indépendant des conditions de filtration (pression, vitesse) (fig. 22, 23, 24, 26, 27, 28). Néanmoins, le taux de rejet des ions Cl⁻ est plus faible que celui des ions SO₄²⁻ qui est pratiquement de 100%.

Ces résultats indiquent que les anions (co-ions) traversent la membrane avec des vitesses légèrement différentes. La vitesse du cation (contre-ion) est intermédiaire entre celle des deux anions car elle est contrôlée par le maintien de l'électroneutralité. La comparaison des résultats du taux de rejet des solutions simples et de cette solution mixte montre que la rétention des anions est influencée par le cation. Dans une solution simple de MgSO₄, le taux de rejet des ions SO₄²⁻ est de 95-97%, alors qu'il est de 99% avec la solution mixte. Dans la solution simple, la mobilité supérieure des ions Mg²⁺ accélère le passage des ions SO₄²⁻.

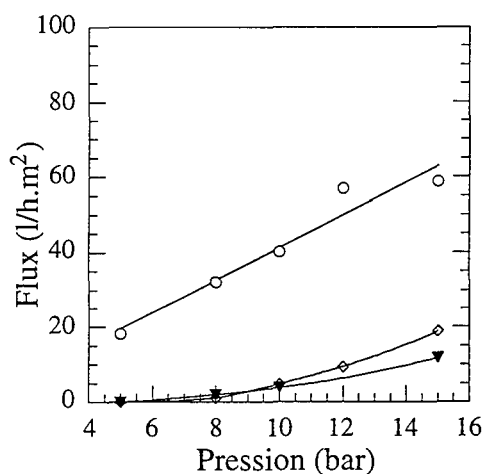


Figure 21 : Influence de la pression sur le flux de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

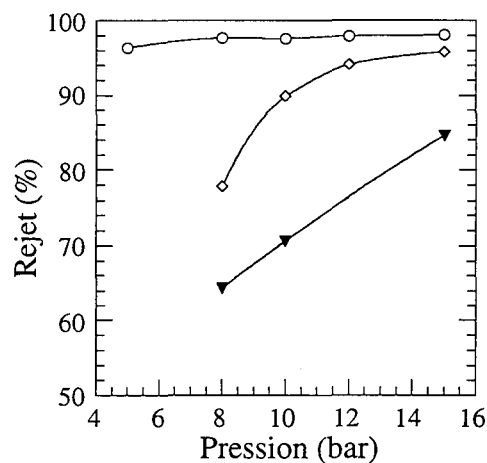


Figure 22 : Influence de la pression sur la rétention en Na⁺ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

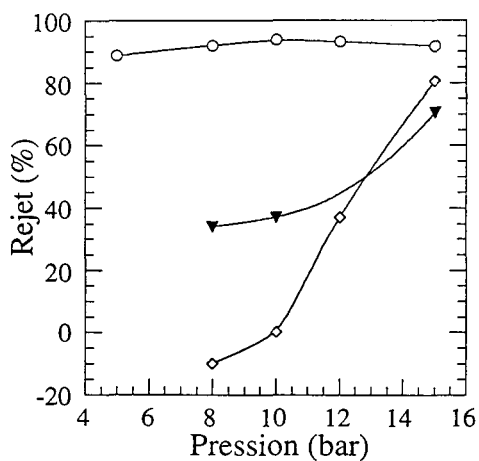


Figure 23 : Influence de la pression sur la rétention en Cl⁻ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

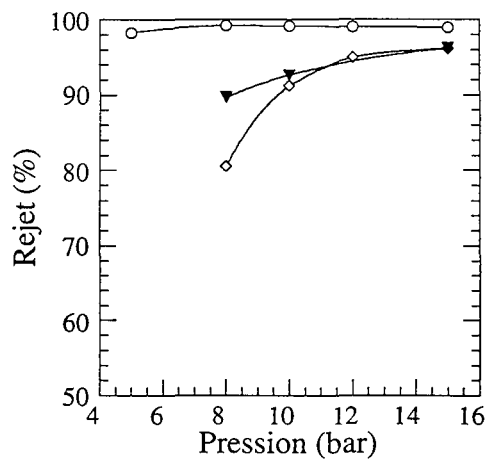


Figure 24 : Influence de la pression sur la rétention en SO₄²⁻ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

La rétention des électrolytes n'est donc pas uniquement due à l'effet tamis mais également aux interactions électrostatiques.

** Mélange NaCl 10 mM et Na₂SO₄ 150 mM (solution 2)*

Nous avons augmenté la quantité d'ions SO₄²⁻ pour comprendre l'importance de la proportion relative des anions sur leur vitesse de transfert et celle du cation. Les résultats obtenus, présentés figures 21 à 28, peuvent être comparés avec ceux de la solution précédente.

La valeur du flux est beaucoup plus faible et reste nulle jusqu'à une pression comprise entre 6 et 8 bars. Néanmoins, le flux augmente d'une manière linéaire avec la pression alors que la vitesse tangentielle entraîne un accroissement de 13 l/h.m² à 22 l/h.m². L'augmentation de la concentration en Na₂SO₄ diminue fortement la rétention de tous les ions, le taux de rejet des ions Cl⁻ pouvant devenir négatif. L'augmentation de la pression induit une élévation du taux de rejet de tous les ions tandis que la vitesse tangentielle ne modifie que le taux de rejet de Cl⁻ qui passe de 52 à 74%.

L'accroissement de la proportion en Na₂SO₄ entraîne une nette diminution du taux de rejet de tous les sels. Cette diminution s'explique si on considère que la rétention des molécules est en partie due aux interactions électrostatiques. Dans ce cas, la charge des ions contenus dans la solution écrante les charges de la membrane et le transport des électrolytes est dès lors plus facile.

Le taux de rejet des ions Cl⁻ est nettement diminué, surtout aux faibles pressions, alors que celui des ions Na⁺ est augmenté. Ce résultat montre que les anions influencent le passage des cations, ici SO₄²⁻ diminue le transfert des ions Na⁺. Mais les cations influencent également le transfert des anions. Les ions sodium qui traversent la membrane ne sont électriquement contrebalancés que par les ions chlorures. Ce phénomène accroît le transfert des ions chlorures et explique leur taux de rejet négatif.

Lorsqu'on travaille à très basse vitesse tangentielle (0,25 m/s) le taux de rejet est très faible pour les ions Cl⁻. Il semblerait que le temps de séjour devant la membrane soit important. Cela s'explique si on suppose que le partage entre la solution et la membrane est, dans ces conditions, l'élément limitant. De plus, le coefficient de partition (solubilité dans la membrane) diminue quand la concentration diminue (Heyde et al., 1975), ce qui est le cas quand la vitesse tangentielle est augmentée.

L'augmentation de la proportion en Na₂SO₄ s'accompagne également d'une nette diminution du flux. A cette concentration, il y a formation d'une couche de polarisation de

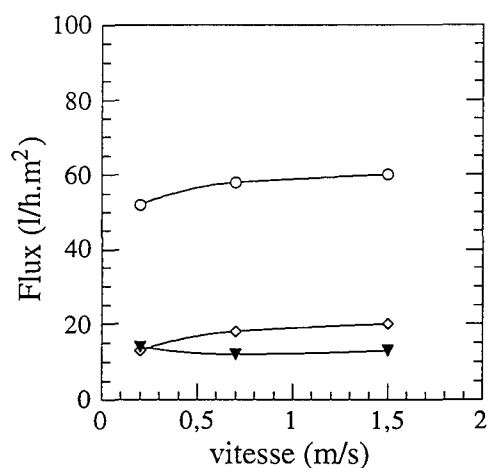


Figure 25 : Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : pression 15 bars et 25°C.

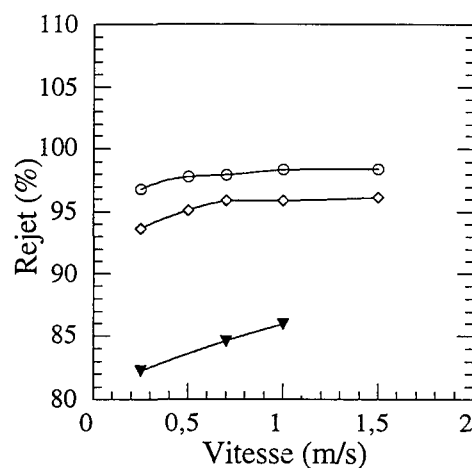


Figure 26 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention en Na⁺ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : pression 15 bars et 25°C.

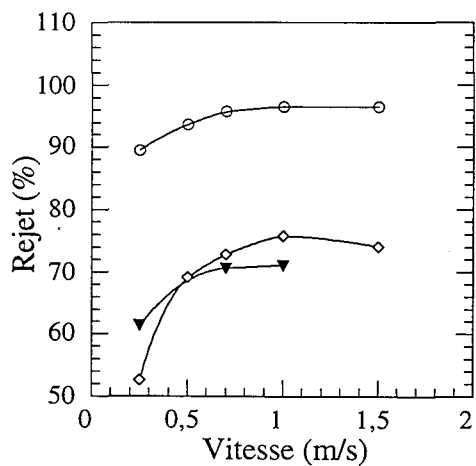


Figure 27 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention en Cl⁻ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : pression 15 bars et 25°C.

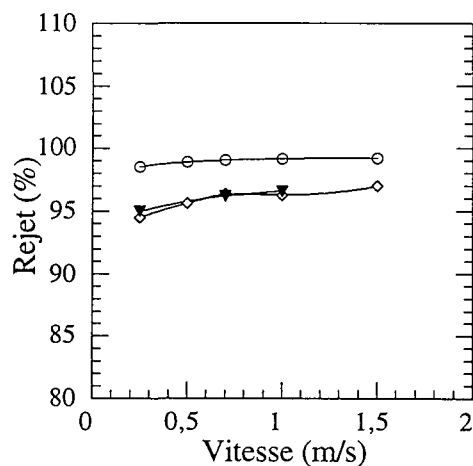


Figure 28 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention en SO₄²⁻ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 200 Da. Conditions : pression 15 bars et 25°C.

concentration qui augmente la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane et diminue le flux.

** Mélange NaCl 10 mM/Na₂SO₄ 150 mM/MgCl₂ 50 mM (solution 3)*

Afin de mieux comprendre l'influence des cations nous avons ajouté un cation divalent (Mg²⁺) dans la solution. Les résultats obtenus avec cette solution sont présentés figures 21 à 28. L'adjonction de MgCl₂ diminue légèrement le flux mais augmente le taux de rejet des ions Cl⁻ et SO₄²⁻. En revanche, celui des ions Na⁺ diminue.

Le flux augmente légèrement avec la pression mais est indépendant de la vitesse tangentielle. L'augmentation s'accompagne de l'accroissement du taux de rejet des trois ions, alors que l'élévation de la vitesse n'augmente que le taux de rejet de Na⁺ et Cl⁻.

Ces résultats confirment que la rétention des sels est contrôlée par la conservation de l'électroneutralité. Dans la solution (3), les ions Mg²⁺ qui traversent moins vite que les ions Na⁺, restent avec les ions SO₄²⁻ du côté rétentat et neutralisent partiellement la charge négative. Cette modification se traduit par une diminution de l'expulsion des ions Cl⁻, dont le taux de rejet augmente, et une moins grande attraction des ions Na⁺, dont le taux de rejet diminue.

La diminution du flux, du fait de l'ajout de MgCl₂, ne semble pas être du uniquement à la formation d'une couche de polarisation. Il est possible qu'un mécanisme de colmatage ou d'adsorption apparaisse. Par exemple des sels ont pu précipiter dans les pores de la membrane, ou des complexes ayant de fortes interactions avec la membrane ont pu se former. C'est ce qui explique que dans ce cas la vitesse tangentielle n'ait aucune influence sur le flux.

I-2-3 Influence du pH

Le pH est modifié par ajout de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou de soude. La solution filtrée est une solution de concentration initiale en NaCl égale à 10 mM. Lors de cette expérience, nous avons suivi l'évolution du pH du perméat et de l'alimentation. Aucune variation significative n'a été observée entre ces deux compartiments.

L'ajout d'acide chlorhydrique ou de soude modifie le rapport entre la concentration en sodium et chlorure. En fait, cette modification est importante pour un pH < 4 ou pH > 8. Dans la gamme de pH comprise entre 4 et 8, cette différence est négligeable (< 1/100). De même dans cette gamme, l'influence des ions H₃O⁺ ou OH⁻ est négligeable.

Le pH n'a aucune influence sur le flux qui reste constant à 80 l/h.m² mais il modifie le taux de réjection. Ce dernier augmente avec le pH pour se stabiliser aux valeurs de 7 (fig. 29). Le pH modifie la charge de la membrane. A partir de pH 7, on peut supposer que tous les groupements ionisables de la membrane sont chargés. La charge de la membrane est alors maximale ce qui entraîne une rétention maximale. D'après ces résultats on peut supposer

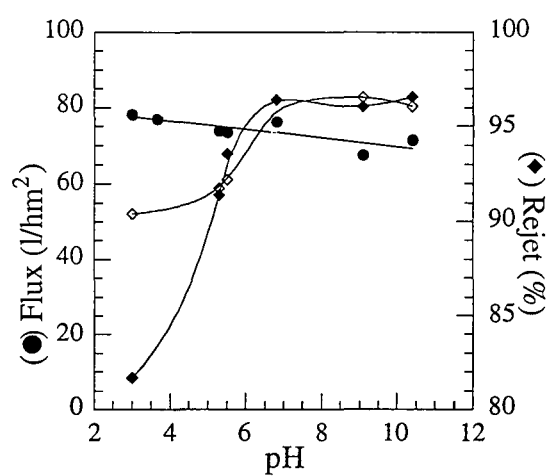


Figure 29 : Influence du pH sur le flux (●), et la rétention en Cl^- (◊) et Na^+ (◆) avec une membrane de 200 Da.
Conditions : pression 15 bars, vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

que les groupements ionisables de la membrane ont un pKa compris entre 3 et 4 et sont donc chargés négativement à partir de pH 7 et sont du type COO^- .

I-2-4 Conclusion

L'étude de l'influence des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques, sur les performances (taux de rejet, flux de perméat) de la membrane de nanofiltration nous ont apporté une meilleure connaissance de ses propriétés :

- La membrane est chargée négativement, et ces groupements négatifs auraient un pKa proche de 3-4, peut-être des groupements COO^- (carboxyliques).

- Les molécules neutres utilisées montrent que le seuil de coupure de cette membrane est inférieur à 180 Da.

- Le passage des ions dépend de leur charge, les ions divalents étant plus fortement retenus que les ions monovalents. L'influence de la membrane peut être réduite par la charge globale de la solution mais la perméabilité des ions dépend également de la composition de la solution et principalement du rapport ions monovalents sur ions multivalents. Ce phénomène est expliqué par l'effet Donnan.

- L'augmentation de pression augmente le flux de perméat et le taux de rejet. Ce sont des résultats généralement présentés en osmose inverse et qui s'expliquent par le fait que le flux de solvant augmente avec la pression alors que le flux de soluté reste constant.

L'ensemble de ces résultats montre que la perméabilité de la membrane est très faible et que cette membrane est proche des membranes d'osmose inverse chargées.

I-3- Membranes de 100 daltons

Comme il a été mentionné précédemment, deux types de solutions ont été testées : des solutions neutres et des solutions chargées. Les solutions chargées sont soit des solutions composées d'un seul sel soit des solutions mixtes.

I-3-1 Solutions neutres

Deux molécules neutres ont été filtrées, le glucose de poids moléculaire 180 daltons et le lactose de poids moléculaire de 342 daltons. Le flux et le taux de rétention de ces deux molécules ont été déterminés à différents points consignes de vitesse et de pression transmembranaire. Les résultats obtenus sont résumés par la figure 30. Il apparaît que le flux augmente linéairement avec la pression. La valeur du flux est légèrement supérieure pour la solution de glucose que pour la solution de lactose. Le taux de rétention reste constant à 100% pour les deux molécules, quelque soient les conditions de pression et de vitesse tangentielle.

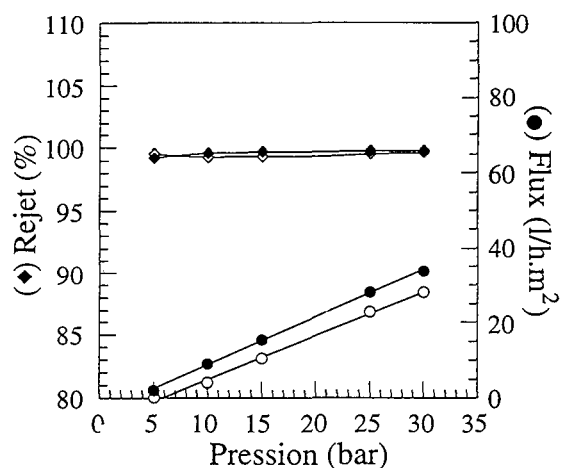


Figure 30 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◆) et le flux (○) pour une solution de lactose (◆ et ●) et une solution de glucose (◇ et ○) avec une membrane de 100 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s ; 25°C et une concentration de 50 g/l.

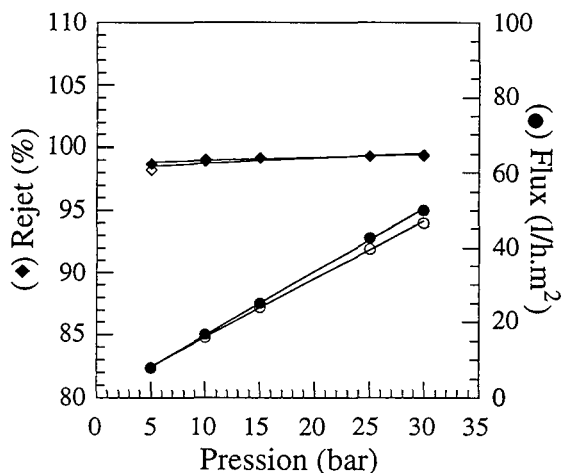


Figure 31 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◆) et le flux (○) pour une solution de NaCl (◆ et ●) et une solution de MgSO4 (◇ et ○) avec une membrane de 100 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s ; 25°C et une concentration de 20 mM.

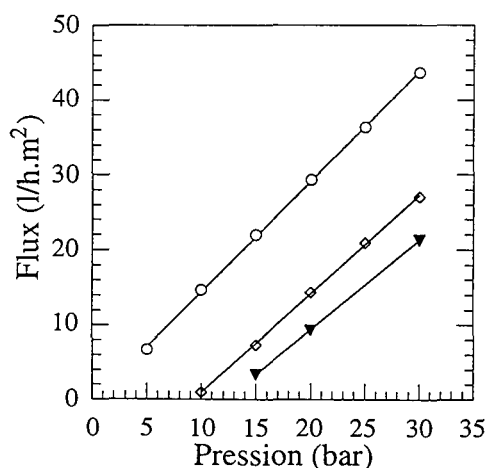


Figure 32 : Influence de la pression sur le flux de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 100 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

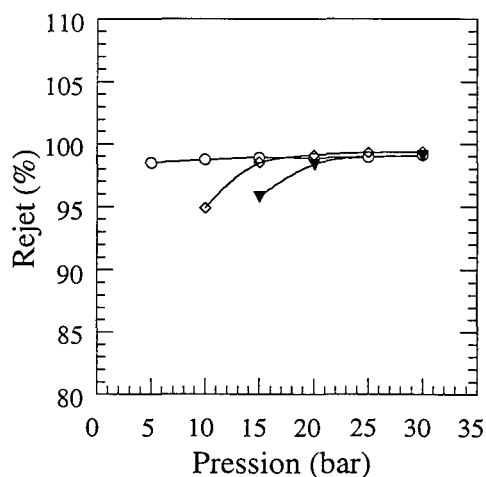


Figure 33 : Influence de la pression sur la rétention en Na⁺ de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 100 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

Ces résultats indiquent que le seuil de coupure de cette membrane est nettement inférieur à 180 Da. Les molécules sont complètement retenues à la surface de la membrane sans entraîner de colmatage. C'est ce qui explique la linéarité parfaite entre la pression et le flux. Cette membrane semble très serrée avec une perméabilité hydraulique relativement faible.

I-3-2 Solution chargées

a) Solutions simples

Les résultats obtenus avec des solutions simples, ne contenant qu'un seul sel, sont présentés par la figure 31. On note que tous les sels sont retenus à 98-99% par la membrane dans toutes les conditions d'utilisation. Le flux augmente linéairement avec la pression de 10 à 50 l/h.m², cette valeur étant la même pour les deux sels. En revanche, le flux reste constant quelque soit la vitesse tangentielle.

Cette membrane ne présente aucune propriété de séparation entre les sels. La rétention semble être réalisée par effet tamis. Néanmoins on ne peut pas exclure que les interactions électrostatiques jouent également un rôle.

b) Solutions mixtes

Afin de connaître l'importance des interactions électrostatiques nous avons étudié le transfert de solutions mixtes, contenant deux sels (NaCl-Na₂SO₄) avec un rapport de concentration différent (10 mM/10 mM et 10 mM/150 mM) ou trois sels (NaCl-Na₂SO₄-MgCl₂) avec un rapport de concentration (10 mM/150 mM/50 mM) à différentes conditions de pression et de vitesse. Les résultats obtenus avec ces solutions sont présentés par les figures 32 à 35.

Pour les trois solutions étudiées, le flux augmente linéairement avec la pression mais les valeurs du flux diminuent avec la concentration de la solution. De même, le taux de rejet diminue avec la concentration, mais cette diminution reste faible même pour les ions Cl⁻.

L'analyse des résultats du flux montre que la diminution de ce dernier n'est pas liée à la diminution de la perméabilité, les trois droites étant parallèles. Il semble que le phénomène limitant soit le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

L'augmentation de la concentration de la solution (solution 1 à solution 3) entraîne une diminution du taux de rejet. La rétention des ions est donc partiellement liée à la charge de la membrane et bien que cet effet reste faible il n'est pas négligeable. La diminution du taux de rétention est particulièrement évidente à faible pression. La force hydrodynamique étant plus faible, le flux de solvant est nettement diminué. L'effet du champ électrique accélère le passage des ions Cl⁻, qui sont en faible concentration par rapport aux ions Na⁺ devient alors visible.

Ce résultat laisse supposer que le transfert se fait surtout par diffusion dans la membrane. Dans ce cas la perméabilité des ions Cl⁻ est supérieure à celle des ions SO₄²⁻. Des

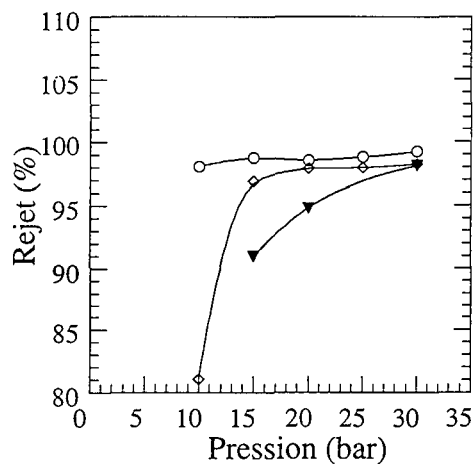


Figure 34 : Influence de la pression sur la rétention en Cl^- de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 100 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

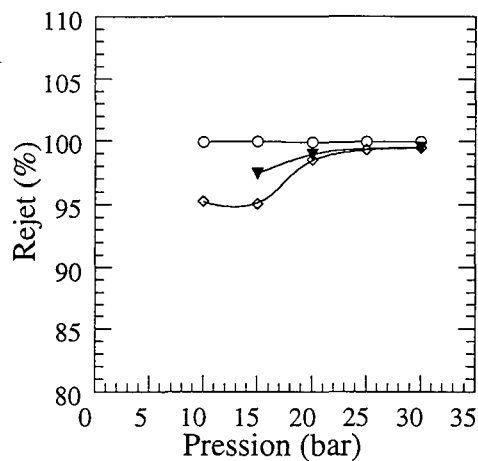


Figure 35 : Influence de la pression sur la rétention en SO_4^{2-} de la solution 1 (○), solution 2 (◇), solution 3 (▼), avec une membrane de 100 Da. Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

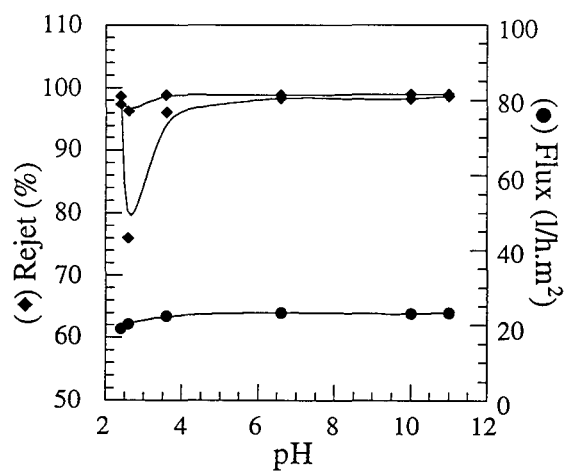


Figure 36 : Influence du pH sur le flux (●), et la rétention en Cl^- (◇) et Na^+ (◆) avec une membrane de 100 Da. Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

résultats comparables sont présentés avec des membranes d'osmose inverse en acétate de cellulose (Heyde et al., 1975).

I-3-3 Influence du pH

Le pH est modifié par ajout de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou de soude. La solution filtrée est une solution de concentration initiale en NaCl égale à 10 mM. Lors de cette expérience, nous avons suivi l'évolution du pH du perméat et de l'alimentation. Aucune variation significative n'a été observée entre ces deux compartiments.

L'ajout d'acide chlorhydrique ou de soude modifie le rapport entre la concentration en sodium et chlorure. En fait, cette modification est importante pour un $\text{pH} < 4$ ou $\text{pH} > 8$. Dans la gamme de pH comprise entre 4 et 8, cette différence est négligeable ($< 1/100$). De même dans cette gamme, l'influence des ions H_3O^+ ou OH^- est négligeable.

L'évolution du pH de 2 à 12 ne modifie pratiquement pas les valeurs de flux et de rétention (fig. 36). Ce résultat confirme que la charge de la membrane n'intervient que pour une faible part dans la rétention des molécules.

I-3-4 Conclusion

La membrane de 100 Da est une membrane très serrée de type osmose inverse. La perméabilité de la membrane est faible (30 l/h m² à 15 bars). Lors de la filtration de solution, le flux est principalement réduit par la différence de pression osmotique. La rétention de toutes les molécules est très élevée. Même si ces valeurs peuvent légèrement diminuer avec certaines solutions (composition et concentration), elles restent toujours supérieures à 80 %. La charge de la membrane est faible et joue un rôle mineur dans la rétention des particules. L'effet tamis est le phénomène prépondérant. L'effet Donnan est mis en évidence à faible pression car le flux de perméat est très faible.

I-4- Conclusion générale

Cette étude portait sur trois membranes de nanofiltration de seuils de coupure de 100, 200 et 400 Da. Nous avons choisi cette gamme de seuils de coupure, qui permet de couvrir la zone intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, pour mieux comprendre la transition entre le transfert convectif et le transfert diffusif.

Les résultats obtenus avec la membrane de 100 Da montrent que cette membrane ne possède aucune propriété de ségrégation entre les molécules. Cette membrane semble très serrée avec une perméabilité très faible (1,6 l/h.m².bar). Les molécules sont toutes retenues à la surface de la membrane, principalement par effet tamis, la charge de la membrane étant faible.

Cette membrane se colmate peu mais le flux est faible et dépend beaucoup du gradient de pression osmotique. Ces résultats sont caractéristiques d'une membrane d'osmose inverse.

La perméabilité de la membrane de 200 Da est légèrement plus forte que pour la membrane de 100 Da (3,8 l/h.m².bar). Les molécules sont fortement retenues à la surface de la membrane soit par effet tamis, soit par les interactions électrostatiques. Les propriétés de rétention dépendent donc beaucoup de la composition de la solution d'alimentation. Il est possible de classer cette membrane comme une membrane d'osmose inverse légèrement desserrée mais chargée.

La membrane de 400 Da présente une perméabilité nettement supérieure aux deux autres (7,3 l/h.m².bar) avec un seuil de coupure également supérieur compris entre 180 et 340 Da. Les ions de grande taille ou fortement chargés sont retenus à la surface de la membrane. En revanche, les ions de petite taille et faiblement chargés pénètrent dans les pores de la membrane. La ségrégation a alors lieu du fait des forces de surface (friction et électrostatique). Cette membrane possède de très bonnes propriétés de séparation des ions suivant leur valence, ou des ions et des molécules organiques de bas poids moléculaire.

L'interaction entre les électrolytes est un facteur très important dans leur rétention. Dans le cas de solutions simples, la mobilité d'un ion dépend de son contre-ion et dans le cas de solutions mixtes, la mobilité d'un ion dépend de tous les autres ions mais plus particulièrement des ions imperméables. Le maintien de l'électroneutralité est à l'origine de l'augmentation de la perméabilité des ions, ce qui aboutit dans certains cas à des taux de rejet négatifs. Ce phénomène est appelé effet Donnan.

Les résultats obtenus avec ces trois membranes indiquent que l'évolution entre le transfert convectif et le transfert diffusif se fait de manière progressive, ces mécanismes pouvant coexister. La performance d'une membrane de nanofiltration dépend de ses caractéristiques physiques mais également de la composition de la solution. En effet, le transfert dans les membranes de nanofiltration dépend de différents types de forces, qui peuvent toutes devenir dominantes suivant les conditions de filtration.

II- ÉTUDE DU LACTOSÉRUM

II-1- Lactosérum

II-1-1 Généralités

Le lactosérum est un sous-produit liquide de la fromagerie et de la caséinerie. Il provient essentiellement de la séparation de la fraction du lait lors de la précipitation, ou floculation, de la caséine. La France produit à elle seule un tiers du jus lactosé européen avec 8 millions de tonnes annuelles (Morabito, 1994).

Le lactosérum représente 50% de la matière sèche issue du lait. Bien qu'il soit un produit "noble", au même titre que le fromage il est souvent considéré comme un sous-produit source de pollution.

Selon le pH, deux types de lactosérums peuvent être distingués, le lactosérum acide qui est la fraction liquide résultant de la fabrication des fromages à coagulation lactique très marquée, pour lesquels le caillage a lieu sans emprésurage, et le lactosérum doux qui est la fraction liquide résultant de la fabrication de fromages à coagulation lactique peu marquée et collectée au stade du moulage et du premier égouttage (Sylact, 1991). Les lactosérums acides renferment moins de lactose et plus de sels que les lactosérums doux.

II-1-2 Composition du lactosérum

En industrie fromagère, la plus grande partie de l'eau contenue dans le lait se retrouve dans le lactosérum ainsi que toutes les substances solubles : le lactose, les protéines solubles et des peptides, les sels minéraux solubles (chlorures ...) et les matières grasses.

Pour un litre de lactosérum en sortie d'usine, en moyenne 66 g de matière sèche sont récupérés soit 49 g de lactose (70 %), 8 g de protéines solubles (12 %), 5 g de cendres (7 %) et 4 g de matières grasses (6%) (Sylact, 1991).

Les protéines dans le lactosérum représentent 20 % des protéines du lait ; ce sont les albumines (75 %), les globulines (10 %) et divers autres (15 %).

Comme le montre sa composition, le lactosérum est un aliment intéressant aussi bien en raison de sa richesse en lactose que par sa teneur en protéines riches en acides aminés indispensables (lysine et tryptophane) et par la présence de nombreuses vitamines du groupe B.

II-1-3 Valorisation du lactosérum

a) Valorisation classique

Le lactosérum est considéré comme un agent polluant et son déversement dans les cours d'eau et les égouts doit être nécessairement précédé d'une épuration très coûteuse (Veisseyre, 1975). En effet 50 000 litres de lactosérum seraient équivalents à la pollution d'une

ville de 25 000 habitants. La DBO (demande biologique en oxygène) d'un litre de lactosérum se situe entre 30 et 45 g/l et nécessite pour sa dépollution l'équivalent de l'oxygène de 4 500 litres d'eau non polluée (Kon, 1972).

L'opération d'épuration du lactosérum vise à éliminer le lactose et les protéines qui sont les constituants les plus polluants, mais aussi les plus nutritifs et par conséquent les plus précieux.

L'émergence de l'ultrafiltration au début des années 1970 a permis le développement de la production d'un grand nombre de concentrats protéiques (35-80 %) à partir du lactosérum issu de l'industrie laitière. Ces concentrats sont largement utilisés dans l'industrie agro-alimentaire (panification, confiserie, chocolaterie, boisson, produits pour bébé...). Ils sont recherchés pour leurs propriétés fonctionnelles et nutritionnelles.

Le perméat de lactosérum obtenu après ultrafiltration est un produit qui reste polluant car il contient du lactose, des peptides et acides aminés et beaucoup de sels. Des techniques de fermentation ont été envisagées pour la production d'acide lactique ou de polysaccharides (Zadow, 1989). Mais la production d'acide lactique n'est pas encore économiquement rentable. D'autres voies doivent donc être envisagées telles que le fractionnement par nanofiltration.

b) traitement du lactosérum par nanofiltration

L'utilisation de membranes d'osmose inverse "lâches" (nanofiltration) a été envisagée, dès le milieu des années 1970, pour pré concentrer le lactosérum avant électrodialyse. L'exploitation commerciale de ce concept n'a pas été réalisée industriellement à cause de la perte en matière organique. Les membranes utilisées étaient alors en acétate de cellulose (Kelly, 1991 ; Kelly et al., 1991). Les membranes composites, apparues dans les années 1980, retiennent les composés organiques mais laissent passer les ions monovalents et certains acides comme l'acide lactique (Gregory, 1987). Ces nouvelles membranes ont étendu le champ d'application de la nanofiltration dans le traitement du lactosérum :

- La pré concentration du lactosérum avant transport pour en diminuer le coût. Cette technique a l'avantage de réaliser une déminéralisation partielle en même temps. Les sels monovalents (inorganiques, acide lactique) passent plus facilement que les ions di ou trivalents (Hoppe, 1991).

- La déminéralisation partielle du perméat de lactosérum pour la production de lactose. Cette technique permet de réduire les dépenses de concentration, d'évaporation et de cristallisation tout en protégeant l'évaporateur (Kelly et al., 1991).

- La déacidification et la déminéralisation. La nanofiltration permet la transformation de lactosérum acide (HCl, lactique) en lactosérum doux. Elle permet alors la production de lactosérum de composition régulière, de meilleure qualité (Kelly et Kelly, 1989 ; Hoppe, 1991).

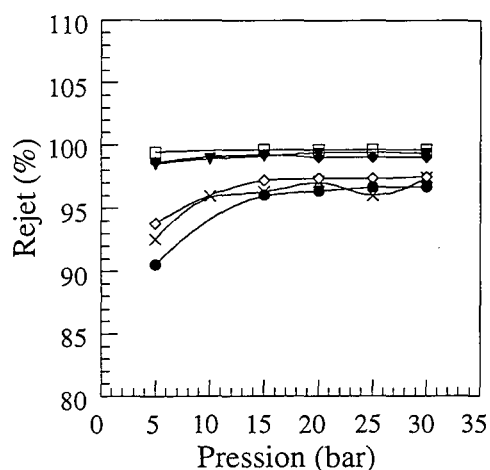


Figure 37 : Influence de la pression sur la rétention de la solution I avec une membrane de 100 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

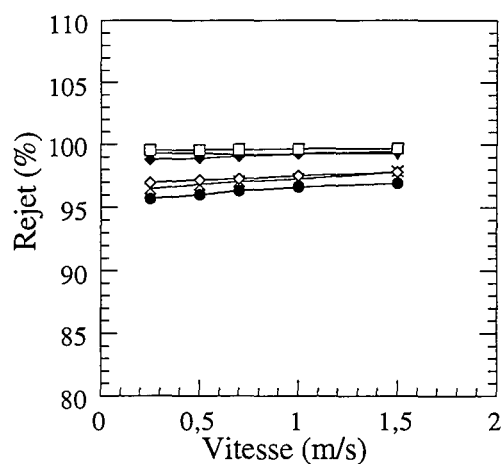


Figure 38 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention de la solution I avec une membrane de 100 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼). Conditions : pression 15 bars et 25°C.

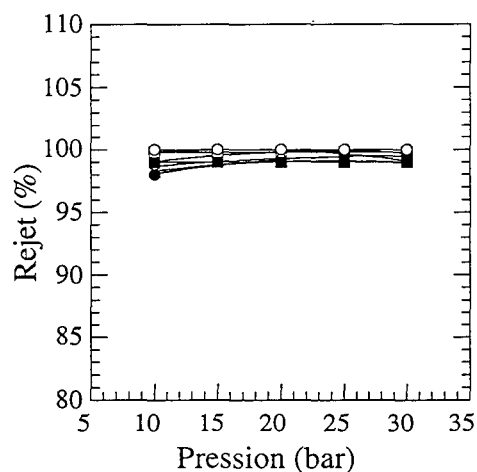


Figure 39 : Influence de la pression sur la rétention du lactosérum avec une membrane de 100 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼), lactose (○) et protéine (■). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

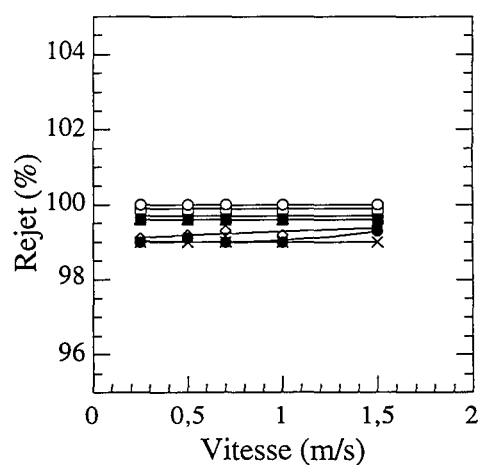


Figure 40 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention du lactosérum avec une membrane de 100 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼), lactose (○) et protéine (■). Conditions : pression 15 bars et 25°C.

- La déminéralisation de solutions déprotéinisées qui sont utilisées pour l'alimentation animale (Kelly et al., 1991). En général la perte en lactose ou composé organique est de 2 à 5 % (Jelen, 1991). Mais ce facteur doit être vérifié pour chaque procédé (Hoppe, 1991).

Dans toutes ces applications, la nanofiltration n'est jamais utilisée seule mais associée à l'électrodialyse ou aux résines d'échange d'ions (Jelen, 1991 ; Kelly et al., 1991)

II-2- Étude des propriétés séparatrices

Le lactosérum est une solution alimentaire modèle intéressante car il est riche en sels inorganiques et molécules organiques de bas poids moléculaire. C'est donc le type de solution qui peut être traitée par nanofiltration. Mais du fait de la complexité de cette solution, il est difficile dans l'état actuel des connaissances de décrire les mécanismes de transfert mis en jeu. Afin de déterminer la part de chaque molécule dans les phénomènes de transport et de rétention, nous avons reconstitué progressivement le lactosérum. Nous avons d'abord filtré une solution contenant les sels présents dans le lactosérum (solution I). A cette solution, nous avons ajouté du lactose (50g/l, solution II), puis des protéines (BSA 8 g/l, solution III). Finalement, nous avons utilisé du lactosérum reconstitué (70 g/l extrait sec). Deux paramètres (flux et taux de rejet) ont été évalués à différentes pressions et vitesses d'écoulement avec trois membranes de seuils de coupure différents de 100, 200 et 400 Da.

II-2-1 Membrane de 100 Da

Comme il a été mentionné précédemment, trois types de solutions ont été testées avant le traitement du lactosérum. Tous les résultats ne sont pas présentés car ils sont peu différents d'une solution à l'autre. Nous présenterons les résultats obtenus avec la solution de mélange de sels (figures 37, 38 et 41) et du lactosérum (figures 39, 40 et 42).

La pression et la vitesse tangentielle ne modifient pratiquement pas le taux de rejet des molécules aussi bien pour la solution ne contenant que les sels (fig. 37 et 38), que pour le lactosérum (fig. 39 et 40). Néanmoins, le taux de rejet des ions Na^+ , K^+ et Cl^- est légèrement plus faible dans la solution de sels que dans le lactosérum.

Dans les deux cas, le flux augmente avec la pression mais même si les valeurs de flux obtenues sont très proches, le flux du lactosérum est le plus élevé aux fortes pressions (fig. 44). Pour les deux solutions, la vitesse tangentielle n'a aucune influence sur le flux (fig. 42).

Dans les résultats préliminaires nous avons montré que le flux de perméat de cette membrane dépend surtout de la différence de pression osmotique entre les deux compartiments. Ce sont donc les sels qui sont les plus importants dans la réduction du flux de perméat. Mais le

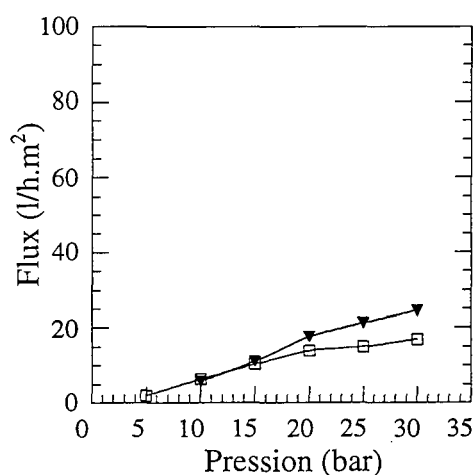


Figure 41 : Influence de la pression sur le flux de la solution I (□) et du lactosérum (▼), avec une membrane de 100 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

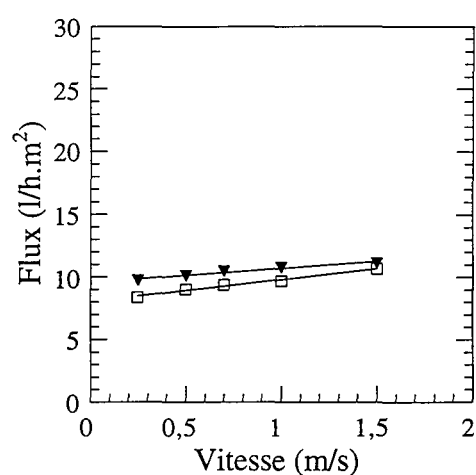


Figure 42 : Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de la solution I (□) et du lactosérum (▼), avec une membrane de 100 Da.
Conditions : pression 15 bars et 25°C.

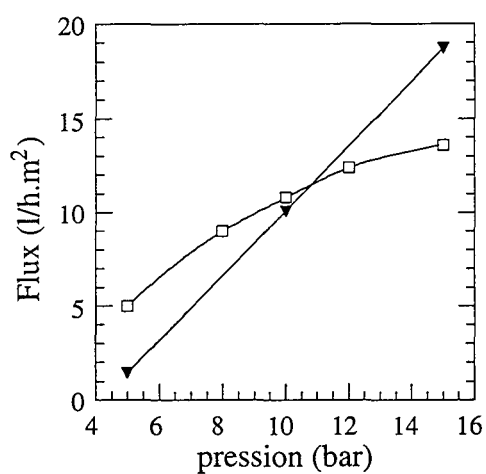


Figure 43 : Influence de la pression sur le flux de la solution I (□) et du lactosérum (▼), avec une membrane de 200 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

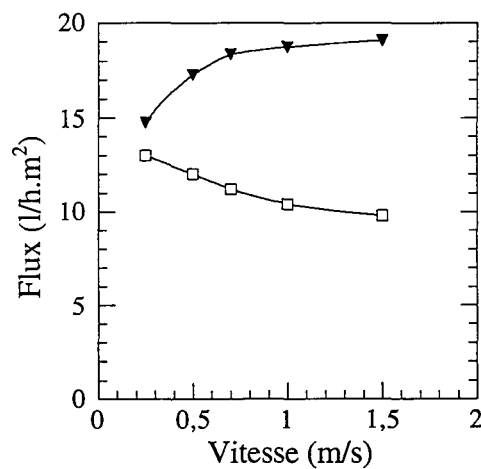


Figure 44 : Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de la solution I (□) et du lactosérum (▼), avec une membrane de 200 Da.
Conditions : pression 15 bars et 25°C.

lactose et les protéines entraînent la formation d'une couche de polarisation de concentration qui diminue légèrement le flux. La différence de flux entre la solution I et le lactosérum indique que la concentration en sel a été surévaluée dans la solution I.

La différence de taux de rejet des ions monovalents, plus faible dans le cas du mélange de sel par rapport au lactosérum, s'explique par la plus forte concentration en électrolytes de la solution de sels qui diminue la charge de la membrane. La composition de la solution peut également être différente, modifiant l'influence de l'effet Donnan. En effet, il ne faut pas négliger la présence de molécules chargées (acides, peptides) qui jouent le même rôle que les électrolytes.

Cette membrane ne présente aucune propriété de séparation des molécules mais possède de très bonnes capacités de rétention et de concentration.

II-2-2 Membrane de 200 daltons

Comme indiqué précédemment, nous avons d'abord filtré une solution contenant les sels présents dans le lactosérum (solution I). A cette solution, nous avons ajouté du lactose (50g/l, solution II), puis des protéines (BSA, solution III). Finalement, nous avons utilisé du lactosérum reconstitué (70 g/l extrait sec). Deux paramètres (flux et taux de rejet) ont été évalués à différentes pressions et vitesse d'écoulement. Tous les résultats ne sont pas présentés car ils sont peu différents d'une solution à l'autre.

Les résultats sont présentés pour la solution I, figures 43, 44, 45 et 46 et pour le lactosérum, figures 43, 44, 47 et 48. On remarque que la valeur du flux est faible pour les deux solutions puisqu'il est au maximum de 20 l/h.m². L'augmentation de la pression s'accompagne d'un accroissement du flux pour les deux solutions mais dans le cas du lactosérum cet accroissement est linéaire alors que pour la solution I, le flux et la pression se découplent progressivement. L'élévation de la vitesse tangentielle induit une augmentation du flux pour le lactosérum et une diminution dans le cas de la solution I.

Les résultats obtenus avec les deux solutions montrent deux types de comportement pour les ions. Les ions fortement retenus à plus de 90%, tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , $H_2PO_4^-$ et des ions plus faiblement retenus tels que Na^+ , K^+ et Cl^- . Pour la première catégorie le taux de rejet reste inchangé quelque soit la pression et la vitesse tangentielle alors que pour ceux du deuxième groupe l'accroissement de la pression ou de la vitesse tangentielle s'accompagne d'une élévation du taux de rejet.

Ces résultats indiquent que la limitation du flux dans cette membrane est surtout liée à la présence des sels. La linéarité entre le flux et la pression dans le cas du lactosérum montre que les protéines et le lactose n'engendre pas la formation d'une couche de polarisation de

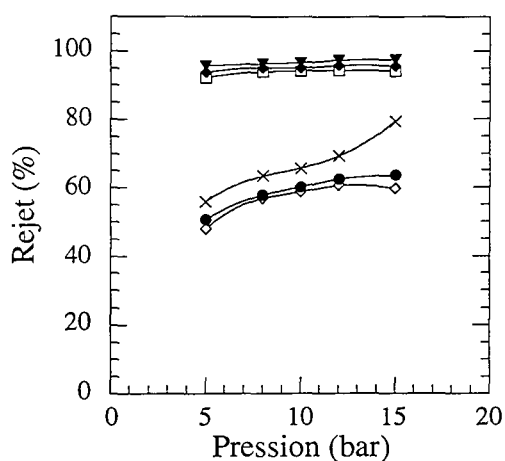


Figure 45 : Influence de la pression sur la rétention de la solution I avec une membrane de 200 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼).
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

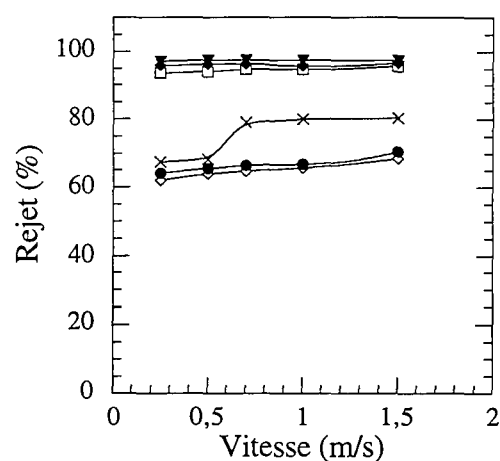


Figure 46 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention de la solution I avec une membrane de 200 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼).
Conditions : pression 15 bars et 25°C.

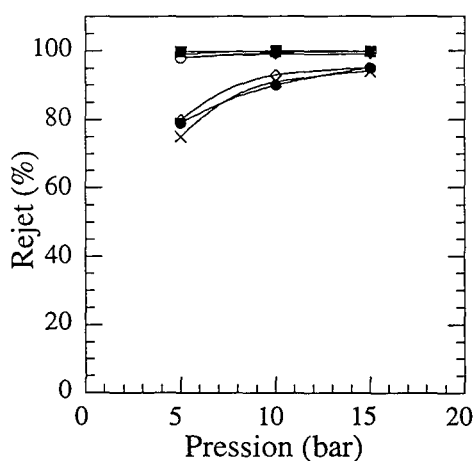


Figure 47 : Influence de la pression sur la rétention du lactosérum avec une membrane de 200 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼), lactose (○) et protéine (■).
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

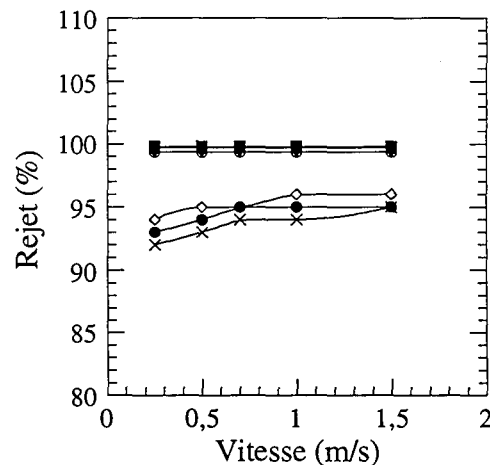


Figure 48 : Influence de la vitesse tangentielle sur la rétention du lactosérum avec une membrane de 200 Da. Na^+ (◇), K^+ (●), Mg^{2+} (◆), Cl^- (×), Ca^{2+} (□) et H_2PO_4^- (▼), lactose (○) et protéine (■).
Conditions : pression 15 bars et 25°C.

concentration secondaire. En revanche, il y a apparition d'une couche de polarisation primaire comme le prouve l'évolution du flux avec la vitesse tangentielle. Avec la solution I, les résultats sont différents car le flux et la pression se découplent comme s'il y avait formation d'une couche de polarisation secondaire. On peut supposer que l'augmentation de la pression s'accompagne d'une augmentation de la concentration qui peut, sous certaines conditions, entraîner la précipitation de certains complexes soit à la surface de la membrane, soit dans les pores. Ces précipités ne sont pas déplacés par les vitesses tangentielles utilisées.

La charge globale de la solution neutralise partiellement les charges de la membrane ce qui réduit fortement la rétention des ions monovalents et légèrement celle des ions divalents. Avec la solution I, le taux de rejet des ions Cl^- est plus élevé que celui des cations monovalents. Ce résultat est dû au fait que l'excès de charge des cations fortement retenus n'est compensé que par la rétention des ions H_2PO_4^- et Cl^- . Avec le lactosérum tous les ions monovalents ont le même taux de rejet et ce taux est plus élevé que celui obtenu avec la solution I. Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- certains ions ne sont pas sous forme libre dans le lactosérum mais associés à des molécules organiques comme des résidus protéiques.
- les grands pores de la membrane sont bloqués par des molécules de taille moyenne issues par exemple de l'hydrolyse partielle des protéines. Ce phénomène altère plus le transport de soluté que le transport de solvant.
- la charge globale de la solution I est plus faible que le lactosérum, ce qui serait dû à la présence de molécules organiques chargées comme des peptides ou des acides organiques.

Ce résultat montre la difficulté de comprendre les mécanismes intervenant dans le transfert des solutés de solutions complexes. Tous les constituants peuvent avoir une grande importance même si leur concentration n'est pas élevée.

II-2-3 Membrane de 400 daltons

Comme pour la membrane de 100 daltons, nous avons d'abord filtré une solution contenant les sels présents dans le lactosérum (solution I). À cette solution, nous avons ajouté du lactose (50g/l, solution II), puis des protéines (BSA, solution III). Finalement, nous avons utilisé du lactosérum reconstitué (70 g/l extrait sec). Deux paramètres (flux et taux de rejet) ont été évalués à différentes pressions et vitesses d'écoulement.

a) Évolution du flux

Les résultats obtenus pour différentes conditions de pression et de vitesse tangentielle sont présentés figures 49 et 50. On note que l'évolution du flux avec la pression est similaire pour les quatre solutions (solution I, II, III et lactosérum). Le flux augmente progressivement avec la pression et devient indépendant de la pression transmembranaire. Mais

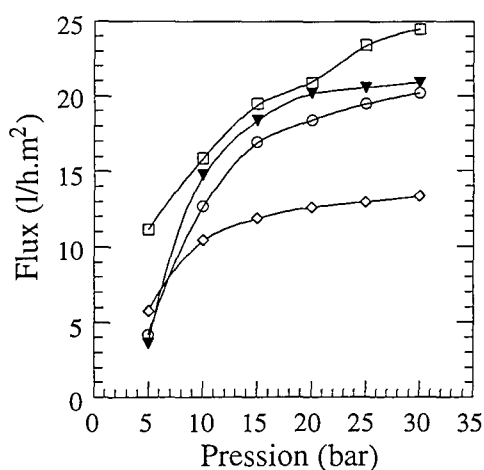


Figure 49 : Influence de la pression sur le flux de la solution I (□), de la solution II (○), de la solution III (◇) et du lactosérum (▼), avec une membrane de 400 Da.
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

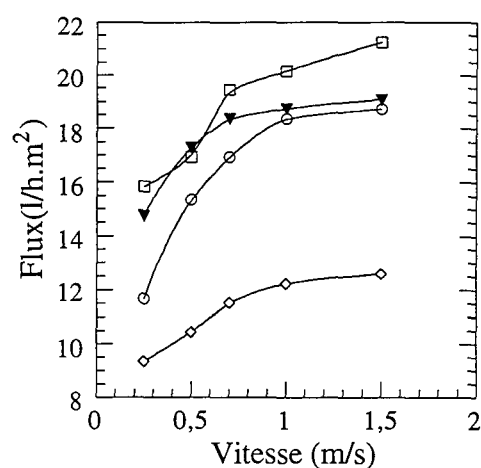


Figure 50 : Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de la solution I (□), de la solution II (○), de la solution III (◇) et du lactosérum (▼), avec une membrane de 400 Da.
Conditions : pression 15 bars et 25°C.

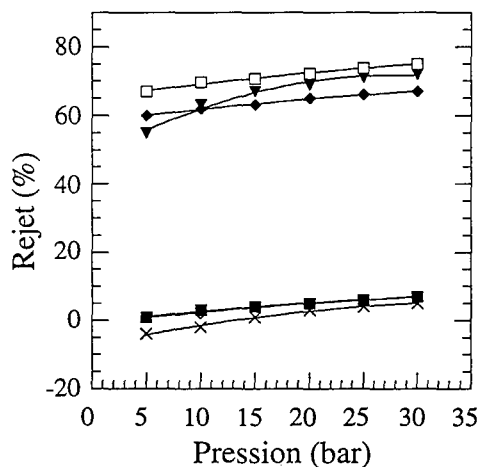


Figure 51 : Influence de la pression sur la rétention de la solution I avec une membrane de 400 Da. Na⁺ (◇), K⁺ (●), Mg²⁺ (◆), Cl⁻ (×), Ca²⁺ (□) et H₂PO₄⁻ (▼).
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

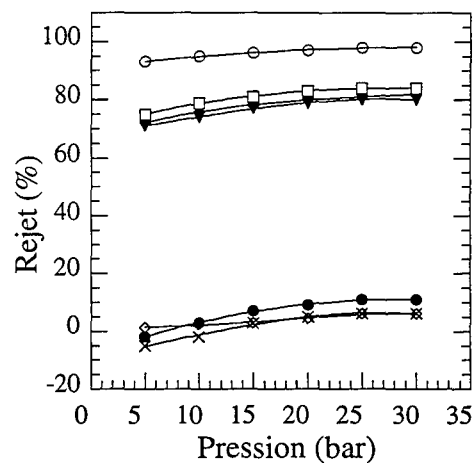


Figure 52 : Influence de la pression sur la rétention de la solution II avec une membrane de 400 Da. Na⁺ (◇), K⁺ (●), Mg²⁺ (◆), Cl⁻ (×), Ca²⁺ (□) et H₂PO₄⁻ (▼) et lactose (○).
Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

la valeur maximale du flux est différente pour chaque solution. En effet, au fur et à mesure que des constituants sont ajoutés, le flux diminue. Ainsi à 30 bars il est égal à 25 l/h. m² (solution I), 12 l/hm² (solution III) et 20 l/hm² (lactosérum).

L'accroissement de la vitesse tangentielle s'accompagne d'une augmentation du flux. Pour une pression de 15 bars et avec la solution I, le flux passe de 12 à 22 l/hm².

Ces résultats montrent que chaque constituant du lactosérum apporte une résistance supplémentaire qui s'oppose au transfert. La chute de flux due aux sels est expliquée par l'effet de la pression osmotique. Par contre, les résistances dues à l'ajout du lactose et des protéines sont à attribuer à la formation d'une couche de polarisation. La couche formée par les protéines semble plus difficile à éliminer par la vitesse tangentielle. Des phénomènes d'adsorption pourraient expliquer cette constatation.

Le constituant le plus limitant semble être les sels minéraux même si l'influence du lactose et des protéines ne sont pas négligeables. L'effet des protéines dépend du pH de la solution, son ajustement par rapport au pHi de ces protéines peut améliorer le flux de solvant (Kelly et Ottesen, 1995). La valeur du flux obtenu avec le lactosérum est du même ordre de grandeur que celui de la solution II. Ce résultat confirme que l'effet des protéines dépend de l'environnement physico-chimique de la solution traitée.

b) Taux de rejet

Les résultats obtenus pour les trois solutions et le lactosérum, à différentes conditions de pression, sont présentés dans les figures 51, 52, 53 et 54. Pour les solutions modèles, on peut regrouper les sels en deux catégories alors qu'avec le lactosérum trois groupes se dégagent.

Dans le cas des solutions, le lactose est retenu à 95% et les protéines à 100%. Les sels sont divisés en deux catégories, les cations divalents et les ions H_2PO_4^- qui sont retenus à 70-80% et les ions monovalents qui ne sont pratiquement pas retenus. L'augmentation de la pression s'accompagne d'une légère augmentation du taux de rétention de tous les sels et du lactose. Le taux de rejet des ions divalents et H_2PO_4^- augmente lorsque l'on ajoute le lactose et les protéines, passant de 60% dans la solution I à 80 % dans la solution III, alors que celui des ions monovalents reste stable.

Avec le lactosérum, le lactose et les protéines sont retenues à 100% alors que les sels se divisent en trois catégories, les cations divalents et les ions H_2PO_4^- qui sont retenus à 70-80%, les cations monovalents retenus à 30% et les ions Cl^- qui ne sont pas retenus (0%). Comme pour les solutions modèles, l'augmentation de la pression s'accompagne d'une légère augmentation du taux de rétention.

Les résultats obtenus avec les solutions et le lactosérum sont très proches mais les différences ne doivent pas être négligées. En effet, le lactose est retenu à 90-95% dans les

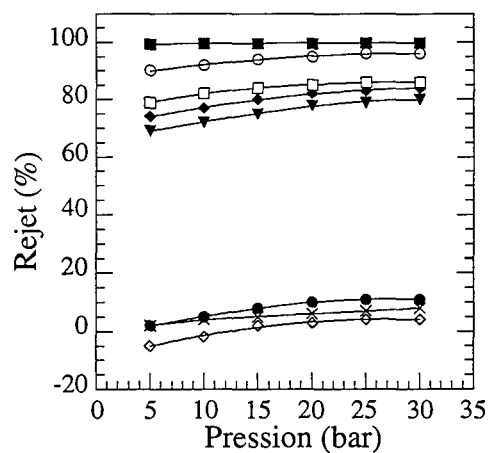


Figure 53 : Influence de la pression sur la rétention de la solution III avec une membrane de 400 Da. Na⁺ (◇), K⁺ (●), Mg²⁺ (◆), Cl⁻ (×), Ca²⁺ (□) et H₂PO₄⁻ (▼) et lactose (○) et protéine (■). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

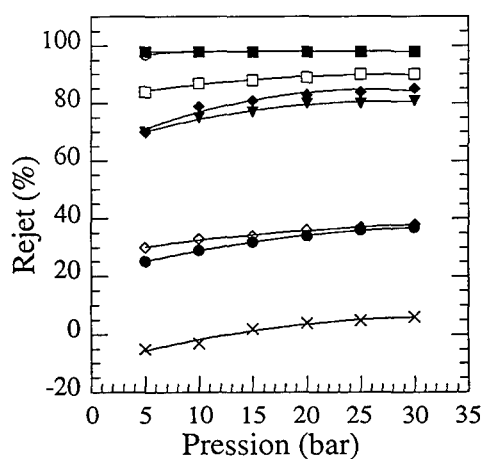


Figure 54 : Influence de la pression sur la rétention du lactosérum avec une membrane de 400 Da. Na⁺ (◇), K⁺ (●), Mg²⁺ (◆), Cl⁻ (×), Ca²⁺ (□) et H₂PO₄⁻ (▼) et lactose (○) et protéine (■). Conditions : vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

solutions et à 100% avec le lactosérum. Cette différence est très importante car il faut éviter qu'il y ait plus de 5% de perte de lactose. La différence entre les deux résultats indique que le lactose n'est pas sous la même forme dans le lactosérum et dans les solutions. Il est possible que dans le lactosérum, le lactose soit associé à d'autres molécules, ce qui augmenterait l'encombrement stérique et donc sa rétention.

La rétention des cations monovalents est plus élevée avec le lactosérum qu'avec les solutions modèles. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence. Une partie des ions monovalents restent associés à des molécules organiques (résidus de protéines) et sont donc plus retenus que des ions libres. L'autre hypothèse est l'existence de molécules organiques (peptides, acides aminés, acides organiques ; non dosées) chargées négativement qui retiendraient les cations. Cette hypothèse est moins probable car les cations divalents seraient également plus retenus et les anions monovalents passeraient beaucoup plus, ce qui n'est pas observé.

Les résultats montrent que cette membrane conserve ses propriétés de séparation même lors de la filtration du lactosérum. Le taux de rejet du lactose est élevé, alors que celui des ions monovalents est faible. Cette membrane semble parfaitement adaptée au traitement du lactosérum pour réaliser une pré concentration et une déminéralisation partielle, tout en évitant une perte trop importante en lactose.

II-2-4 Conclusion

L'étude réalisée sur le traitement du lactosérum par les trois membranes de 100, 200 et 400 Da montre :

- que la membrane de 100 Da ne permet pas de séparation sélective mais peut être utilisée soit pour la concentration du lactose, soit la concentration des sels. Le flux de cette membrane est limité par la différence de pression osmotique due à la forte rétention.

- que la membrane de 200 Da ne permet pas de séparation sélective et peut être difficilement utilisée pour la concentration du lactose car elle ne travaille au maximum qu'à 10 bars ce qui donne des valeurs de flux trop faibles.

- que la membrane de 400 Da permet la séparation entre sels et lactose ou entre sels monovalents et divalents. Cette membrane semble particulièrement bien adaptée au traitement du lactosérum pour la séparation lactose/sels inorganiques.

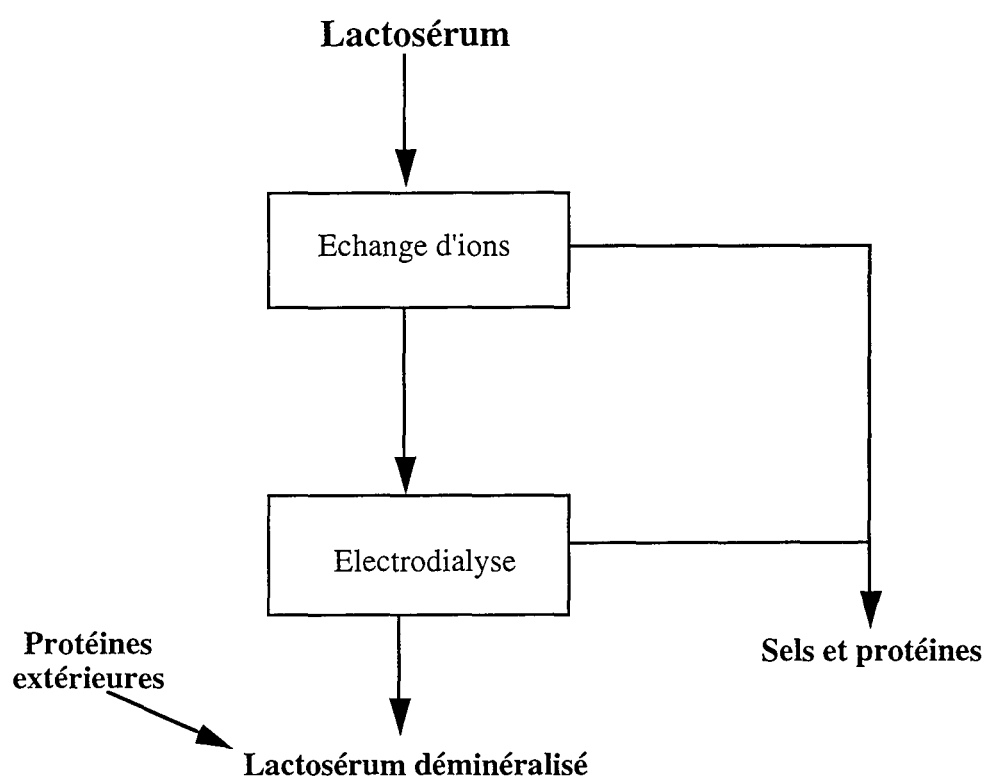


Schéma 5 : Procédé classique de traitement du lactosérum

II-3- Production de lactose déminéralisé

II-3-1 Procédé étudié

Le procédé de production de lactosérum déminéralisé actuel fait intervenir plusieurs opérations de fractionnement (schéma 5). Le lactosérum généralement utilisé est un lactosérum doux avec un taux protéique moyen de 13-15 % par rapport à la matière sèche. Il est déminéralisé, par traitement successif d'échange d'ion et d'électrodialyse, à 95-97 %. Cette étape de déminéralisation entraîne des pertes en protéines qui abaissent le taux protéique à 10-11 % en matière sèche. Cette perte doit être compensée par un ajout protéique pour permettre son utilisation dans les aliments.

De plus, la production de lactosérum déminéralisé induit un effluent riche en sels (DCO élevée) qui doit être traité par une station d'épuration. Peu de personnes se sont intéressées à la valorisation des sels contenus dans cet effluent, comme le phosphate, le calcium et le magnésium. Pourtant ces composés trouvent de nombreuses applications dans les industries alimentaires, humaines et animales, et pharmaceutiques (Gassin, 1991).

II-3-2 Objectif

L'objectif de ce projet est l'étude de l'introduction de la nanofiltration dans le procédé de déminéralisation du lactosérum afin de minimiser les pertes protéiques, et d'améliorer la rentabilité de l'unité en minimisant le coût de fonctionnement de la station d'épuration tout en valorisant les sels minéraux dans de nouveaux produits.

L'introduction de la nanofiltration peut être envisagée selon deux axes, soit intégrer la nanofiltration dans le procédé existant, soit développer un procédé autour de la nanofiltration. Dans cette partie, nous étudierons le traitement du perméat de lactosérum pour la séparation des molécules organiques et de sels, puis de la concentration des sels, par un procédé uniquement membranaire.

L'étude a été faite exclusivement avec des membranes de nanofiltration. Les deux membranes sélectionnées d'après leurs propriétés de rétention sont les membranes de seuils de coupure de 100 et 400 Da. Le procédé développé devra permettre l'extraction du maximum de sels du perméat de lactosérum et ensuite de les concentrer pour leur valorisation. Nous allons donc dans un premier temps étudier les capacités de concentration des deux membranes.

II-3-3 Étude des capacités de rétention du lactose

Nous avons étudié la capacité de rétention des deux membranes lors d'une étape de concentration, c'est-à-dire que le perméat est éliminé pendant que le rétentat est recyclé. En effet, comme l'on montré les résultats précédents, l'évolution de la concentration et de la composition de la solution au cours temps modifie les performances des deux membranes testées (100 et 400 Da).

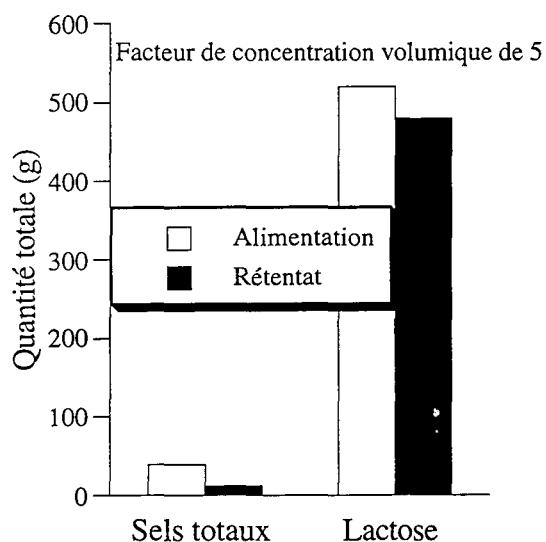


Figure 55 : Concentration du lactosérum par une membrane de 400 Da. Évolution de la quantité de sels et lactose.

Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

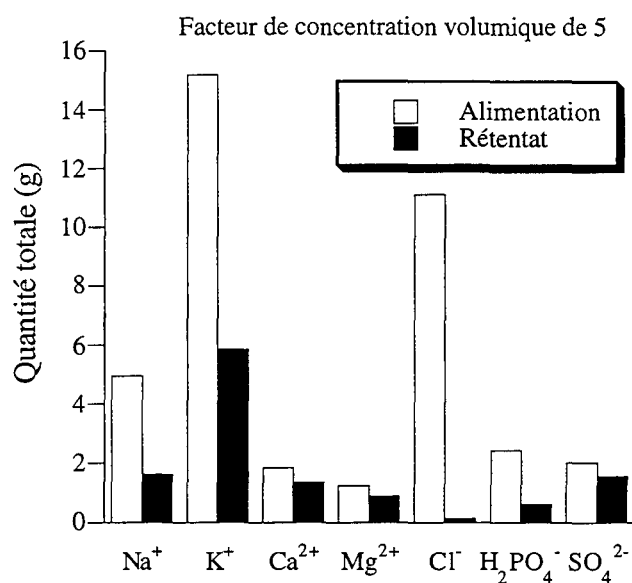


Figure 56 : Concentration du lactosérum par une membrane de 400 Da. Évolution de la teneur en sels.

Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

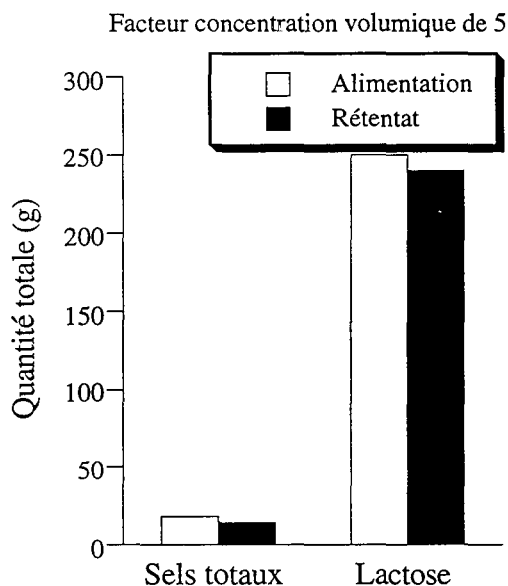


Figure 57 : Concentration du lactosérum par une membrane de 100 Da. Évolution de la quantité de sels et lactose.

Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

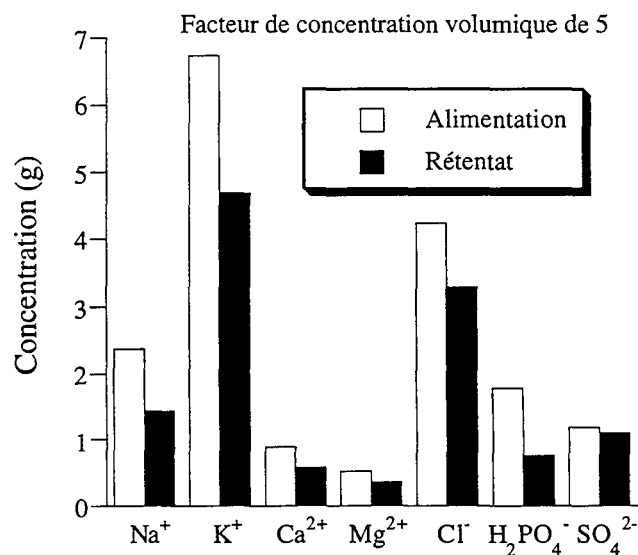


Figure 58 : Concentration du lactosérum par une membrane de 100 Da. Évolution de la teneur en sels.

Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

a) Cas de la membrane de 400 Da

Les résultats obtenus avec la membrane de 400 Da sont présentés figures 55, 56 et 59. L'étude a été réalisée à 15 bars avec un facteur de concentration volumique de 5.

On remarque que la quantité de lactose est pratiquement la même dans les deux solutions d'alimentation et de rétentat alors que la plus grande partie des sels ont été éliminés. Si on s'intéresse à la composition de la fraction saline on constate que les ions sulfates, calcium et magnésium sont fortement retenus. Les cations monovalents sont éliminés du rétentat mais en proportion plus faible que les anions monovalents, surtout que les ions chlorures complètement éliminés. Les résultats obtenus montrent que le flux diminue rapidement au cours du temps. La valeur initiale est de 25 l/h.m² et n'est plus que de 10 l/h.m² après 60 minutes de concentration.

Cette membrane permet la concentration du lactosérum en minimisant les pertes en lactose, tout en réalisant une déminéralisation partielle. Cette élimination concerne plus particulièrement les ions monovalents, les plus nombreux, ce qui est attendu d'après les résultats initiaux. En revanche l'élimination partielle des ions H₂PO₄⁻ est inattendue. Mais ce phénomène peut s'expliquer si on suppose l'existence de molécules organiques chargées négativement et totalement imperméables (peptides, acides...). Leur concentration augmente au cours du temps ce qui accélère de plus en plus le passage des anions perméables, et donc leur élimination, mais diminue le transfert des cations et donc augmente leur taux de rétention. Ces gros anions organiques peuvent être des acides organiques (acide lactique...), des résidus protéiques (acide aminés et peptides). Lors de l'ultrafiltration de nombreux composés azotés, ayant un poids molaire inférieur à 1200, traversent la membrane et se retrouvent dans le perméat de lactosérum (Kelly et Kelly, 1995). Les peptides chargés, lorsqu'ils sont retenus par la membrane, ont un rôle important sur le transfert des sels par effet Donnan (Garem, 1995).

b) Cas de la membrane de 100 Da

Avec la membrane de 100 Da l'essai a du être réalisé à 30 bars pour avoir un débit non nul aux fortes concentrations. Les résultats sont présentés figures 57, 58 et 59. Ils montrent que cette membrane permet d'atteindre un facteur de concentration volumique de 5 avec une perte minimale en lactose et en sels (fig. 57 et 58). Cependant certains ions comme le chlore ou le phosphate ont une rétention plus faible que ceux obtenus lors des essais initiaux. Bien que leur rétention reste forte ce résultat montre que cette membrane est également soumise à l'influence d'ions organiques qui accélèrent le passage des anions inorganiques monovalents.

Le flux diminue peu au cours du temps puisqu'il passe d'une valeur initiale de 10 l/h.m² à 4 l/h.m² après 90 minutes. Mais bien qu'obtenues à 30 bars ces valeurs restent faibles.

d) Conclusion

La membrane de 400 Da confirme ses qualités de déminéralisation du lactosérum. Elle permet principalement l'élimination des ions monovalents mais également

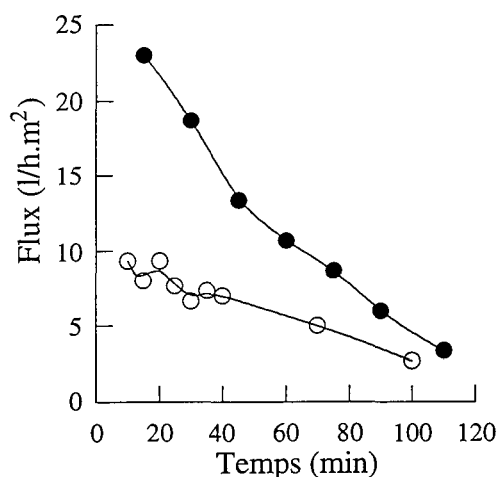


Figure 59 : Évolution du flux de perméat au cours du temps lors de la concentration du lactosérum par une membrane de 100 Da (○) et 400 Da (●).
Conditions : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.

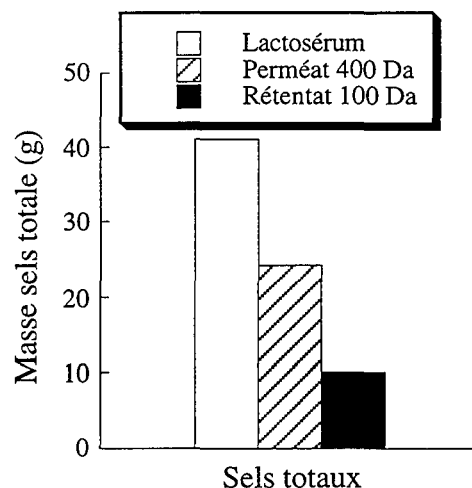


Figure 60 : Évolution de la quantité de sels dans les différentes fractions de la filtration complémentaire. Le lactosérum est filtré avec une membrane 400 Da et le perméat obtenu est concentré avec la membrane de 100 Da.
Membrane 400 Da : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.
Membrane 100 Da : pression 30 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25 °C.

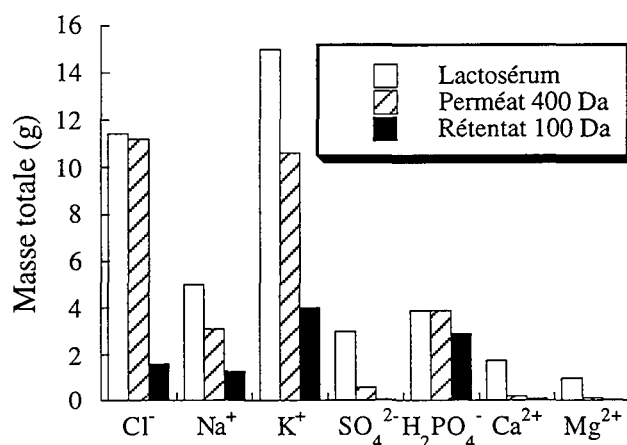


Figure 61 : Évolution de la teneur en sels dans les différentes fractions de la filtration complémentaire. Le lactosérum est filtré avec une membrane 400 Da et le perméat obtenu est concentré avec la membrane de 100 Da.
Membrane 400 Da : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C.
Membrane 100 Da : pression 30 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25 °C.

d'une partie des ions divalents alors que les pertes en lactose sont très faibles. En revanche, la membrane de 100 Da possède de bonnes capacités de rétention des solutés, aussi bien des ions divalents que du lactose.

Les résultats obtenus permettent donc d'envisager un procédé où la membrane de 400 Da séparerait le lactose et les sels tout en pré concentrant la solution en lactose. La membrane de 100 Da pourrait alors être utilisée pour concentrer le perméat de la membrane de 400 Da qui est riche en sels.

II-3-4 Étude de la filtration complémentaire

Nous avons appelé filtration complémentaire la combinaison de la filtration du perméat de lactosérum, avec la membrane de 400 Da, pour séparer le lactose et les sels, puis la concentration du perméat obtenu par la membrane de 100 Da. Lors de la filtration complémentaire nous avons traité 10 l de perméat de lactosérum. La filtration avec la membrane de 400 Da est réalisée à 15 bars alors qu'avec la membrane de 100 Da la pression est de 30 bars.

Les résultats obtenus sont présentés figures 60, 61 et 62. On remarque que 60 % des sels présents dans le lactosérum sont retrouvés dans le perméat de la membrane de 400 Da mais seulement 25 % dans le rétentat de la membrane de 100 Da.

Les sels qui passent à travers la membrane de 400 Da sont principalement les ions chlorures, potassium, sodium, phosphates. En revanche, les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} ne passent pratiquement pas. Parmi les sels présents dans le perméat de filtration de la membrane de 400 Da, seul les ions $H_2PO_4^-$ sont correctement retenus par la membrane de 100 Da. Les autres ions sont retenus à moins de 50%.

La forte rétention des cations lors de l'étape de séparation par la membrane de 400 Da s'explique par l'influence des sels organiques dont la concentration augmente au cours du temps. Les cations sont retenus pour le maintien de l'électroneutralité. A contrario, le transfert des anions est accéléré, ce qui explique la bonne récupération des ions phosphates.

Les résultats obtenus lors de la filtration complémentaire montrent que le procédé ne permet que la concentration de 25 % des sels présents initialement dans le perméat de lactosérum. En fait les deux étapes sont limitantes puisque seul 60% des sels sont extraits et seulement 50 % des sels extraits sont concentrés.

Afin d'augmenter les performances d'extraction des sels nous avons testé l'influence de la température. Le transfert du lactose augmente avec la température de la solution filtrée. La concentration du rétentat, avec la membrane de 400 Da, passe de 250 g/l à 25°C à 230 g/l à 40 °C. L'influence de la température sur le transfert du lactose indique que le mécanisme dominant de transport est la diffusion dans le matériau membranaire. La différence de

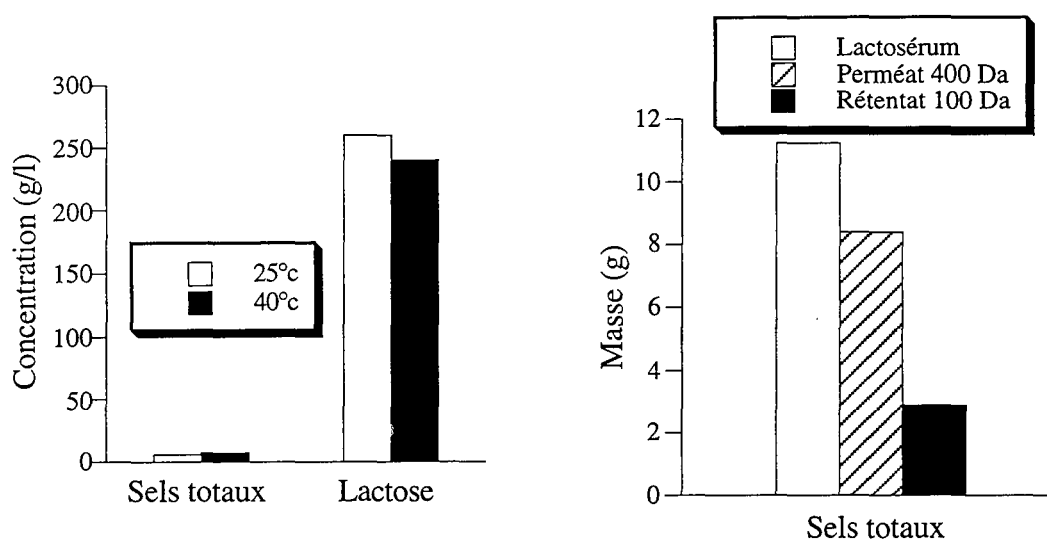


Figure 62 : Influence de la température sur la concentration finale du rétentat lors de la filtration du lactosérum par une membrane de 400 Da. Conditions : pression 15 bars et vitesse tangentielle 0,7 m/s.

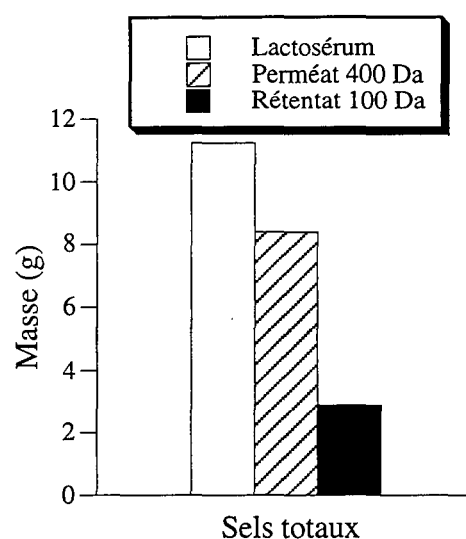


Figure 63 : Évolution de la quantité de sels dans les différentes fractions de la diafiltration. Le lactosérum est diafiltré avec une membrane 400 Da et le perméat obtenu est concentré avec la membrane de 100 Da. Membrane 400 Da : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C. Membrane 100 Da : pression 30 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25 °C.

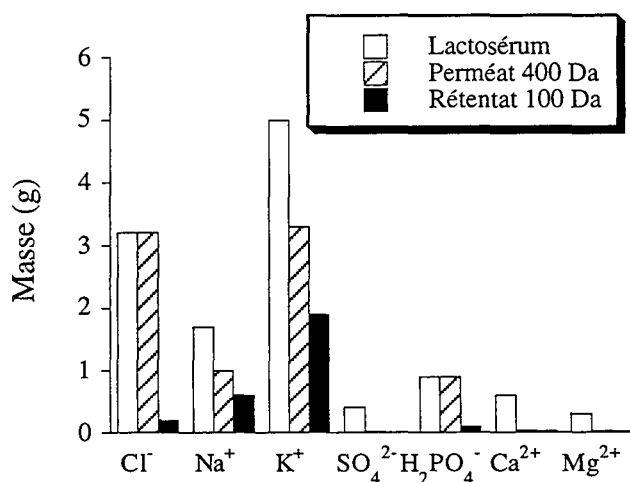


Figure 64 : Évolution de la teneur en sels dans les différentes fractions de la diafiltration. Le lactosérum est diafiltré avec une membrane 400 Da et le perméat obtenu est concentré avec la membrane de 100 Da. Membrane 400 Da : pression 15 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25°C. Membrane 100 Da : pression 30 bars ; vitesse tangentielle 0,7 m/s et 25 °C.

concentration, obtenue entre les deux températures, est très importante et montre que la séparation pourrait être améliorée en travaillant à des températures plus basses.

Une autre voie pour améliorer la séparation entre sels et lactose est de travailler en mode diafiltration avant de passer en mode concentration avec la membrane de 400 Da.

II-3-5 Diafiltration du lactosérum

La séparation sel inorganique/lactose est limitée, en mode concentration, par la diminution du flux de perméat au cours du temps, l'extraction étant arrêtée car le flux devient trop faible. Une technique pour augmenter la durée de la séparation est la diafiltration. Elle consiste à remplacer le perméat par du solvant pur pour travailler à volume constant. En évitant la concentration cette technique permet de travailler avec des valeurs de flux élevées et constantes. L'extraction est donc meilleure mais la durée du traitement est augmentée.

Nous avons utilisé 9 litres d'eau biosmosée pour remplacer le perméat lors du traitement de 3 litres de lactosérum. Après avoir passé ces 9 litres, nous sommes passés en mode concentration avec la même membrane (400 Da). Nous avons ensuite concentré le perméat obtenu avec la membrane de 100 Da.

Les résultats obtenus sont présentés figures 63 et 64. On note que le mode diafiltration permet la récupération de 80 % des sels du lactosérum et plus particulièrement l'extraction totale des ions chlorures et phosphates ainsi que plus de 60 % des ions sodium et potassium. En revanche le passage des ions sulfates, magnésium et calcium est très réduit. Mais le gain réalisé dans la première étape ne permet d'améliorer la concentration finale qui reste à 25% des sels initialement présents dans le lactosérum.

L'utilisation du mode diafiltration a permis d'augmenter la quantité de sels du lactosérum retrouvée dans le perméat de 60 % à 80 %. Bien que ce résultat soit encourageant l'évolution de la composition du perméat au cours du temps (résultats non présentés) montre que la quantité retrouvée tend vers une valeur maximale inférieure à 100 %. Le problème réside dans la présence d'anions organique de grande taille. Ces anions ne pouvant passer, retiennent toujours la même quantité de cations comme le magnésium, le calcium et une partie des potassium et sodium.

De plus, la membrane de 100 Da, lorsqu'elle est utilisée en mode concentration laisse passer une partie des ions monovalents et particulièrement les ions Cl^- . En effet comme les ions phosphates sont fortement retenus par rapport aux cations, le transfert des anions perméables (chlorures) est accéléré pour maintenir l'électroneutralité. Cette membrane ne peut donc pas être utilisée pour la phase de concentration.

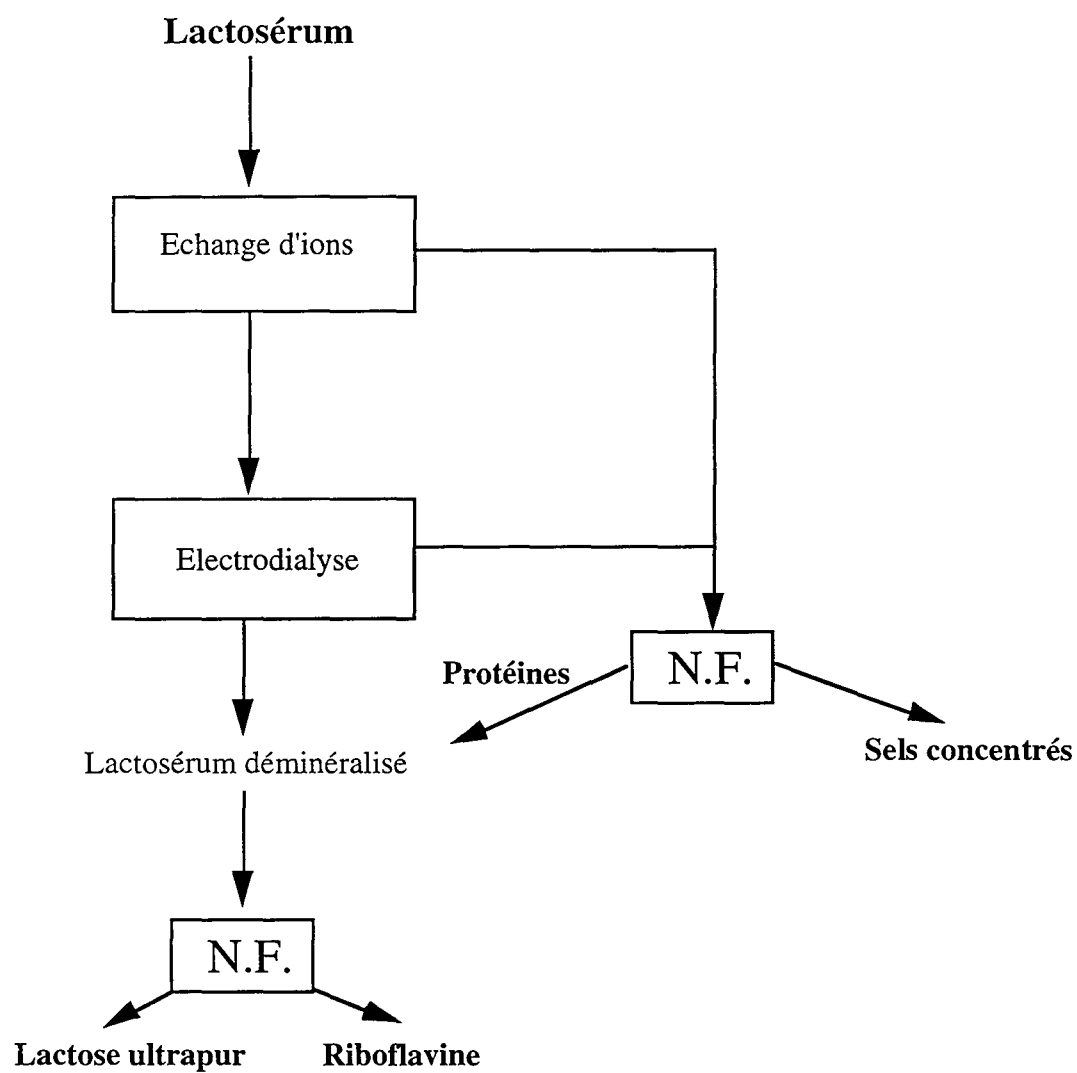


Schéma 6 : Introduction de la nanofiltration dans un procédé de production de lactosérum déminéralisé

II-4- Conclusion

L'étude menée sur le traitement du lactosérum par les membranes de 100, 200 et 400 Da, nous a permis de mettre en évidence les qualités et les limitations d'un procédé développé autour des membranes.

La membrane de 200 daltons ne peut être utilisée ni pour le fractionnement du lactosérum ni pour sa concentration.

La membrane de 100 daltons peut être utilisée pour une pré concentration du lactosérum mais pas pour la concentration finale des sels.

La membrane de 400 daltons permet le fractionnement du lactosérum. Mais la déminéralisation maximale qui peut être atteinte est proche de 80 %. La limitation de cette déminéralisation s'explique par la présence d'anions organiques fortement retenus qui augmentent la rétention des cations divalents et monovalents. Cet effet, appelé effet Donnan, est la principale cause de la limitation des membranes dans la séparation et la rétention des électrolytes.

La mise en place d'un procédé complètement axé sur la nanofiltration ne paraît pas envisageable. Néanmoins, l'inclusion de ces membranes dans le procédé déjà existant est possible. La membrane de 400 Da située en sortie des résines d'échange d'ions permettrait la récupération des protéines perdues et leur réintroduction dans le produit final, ce qui limiterait les coûts en protéines. La membrane de 400 Da peut être également envisagée pour le traitement des effluents riches en sels pour la valorisation des sels intéressants (H_2PO_4^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...).

MODÉLISATION

I- THÉORIE.....	139
I-1- Hypothèses de bases	139
I-2- Expression des forces et signification des variables impliquées dans le modèle.....	140
I-3- Écriture des équations du modèle	145
I-4- Résolution de l'équation du profil de vitesse.....	151
I-5- Constantes et paramètres du modèle	153
II- RÉSULTATS.....	155
II-1- Simulation	155
II-2- Modélisation des résultats expérimentaux.....	161
II-3- Modélisation des solutions complexes	163
III- CONCLUSION	167

MODÉLISATION DES MÉCANISMES DE TRANSFERT DE MATIÈRE EN NANOFILTRATION

I- THÉORIE

Les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale nous ont montré que la rétention des molécules dépend de plusieurs paramètres. La taille des pores détermine la rétention par effet tamis. Plus les pores sont grands, plus les molécules passent facilement. Les particules sont alors séparées suivant leur taille. Mais la nature des ions joue également un rôle important. Des molécules de taille très proches mais de charges différentes peuvent être séparées. Les ions multivalents sont plus retenus que les ions monovalents du fait des interactions électrostatiques. Ces interactions dépendent également de la charge de la membrane. Plus une membrane est chargée, plus la rétention des molécules de même charge est forte. Dans le cas de solutions d'électrolytes, la rétention du co-ion va augmenter la rétention du contre-ion. Les interactions membrane-soluté et soluté-soluté sont très importantes lors de la filtration de solutions d'électrolytes.

L'objectif de ce chapitre est de rassembler ces observations sous forme d'un modèle mathématique capable d'une part de décrire l'influence d'une large gamme de conditions opératoires et d'autre part de tenir compte de la variation des paramètres hydrodynamiques du système (pression et vitesse).

I-1- Hypothèses de bases

Afin de structurer notre modèle, différentes hypothèses ont été formulées. Ces hypothèses sont :

- * La membrane est constituée de deux parties, une dense et une poreuse. Dans la partie dense, seul le solvant traverse la membrane, le transport se déroulant exclusivement par diffusion dans un solide (membrane). La partie poreuse est supposée constituée de pores rectilignes et uniformes. Dans ces pores, le transfert du solvant et du soluté a lieu par convection-diffusion (Schéma 7).

- * Dans la partie poreuse, deux mécanismes de rétention coexistent, l'un externe et l'autre interne. La rétention externe des molécules à la surface de la membrane entraîne la formation d'une couche de polarisation.

Rétention externe : Elle est due soit à la taille des molécules, soit à leur charge. La taille des molécules est très importante lors de la rétention par effet tamis. Les molécules plus grandes que les pores ne peuvent pas entrer et sont rejetées à la surface de la membrane. Dans

le cas des électrolytes, deux tailles sont rapportées, en l'occurrence la taille ionique et la taille hydratée. La taille ionique est la plus utilisée car elle est facilement déterminée. Mais pour les ions, qui sont de petite taille, l'hydratation ne peut pas être négligée. En effet, l'hydratation peut inverser le rapport de taille entre deux molécules (Cotton et Wilkinson, 1972 ; Emeléus et Sharpe, 1973). La rétention dépend également des interactions électrostatiques soluté-membrane et donc de la densité de charge de la membrane et des solutés. Ainsi, le taux de rétention augmente avec la charge des ions mais aussi avec celle de la membrane.

Séparation interne : Les molécules qui peuvent pénétrer dans les pores sont alors soumises à d'autres mécanismes de ségrégation. Dans ce modèle, nous avons considéré les mécanismes suivants (schéma8) :

- Forces de frictions : Les forces de friction sont de plusieurs types, soluté-membrane, solvant-membrane et soluté-solvant. Les interactions solvant-membrane sont faibles et ont été négligées.

- Forces de viscosité : Elles sont dues au gradient de vitesse et dépend de la viscosité du fluide. Dans ce travail, nous avons considéré que le comportement du fluide est Newtonien.

- Forces électrostatiques : Nous considérons que la paroi interne des pores est chargée comme la surface externe. Cette charge entraîne la répulsion des co-ions au centre du pore et l'attraction des contre-ions à la paroi.

- * Les particules retenues à la surface de la membrane par exclusion stérique constituent une couche de polarisation au voisinage de la membrane et créent un gradient de pression osmotique qui s'oppose au transfert. La concentration à la membrane est calculée par l'application des corrélations hydrodynamiques classiques du génie chimique.

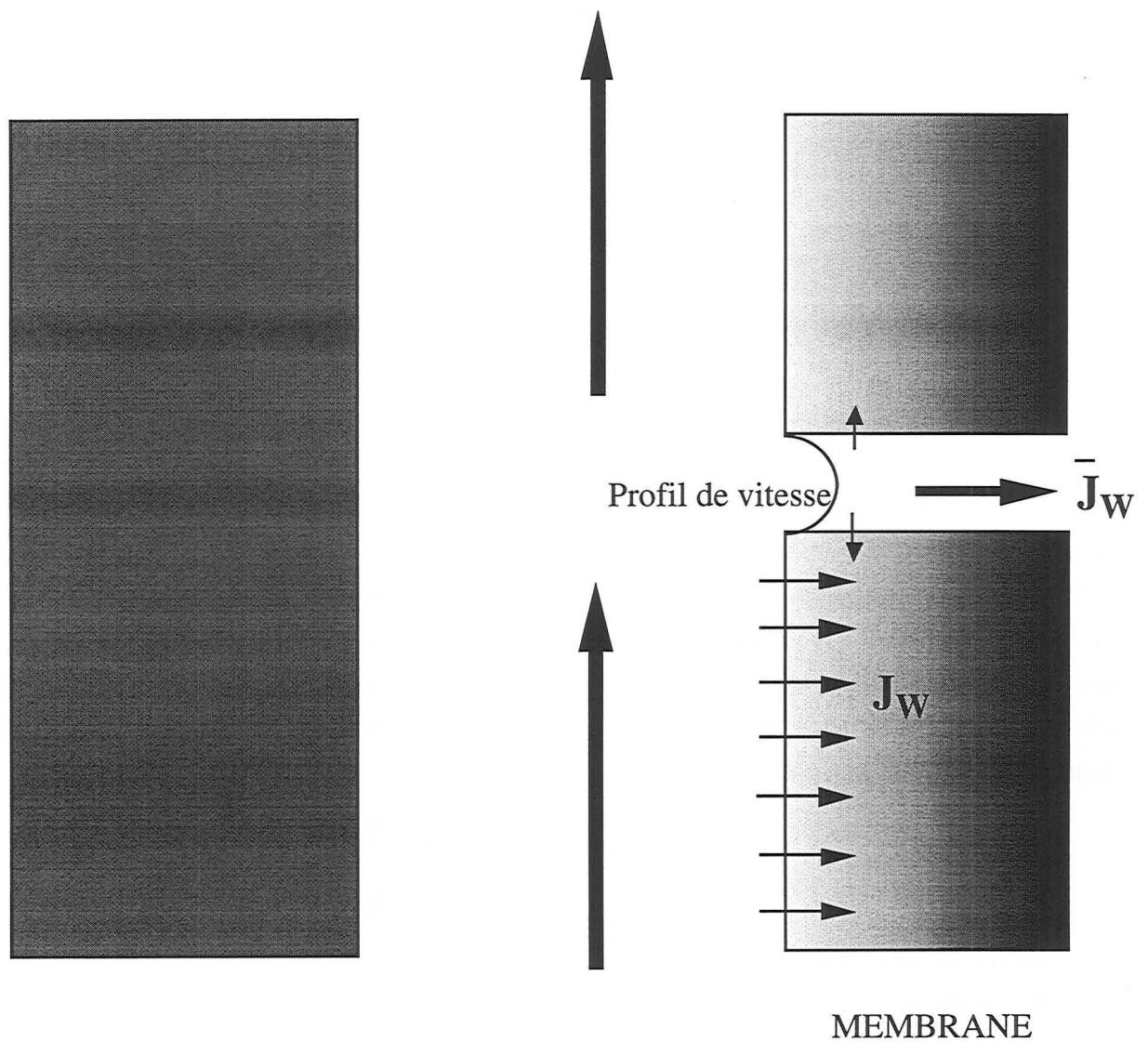
- * L'électroneutralité totale est supposée. Le champ est uniforme selon la direction axiale. Seul le champ radial a été considéré comme variable.

- * Le flux global est la somme des flux diffusifs dans les parties poreuses et denses et du flux convectif dans les pores de la membrane.

I-2- Expression des forces et signification des variables impliquées dans le modèle

- * Forces de friction : Ces forces sont exprimées en tenant compte de la différence de vitesse entre les particules. Les interactions solvant-membrane sont négligeables car elles sont très faibles. Seules les interactions soluté-membrane et soluté-solvant sont prises en compte. La friction est alors définie comme le rapport de la diffusivité en solution sur la diffusivité dans le pore. Il permet d'évaluer l'entraînement hydrodynamique exercé par la membrane sur le soluté (Mehdizadeh et Dickson, 1989). L'équation la plus connue est l'équation de Faxen :

$$b_{\text{fax}} = 1 / (1 - 2.104 \lambda + 2.09 \lambda^3 - 0.95 \lambda^5)$$



$\bar{J}_W$: Flux dans la partie poreuse

J_W : Flux dans la partie dense

Schéma 7 : Représentation de la membrane

Cette équation ne tient pas compte de la distance à la paroi de la particule. Mehdizadeh et Dickson (1993) ont proposé la modification suivante pour tenir compte de cet effet :

$$b(r) \begin{cases} b_{\text{fax}} \exp\left[\frac{E/R_P}{1-r}\right] & r < R_P - R_S \\ \infty & r \geq R_P - R_S \end{cases}$$

avec $\lambda = R_S / R_P$

* Forces électrostatiques : L'influence des forces électrostatiques est difficile à évaluer car elles évoluent suivant la position radiale et axiale. L'évolution radiale peut être décrite de manière simplifiée par la théorie de Gouy-Chapman. Mais, même sous cette forme simplifiée, les paramètres sont difficilement accessibles. Ces paramètres peuvent être regroupés en un ou deux paramètres qui dépendent des propriétés de la membrane et de la solution. Ces paramètres sont alors identifiés par optimisation avec des résultats expérimentaux. Dans la littérature, plusieurs paramètres ont été proposés (Mehdizadeh et Dickson, 1993) et se présentent sous la forme d'une fonction de potentiel ϕ . La forme retenue dans ce modèle est donnée par l'expression suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{\theta_1}{R_P} e^{\theta_2 r^2} & r < R_P - R_S \\ +\infty & r \geq R_P - R_S \end{cases}$$

R_P : rayon des pores de la membrane

θ_1 et θ_2 sont des constantes.

R_S : rayon du soluté

$\phi(r)$ représente la force nette agissant sur le soluté due à la membrane. Pour les molécules non dissociées, ces interactions sont les interactions de Van der Waals, alors que pour les électrolytes, $\phi(r)$ est décrit par la théorie de la double couche (Matsuura et Sourirajan, 1981 ; Mehdizadeh et Dickson, 1989). $\phi(r)$ peut être positive ou négative et évolue avec la position radiale et longitudinale.

Les paramètres θ_1 et θ_2 permettent de tenir compte de l'évolution du champ électrostatique. La taille des pores est importante, car les forces électrostatiques dépendent de la position radiale.

Ces interactions électrostatiques, décrites par la fonction potentiel d'interaction, agissent directement sur le profil de concentration et de pression osmotique. Pour tenir compte de l'influence de la concentration, la fonction potentielle a été modifiée. Cette nouvelle forme permet de tenir compte de la diminution du taux de rejet avec l'augmentation

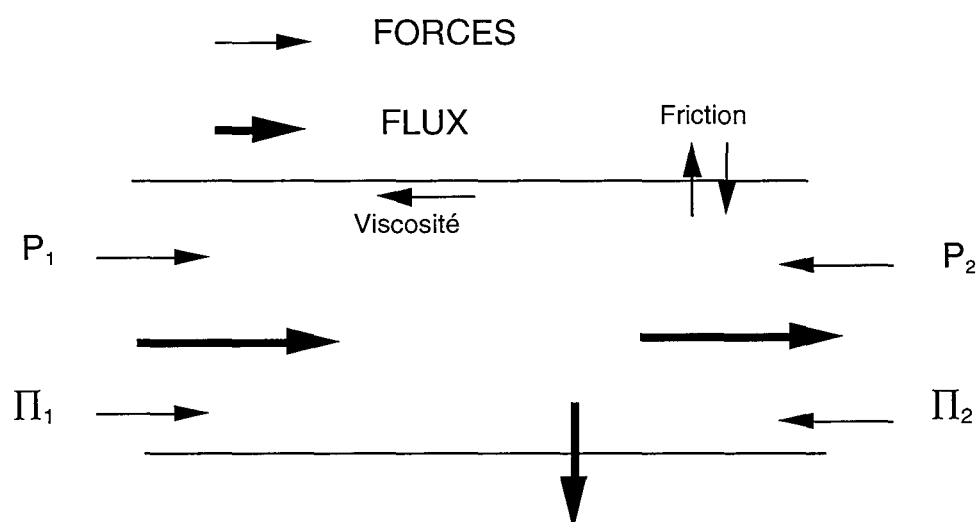


Schéma 8 : Représentation des forces intervenant lors du transfert dans un pore

de la concentration des ions dans le milieu traité. A l'origine cette expression a été développée pour des molécules ayant une grande affinité pour la membrane. Après cette modification

$$\text{l'équation devient : } \phi(r) = \begin{cases} \frac{\theta_1}{R_P} e^{\theta_2 r^2} \left(1 + \frac{1}{\ln(C_A)} \right) & r < R_P - R_S \\ +\infty & r \geq R_P - R_S \end{cases}$$

* Pression osmotique : lorsque les molécules s'accumulent à la surface de la membrane, la différence de pression osmotique entre les deux faces devient non négligeable dans le cas d'électrolytes. En effet, la pression osmotique est décrite par l'expression :

$$\pi = iCRT$$

où i décrit le nombre d'électrolytes libérés lorsqu'une molécule de sel est mise en solution, ce qui pour certains sels augmente nettement la pression osmotique.

La pression réellement exercée au niveau de la membrane est alors calculée à partir de l'expression : $\Delta P - \Delta \pi$.

* Coefficient de transfert du modèle du film : la différence de pression osmotique est calculée en tenant compte du phénomène de polarisation de concentration. Le calcul est réalisé en utilisant la théorie du film et les relations empiriques. Le nombre de Sherwood est déterminé à partir d'une équation proposée pour une membrane spirale avec promoteur de turbulence (Chiolle et al., 1978) :

$$Sh = 1,86 \left(Re Sc \frac{dh}{L} \right)^{0,43} = \frac{K_m d_h}{D_S}$$

* Coefficient de partage : Le coefficient de partage est habituellement défini comme le rapport de concentration, à l'équilibre, dans la membrane sur la concentration dans la solution environnante (entrée ou sortie). Ce coefficient concerne les molécules qui ont une taille suffisante pour entrer dans le pore. Dans ce cas, ce sont les interactions électrostatiques qui agissent sur le passage des molécules. Le coefficient de partition est alors une fonction de la position radiale dans le pore et n'est pas le même à l'entrée et à la sortie. Les coefficients à l'entrée et à la sortie sont définis respectivement par :

$$K_e(r) = \frac{C_S(r,0)}{C_m} \text{ et } K_s(r) = \frac{C_S(r,Z)}{C_m}$$

Le profil de concentration radial à chaque position de l'axe longitudinal (z) est défini par l'équation de Boltzmann :

$$C_S(r,0) = C_{S,e} \exp\left(\frac{\phi(r,0)}{RT}\right) \text{ à l'entrée du pore}$$

$$C_S(r,Z) = C_{S,s} \exp\left(\frac{\phi(r,Z)}{RT}\right) \text{ à la sortie du pore}$$

Le phénomène de répulsion ou d'attraction modifie fortement la valeur du coefficient de partition.

I-3- Écriture des équations du modèle

Comme nous avons décrit précédemment, le transfert de matière a lieu selon deux mécanismes, la diffusion dans la partie solide et la convection-diffusion dans la partie poreuse ; deux expressions sont donc nécessaires pour représenter le transport.

I-3-1 Transport diffusif dans la partie dense

Dans la partie dense de la membrane, le transfert se fait exclusivement par diffusion après solubilisation dans le matériau membranaire. Le transfert de soluté est très lent, en comparaison du transfert dans les pores. Donc, on suppose que la partie dense est traversée uniquement par du solvant. Il traverse la membrane sous l'influence du gradient de pression.

Le flux peut être décrit en utilisant l'équation du modèle de solubilisation-diffusion de Lonsdale : $J_w = A(\Delta P - \Delta \pi)$

A : Perméabilité de la membrane

I-3-2 Transport par convection-diffusion dans la partie poreuse

Le transport dans la partie poreuse concerne exclusivement les particules de petite taille. Les molécules de solvant sont de taille négligeable. La phase solvant est considérée comme continue. Dans ce cas, le transport de solvant est réalisé sur l'ensemble de la section des pores. En revanche, les solutés sont considérés comme des entités discrètes sphériques. Le centre de la molécule ne peut s'approcher de la paroi du pore que d'une distance supérieure à son rayon. Le transport de soluté ne se produit donc que dans la section de rayon $R_P - R_S$. Il s'agit de l'effet tamis où les molécules ne passent que si $R_P > R_S$.

La pénétration des molécules dans le pore dépend du partage entre l'intérieur et l'extérieur du pore. De même lors de la sortie du pore. Ces deux coefficients de partage dépendent des effets stériques (taille de la molécule) mais également des répulsions électrostatiques.

Le flux de solvant, de soluté et le taux de rétention nécessitent la connaissance de la vitesse moyenne de la solution à l'intérieur du pore. Cette vitesse est obtenue par deux bilans de forces sur le solvant et le soluté, réalisés sur un élément du pore de dimensions dz et dr .

A l'équilibre, l'écriture générale de ces bilans est la suivante :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext}} = 0$$

L'application de cette équation, selon les hypothèses développées précédemment donne :

$$\begin{array}{lcl} \text{solvant} & \vec{f}_{\text{viscosité}} + \vec{f}_{\text{friction}} + \vec{f}_{\text{pression}} & = \vec{0} \\ \text{soluté} & \vec{f}_{\text{friction}} + \vec{f}_{\text{pression}} + \text{grad}\vec{\mu} & = \vec{0} \end{array}$$

Le modèle considère que l'écoulement a lieu dans un pore fin cylindrique parfait. La longueur de ce pore est suffisante pour négliger les effets de bord. Le profil de vitesse est complètement développé et n'est alors dépendant que de la position radiale.

* Détail du bilan sur le solvant (Schéma 9)

Le développement des expressions des différentes forces sur un élément dz, dr du pore cylindrique est :

- Force de pression :

$$(2\pi r dr) \left\{ \left[P|_z - \left[P|_z + \left(\frac{\partial P}{\partial z} dz \right) \right] \right\} = -2\pi r dr dz \frac{\partial P(r, z)}{\partial z}$$

avec r et z qui sont les deux coordonnées cylindriques radiale et axiale respectivement.

- Force de cisaillement :

$$\begin{aligned} & \left\{ (2\pi r dz \tau_{rz}|_r - (2\pi r dz \tau_{rz}|_{r+dr}) \right\} = -(2\pi r dz) \eta \left(\frac{du_w}{dr} \right)_r - (2\pi r dz + 2\pi dr dz) \eta \left(\frac{du_w}{dr} \right)_{r+dr} \\ & = \eta \left\{ (2\pi r dr dz) \frac{d^2 u_w(r)}{dr^2} + (2\pi dr dz) \frac{du_w(r)}{dr} \right\} \end{aligned}$$

- Force de friction

$$F_{sm}(2\pi r dr dz) C_s(r, z) = [-\chi_{sm}(r) u_s(r, z)] (2\pi r dr dz) C_s(r, z) = -(2\pi r dr dz) \chi_{sm}(r) J_{s,z}(r)$$

avec :

$C_s(r, z)$: Concentration du soluté à η : Viscosité de la solution

l'intérieur de la membrane

$u_w(r)$: Vitesse du solvant ou vitesse globale

$u_s(r)$: Vitesse du soluté

$\Pi(r, z)$: Pression osmotique du soluté

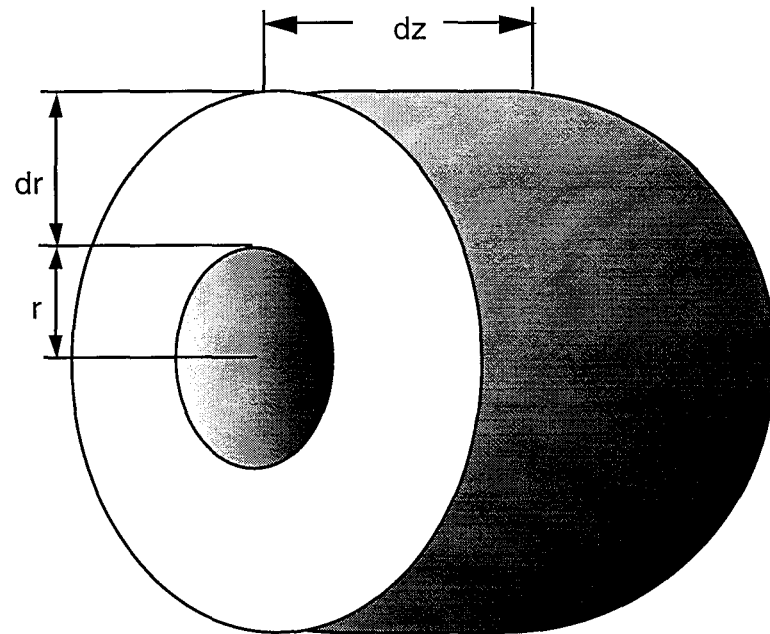
χ_{sm} : Constante de friction soluté-membrane

R : Constante de gaz parfait

χ_{sw} : Constante de friction soluté-solvant

T : Température absolue.

$$\chi_{sw} = RT / D_{sw}$$



Forces agissantes

- Pression : $F = - dP/dz$
- Friction : $F = -X_{ab} (U_a - U_b)$
- Viscosité : $F = - \eta du/dz$

Bilan

Entrées/sorties sur dr et dz

Schéma 9 : Représentation du bilan sur un pore

Le bilan global constitué de la somme de ces trois forces est résumé par l'équation suivante :

$$\left[\frac{d^2 u_w(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du_w(r)}{dr} \right] \eta + \frac{\partial P(r,z)}{\partial z} - \chi_{sm}(r) J_{S,z}(r) = 0 \quad (1)$$

En plus de la vitesse, le flux de soluté et le gradient de pression apparaissent dans cette expression. L'intégration de cette équation nécessite la détermination au préalable de ces deux variables. Le flux de soluté est obtenu à partir du bilan des forces agissant sur le même élément (dz, dr). Le gradient de pression se calcule à partir de la pression osmotique, selon la position axiale corrigée par les coefficients locaux de Staverman.

* Expression du bilan de soluté

A l'équilibre la force agissant sur le soluté due au gradient de potentiel chimique est égale aux forces de friction solvant-soluté et soluté-membrane.

- Gradient de potentiel chimique

$$F_S(r,z) = - \frac{\delta \mu_S(r,z)}{\delta z}$$

- Force de friction solvant-soluté

$$F_{sw}(r,z) = -\chi_{sw} [u_S(r,z) - u_w(r)]$$

- Force de friction soluté-membrane

$$F_{sm}(r,z) = -\chi_{sm} \frac{J_{S,z}(r)}{C_S(r,z)}$$

Le bilan de ces trois forces aboutit à l'équation du flux de soluté :

$$J_{S,z}(r) = \frac{1}{\chi_{sw} b(r)} \left[- \frac{\delta \Pi(r,z)}{\delta z} - \frac{v_s \Pi(r,z)}{RT} \frac{\delta P(r,z)}{\delta z} + \Pi(r,z) \frac{u_w(r)}{RT} \right] \quad (2)$$

Pour pouvoir utiliser cette équation, il faut connaître le gradient de pression de part et d'autre de la membrane.

Le profil de pression s'écrit : $\frac{\partial P}{\partial z} = -\Delta P + \pi_e \sigma_e(r) - \pi_s \sigma_s(r)$ (3)

σ_e et σ_s sont des coefficients de Staverman locaux à l'entrée et à la sortie du pore

$$\sigma_e = 1 - \exp[-\phi(r,0)] \text{ et } \sigma_s = 1 - \exp[-\phi(r,Z)]$$

Le profil de pression osmotique est déterminé en supposant que le flux radial est nul. Le profil radial est déterminé à partir de l'équation de Poisson et le gradient de pression suivant l'axe longitudinal est évalué à partir des équations de continuité du soluté. A l'état stationnaire $\nabla J_{S,z} = 0$ ce qui conduit à l'équation :

$$-\frac{\delta^2 \Pi(r,z)}{\delta z^2} - \frac{v_s}{RT} \frac{\delta \Pi(r,z)}{\delta z} \frac{\delta P(r,z)}{\delta z} + \frac{\delta \Pi(r,z)}{\delta z} \frac{u_w(r)}{RT} = 0$$

Cette équation est résolue en réalisant un changement de variable du type $Y(r, z) = \frac{\delta \Pi(r, z)}{\delta z}$

et les constantes sont déterminées à partir des conditions limites $\begin{cases} \pi(r, 0) = \pi_e e^{-\phi(r, 0)} \\ \pi(r, 1) = \pi_s e^{-\phi(r, 1)} \end{cases}$

On aboutit à l'équation qui décrit le profil de pression osmotique, ou de concentration :

$$\Pi(r, z) = \left\{ \pi_e - [\pi_e - \pi_s K^*(r)] \frac{e^{\left[\frac{u_w(r)}{RT} + w(r) \right] z} - 1}{e^{\left[\frac{u_w(r)}{RT} + w(r) \right]}} \right\}$$

$$\text{avec } w(r) = \frac{v_s}{RT} \{ -\Delta P + \pi_2 \sigma_2(r) - \pi_3 \sigma_3(r) \}$$

et K^* qui est le rapport des deux coefficients de partition décrits précédemment :

$$K^*(r) = \frac{K_s(r)}{K_e(r)} = \frac{\exp[-\phi(r, Z)]}{\exp[-\phi(r, 0)]}$$

le flux de soluté s'écrit alors :

$$J_{S,z}(r) = \frac{\left[\frac{u_w(r)}{RT} + w(r) \right]}{\chi_{sw} b(r)} \left\{ \pi_e + \frac{[\pi_e - \pi_s K^*(r)]}{e^{\left[\frac{u_w(r)}{RT} + w(r) \right]} - 1} \right\} e^{-\phi(r, 0)} \quad (4)$$

* Équation globale de l'évolution de la vitesse

Dans l'expression (1), on introduit le flux de soluté (4) et le gradient de pression (3). Pour faciliter les calculs, les variables du modèle ont été normées.

$$\rho = r / R_P$$

$$\xi = z / e$$

e : Épaisseur de la membrane

L'expression générale suivante est obtenue :

α = Vitesse adimensionnelle globale

$$\alpha(\rho) = u(r) e / D_{sw}$$

$$\phi(\rho) = \phi(r) / RT$$

$$\left[\frac{d^2 \alpha(\rho)}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\alpha(\rho)}{d\rho} \right] + \frac{1}{\beta_1} \left[\frac{\Delta P}{\pi_e} - \frac{\pi_e \sigma_e(\rho) - \pi_s \sigma_s(\rho)}{\pi_e} \right] - \frac{1}{\beta_1} \left(1 - \frac{1}{b(\rho)} \right) [\alpha(\rho) + w(\rho)] \left\{ 1 + \frac{1 - (\pi_3 / \pi_2) K^*(\rho)}{e^{[\alpha(\rho) + w(\rho)]} - 1} \right\} e^{-\phi(\rho, 0)} = 0 \quad (5)$$

L'intégration de cette équation différentielle, pour les conditions suivantes, donne la vitesse à chaque position radiale du pore :

$$\begin{cases} \rho = 1 & \alpha(\rho) = 0 \\ \rho = 0 & \frac{d\alpha(\rho)}{d\rho} = 0 \end{cases}$$

La vitesse moyenne dans le pore est alors obtenue en faisant la moyenne continue des vitesses pour une section donnée du pore. L'équation utilisée est la suivante :

$$\bar{u}_w = \frac{\int_0^{R_P} u_w(r) r dr}{\int_0^{R_P} r dr} = 2 \left(\frac{RT}{l \chi_{sw}} \right) \int_0^1 \alpha(\rho) \rho d\rho$$

L'intégration est réalisée sur l'ensemble du pore car le solvant est considéré comme une phase continue.

* calcul des flux et du taux de rétention

- Flux global

Le flux de solvant dans la membrane est :

$$\bar{J}_w = \bar{u}_w C = 2 \left(\frac{C' RT}{l \chi_{sw}} \right) \int_0^1 \alpha(\rho) \rho d\rho$$

où C' est la densité molaire de la solution.

- Flux de soluté :

Le flux de soluté moyen est donné par la relation suivante :

$$\bar{J}_s = \frac{\int_0^{R_P - R_s} J_{s,z}(r) r dr}{\int_0^{R_P} r dr} = \frac{2}{l \chi_{sw}} \int_0^{1-\lambda} \frac{[\alpha(\rho) + w(\rho)]}{b(\rho)} \left\{ \pi_e + \frac{[\pi_e - \pi_s K^*(\rho)]}{e^{[\alpha(\rho) + w(\rho)]} - 1} \right\} e^{-\phi(\rho, 0)} \rho d\rho$$

L'intégration est réalisée avec comme limite $R_p - R_s$, car la molécule est exclue du pore d'une distance d'un rayon de soluté.

- *Flux total*

C'est la somme du flux global, diffusif et convectif pour le solvant et le soluté, et du flux diffusif de solvant en tenant compte de la porosité de la membrane :

$$N_T = \epsilon \bar{J}_w + (1 - \epsilon) J_w$$

avec ϵ qui est la porosité de la membrane.

- *Taux de rétention*

Le taux de rétention est donné par la formule suivante :

$$TR = 1 - (C_p / C_A)$$

$$\text{avec } C_p = C' \frac{\bar{J}_s}{N_T}$$

I-4- Résolution de l'équation du profil de vitesse

La résolution de l'équation différentielle issue du bilan des forces ne peut pas être faite par les méthodes classiques, puisque la vitesse au centre du pore n'est pas connue. Ce type d'équation est couramment rencontrée en génie chimique et une des approches utilisée pour son intégration fait appel à la méthode de collocation orthogonale. La résolution de cette équation est couplée à la prédiction de paramètres inaccessibles expérimentalement, en l'occurrence les paramètres des interactions électrostatiques (θ_1 et θ_2), par l'emploi de la méthode d'optimisation de Flexiplex. L'organigramme qui résume l'ensemble des opérations mises en oeuvre lors de cette résolution, est donné dans le schéma 10.

La technique de la collocation orthogonale, utilisée pour résoudre l'équation différentielle, consiste à rechercher une approximation de la solution exacte sous forme de polynômes, pour différentes valeurs de p . Les coefficients de ce polynôme sont ceux qui permettent de minimiser la différence entre la solution exacte et l'estimation. Le choix des points où cette différence est minimisée est très important dans la précision de la méthode. Ce problème est résolu en utilisant les zéros d'un polynôme de Legendre comme point de collocation.

La méthode de collocation transforme la résolution de l'équation différentielle en résolution d'un système d'équations non linéaires, pour obtenir les coefficients du polynôme.

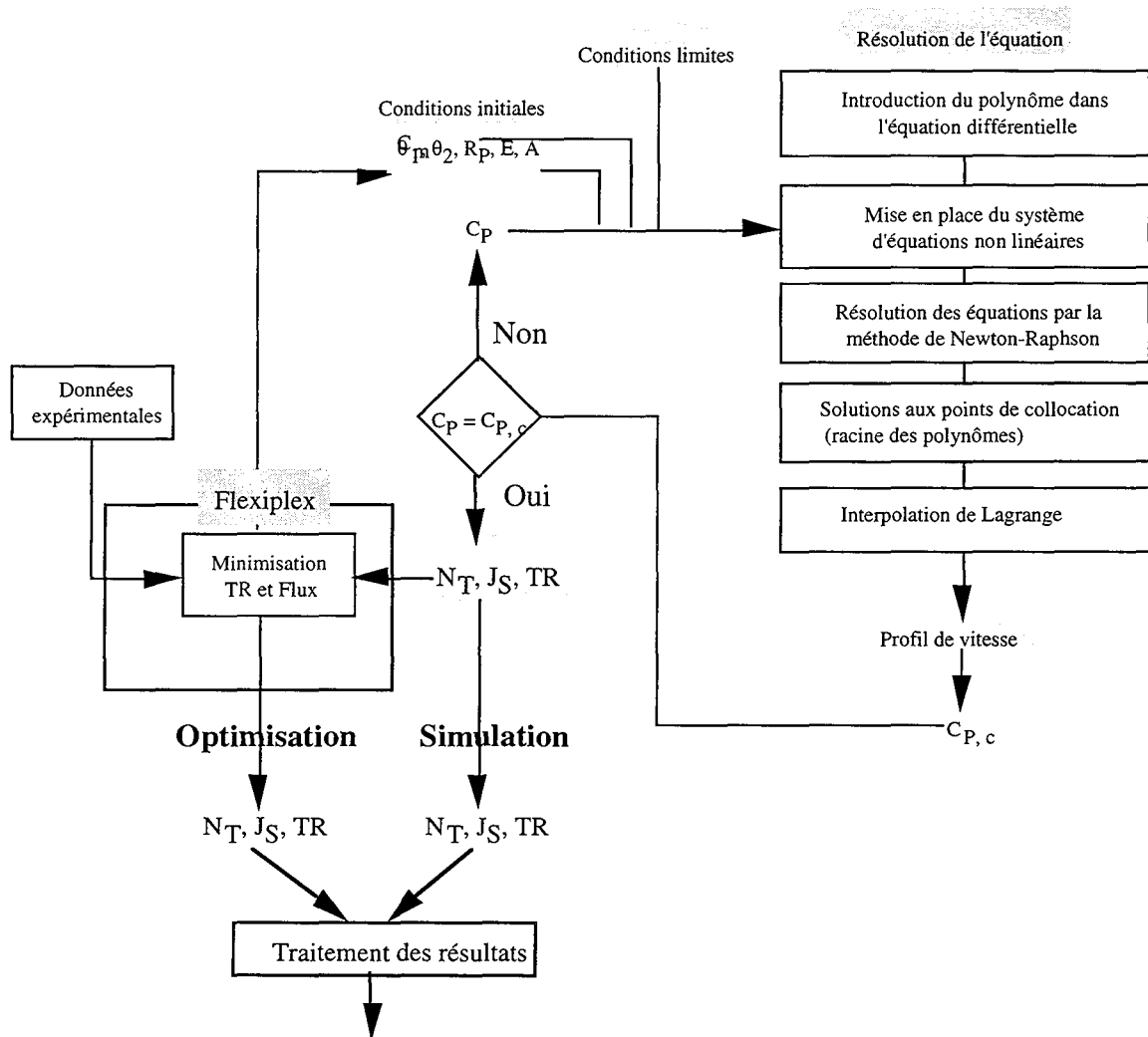


Schéma 10 : Étapes de simulation et d'optimisation du modèle

Plus le degré du polynôme est haut, plus il y aura de points de collocation, mais plus le temps de calcul sera élevé, car le nombre d'équations augmente.

Une fois que la vitesse est obtenue pour les différents points de collocation, le profil est obtenu par interpolation.

La méthode de collocation orthogonale et les programmes utilisés pour la résolution de l'équation (5), pour l'optimisation et la simulation sont développés dans l'annexe.

I-5- Constantes et paramètres du modèle

Pour utiliser ce modèle, différents paramètres sont utilisés. La plupart d'entre eux sont connus ou calculés expérimentalement. Le tableau suivant résume ces données:

Électrolyte	Taille (nm)	Diffusivité (m ² /s)	Re	Km
Na ⁺	9,5.10 ⁻²	2,29.10 ⁻⁹	490	5,2.10 ⁻⁵
K ⁺	2,8.10 ⁻¹	0,78.10 ⁻⁹	490	3,3.10 ⁻⁵
Mg ²⁺	6,5.10 ⁻²	3,35.10 ⁻⁹	490	6,6.10 ⁻⁵

Le rapport (τ / ε) est nécessaire pour calculer le flux de perméat. Ce rapport est calculé pour chaque membrane à partir de mesure de flux avec de l'eau pure (eau bidistillée).

$$\left(\frac{\tau}{\varepsilon}\right) = \frac{R_p^2 \Delta P}{8 \eta N_T}$$

En plus des paramètres connus, ce modèle fait appel à des constantes non accessibles expérimentalement. Ces constantes sont :

Constante	Définition	Détermination	unité
teta1	paramètre électrostatique	ajustement	m
teta2	paramètre électrostatique	ajustement	m
R _p	rayon du pore	ajustement	m
E	paramètre de friction	ajustement	m
A	perméabilité membrane	ajustement	m/s.Kpa

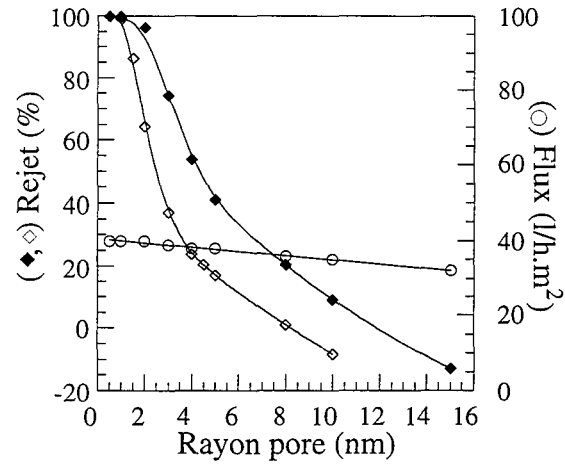


Figure 65 : Influence de la taille des pores sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution 20 mM avec une molécule de R_S : 0,2 nm ($\diamond$; $\circ$) et 0,3 nm ($\blacklozenge$).
Conditions : 0,7 m/s ; 25°C.; 10 bars ; teta1 : 4 ; teta2 : 0,5 ; E: 0,4 et A : 0,86.

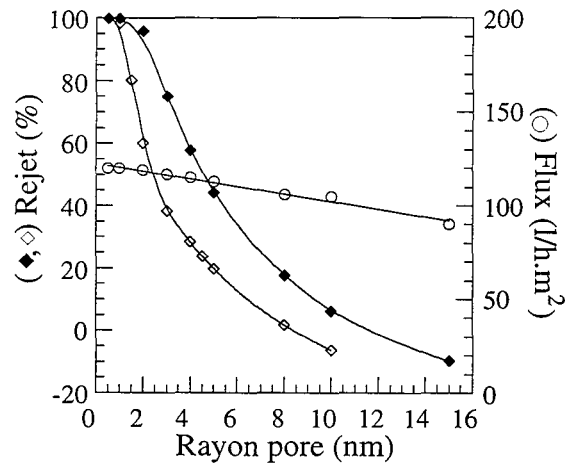


Figure 66 : Influence de la taille des pores sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution 20 mM avec une molécule de R_S : 0,2 nm ($\diamond$; $\circ$) et 0,3 nm ($\blacklozenge$).
Conditions : 0,7 m/s ; 25°C.; 20 bars ; teta1 : 4 ; teta2 : 0,5 ; E: 0,4 et A : 0,86.

III- RÉSULTATS

Dans un premier temps, le modèle développé a été utilisé pour vérifier son aptitude à tenir compte des variations des paramètres clés du transfert dans les membranes de nanofiltration, c'est-à-dire les interactions électrostatiques (θ_1 et θ_2), l'exclusion stérique (R_p), la force de friction (E) et la perméabilité de la partie dense de la membrane (A). Dans un deuxième temps, le modèle a été utilisé pour décrire les performances de la membrane dans une large gamme de conditions hydrodynamiques et physico-chimiques.

II-1- Simulation

Chaque paramètre a été testé sur une large étendue de valeur tout en maintenant, par ailleurs, les autres paramètres constants. Ainsi, l'effet de quatre paramètres a été évalué, c'est-à-dire l'effet des interactions électrostatiques, du rayon des pores, des forces de friction et de la perméabilité de la membrane.

II-1-1 Influence du rayon des pores

La variation de ce paramètre a été réalisée dans une gamme allant de la limite de l'ultrafiltration à la limite de l'osmose inverse. La porosité globale est maintenue constante, c'est-à-dire, que si le diamètre des pores est augmenté, leur nombre diminue.

Pour deux pressions de 10 et 20 bars et deux tailles de molécules différentes, les résultats obtenus sont présentés figures 65 et 66. On observe que lorsque la taille des pores augmente, le taux de rejet diminue et que pour un même rayon de pore, le taux de rejet est plus faible pour les petites molécules. La pression n'affecte pas le profil du flux quelque soit le diamètre testé. En revanche, pour une pression donnée, le flux ne diminue que légèrement avec l'augmentation de la taille des pores, ce qui est normal puisque la perméabilité globale est maintenue. Mais il varie considérablement pour un même diamètre de pores quand deux pressions sont appliquées. Le flux convectif est surtout influencé par la porosité de la membrane et non par la taille des pores. Des constatations similaires ont été rapportées par Mehdizadeh et Dickson (1989). Néanmoins, la diminution du flux avec l'augmentation de la taille est également rapportée par Yaroshchuk (1995).

Ces résultats sont intéressants puisqu'ils montrent que la structure du modèle répond à la moindre modification de seuil de coupure de la membrane et de la taille des particules.

II-1-2 Influence des interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques sont décrites par le couple de paramètre (θ_1 et θ_2). Nous nous sommes donc plus particulièrement intéressés à l'intensité de l'interaction

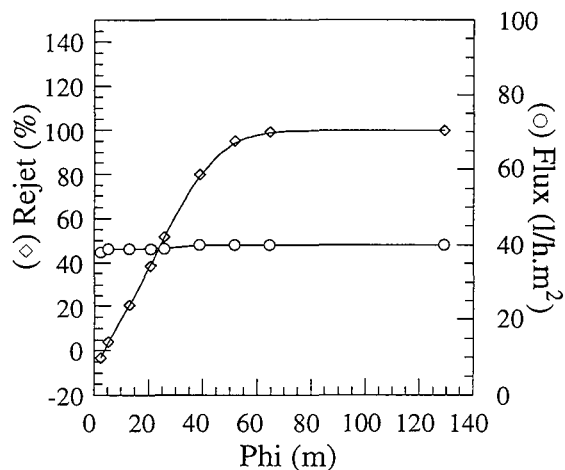


Figure 67 : Influence des interactions électrostatiques sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution 20 mM avec une molécule de $R_S : 0,1$ nm. Conditions : 0,7 m/s ; 25°C ; 5 bars ; $R_p : 10$; E : 0,4 et A : 0,8.

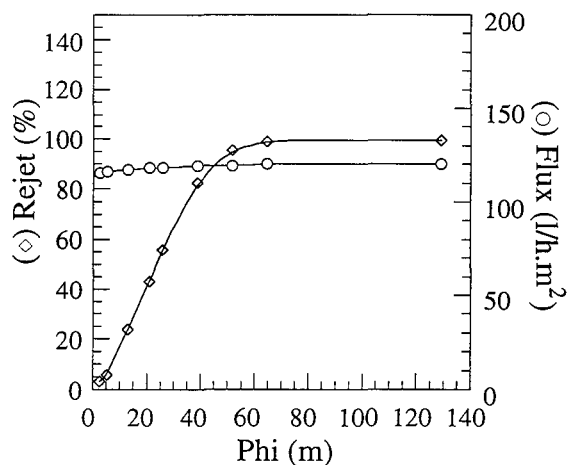


Figure 68 : Influence des interactions électrostatiques sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution 20 mM avec une molécule de $R_S : 0,2$ nm. Conditions : 0,7 m/s ; 25°C ; 20 bars ; $R_p : 10$; E : 0,4 et A : 0,8.

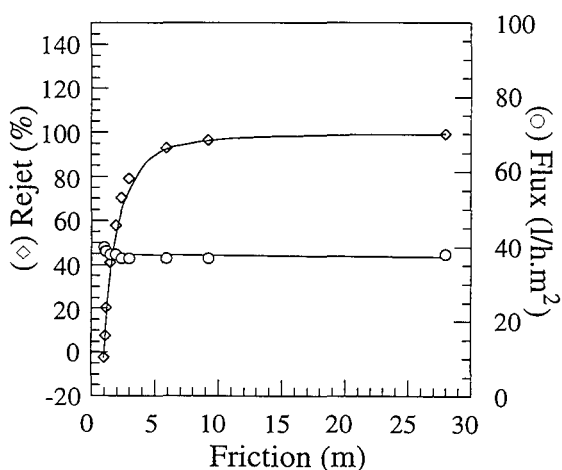


Figure 69 : Influence des forces de friction sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution 20 mM avec une molécule de $R_S : 0,2$ nm. Conditions : 0,7 m/s ; 25°C ; 10 bars ; $teta1 : 4$; $teta2 : 0,5$; $R_p : 10$ et A : 0,86

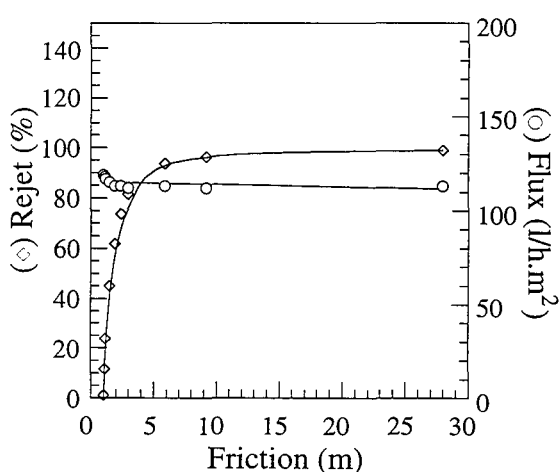


Figure 70 : Influence des forces de friction sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution 20 mM avec une molécule de $R_S : 0,2$ nm. Conditions : 0,7 m/s ; 25°C ; 10 bars ; $teta1 : 4$; $teta2 : 0,5$; $R_p : 10$ et A : 0,86

plutôt que la valeur de chacun des deux paramètres. La force électrostatique est calculée en utilisant l'équation simplifiée : $\phi = \frac{\theta_1}{R_p} \exp(\theta_2)$

Les résultats obtenus sont donnés figures 67 et 68. On note que l'accroissement de la force électrostatique s'accompagne par une augmentation rapide du taux de rejet, alors que le flux n'augmente que très légèrement. Ces variations sont identiques pour les deux pressions testées, 10 et 20 bars. La légère augmentation du flux s'explique par le fait que les forces électrostatiques déforment le profil de vitesse, modifiant ainsi la vitesse moyenne. Le taux de rétention est fortement influencé car les forces électrostatiques agissent lors de l'entrée dans le pore (coefficient de partage) et dans le pore. Plus ces forces sont élevées plus le passage des molécules est freiné.

Comme précédemment, ces résultats montrent que l'expression des forces électrostatiques proposée tient correctement compte de l'influence de ces forces.

II-1-3 Forces de friction

L'intensité des forces de friction dépend de la forme de la molécule mais également de la probabilité qu'a la molécule de rencontrer les parois du pore, ou d'autres molécules. Les forces de friction dépendent donc de la taille du pore et la fonction d'interaction augmente lorsque la molécule s'approche de la paroi. La force de friction est calculée en utilisant la forme simplifiée : $\phi = \exp\left(\frac{E}{R_p}\right)$, sachant que R_p est conservé constant.

Lorsque la friction augmente le flux diminue légèrement alors que le taux de rejet augmente jusqu'à la valeur maximale de 100 %. Cette augmentation est très rapide et identique quelque soit la pression appliquée (fig. 69 et 70).

Des forces de friction élevées ralentissent l'écoulement du fluide dans le pore. Ce phénomène concerne plus les solutés que le solvant, ce qui explique que le taux de rejet est plus influencé que le flux de perméat.

Mehdizadeh et Dickson (1993) ont constaté que la diffusivité des molécules diminue lorsque E est de la même valeur ou plus grande que R_p . Cette constatation est conforme à nos résultats et s'explique par le fait que pour les fortes valeurs de E , $b(p)$ est beaucoup plus grand que b_{fax} . La diminution de la diffusivité explique l'augmentation du taux de rejet.

Lorsque la friction augmente, le flux diminue à faible pression et reste constant pour les fortes pressions. A faible pression, la vitesse dans le pore est faible, la force d'entraînement hydrodynamique est moins forte et le système est plus sensible aux forces de friction. A forte pression, la vitesse est plus grande, la force de friction devient négligeable.

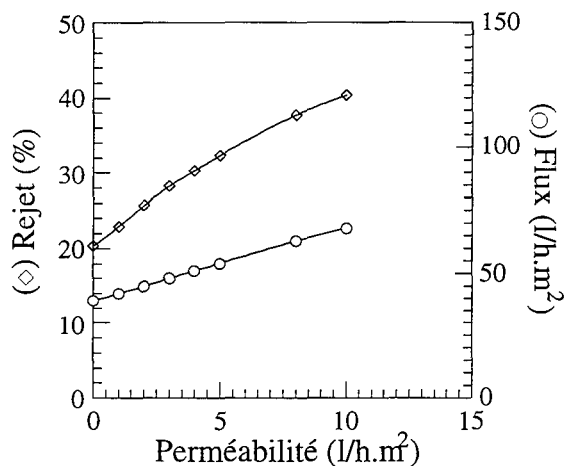


Figure 71 : Influence de la perméabilité de la membrane sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution 20 mM avec une molécule de R_S : 0,2 nm.
Conditions : 0,7 m/s ; 25°C ; 10 bars ; t_{eta1} : 4 ; t_{eta2} : 0,5 ; R_p : 10 et E : 0,5

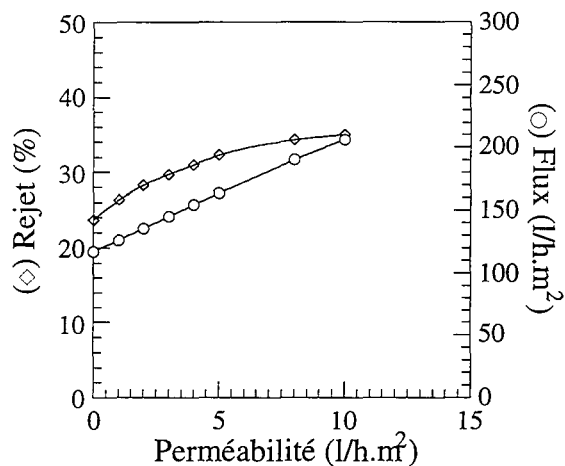


Figure 72 : Influence de la perméabilité de la membrane sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution 20 mM avec une molécule de R_S : 0,2 nm.
Conditions : 0,7 m/s ; 25°C ; 10 bars ; t_{eta1} : 4 ; t_{eta2} : 0,5 ; R_p : 10 et E : 0,5

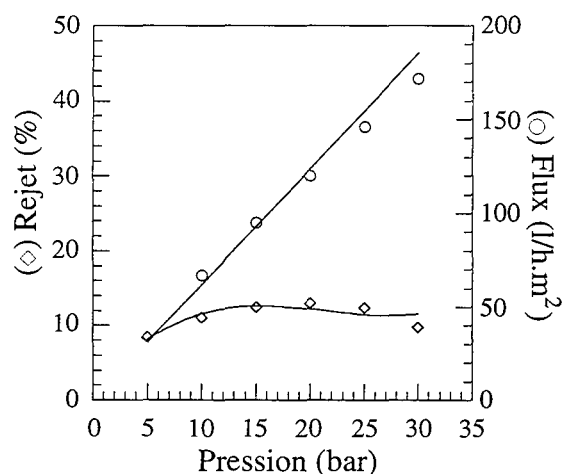


Figure 73 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de NaCl 150 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats du modèle sont présentés par ligne.
Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

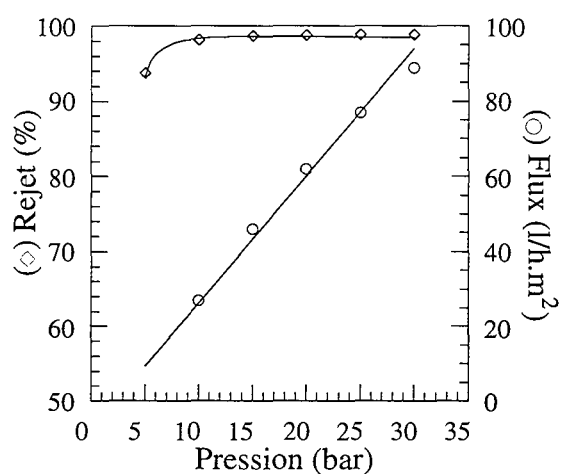


Figure 74 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de $MgSO_4$ 150 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats du modèle sont présentés par ligne.
Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

Ces résultats confirment que le modèle décrit bien les hypothèses de base. Pour les molécules qui pénètrent dans le pore, la ségrégation augmente quand la friction augmente, cette rétention agissant partiellement sur le flux global.

II-1-4 Perméabilité de la membrane

Le flux diffusif est calculé à partir de l'équation du modèle de solubilisation-diffusion. Cette équation utilise la perméabilité de la partie dense de la membrane, A . Ce paramètre ne peut pas être facilement déterminé expérimentalement, il sera donc ajusté par le modèle. Mais la méthode de Flexiplex est beaucoup plus efficace si les différents paramètres à optimiser ont des valeurs qui sont du même ordre de grandeur. En effet, la méthode de Flexiplex utilise un pas constant de variation pour tous les paramètres et pour être efficace, il faut que la modification de chaque paramètre soit sensible au niveau du modèle. Nous avons donc estimé la valeur de la perméabilité de la membrane à partir de celle présentée dans la littérature (Soltanieh et Gill, 1981), qui est de l'ordre de 10^{-7} l/h.m².bar. Le paramètre A introduit dans le modèle a été ramené à 1 (divisé par 10^{-7}). L'étude a été réalisée en utilisant le facteur ϵ/ϵ identifié pour la membrane de 400 Da, la perméabilité (A) étant variée d'un facteur 1000.

Le flux augmente d'une manière linéaire avec la perméabilité alors que la concentration n'est que faiblement modifiée. L'influence de la perméabilité est plus forte à faible pression qu'à forte pression ainsi que pour le taux de rejet et pour le flux global (fig. 71 et 72).

Ce résultat montre que pour la membrane de 400 Da, la perméabilité de la partie dense devient non négligeable pour une valeur de 10^{-6} l/h.m².bar. Dans le cas d'une membrane moins poreuse, comme celle de 100 Da, le transport diffusif devient aussi important que le transport convectif ou même plus important. Comme le flux diffusif n'inclut que le solvant, l'augmentation de perméabilité ne modifie pas le flux de soluté, ce qui explique l'augmentation du taux de rejet. Cette augmentation est liée à l'importance relative des deux flux diffusif et convectif.

Les résultats sont intéressants car ils montrent que le modèle est capable de décrire des membranes de structures différentes.

Les résultats de la simulation montrent que la rétention peut être décrite par trois phénomènes : l'exclusion stérique, les interactions électrostatiques et les forces de friction. De plus, le transport diffusif du solvant dans la membrane permet la description des membranes denses dont la porosité est très faible. Le modèle développé semble donc adapté aux exigences de la nanofiltration. La rétention des molécules peut être due soit à un mécanisme,

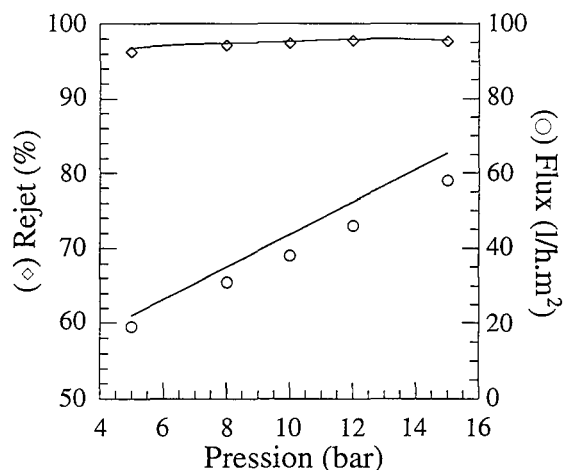


Figure 75 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de NaCl 20 mM avec une membrane de 200 Da. Les résultats du modèle sont présentés par ligne. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

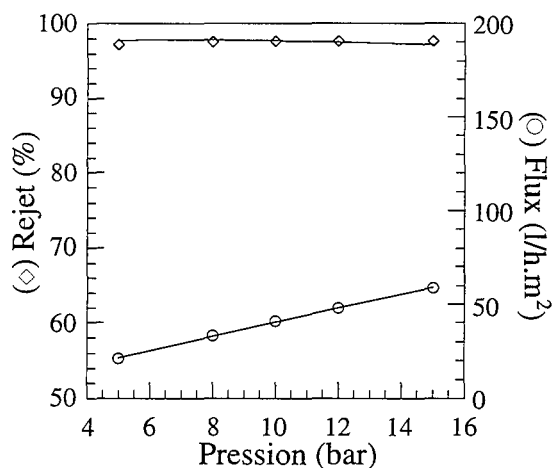


Figure 76 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de MgSO₄ 20 mM avec une membrane de 200 Da. Les résultats du modèle sont présentés par ligne. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

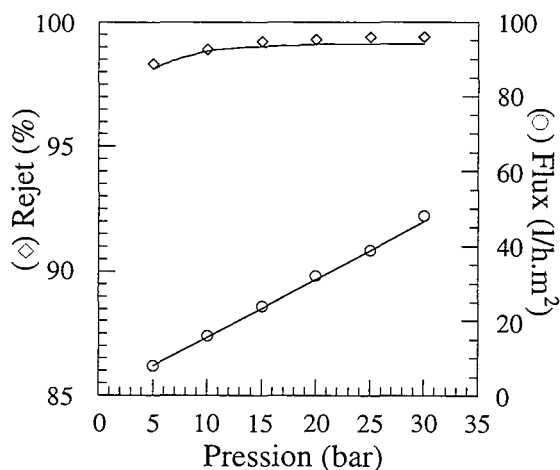


Figure 77 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de NaCl 20 mM avec une membrane de 100 Da. Les résultats du modèle sont présentés par ligne. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

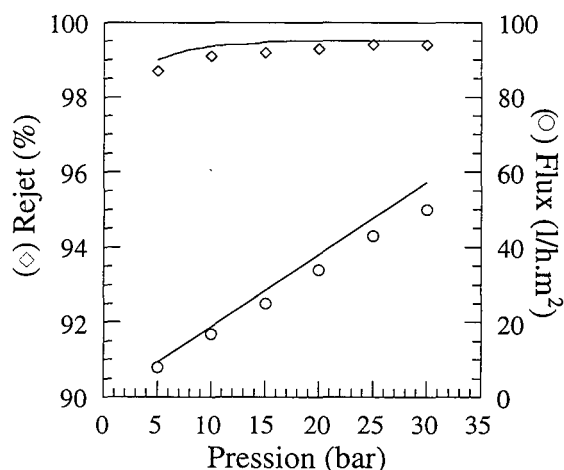


Figure 78 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de MgSO₄ 20 mM avec une membrane de 100 Da. Les résultats du modèle sont présentés par ligne. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

soit à la superposition de plusieurs. De même, le transfert de solvant est diffusif, convectif ou diffuso-convectif. Ces résultats correspondent aux hypothèses fondatrices du modèle.

II-2- Modélisation des résultats expérimentaux

II-2-1 Détermination des paramètres

Le modèle développé n'est utilisable que si les paramètres (τ_1 , τ_2 ...) ainsi que la valeur τ/ε sont connus. Cette dernière est calculée à partir d'une simple mesure de perméabilité à l'eau. En revanche, les paramètres inconnus ont été déterminés par optimisation avec la méthode de Flexiplex à partir de résultats expérimentaux obtenus avec une concentration de 150 mM.

R_p représente une caractéristique intrinsèque de la membrane, la taille des pores. En revanche, les autres paramètres dépendent du couple membrane-soluté étudié. De ce fait, R_p est optimisé une seule fois et conservé constant avec une même membrane pour les autres expériences. En revanche, les autres paramètres doivent être déterminés pour chaque expérience. L'optimisation a été réalisée pour les trois membranes de 100, 200, 400 Da.

Les résultats obtenus sont présentés figures 73 et 74 pour la membrane de 400 Da, figures 75 et 76 pour la membrane de 200 Da et figures 77 et 78 pour la membrane de 100 Da.

Les performances de la membrane de 400 Da sont correctement décrites pour les deux solutions de NaCl et $MgSO_4$, malgré la difficulté présentée par l'évolution du taux de rejet de NaCl (courbe en cloche). En revanche, pour les deux autres membranes, la description par le modèle est plus difficile. Ce problème ne semble pas lié au modèle lui-même mais à la convergence. En effet, comme les valeurs de taux de rejet varient très peu (2%), la convergence est réalisée sur des minima locaux en quelques étapes itératives (< 15). Si la précision de la fonction objectif est augmentée, le gain réalisé sur le flux est perdu car le taux de rétention optimum calculé est de 100% (très proche des valeurs expérimentales). Néanmoins, la méthode de Flexiplex reste la méthode la plus performante dans notre cas car elle permet une convergence rapide avec une valeur initiale peu précise.

II-2-2 Validation du modèle

Lors de l'étape de simulation, nous avons montré que notre modèle décrivait les différents mécanismes de rétention et de transport existants dans les membranes étudiées (hypothèses de base). Ce résultat a été confirmé lors de l'optimisation des paramètres. Au cours de cette étape, nous avons caractérisé les paramètres, τ_1 , τ_2 , R_p , E et A , pour différents couples membrane-soluté.

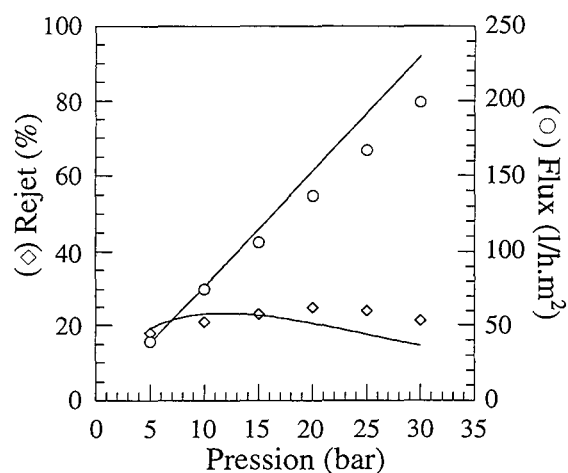


Figure 79 : Influence de la pression sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution de NaCl 20 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats de simulation sont présentés par ligne et les résultats expérimentaux par les points. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

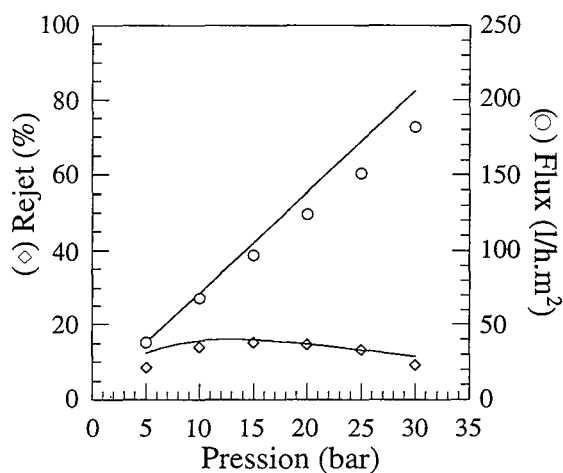


Figure 80 : Influence de la pression sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution de NaCl 80 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats de simulation sont présentés par ligne et les résultats expérimentaux par les points. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

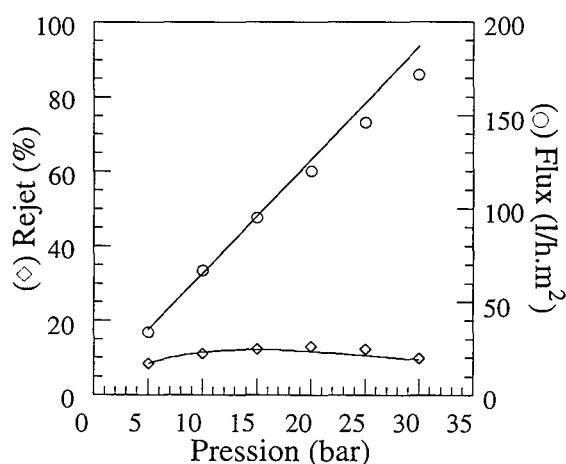


Figure 81 : Influence de la pression sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution de NaCl 150 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats de simulation sont présentés par ligne et les résultats expérimentaux par les points. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

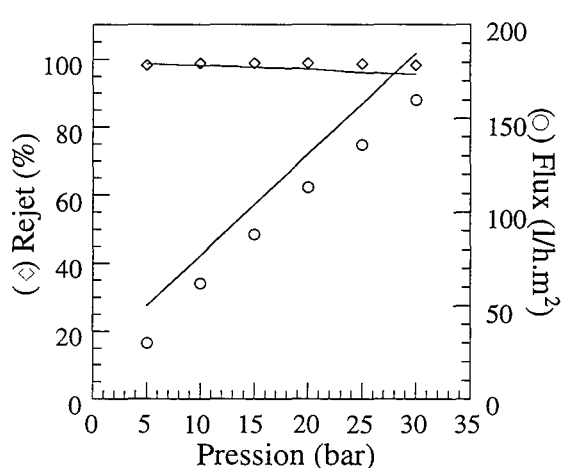


Figure 82 : Influence de la pression sur le taux de rejet ($\diamond$) et le flux de perméat ($\circ$) d'une solution de MgSO₄ 20 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats de simulation sont présentés par ligne et les résultats expérimentaux par les points. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

Le modèle a été validé pour différentes pressions allant de 5 à 30 bars, à différentes concentrations, de 10 à 150 mM avec pour différentes espèces ioniques, NaCl et MgSO₄. Les résultats obtenus avec NaCl sont présentés figures 79, 80 et 81 pour des concentrations respectivement de 20, 80 et 150 mM. La simulation de ces résultats expérimentaux est un apport intéressant puisque ces résultats ont rarement été présentés dans la littérature et que cela montre que les forces de surface sont bien décrites. Le modèle décrit particulièrement bien les résultats aux fortes concentrations (80 et 150 mM). Le taux de rejet augmente puis décroît lorsque la pression est augmentée. L'influence de la concentration est parfaitement prédite. Son augmentation entraîne la diminution du flux (pression osmotique) et du taux de rejet. L'influence de la concentration sur les forces électrostatiques est correctement prise en compte par le modèle.

La simulation de la filtration de solutions de MgSO₄ donne également de très bons résultats. Le taux de rejet augmente ou reste pratiquement constant quand la pression passe de 5 à 30 bars. Le taux de rejet ne diminue que légèrement quand la concentration augmente. En fait, la rétention n'est pas seulement due aux interactions électrostatiques mais aussi aux effets stériques. Le modèle prend bien en compte l'importance relative de chaque phénomène. Aux fortes concentrations, le flux n'augmente plus de manière linéaire avec la pression (fig. 82 et 83). Les molécules fortement retenues à la surface de la membrane créent une différence de pression osmotique parfaitement considérée par le modèle.

II-3- Modélisation des solutions complexes

Les résultats obtenus avec la modélisation des solutions simples montrent que le modèle permet la mise en évidence des mécanismes de transfert importants dans la membrane. Ce modèle peut donc être appliqué pour prédire les comportements de ces solutions et il peut être un outil intéressant pour l'optimisation de ce procédé. Cependant les solutions industrielles sont souvent complexes, constituées par un mélange de plusieurs espèces ioniques. La modélisation de ces solutions industrielles peut être réalisée selon deux approches. La première approche implique la connaissance de la majeure partie des interactions et passe par l'identification des constituants du mélange. Ce type de modèle a été développé pour considérer l'influence de l'effet Donnan en utilisant l'équation de Nernst-Planck (Bowen et Mukthar, 1995 ; Timmer et al., 1993). Les résultats obtenus avec ces modèles, pour des solutions binaires, sont très encourageants mais l'application de ces modèles à des solutions industrielles (lactosérum...) paraît difficile. La deuxième approche est de considérer les interactions d'une manière globale en se basant sur les données expérimentales, sans prendre en compte les interactions individuelles. Dans ce travail, c'est cette approche qui a été retenue.

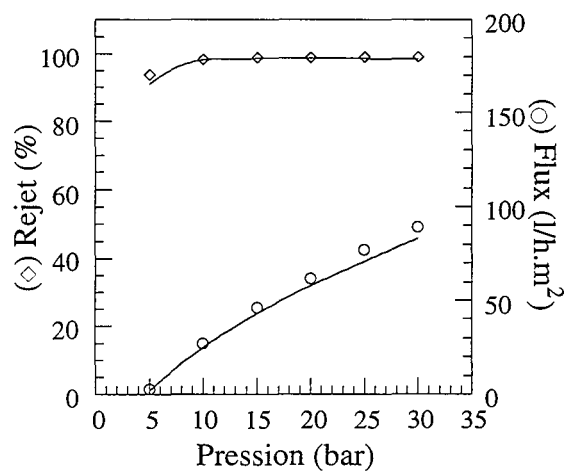


Figure 83 : Influence de la pression sur le taux de rejet (◇) et le flux de perméat (○) d'une solution de MgSO_4 150 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats de simulation sont présentés par ligne et les résultats expérimentaux par les points. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

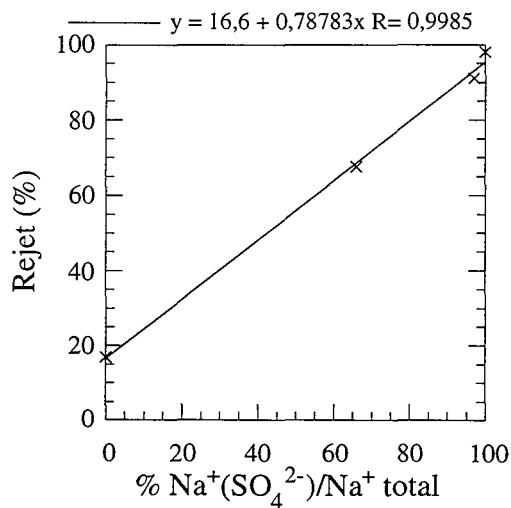


Figure 84 : Évolution du taux de rejet de Na^+ en fonction du pourcentage de Na^+ provenant de NaSO_4 à une concentration de 20 mM.

La méthodologie consiste à identifier les paramètres θ_1 , θ_2 , R_p , E et A en confrontant le modèle avec des résultats expérimentaux. Le modèle est ensuite utilisé pour prendre en compte l'influence de la concentration sur les forces électrostatiques. Le résultat obtenu est ensuite corrigé pour prendre en compte des interactions particulières, comme l'influence d'un ion imperméable sur le transfert des autres ions.

Afin d'illustrer le démarche utilisée nous avons pris comme exemple une solution binaire NaCl-Na₂SO₄. L'objectif de cette partie est de simuler le taux de rejet de Na⁺ et le flux global de perméat d'une solution NaCl-Na₂SO₄ contenant Y_2 meq Na⁺/l avec un rapport X_2 (rapport Na⁺ associés à SO₄²⁻ sur tous les Na⁺) à partir du résultat expérimental obtenu avec une solution contenant Y_1 meq Na⁺/l avec un rapport X_1 .

Dans un premier temps, les paramètres θ_1 , θ_2 , R_p , E et A sont déterminés par ajustement sur les résultats obtenus avec la solution contenant Y_1 meq Na⁺/l avec un rapport X_1 . Si la concentration globale de la solution est augmentée alors que le rapport X_1 est conservé constant, le taux de rejet diminue. Le modèle, après l'identification des paramètres, décrit correctement la décroissance du taux de rejet avec la concentration. En revanche si le rapport X_1 change, la variation du taux de rejet observé n'est pas dû uniquement à l'effet concentration mais également à l'effet des ions SO₄²⁻. Cet effet n'est pas introduit dans la structure du modèle. Donc, si on modifie à la fois la concentration de la solution (Y) et le rapport (X), les résultats du modèle doivent être corrigés pour tenir compte de l'influence des ions imperméables (SO₄²⁻) sur le transfert des ions Na⁺. En effet, le taux de rejet donné par le modèle correspondra toujours à un rapport X_1 .

Cet effet peut être caractérisé en étudiant le taux de rejet en Na⁺ à différents rapports X . L'évolution du taux de rejet en fonction du rapport est présenté figure 84. La courbe obtenue est une droite d'équation $TR = 16,6 + 0,79 \cdot X$

Cette droite permet de décrire l'influence des ions SO₄²⁻ sur le transfert des ions Na⁺ pour des solutions de concentration constante en Na⁺.

Le taux de rejet obtenu par simulation pour une concentration Y_2 et un rapport X_1 est corrigé par cette équation, afin d'obtenir le taux de rejet pour une concentration Y_2 et un rapport X_2 . La correction est réalisée de la manière suivante :

$$\text{pour une concentration } Y_2 \text{ et un rapport } X_1 \quad TR_1 = 16,6 + 0,79 \cdot X_1$$

$$\text{pour une concentration } Y_2 \text{ et un rapport } X_2 \quad TR_2 = 16,6 + 0,79 \cdot X_2$$

$$\text{d'où} \quad TR_2 = TR_1 + 0,79 \cdot (X_2 - X_1)$$

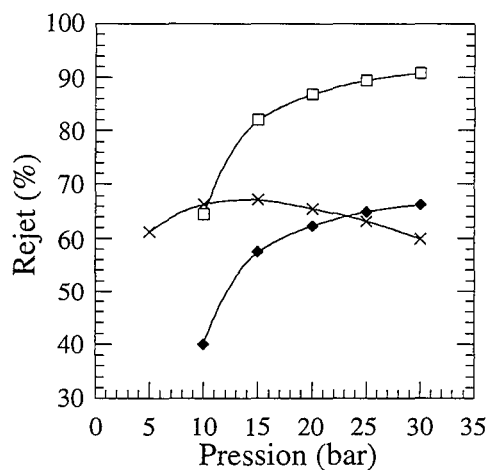


Figure 85 : Différentes étapes de la simulation du changement de concentration et de rapport de solutions de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$. (x) : Rapport 1/1 30 mM Na^+ ; (♦) : rapport 1/1 310 mM Na^+ et (□) : rapport 1/15 310 mM Na^+ .

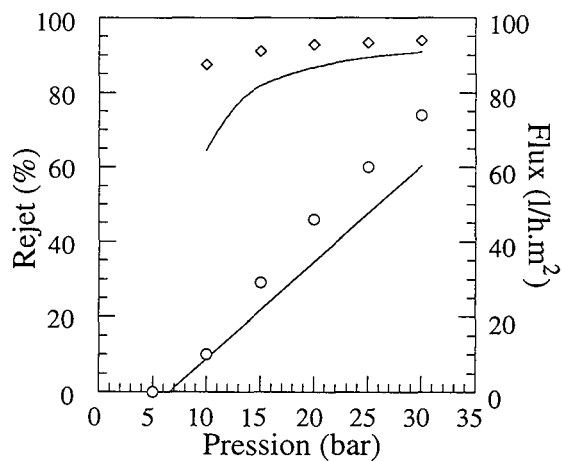


Figure 86 : Influence de la pression sur le taux de rejet (♦) et le flux de perméat (○) d'une solution de NaCl 10 mM/ Na_2SO_4 150 mM avec une membrane de 400 Da. Les résultats de simulation sont présentés par ligne et les résultats expérimentaux par les points. Conditions : vitesse 0,7 m/s et 25 °C.

La simulation réalisée sur un exemple concret est présentée figure 85. L'objectif est de simuler le taux de rejet de Na^+ et le flux de perméat d'une solution de NaCl 10 mM- Na_2SO_4 150 mM (310 meq Na^+/l) à partir du résultat expérimental obtenu avec une solution NaCl 10 mM- Na_2SO_4 10 mM (30 meq Na^+/l). Dans ce cas, il y a à la fois augmentation de la concentration (Y) et du rapport (X). Les paramètres θ_1 , θ_2 , R_p , E et A sont identifiés par ajustement avec les résultats obtenus pour une solution de concentration 30 meq Na^+/l et un rapport de 0,66 (10 mM NaCl / 10 mM Na_2SO_4). Ces paramètres sont alors utilisés pour simuler le taux de rejet d'une solution de concentration 310 meq Na^+/l avec un rapport 0,66. Pour obtenir le taux de rejet d'une solution 310 meq Na^+/l avec un rapport 0,97 il faut corriger le résultat avec l'équation décrivant l'influence des ions SO_4^{2-} :

$$\text{TR}_{0,97} = \text{TR}_{0,66} + 0,79 * (0,97 - 0,66)$$

Le passage de la concentration 30 mM à 310 mM s'accompagne de la diminution du taux de rejet car les forces électrostatiques diminuent. L'augmentation de la quantité d'ions SO_4^{2-} entraîne l'augmentation du taux de rejet des ions Na^+ .

Les résultats obtenus par ce type de simulation sont présentés figure 86. le flux et le taux de rejet sont correctement décrits par le modèle. A 5 bars, le flux est nul, mais il augmente de manière linéaire avec la pression. Le taux de rejet augmente vers une valeur maximale de 95%.

Le modèle montre qu'il peut décrire des solutions mixtes en utilisant des paramètres qui caractérisent les interactions d'une manière globale sans prendre en compte toutes les interactions individuelles mais en sélectionnant les plus importantes.

III- CONCLUSION

Le modèle que nous avons développé à partir des résultats expérimentaux suppose que la membrane est divisée en deux parties : la partie dense que seul le solvant traverse par solubilisation-diffusion, et la partie poreuse où solvant et soluté passent par convection-diffusion. La rétention des molécules se fait à deux niveaux, à la surface de la membrane et dans les pores. A la surface, les molécules sont retenues par effet stérique et interactions électrostatiques. Dans les pores, la ségrégation est principalement due aux forces de friction et électrostatiques.

La description du flux dans la partie poreuse nécessite la connaissance de la vitesse moyenne dans un pore, et donc du profil de vitesse dans ce pore. Il est déterminé en réalisant un bilan des forces agissant sur le solvant et le soluté. Ce bilan conduit à une équation différentielle qui est correctement résolue par la méthode de collocation orthogonale.

La simulation réalisée avec ce modèle montre qu'il prend correctement en compte l'influence des paramètres importants comme la taille des pores, l'intensité des interactions électrostatiques ou des forces de friction.

L'utilisation de ce modèle nécessite l'utilisation de 5 paramètres inaccessibles de manière expérimentale. Ils sont estimés par optimisation avec des résultats expérimentaux. Le modèle a alors été validé en étudiant l'influence de la concentration (20 à 150 mM) et de la pression (5 à 30 bars) sur les performances de filtration avec des solutions de NaCl et MgSO₄. Les résultats montrent que le modèle décrit parfaitement la rétention des grosses molécules chargées (MgSO₄), à l'extérieur de la membrane, et de petites molécules peu chargées (NaCl), à l'intérieur des pores de la membrane pour des solutions simples. Dans le cas de solutions complexes, les 5 paramètres permettent une estimation globale des interactions. Le modèle est alors corrigé pour prendre en compte certaines interactions importantes comme l'influence d'un ion imperméable sur la perméabilité des autres ions.

Le modèle prédit les performances des membranes de nanofiltration avec des sels de valence et de tailles différentes. Développé spécifiquement pour la nanofiltration, ce modèle est adapté également aux membranes d'ultrafiltration ou d'osmose inverse, puisqu'il décrit le transfert dans la partie dense et dans la partie poreuse de la membrane.

CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

CONCLUSIONS-PERSPECTIVES

Les objectifs de ce travail étaient :

- l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances de membranes de nanofiltration. Cette étude a été effectuée avec trois membranes ayant un seuil de coupure compris entre 100 et 400 Da.
- la contribution à l'identification des mécanismes de transfert de solvant et de soluté dans les membranes de nanofiltration.
- la contribution à la modélisation des mécanismes identifiés.

La membrane de 100 Da présente de très bonnes capacités de rétention aussi bien pour les molécules organiques de bas poids moléculaire que pour les ions monovalents ou divalents. La rétention est due surtout à l'effet tamis mais aussi, pour une faible part, à la répulsion électrostatique. Cette membrane présente une très faible perméabilité et ressemble beaucoup à une membrane d'osmose inverse. Le transfert de matière serait du exclusivement à des phénomènes de diffusion ce qui explique les taux de rejet élevés. Les paramètres hydrodynamiques (pression et vitesse) n'ont aucun effet sur les performances de cette membrane.

La membrane de 200 Da possède également de très fortes capacités de rétention pour les molécules organiques de bas poids moléculaire. En revanche, le taux de rejet, et en particulier celui des ions monovalents, dépend de la composition et de la concentration de la solution à traiter. Pour les ions monovalents, le taux de rétention diminue à forte concentration et en présence d'anions complètement retenus (divalents ou de grande taille). Cette membrane a une perméabilité légèrement plus forte que la précédente et une charge négative nettement plus élevée. De ce fait, la rétention se produit à la fois par répulsion électrostatique et effet tamis. Le transfert de matière semble être régi par des mécanismes de diffusion pour les molécules organiques et des mécanismes de convection pour les sels de petite taille. Les paramètres hydrodynamiques (vitesse et pression) affectent le transfert de matière, ainsi la pression augmente le taux de rétention pour les solutions concentrées.

La membrane de 400 Da réalise une très bonne séparation entre les ions monovalents, peu retenus, et les ions divalents complètement bloqués. La rétention des molécules organiques se fait par effet tamis suivant la taille de la molécule. Cette membrane a une perméabilité

beaucoup plus élevée que celle de 100 Da et une charge moyenne qui peut être positive ou négative suivant le pH. Les résultats nous ont montré que la rétention des molécules par la membrane se fait à deux niveaux. Les molécules de grande taille ou fortement chargées sont retenues à la surface de la membrane par effet tamis ou répulsion électrostatique. En revanche les molécules de taille et de charge suffisamment faibles peuvent pénétrer dans les pores. Dans ce cas, du fait de la petite taille des pores, les forces de surface (électrostatique, friction, Van der Waals) ne sont pas négligeables. Le transfert des molécules dépendra alors de l'équilibre entre la force motrice, l'entraînement par le solvant, et les forces de rétention, forces de surface. Ces forces restent constantes alors que la force motrice augmente avec le flux dans le pore, donc avec la pression. C'est ce qui pourrait expliquer que le taux de rejet de NaCl et KCl augmente avec la pression puis diminue à partir de 15 bars.

Pour toutes les membranes testées, l'effet Donnan est apparu comme un phénomène pouvant jouer un rôle considérable modifiant les propriétés des membranes. L'existence d'un gradient de charge induit la création d'une force qui augmente ou diminue le transfert des molécules chargées. Ainsi la membrane de 100 Da s'avère incapable de concentrer fortement les sels car leur transfert augmente au cours de la concentration. L'effet Donnan est le principal effet limitant dans le développement d'un procédé exclusivement membranaire pour la déminéralisation du lactosérum puis de la concentration des sels obtenus. Il limite l'extraction des sels à 80%, et la concentration finale à seulement 25% des sels initialement présents dans le lactosérum. Néanmoins, l'introduction de la membrane de 400 Da est envisageable dans le procédé déjà existant.

L'identification des mécanismes de transfert lors de l'étude expérimentale nous a permis de mettre en place les hypothèses de base pour le développement d'un modèle spécifique à la nanofiltration :

- le transfert dans la partie poreuse se produit par convection-diffusion pour le solvant et le soluté. Le transport dans la partie dense est uniquement diffusif et peut être négligé pour le soluté car il est très lent.
- la séparation se fait en deux temps, à l'extérieur de la membrane par effet tamis ou interactions électrostatiques. Les molécules de petite taille et faiblement chargées pénètrent dans les pores où elles sont soumises aux forces de surface (frictions, électrostatiques).

Ce modèle basé sur ces hypothèses et développé à partir de bilans de forces, aboutit à une équation différentielle complexe décrivant la vitesse dans un pore. Cette équation est résolue par la méthode de collocation orthogonale, qui est une technique très utilisée dans le cas où une condition limite est inconnue, ici la vitesse au centre du pore. Le modèle décrit correctement le

flux et le taux de rejet obtenu avec des solutions simples mais la modélisation de solutions complexes est plus difficile à cause de l'effet Donnan. La considération de l'influence de la concentration sur l'intensité des interactions électrostatiques permet la simulation pour différentes concentrations.

La modélisation de solutions complexes nécessite le choix entre deux démarches. Dans la première toutes les interactions sont prises en compte ce qui nécessite l'identification de tous les composants. La simulation de solutions industrielles contenant de nombreux sels est alors très difficile, surtout pour la description de l'effet Donnan. L'autre voie est l'identification, à partir d'un résultat expérimental, de paramètres globaux. Le modèle pouvant être corrigé pour prendre en compte d'éventuels changements de composition de quelques molécules importantes. Nous avons appliqué cette stratégie avec notre modèle pour décrire l'influence du changement de concentration et de composition d'une solution NaCl-Na₂SO₄.

Ce modèle, spécifique à la nanofiltration, peut également être appliqué à l'ultrafiltration ou l'osmose inverse car il intègre à la fois le transport diffusif et convectif. Son application est double soit pour la description des membranes à partir de solutions simples, soit pour la simulation de solutions complexes par identification de paramètres globaux.

Lors de l'étude expérimentale nous avons observé l'influence d'un anion imperméable sur le transfert des autres ions présents dans la solution. Il serait très intéressant de tester l'influence d'un cation imperméable sur le transfert des autres molécules, pour vérifier que le rôle des cations et des anions est symétrique. En effet, il est possible que le co-ion de la membrane ait un rôle prédominant par rapport au contre-ion. Le choix devrait se porter sur un autre cation que Mg²⁺ qui forme des complexes, ce qui rend les interprétations plus difficiles. En fait, plusieurs expériences devraient encore être réalisées pour compléter les premiers résultats surtout au niveau des solutions complexes en étudiant plus particulièrement le comportement de solutions contenant quatre sels.

Maintenant que l'installation est mise en place, il sera possible d'étendre la gamme des membranes étudiées en augmentant les seuils de coupure et en comparant des membranes de seuils de coupure identiques mais de composition différente afin de mieux comprendre les interactions soluté-membrane.

Le modèle, sous sa forme actuelle décrit l'évolution des interactions électrostatiques d'une manière globale sans distinguer la part prise par la charge de la membrane et par la charge de l'ion. La deuxième version du modèle devra prendre en compte l'évolution radiale de la concentration en fonction de la charge de la membrane. La théorie de la double couche, bien que simpliste, semble intéressante. La description de l'évolution longitudinale du champ électrostatique, du au transfert de molécules chargées dans un capillaire chargé, a déjà été réalisée et pourra être adaptée à notre modèle.

Néanmoins, il est inutile de trop augmenter la complexité du modèle car l'outil informatique reste également limitant. En effet, l'optimisation par la méthode du Flexiplex reste un élément limitant dans le cas où les valeurs de taux de rejet sont très proches de 100%. L'optimisation s'arrête rapidement sur des minima locaux et de nombreuses valeurs satisfont alors à la fonction objectif. La méthode des algorithmes génétiques développée dans le laboratoire pourrait être utilisée avantageusement car elle converge plus souvent vers le vrai minimum.

La validation du modèle passe par sa corrélation avec des mesures physiques telles que la porosité et la charge de la membrane ou la diffusivité d'une molécule dans le matériau. La mesure de la diffusivité est simple et pourrait être réalisée dans le laboratoire. La mesure de la charge de la membrane est généralement réalisée par mesure du potentiel zeta. Cette méthode est étudiée dans le laboratoire mais elle n'est pas encore utilisable à des pressions élevées. Néanmoins, cela reste un outil indispensable qu'il faut absolument développer.

La porosité des membranes de nanofiltration peut être mesurée par microscopie atomique. La résolution inférieure au nanomètre permet une très bonne visualisation de la taille et du nombre de pores mais cette technique a l'inconvénient d'être très coûteuse.

L'avenir de la nanofiltration passera par la séparation et la purification de molécules biologiques à haute valeur ajoutée. Des études ont déjà été réalisées et les résultats, même s'ils ne sont pas industriellement applicables, montrent que la nanofiltration peut s'intégrer avec une grande efficacité dans les procédés existants. Mais la nanofiltration ne se développera que par l'utilisation de membranes adapté aux process, c'est à dire des membranes avec un seuil de coupure compris entre 1000 et 2000 Da et une bonne résistance aux solvants et à la température, ce sont les membranes inorganique. Leur coût de fabrication est encore trop élevé mais il devrait baisser avec l'amélioration des techniques de fabrication et l'augmentation de la production. Ce développement sera soutenu par l'utilisation des membranes de nanofiltration pour le traitement de l'eau surtout dans les pays sous développés comme l'Inde. En effet, la nanofiltration, comme les autres procédés de filtration, est très compacte, robuste et supporte de fortes variation de composition de la solution d'alimentation. L'implantation de la nanofiltration semble donc être lié aux problèmes de l'utilisation de l'eau...

ABRÉVIATIONS

Abréviations

$a_{\pm}$: Coefficient d'activité
A : Perméabilité du matériau membranaire
 A_0 : Surface d'action des interactions électrostatiques
 A_H : Constante de Hamaker
 A_k : Surface poreuse/surface totale
b : Paramètre de friction
 b_{fax} : Paramètre de Faxen
 C' : Densité molaire de la solution
 C^* : Concentration moyenne dans un pore
 $C_{\pm}$: Concentration des ions
 C_0 : Concentration au temps 0 (initiale)
 C_{∞} : Concentration au temps infini
 C_A : Concentration d'alimentation
 $C_{A,s}$: Concentration d'alimentation en sels
 C_g : Concentration des particules dans le gel
 $C_{i,p}$: Concentration de l'ion i dans le perméat
 C_m : Concentration à la membrane
 C'_m : Concentration à la membrane en considérant les forces électrostatiques
 C_P : Concentration du perméat
 C_R : Concentration du rétentat
 C_S : Concentration en soluté dans la membrane
 $C_{S,e}$: Concentration à l'entrée du pore du côté alimentation
 $C_{S,s}$: Concentration à la sortie du pore du côté perméat
 $C_S(r,0)$: Concentration en soluté à l'entrée du pore, dans le pore
 $C_S(r,Z)$: Concentration en soluté à la sortie du pore, dans le pore
 C_t : Concentration au temps t
 C_w : Concentration de l'eau dans la membrane
d : Distance entre les particules
 d_1 : Distance d'exclusion des molécules
 d_h : Diamètre hydraulique
 $D_{\pm}$: Diffusivité des ions
 D_a : Dalton
 D_{AB} : Diffusivité de A dans B
 D_{AG} : Diffusivité de A dans un gel
 D_{fick} : Diffusivité de Fick
 $D_{i,p}$: Diffusivité de l'ion i dans le pore

D_S : Diffusivité du soluté S dans la membrane
 D_{SM} : Diffusivité de Stefan-Maxwell
 D_{sw} : Diffusivité du soluté dans l'eau
 D_w : Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane
 D^*_{ws}, D^*_w, D^*_s : Facteurs de proportionnalité ayant la propriété de coefficients de diffusion utilisés dans le modèle de Spiegler et Kedem
 e : Charge électronique
 E_C : Energie de Born
 E_x : Champ électrique axial
 F : Constante de Faraday
 F_a, F_b : Paramètres du modèle de Timmer et al., 1993
 $f(r)$: Fraction des particules capturées
 F_s : Force d'entraînement due au potentiel chimique
 F_{sw} : Force de friction soluté-solvant
 F_{sm} : Force de friction soluté-membrane
 F_{dif} : Force de diffusion
 F_{elc} : Force électrostatique
 F_{vis} : Force de viscosité
 h : Hauteur du canal d'alimentation
 i : Nombre d'électrolytes libérés par un sel
 $i(x)$: Densité de courant axial
 J : Flux volumique total
 J_1 : Flux convectif total
 J_2 : Flux diffusif total
 J_s : Flux de solvant
 $J_{S,z}$: Flux de soluté dans un pore
 $\bar{J}_s$: Flux de soluté moyen dans un pore
 J_w : Flux diffusif de solvant
 $\bar{J}_w$: flux de solvant moyen dans un pore
 k : Constante de Boltzmann
 k', k'' : Solubilité définie comme coefficient de partition respectivement à l'entrée et à la sortie du pore
 K_3 : Coefficient de la membrane dans le modèle de solubilisation-diffusion
 K'_1, K'_2, K'_3, K'_4 : Coefficients de transfert définis dans le modèle de Spiegler et Kedem avec convection
 K_e : Coefficient de partage à l'entrée du pore à la position r
 K_l : Paramètre utilisé dans le modèle de Spiegler et Kedem à déterminer expérimentalement
 K_m : Coefficient de transfert
 K_P : Coefficient de partition à l'équilibre entre deux phases

K_R : Fraction de réduction de la diffusivité dans le pore ou gêne stérique pour la diffusion
 k_s : Solubilité définie comme coefficient de partition sur le volume complet de la membrane
 K_s : Coefficient de transfert à la sortie du pore à la position r
 K_w : Coefficient de partition du solvant avec la membrane
 l : Longueur réelle du pore tenant compte de la tortuosité
 L : Largeur du canal d'alimentation
 L_P : Perméabilité hydraulique globale de la membrane
 L_{ik}, L_{ss}, L_{ws} : Coefficients phénoménologiques
 m : Mobilité de l'ion
 M_B : Poids molaire du solvant
 n_i^0 : Nombre d'ions dans la solution, loin de la surface
 n_i : Nombre d'ions dans le pore, près de la surface
 N_T : Flux total
 N_w : Flux de solvant
 N_S : Flux de soluté
 P : Pression
 $\bar{P}$: Perméabilité du soluté dans la membrane modifiée par la charge de cette membrane
 P_e : Nombre de Péclet
 P_{elc} : Pression due aux forces électrostatiques
 p_s : Perméabilité locale du soluté S dans le matériau membranaire
 P_S : Perméabilité du soluté S dans le matériau membranaire
 q : Charge des particules
 r : Position radiale
 R : Constante des gaz parfaits
 R_C : Résistance due au colmatage
 Re : Nombre de Reynolds
 R : Taux de rétention observé
 R_{Pol} : Résistance due à la couche de polarisation
 R_S : Rayon du soluté
 r_t : Rayon du tube
 Sc : Nombre de Schmidt
 Sh : Nombre de Sherwood
 t : Temps
 T : Température absolue
 TR : Taux de rétention
 TR_{obs} : Taux de rétention observé
 u : Vitesse moyenne dans le pore
 $u_s(r)$: Vitesse du soluté à la position r
 $u_w(r)$: Vitesse du solvant ou vitesse globale

$\bar{u}_w$: Vitesse moyenne du solvant dans un pore
 u_x : Vitesse massique moyenne
 v : Vitesse axiale dans le canal d'alimentation
 v^* : Vitesse molaire moyenne
 v_l : Vitesse de migration latérale
 V_R : Energie totale de répulsion
 v_s : Volume molaire partiel du soluté
 V_T : Energie d'interaction totale
 V_{vdw} : Energie d'interaction de Van der Waals
 v_w : Vitesse moyenne du solvant dans le pore
 $\bar{V}_w$: Volume molaire partiel de l'eau
 X : Charge de la membrane
 X_k : Flux généralisé
 X_{Se} : Fraction molaire de S du côté rétentat
 X_{Ss} : Fraction molaire de S du côté perméat
 z : Position axiale
 Z : Position équivalente à la longueur maximale du pore
 z_i : Valence de l'ion

Lettres Grecques

α_1 : Fraction non sélective dans le modèle de partition
 $\alpha(p)$: Vitesse adimensionnelle du solvant à la position p
 β : Coefficient de couplage convectif soluté-solvant
 β_i : Coefficient de couplage convectif ou coefficient de gêne stérique pour l'ion i
 χ : Conductivité de la solution
 χ_{sm} : Constante de friction soluté-membrane
 χ_{sw} : Constante de friction soluté- solvant
 δ : Epaisseur de la couche de polarisation
 ΔE : Potentiel de courant
 ΔP : Gradient de pression transmembranaire
 Δx_0 : Epaisseur de la membrane à une pression nulle
 Δx : Epaisseur de la membrane à une pression P
 $\Delta \pi$: Gradient de pression osmotique
 ϵ : Constante diélectrique
 ϵ_0 : Permittivité du vide
 ϵ_r : Constante diélectrique du milieu
 $\phi(r)$: fonction d'interaction électrostatique à la position r
 $\phi(r, 0)$: fonction d'interaction à la position r à l'entrée du pore dans la membrane

$\phi(r, Z)$: fonction d'interaction à la position r à la sortie du pore dans la membrane
 Φ : Potentiel électrique total
 γ : Fraction importante de la longueur de Debye
 $\gamma_{\pm}$: Coefficient d'activité
 η : viscosité de la solution
 φ : Potentiel de la double couche
 φ_0 : Potentiel de surface
 κ : Longueur de Debye
 λ : R_S / R_P
 μ : Potentiel chimique
 μ_s : Potentiel chimique du soluté S
 μ_w : Potentiel chimique du soluté S
 π : Pression osmotique
 π_e : Pression osmotique du côté alimentation
 π_s : Pression osmotique du côté perméat
 $\Pi(r, z)$: Fonction représentant la pression osmotique pour une position (r, z) dans le pore
 ρ : Densité de charge spatiale ou coordonnée axiale adimensionnelle
 σ : Coefficient de réflexion de Staverman
 σ_e : Coefficient de Staverman local à l'entrée du pore
 σ_s : Coefficient de Staverman local à la sortie du pore
 τ : Tortuosité
 v : Facteur d'association du solvant
 ξ : Coordonnée radiale adimensionnelle
 ψ : Potentiel électrique du à la double couche
 Ψ : Potentiel électrique adimensionnel du à la double couche
 ζ : Potentiel zeta
 ϵ : Porosité de la membrane
 Γ : Facteur thermodynamique pour corriger la viscosité de Fick
 $\wp$: Perméabilité hydraulique par unité d'épaisseur de la membrane

Paramètres à optimiser

A : Perméabilité hydraulique du matériau membranaire
 E : Paramètre décrivant la description des forces de friction
 θ_1 : Paramètre décrivant les interactions électrostatiques
 θ_2 : Paramètre décrivant les interactions électrostatiques
 R_P : Taille des pores

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **ABDESLAM C.**

Etude des conditions de fonctionnement d'un ultrafiltre tubulaire S.F.E.C. de type carbosep.
Applications aux solutions aqueuses de différents polymères.
Rapport de D.E.A., (1984).

- **ADAMSON A.W.**

Physical chemistry of surfaces.
Wiley & sons, New-york (1976).

- **AFONSO M.D. ; GERALDES V. ; ROSA M.J. et De PINHO M.N.**

Nanofiltration removal of chlorinated organic compound from alkaline bleaching effluents in pulp and paper plant.
Water res., 26(12), pp 1639-1643 (1992).

- **AIMAR P. ; MEIRELES M. et SANCHEZ V.**

A contribution to the translation of retention curves into pore size distribution for sieving membrane.
J. membr. sci., 54, pp 321-338 (1990).

- **ANDERSON J.L. et MALONE D.M.**

Mechanism of osmotic flow in porous membranes.
Biophys. J., 14, pp 957-982 (1974).

- **ATKINS P.W.**

Physical chemistry.
Oxford University Press, Oxford (1990).

- **AVEYARD R. et HAYDON D.A.**

An introduction to the principle of surface chemistry.
Cambridge Chemistry Texts, cambridge (1973).

- **AWADALLA F.T. et KUMAR A.**

Opportunities for membrane technologies in the treatment of mining and mineral process streams and effluents.
Sep. sci. technol., 29(10), pp 1231-1249 (1994).

- **BELFORT G.**

A molecular friction model for transport of uncharged solutes in neutral hyperfiltration and ultrafiltration membranes containing bound water.
Desalination, 18, pp 259-281 (1976).

- **BELFORT G.**

Membranes modules : comparison of differents configurations using fluid mechanics.
J. membr. sci., 35, pp 245-270 (1988).

- **BELFORT G. et ALTENA F.**

Toward an inductive understanding of membrane fouling.
Desalination, 47, pp 105-127 (1983).

- **BELFORT G. et GUTER G.**

An experimental study of electrodialysis hydrodynamics.
Desalination, 10, pp 221-262 (1972).

- **BEN-AIM R. et DAVIN A.**

Les différents procédés de filtration : bases théoriques et panorama des types d'appareillages.
Ind. aliment. agric., 102(9), pp 895-901 (1985).

- **BENAVENTE J. et JONSSON G.**

Effect of pressure on some parameters measured with composite and porous membrane.
Sep. sci. technol., 29(13), 1705-1713 (1994).

- **BENAVENTE J. et JONSSON G.**

Streaming potential for single and mixture salts measured across asymmetric membranes.
Euromembrane 95 Proceedings, Bath (Angleterre), 1, pp 125-128 (1995).

- **BENNASSAR M. et TARODO DE LA FUENTE B.**

Modèle du mécanisme de colmatage et du fonctionnement d'une membrane minérale en filtration tangentielle.

Science des aliments, 7, pp 647-655 (1987).

- **BERGER J.L. ; FAVAREL J.L. et COTTEREAU P.**

Optimisation et intégration de la microfiltration tangentielle en oenologie.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 50-55 (1994).

- **BESSIERES A. ; MEIRELES M. ; CORATGER R. ; BEAUVILLAIN J. ; AIMAR P. et SANCHEZ V.**

Study of surface topography and pore structure of polymeric membranes with near field microscopy (AFM and STM).

Euromembrane 95 proceedings, Bath (Angleterre), 1, pp 129-135 (1995).

- **BINDOFF A. ; DAVIES C.J. ; KERR C.A. et BUCKLEY C.A.**

The nanofiltration and reuse of effluent from the caustic extraction stage of wood pulping.
Desalination, 67, pp 455-465 (1987).

- **BITTER J.G.A.**

Transport mechanisms in membrane separation processes.
Plenum press, New-York (1991).

- **BLAU T.J. ; TAYLOR J.S. ; MORRIS K.E. et MULFORD L.A.**

DBP control by nanofiltration. Cost and performances.

J. - Am. Water Works Assoc., 84(12), pp104-116 (1992).

- **BOTTINO A. ; CAPANNELLI G. ; GROSSO A. ; MONTICELLI O. ; CAVALLERI O. ; ROLANDI R. et SORIA R.**

Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy.

J. membr. sci., 95, pp 289-296 (1994).

- **BOWEN W. R. et JENNER F.**

Dynamic ultrafiltration model for charged colloidal dispersions. A Wigner-Seitz cell approach.
Chem. eng. sci., 50(11), pp 1707-1736 (1995).

- **BOWEN W.R. ; HILAL N. ; LOVITT R.W. et WILLIAMS P.M.**

Atomic force microscope studies of synthetic membranes.

Euromembrane 95 Proceedings, Bath (Angleterre), 1, pp 136-139 (1995).

- **BOWEN W.R. et MUKHTAR H.**

Predicting the performance of nanofiltration membranes.

Euromembrane 95 Proceedings, Bath (Angleterre), 1, pp 144-147 (1995).

- **BOYE A.**

Synthèse et caractérisation d'une membrane de nanofiltration en polyphosphazène.

Thèse, ISIM-Montpellier (1992).

- **BOUCHARD C.R. ; CARREAU P.J. ; MATSUURA T. et SOURIRAJAN S.**
Modeling of ultrafiltration : predictions of concentration polarization effects.
J. membr. sci., 97, pp 215-229 (1994).
- **BROWN D. et KAVANAGAH P.**
Crossflow separation of cells.
Process biochem., Août, pp 96-101 (1987).
- **CABANE B.**
Application des membranes dans le secteur de la pharmacie. Exemples de procédés.
Congrès Membranes et bioindustries (CNISF), Paris, (1993).
- **CADOTTE J. ; FORESTER R. ; KIM M. ; PETERSEN R. et STOCKER T.**
Nanofiltration membrane broaden the use of membrane separation technology.
Desalination, 70, pp 77-88 (1988).
- **CECCALDI P.**
La microfiltration.
Biofutur, Juillet, pp 43-44 (1984).
- **CHAN K. ; MATSUURA T. et SOURIRAJAN S.**
Interfacial forces, average pore size and pore size distribution of ultrafiltration membranes.
Ind. eng. chem. prod. res. dev., 21, pp 605-612 (1982).
- **CHARTIER P. ; GROSS M. et SPIEGLER K.S.**
Application de la thermodynamique du non équilibre : bases d'énergétique pratique.
Hermann, Paris (1975)
- **CHERYAN M.**
Ultrafiltration Handbook Technomic.
Publishing Company Inc., Lancaster Etats Unis, pp 59-62 (1986).
- **CHIOLE A. ; GIANOTTI G. ; GRAMONDO M. et PARRINI. G.**
Mathematical model of reverse osmosis in parallel-wall channels with turbulence promoting nets.
Desalination, 26, pp 3-16 (1978).
- **CLUFF C.B.**
Slow sand/nanofiltration treatment for secondary treated waste water.
Desalination, 88, pp 53-67 (1992).
- **CONLON W.J.**
Pilot field tests data for prototype ultralow pressure reverse osmosis elements.
Desalination, 56, pp 203-226 (1985).
- **CONLON W.J. et Mc CLELLAN S.A.**
Membrane softening : a treatment process comes of age.
J. -Am. Water Works Assoc., Nov, pp 47-51 (1989).
- **COTTON F.A. et WILKINSON G.**
Advanced inorganic chemistry.
Wiley et sons, New-york (1972).
- **CUEILLE G.**
Nanofiltration mineral membranes for cane sugar refining process.
Congrès Pollutec, Lyon (1994).

- **DAUFIN G. ; MICHEL F. et MERIN V.**
Study of ultrafiltration of deffatted whey protein concentrates (WPC) withdrawn from an industrial plant.
Lait, 72, pp 185-199 (1992).
- **DEEN W.M. et SMITH III F.G.**
Hindered diffusion of synthetic polyelectrolyte in charged microporous membranes.
J. membr. sci., 12, pp 217-237 (1982).
- **DEFRISE D. et GEKAS V.**
Microfiltration membranes and the problem of microbial adhesion.
Process Biochem., Août, pp 105-106 (1988).
- **DENISOV G.A.**
Theory of concentration polarization in cross flow ultrafiltration. Gel layer model and osmotic pressure model.
J. membr. sci., 91(1-2), pp 235-243 (1994).
- **ROSA M. et De Pinho M-N.**
Separation of organic solutes by membrane pressure-driven processes.
J. membr. sci., 89, pp 173-187 (1994).
- **DESBRIERES J., RINAUDO M., BRUN M. et QUINSON J.F.**
Relation entre le taux de rétention et la distribution de pores dans une membrane d'ultrafiltration.
J. chim. phys., 78(2), pp 187-191 (1981).
- **DONNAN F.G.**
Theory of membrane equilibrium and membrane potentials in the presence of non dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology.
J. membr. sci., 100, pp 45-55 (1995).
- **DURANCEAU S.J. ; TAYLOR J.S. et MULFORD L.A.**
SOC removal in a membrane softening processs.
J. -Am. Water Works Assoc., 84(1), pp 68-78 (1992).
- **DUTRE B. et TRAGARDH G.**
Some global transport properties of polysulfone capillary UF membranes.
J. membr. sci., 90, pp191-195 (1994).
- **EMELEUS H.J. et SHARPE A.G.**
Modern aspect of inorganic chemistry.
Routledge & Kegan Paul, Londres (1973).
- **ERIKSSON P.**
Nanofiltration extends the range of membrane filtration.
Environ. prog., 7(1), pp 58-62 (1988).
- **FAIR J.C. et OSTERLE J.F.**
Reverse electrodialysis in charged capillary membranes.
J. chem. phys., 54(8), pp 3307-3616 (1971).
- **FANE A.G.**
Ultrafiltration of suspensions.
J. membr. sci., 20, pp249-259 (1984).

- **FANE A.G. ; FELL C.J.D. et WATERS A.**
The relationship between membrane surface pore characteristics and flux for ultrafiltration membranes.
J. membr. sci., 9, pp 245-262 (1981).
- **FANE A.G. ; FELL C.J.D. ; SUKI A..**
The effect of PH and Ionic Environnement on the Ultrafiltration of Protein Solutions with Retentive Membranes.
J. membr. sci., 16, pp 195-210 (1983).
- **FANE A.G. ; AWANG A.R. ; BOLKO M. ; MACOUN R., SCHOFIELD R., SHEN Y.R. et ZHA F.**
Metal Recovery from Wastewater Using Membranes.
Water sci. tech., 25(10), pp 5-18 (1992).
- **FERRY J.D.**
Ultrafilter membranes and ultrafiltration.
Chem. rev., 18, pp 373-455 (1936).
- **FRANK H.S. et EVANS M.W.**
Free volume and entropy in condensed systems.
J. chem. phys., 13(11), pp 507-532 (1945).
- **FROMMER M.A. ; MURDAY J.S. et MESSALEM R.M.**
Solubility and diffusivity of water and salt in aromatic polyamide film.
Eur. polym. J., 9, pp 367-373 (1973).
- **GAREM A.**
Applications de la nanofiltration au fractionnement des hydrolysats peptidiques.
Thèse, ENSA Rennes (1995).
- **GASSIN A.**
Aspects réglementaires de l'enrichissement alimentaire en France et en Europe.
Cahier Nutrition Diététique, 26(1), pp85-87 (1991).
- **GEANKOPLIS C.J.**
Transport processes and unit operations.
Allyn and Bacon Inc., Boston (1983).
- **GEKAS V. et HALLSTRÖM B.**
Critical literature review and adaptation of existing sherwood correlations to membrane operations.
J. membr. sci., 30, pp 153-170 (1987).
- **GREEN G. et BELFORT G.**
Fouling of UF membranes : lateral migration and the particle trajectory model.
Desalination, 35, pp 129-147 (1980).
- **GREGORY A.G.**
Desalination of sweet-type whey salt dripping for whey solids recovery.
Bull.-Int. Dairy Fed., 212, pp 38-49 (1987).
- **GUIZARD C.**
Les membranes de nanofiltration et leurs perspectives d'application dans les bio-industries.
Congrès Membranes et bioindustries (CNISF), Paris, (1993).

- **GUIZARD C. ; JULBE A. ; LARBOT A. et COT L.**
Nanostructure in sol-gel derived materials : application to the elaboration of nanofiltration membranes.
J. Alloys Comp., 188, pp 8-12 (1992).
- **GUIZARD C. ; AMBLARD P. ; BOUISSON X. ; DIAZ J.F. et LASSERRE J.C.**
La nanofiltration appliquée au traitement d'effluents.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 214-219 (1994).
- **GUPTA B.B. et HOWEL J.**
A. Microfiltration des boues sur membranes minérales : utilisation d'obstacles asymétriques.
Congrès Pollutec, Lyon (1994).
- **HARDOUIN V. ; VANDANJON L. ; JOUEN P. et ROBERT J.M.**
Procédé combiné extraction-membrane pour l'isolement et la purification de pigments naturels.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 175-181 (1994)
- **HAWKINS-CWIRKO E. et CARBONNELL R.G.**
Transport of electrolytes in charged pores. Analysis using the method of spatial averaging.
J. colloid interface sci., 129(2), pp 513-531 (1989).
- **HEYDE M.E., PETERS C.R. et ANDERSON J.E.**
Factors Influencing Reverse Osmosis Rejection of Inorganic Solutes from Aqueous Solution.
J. colloid interface sci., 50(3), pp 467-487 (1975).
- **HIEMENZ P.C.**
Principles of colloid and surface chemistry.
Marcel Dekker Inc., New-York (1986).
- **HIGUCHI A. et NAKAGAWA T.**
Membrane potential and ion transport in inhomogeneous ion-exchange membranes.
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 85(11), pp 3609-3621 (1989).
- **HOFFER E. et KEDEM O.**
Hyperfiltration in charged membranes : the fixed charge model.
Desalination, 2, pp 25-39 (1967).
- **HOPPE G.K.**
Reduction of mineral content by "loose" reverse osmosis.
Bienn. rev.-N.Z. Dairy Res. Int., pp 25-30 (1991).
- **HORNE R.A.**
Water and aqueous solutions : structure, thermodynamics and transport processes.
Wiley Interscience, New-york (1972).
- **HUNTER R.J.**
Foundation of colloid science.
Clarendon Press, Oxford (1989).
- **IKEDA K. ; NAKANO T. ; ITO H. ; KUBOTA T. et YAMAMOTO S.**
New composite charged reverse osmosis membrane.
Desalination, 68, pp 109-119 (1988).
- **JELLEN P.**
Nanofiltration - A New Membrane Processing Application for Demineralisation in the Dairy Industry.
Can. Inst. Food Sci. Technol. J., 24(5), pp 200-202 (1991).

- **JIOKAP NONO Y. et GHOUL M.**
Tangential microfiltration of milk : effect of transmembrane pressure and bacterial morphology on permeate flux and decimal reduction number.
M.A.N. Microbiol. aliment. nutr., 13, pp 25-30 (1995)
- **JITSUHARA I. et KIMURA S.**
Rejection of inorganics salt by charged UF membranes of sulfonated polysulfone.
J. Chem. Eng. Jpn., 16(5), pp 394-399 (1983).
- **JONSSON G. et BOESEN C.E.**
Water and solute transport through cellulose acetate reverse osmosis membranes
Desalination, 17, pp 145-165 (1977).
- **JOURDAN M.F.**
Présentation et comparaison de résultats d'essais d'efficacité de membranes de microfiltration mettant en oeuvre différents moyens de détection des particules.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 452-457 (1994).
- **JULBE A. ; GUIZARD C. ; LARBOT A. ; COT L et GIROIR-FENDLER A.**
The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactor.
J. membr. sci., 77, pp 137-153 (1993).
- **KAR-ON LEUNG B. et ROBINSON G.B.**
Ultrafiltration Properties of Hydrogel Analogues of Basement Membrane : a comparison of the pore theory and the fibre-matrix hypothesis.
J. membr. sci., 51, pp 141-159 (1990).
- **KATCHALSKY A. et CURRAN P.F.**
Non equilibrium thermodynamics in biophysics.
Harvard University Press, Cambridge (EU) (1964)
- **KEDEM O. et KATCHALSKY A.**
Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non electrolytes.
Biochim. biophys. acta., 27, pp 229-246 (1958).
- **KELLY J.**
Partial desalination of whey by nanofiltration.
Thèse, université Limerick (Irlande) (1991).
- **KELLY J. et KELLY P.M.**
Desalination and concentration of whey by nanofiltration.
Ir. J. food sci. technol., 13(2), pp 158-159 (1989).
- **KELLY J. et KELLY P.M.**
Desalination of acid whey by nanofiltration.
Int. Dairy J., 5(3), pp 291-303 (1995).
- **KELLY P.M. et OTTESEN N.**
Recent developments in the manufacture of membrane equipment.
Bull.- Int. Dairy Fed., special issue 9504, 4, pp 125-135 (1995).
- **KELLY P.M. ; HORTON B.S. et BURLING H.**
Partial demineralisation of whey by nanofiltration.
Bull.- Int. Dairy Fed., special issue 9201, chap 10 (1991).

- **KIM K.J. ; FANE A.G. ; BEN AIM R. ; LIN M.G. ; JONSSON G. ; TESSARO I.C. ; BROEK A.P. et BARGEMAN G.**

A comparative study of techniques used for porous membrane characterization : pore characterization.

Membranes, 87, pp 35-46 (1994).

- **KIM K.J. et FANE A.G.**

Low voltage scanning electron microscopy in membrane research.

Membranes, 1988, pp 103-114 (1994).

- **KIMURA S.**

Transport phenomena in membrane separation processes.

J. Chem. Eng. Jpn., 25(5), pp 469-480 (1992).

- **KOBATAKE Y. et KAMO N.**

Transport processes in charged membranes.

Prog. polym. sci. Jpn., 5, pp 257-300 (1973).

- **KON S.K.**

Le lait et les produits laitiers dans la nutrition humaine.

F.A.O., Rome (1972).

- **KOUTAKE M. ; MATSUNO I. ; NABETANI H. et NAKAJIMA M.**

Classification of resistance to permeation caused by fouling during ultrafiltration of whey and skim milk.

Biosci. Biotech. Biochem., 56(5), pp 697-700 (1992).

- **KOUTAKE M. ; MATSUNO I. ; NABETANI H. ; NAKAJIMA M. et WATANABE A.**

Osmotic pressure model of membrane fouling applied to the ultrafiltration of whey.

J. food eng., 18, pp 313-334 (1993).

- **KRONER K.H., NISSINEN V. et ZIEGLER H.**

Improved dynamic filtration of microbial suspensions.

Bio/technology, 5, pp 921-926 (1987).

- **LE M.S. et HOWELL J.A.**

Alternative of ultrafiltration.

Chem. eng. res. Dev., 62, pp 373-380 (1984).

- **LEGERON J.P. ; PRUNIER T. et CASSARD L.**

Contribution à la production d'eau destinée à la consommation de petites collectivités par un automate de filtration membranaire.

Congrès Pollutec, Lyon (1994).

- **LENTSCH S.**

Mécanismes impliqués dans le fractionnement des mélanges albumine-lactoferrine et albumine-PEG.

Thèse, université Paul Sabatier-Toulouse (1993).

- **LEVINE S. ; MARRIOT J.R. ; NEALE G. et EPSTEIN N.**

Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials.

J. colloid interface sci., 52(1), pp 136-149 (1975).

- **LEVY P.F. et EARLE R.**

The effect of channel height and channel spacers on flux and energy requirements in cross flow filtration.

J. membr. sci., 91, pp 135-143 (1994).

- **LIM J.H.F. ; JIA X. ; JAFFUALI R. et DAVIES G.A.**
Statistical models to describe the structure of porous ceramic membranes.
Membranes, 28(1-3), pp 821-854 (1993).
- **LO S.M. ; DIAW M. ; DIAWARA C.K. ; N'DIAYE I. et RUMEAU M.**
Complexation ultrafiltration-électrolyse. Application aux traitements des effluents. Cas de l'élimination du cadmium.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 335-340 (1994).
- **LONSDALE H.K. ; MERTEN U. et RILEY R.L.**
Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes.
J. appl. polym. sci., 9, pp 1341-1362 (1965)
- **LYWOOD W.J.**
The demonstration of membrane technology for the recovery and reuse of industrial cooling water.
Congrès Pollutec, Lyon (1994)
- **MACOUN R.G. ; SHEN Y.R. ; FANE A.G. et FELL C.J.D.**
Nanofiltration : Theory and Applications to Ionic Separations.
Proceedings Chemeca 91, Newcastle, Australia, pp 398-405 (1991).
- **MADSEN R.F.**
New development in the purification of beet sugar.
Int. Sugar J., 92(1103), pp 221-223 (1990).
- **MASON E.A. et LONSDALE H.K.**
Statistical mechanical theory of membrane transport.
J. membr. sci., 51, pp 1-81 (1990).
- **MATAMOROS H. ; CABASSUD C. ; AURELLE Y. et COTTERET J.**
Traitement des huiles de coupe de type microémulsion par ultrafiltration et couplage UF/osmose inverse.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 233-238 (1994)
- **MATSUURA T. et SOURIRAJAN S.**
Reverse Osmosis Transport Through Capillary Pores Under the Influence of Surface Forces.
Ind. eng. chem. Prod. res. dev., 20, pp 273-282 (1981).
- **MAUBOIS J.L.**
Membranes et industrie laitière.
Congrès Membranes et bioindustries (CNISF), Paris (1993).
- **MAUREL A.**
Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle. Considérations théoriques.
Techniques de l'ingénieur, J2790, pp 1-24 (1993).
- **Mc DONNOGH R.M. ; FANE A.G. et FELL C.J.D.**
Charge effects in the cross flow filtration of colloids and particulates.
J. membr. sci., 43, pp 69-85 (1989).
- **MEADOWS D.M. ; WADLEY S. et BUCKLEY C.A.**
Evaluation for the recovery of brine from sugar liquor decolourising resin regeneration water.
Water sci. technol., 25(10), pp 339-350 (1992).

- **MEHDIZADEH M. et DICKSON J.M.**
Theoretical Modification of the Surface Force-Pore Flow Model for Reverse Osmosis Transport.
J. membr. sci., 42, pp 119-145 (1989).
- **MEHDIZADEH M. et DICKSON J.M.**
Solving non linear differential equations of membrane transport by orthogonal collocation.
Comput. chem. eng., 14(2), pp 157-160 (1990).
- **MEHDIZADEH M. et DICKSON J.M.**
Evaluation of Surface Force-Pore Flow and Modified Surface Force-Pore Flow Models for Reverse Osmosis Transport.
Chem. eng. commun., 103, pp 65-82 (1991).
- **MEHDIZADEH M. et DICKSON J.M.**
Modeling of Reverse Osmosis in the Presence of Strong Solute-Membrane Affinity.
AIChE J., 39(3), pp 434-445 (1993).
- **MEIRELES M. ; AIMAR P. et SANCHEZ V.**
Les techniques à membrane: micro et ultrafiltration.
Biofutur, 11, pp 3-17 (1992).
- **MEIRELES M**
Influence de la Structure Poreuse sur le Transfert de Solvant et de Soluté en Ultrafiltration.
Thèse, Université Paul Sabatier-Toulouse (1989).
- **MENJEAUD C. ; PONTIÉ M. et RUMEAU M.**
Mécanismes de transfert en osmose inverse.
Entropie, 179, pp 13-29 (1993).
- **MENNERAY G. et FLORENTIN W.**
Traitement des effluents de chaînes de ressuage.
Congrès Pollutec, Lyon (1994).
- **MESPLEDE J. et QUEYREL J.L.**
Précis de chimie-solution aqueuse.
Bréal, Rome (1992).
- **MOHR P. et POMMERENING K.**
Affinity chromatography- Pratical and theoritical aspects.
Marcel Dekker Inc., Bâle (1985)
- **MONTICELLI G. et CELENTANO F.**
Considerations on different thermodynamic model for mass transport accross membranes.
J. membr. sci., 16, pp 109-120 (1983).
- **MORABITO D.**
Production d'acide lactique par L. caséi sur lactosérum : études cinétiques, modélisation et simulation de procédé intégré.
Thèse, INPL-Nancy (1994).
- **MORRISON Jr. F.A. et OSTERLE J.F.**
Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries.
J. chem. phys., 43(6), pp 2111-2115 (1965).
- **MOUTOUNET M. et ESCUDIER J.L.**
Techniques séparatives à membranes et oenologie.
Congrès Membranes et bioindustries (CNISF), Paris (1993).

- **NABETANI H. ; NAKAJIMA M. ; WATANABE A. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**

Effect of osmotic pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumine.
AIChE J., 36(6), pp 907-915 (1990).

- **NABETANI H. ; NAKAJIMA M. ; WATANABE A. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**

Prediction of the flux for the reverse osmosis of a solution containing sucrose and glucose.
J. Chem. Eng. Jpn., 25(5), pp 575-580 (1992).

- **NAKAO S.I. et KIMURA S.**

Analysis of solutes rejection in ultrafiltration.
J. Chem. Eng. Jpn., 14(1), pp 32-37 (1981).

- **NAULEAU F. ; DHERBOMEZ B. ; BENHABILES A. et BEN-AIM R.**

Elimination de la matière organique des eaux à potabiliser par nanofiltration. Comparaison avec la filtration sur charbon actif sur grain (CAG).
Congrès Interfiltra, Paris, pp 107-117 (1994).

- **NIAY R.**

Première station de désinfection des eaux résiduaire d'un village côtier par membranes de microfiltration.
Congrès Pollutec, Lyon (1994)

- **NIELSEN D.W. et JONSSON G.**

Bulk phase criteria for negative ion rejection in nanofiltration of multicomponents salts solutions.
Sep. sci. technol., 29(9), pp 1165-1182 (1994).

- **NIELSON C.E.**

Recycling of waste waters from textile dyeing using cross flow membrane filtration.
Filtr. sep., sep-oct, pp 593-595 (1994).

- **NYSTRÖM M. ; PIHLAJAMAKI A. et ESHAMI N.**

Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and measurements.
J. membr. sci., 87(3), pp 245-256 (1994).

- **PALECEK S.P. et ZYDNEY A.L.**

Intermolecular electrostatic interactions and their effect on flux and protein filtration.
Biotechnol. prog., 10, pp 207-213 (1994).

- **PARSEGIAN A.**

Energy of an ion crossing a low dielectric membrane : solutions to four relevant electrostatic problems.
Nature, 221(mars), pp 844-846 (1969).

- **PATERSON S.L.**

Application of membrane technology in downstream processing in biotechnology.
Aust. J. Dairy Technol., 3(1), pp 63-68 (1989).

- **PEPPAS N.A. et MEADOWS D.L.**

Macromolecular structure and solute diffusion in membranes : an overview of recent theories.
J. membr. sci., 16, pp 361-377 (1983).

- **PEPPER D.**

RO-fractionation membranes.
Desalination, 70, pp 89-93 (1988).

- **PERRUT M.** et **NICOUD R.M.**

Les procédés de fractionnement.
Entropie, 171, pp 35-44 (1992).

- **PERRY M.** et **LINDER C.**

Intermediate reverse osmosis-ultrafiltration (RO-UF) membranes for concentration and desalting of low molecular weight organic solutes.
Desalination, 71, pp 233-245 (1989).

- **PETERSEN R.J.**

Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes.
J. membr. sci., 83, pp 81-150 (1993).

- **PIHLAJAMÄKI A.** et **NYSTRÖM M.**

Streaming potential methods in characterisation of membranes.
Euromembrane 95 Proceedings, Bath (Angleterre), 1, pp 193-196 (1995).

- **PITERA E.** et **MIDDLEMAN S.**

Convection promotion in tubular desalination membranes.
Ind. eng. chem. pro. res. dev., 12(1), pp 52-56 (1973).

- **PONTIE M.** ; **RUMEAU M.** ; **SISSOKO H.** et **MAR-DIOP C.**

Dessalement sélectif des eaux saumâtres fluorurées du bassin du Sénégal par nanofiltration.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 101-106 (1994)

- **POPESCU G.** ; **ALBBU B.** ; **RATA D.** ; **MOISE L.** et **NECHIFOR G.**

Concentration des colorants azoïques sur des membranes de polysulfone à l'aide d'ultrafiltration micellaire.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 395-400 (1994).

- **PORTER M.C.**

Concentration polarisation with membrane ultrafiltration.
Ind. eng. chem. pro. res. dev., 11(3), pp 234-248 (1972).

- **POST A.J.** et **GLANDT E.D.**

Equilibrium partitionning in pores with adsorbing walls.
J. Colloid interface. sci., 108(1), pp 31-45 (1985).

- **PRADANOS P.** ; **ARRIBAS J.I.** et **HERNANDEZ A.**

Hydraulic permeability, mass transfer and retention of PEGS in cross flow ultrafiltration through a symmetric microporous membrane.
Sep. sci. technol., 27(15), pp 2121-2142 (1992).

PROTAIS J.C. et **BARRAUD V.**

Application industrielle de la nanofiltration. Desulfatation des eaux d'exhaure de mines.
Congrès Pollutec, Lyon (1994).

- **RABAUD J.N.**

Culture de cellules eucaryotes et production de protéines par des bioréacteurs à membrane.
Membranes et bioindustries (CNISF), Paris (1993).

- **RAMAN L.P.** ; **CHERYAN M.** et **RAJAGOPALAN N.**

Consider nanofiltration for membrane separation.
Congrès Chem. Eng. Prog., Mars, pp 68-74 (1994).

- **RANDON J.** ; **LIRA H.** et **PATERSON R.**

Protein filtration using surface modified ceramic membranes.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 44-49 (1994)

- **RAUTENBACH R. et ALBRECHT R.**
Membrane Processes.
Wiley & Sons, New-York (1989).
- **RAUTENBACH R. et GROESCHL A.**
Separation potential of nanofiltration membrane.
Desalination, 77, pp 73-84 (1990).
- **REID R.C. ; PRAUSNITZ J.M. et POLING B.E.**
The properties of gases and liquids.
Mc Graw Hill Book Company, New-York (1987).
- **RIDGWAY H.F. ; JUSTICE C.A. ; WHITTAKER C. ; ARGO D.G. et OLSON B.H.**
Biofilm fouling of RO membranes. It's nature and effect on treatment of water for reuse.
J.- Am. Water Works Assoc., 76(6), pp 94-102 (1984).
- **RIPPERGER S. et SCHULZ G.**
Microporous membranes in biotechnical application.
Bioprocess eng., 1, pp 43-49 (1986).
- **ROGISSART I., AIMAR P. et GEKAS W.**
Etude des Mécanismes de Sélectivité d'une Membrane d'Ultrafiltration.
Congrè du Génie des Procédés, 5(15), pp 37-42 (1991).
- **RUDIE B.J., ROSS G.S., HARROLD S.J. et PAULSON D.J.**
Effects of Surface Force Interactions on an NF/UF Membrane.
Desalination, 90, pp 107-118 (1993).
- **SASHIDAR V. et RUCKENSTEIN E.**
Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes.
J. colloid interface sci., 85(2), pp 332-362 (1982).
- **SATTERFIELD C.N. ; COLTON C.K. et PITCHER Jr W.H.**
Restricted diffusion in liquids within fine pores.
AIChE J., 19(3), pp 628-635 (1973).
- **SCHIRG P. et WIDMER F.**
Characterization of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye-salts solutions.
Desalination, 89, pp 89-107 (1992).
- **SCHULTZE N., MORELLE C. et EGLY J.M.**
Les Traitements de l'Eau Destinée au Laboratoire.
Biofutur, 117, pp 3-16 (1992).
- **SHCHORI E. et JAGUR-GRODZINSKY J.**
Permeabilities to salts and water macrocyclic polyether-polyamide membrane.
J. appl. polym. sci., 20, pp 773-788 (1976).
- **SHELUDKO A.**
Colloid chemistry.
Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1966).
- **SHERWOOD T.K. ; BRIAN P.L.T. et FISHER R.E.**
Desalination by reverse osmosis.
Ind. eng. chem. fundam., 6(1), pp 2-12 (1967)

- **SIEMER A.** et **SPEER-ANTIQUITÄTEN T.**
Recovery of etching bath effluent for furniture restoration.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 245-253 (1994).
- **SIMPSON A.E., KERR C.A.** et **BUCKLEY C.A.**
The Effect of pH on the Nanofiltration of the Carbonate System in Solution.
Desalination, 64, pp 305-319 (1987).
- **SOLTANIEH M.** et **GILL W.N.**
Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models.
Chem. eng. commun., 12, 279-363 (1981).
- **SONIN A.A.** et **ISAACSON M.S.**
Optimization of flow design in forced electrochemical systems, with special application to electrodialysis.
Ind. eng. chem. Prod. res. dev., 13(3), pp 241-248 (1974).
- **SOURIRAJAN S.**
The mechanism of demineralization of aqueous sodium chloride solution by flow under pressure through porous membrane.
Ind. eng. chem. fundam., 2(1), pp51-55 (1963).
- **SOURIRAJAN S.** et **MATSUURA T.**
Reverse osmosis and ultrafiltration.
American chemical Society, Washington (1985).
- **SPIEGLER K.S.**
Transport processes in ionic membranes.
J. chem. soc., Faraday trans., 54, pp 1408-1428 (1958).
- **SPIEGLER K.S.** et **KEDEM O.**
Thermodynamics of hyperfiltration (RO) criteria for efficient membranes.
Desalination, 1, pp 311-326 (1966).
- **STERN A.**
Environmental application of membrane separation processes
Congrès Pollutec, Lyon (1994).
- **SUKI A. ; FANE A.** et **FELL C.**
Flux decline in protein ultrafiltration.
J. membr. sci., 21, pp 269-283 (1984).
- **SYLACT**
Les Lactosérums : Produits du Lait aux Utilisations Multiples.
Sylact, Paris (1991).
- **TAN L.** et **SUDAK R.G.**
Removing colour from a ground water source.
J. -Am. Water Works Assoc., Jan, pp 79-87 (1992).
- **TANIMURA S. ; NAKAO S.** et **KIMURA S.**
Transport analysis of reverse osmosis of organic aqueous solutions.
J. Chem. Eng. Jpn., 24(3), pp 364-371 (1991).
- **TANIMURA S. ; YAMAGUCHI K. ; NAKAO S.I.** et **KIMURA S.**
Separation of alcohol aqueous solution by reverse osmosis and pervaporation using a poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)membrane.
J. Chem. Eng. Jpn., 25(5), pp 580-585 (1992).

- **TAYLOR J.S. ; THOMPSON D.M. et CARSWELL J.K.**
Applying membrane processes to ground water sources for trihalomethane precursor control.
J. -Am. Water Works Assoc., 79(8), pp 72-82 (1987).
- **THORAVAL V. ; FABRE A.P. et CUEILLE G.**
Membranes minérales de nanofiltration.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 152-155 (1994)
- **THORNE S.**
Mathematical modelling of food processing operations.
Elsevier applied food science, Londres (1992).
- **TIMMER J.M.K. ; VAN der HORST H.C. et ROBBERTSEN T.**
Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes.
J. membr. sci., 85, pp 205-216 (1993).
- **TKACIK G. et MICHAELS S.**
A rejection profile test for ultrafiltration membranes and devices.
Bio/technology, 9, pp 941-946 (1991).
- **TREFFRY-GOATLEY K. et GILRON J.**
The Application of Nanofiltration Membranes to the Treatement of Industrial Effluent and Process Streams.
Filtra. sep., Jan/Fev, pp 63-66 (1993).
- **TSURU T. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**
Effective charge density and pore structure of charged ultrafiltration membranes.
J. Chem. Eng. Jpn., 23(5), pp 604-610 (1990).
- **TSURU T. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**
Calculation of ion rejection by extended Nernst Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolytes solution.
J. Chem. Eng. Jpn., 24(4), pp 511-517 (1991).
- **TSURU T. ; URAIRI M. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**
Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes : experiment and analysis.
J. Chem. Eng. Jpn., 24(4), pp 518-524 (1991).
- **TSURU T. ; SHUTOU T. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**
Peptide and amino acid separation with nanofiltration membranes.
Sep. sci. technol., 29(8), pp 971-984 (1994).
- **VALVERDE-MARGELY M.C.**
Synthèse de l'enquête MISS sur les techniques membranaires.
Congrès Pollutec, Lyon (1994).
- **VEISSEYRE R.**
Technologie du lait : constitution, récolte, traitement et transformation du lait
La Maison Rustique, Paris, pp 250-275 (1975).
- **VILLADSEN J.V. et MICHELSEN M.L.**
Solution of differential equation models by polynomial approximation.
Prentice-Hall Inc., New-Jersey (1978).
- **VILLADSEN J.V. et STEWART W.E.**
Solution of boundary value problems by orthogonal collocation.
Chem. Eng. Sci., 22, pp 1483-1501 (1967).

- **VOLPINI D. ; FABRE A.P. et AUDINOS R.**

Potabilisation d'une eau de surface par ultrafiltration et microfiltration tangentielle avec des membranes organiques.
Congrès Interfiltra, Paris, pp 118-123 (1994).

- **VONK M.W. et SMIT J.A.M.**

Positive and negative ion retention curve of mixed electrolytes in reverse osmosis with a cellulose membrane. An analysis on the basis of the generalised Nernst-Planck equation.
J. colloid interface sci., 96(1), pp 121-134 (1983).

- **WANG X.L. ; TSURU T. ; TOGOH M. ; NAKAO S.I. et KIMURA S.**

Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes.
J. chem. Eng. Jpn., 28(2), pp 186-192 (1995).

- **YAHYA M.T. ; CLUFF C.B. et GERBA C.P.**

Virus removal by slow sand filtration and nanofiltration.
Water sci. technol., 27(3-4), pp 445-448 (1993).

- **YAROSHCHUK A.E.**

Solution-diffusion imperfection model revised.
J. Membrane Science., 101, pp 83-87 (1995).

- **YAROSHCHUK A.E. et VOVKOGON Y.A.**

Phenomenological theory of pressure driven transport of ternary electrolyte solutions with a common coion and its specification for capillary space charge model.
J. membr. sci., 86, pp 1-18 (1994).

- **YEH H.M. et CHENG T.W.**

Osmotic Pressure Model with Permeability Analysis for Ultrafiltration in Hollow-Fiber Membrane Modules.
Sep. sci. technol., 3, pp 91-98 (1993).

- **ZADOW J.G.**

Fermentation of whey and permeate.
Bull. -Int. Dairy Fed., 233(5), pp 53-60 (1989).

- **ZAÏDI A. ; BUISSON H. ; SOURIRAJAN S. et WOOD H.**

Ultrafiltration and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry.
Water sci. technology, 25(10), pp 263-276 (1992).

- **ZHOU Q.H. ; SOURIRAJAN S. et MATSUURA T.**

A transport model for reverse osmosis separation of binary organic liquid mixture.
Chem. eng. commun., 104, pp 177-208 (1991).

ANNEXE

I- Méthode de la collocation orthogonale

Les méthodes de collocation sont basées sur une approximation polynômiale de la solution exacte de l'équation différentielle. Cette technique est utilisée aussi bien pour la résolution d'équations différentielles linéaires que non linéaires, par exemple, en génie chimique pour résoudre les équations de distribution de concentration et de température dans les réacteurs chimiques (Villadsen et Stewart, 1967).

Le choix des points où l'approximation est réalisée est très important dans la précision de ces méthodes. La technique de collocation est dite optimale lorsque les points sont choisis comme les racines d'un polynôme orthogonal. Cette méthode sera appelée collocation orthogonale si le polynôme utilisé est un polynôme de Legendre (Villadsen et Michelsen, 1978).

I-1 Principe

Si on cherche à résoudre l'équation : $\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + f(x,y) = 0$ avec les conditions limites

$$\begin{cases} x=0 & \frac{dy}{dx} = 0 \\ x=1 & y = 0 \end{cases}$$

On profite de la symétrie en posant $u = x^2$ on obtient l'équation :

$$4 \left(u \frac{d^2y}{du^2} + \frac{dy}{du} \right) + f[u, y(u)] = 0$$

Une solution de cette équation peut être approximée par un polynôme de Legendre de la forme $y_N = \sum_{i=1}^{N+1} l_i(u) y(u_i)$. Cette solution est introduite dans l'équation différentielle et le résidu de la différence est égalisé à zéro pour les points de collocation.

Ces points de collocation sont pris aux racines u_j du polynôme solution y_N . La détermination des points de collocation nécessite le calcul des coefficients $l_i(u_j)$. La procédure est décrite par Villadsen et Michelsen (1978).

Le résidu R_N s'écrit : $R_N = 4 \left(u \frac{d^2y_N}{du^2} + \frac{dy_N}{du} \right) + f[u, y(u)]$ et on pose $R_N(u_j) = 0$ aux points de collocation u_j , où $i = 1 \dots N$, ce qui aboutit à l'équation :

$$R_N(u_j) = 4 \left[u_j \left(\frac{d^2 y_N}{du^2} \right)_{u=u_j} + \left(\frac{dy_N}{du} \right)_{u=u_j} \right] + f[u_j, y(u_j)]$$

L'équation peut être alors écrite sous la forme suivante :

$$4 \left(u_j \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} y_j + \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} y_j \right) + f(u_j, y_j) = 0$$

avec :

$$B_{ij} = \frac{d^2 y_j}{du^2} \Big|_{u=u_i}$$

$$A_{ij} = \frac{dy_j}{du} \Big|_{u=u_i}$$

$$\text{Et les deux conditions limites deviennent alors : } \begin{cases} \sum_{j=1}^{N+2} A_{1j} y_j = 0 \\ y_{N+2} = 0 \end{cases}$$

Nous aurons donc un système à $N+2$ équations avec $N+2$ inconnus ($y(u_j)$ $j = 1, \dots, N+2$). La méthode de collocation orthogonale transforme la résolution d'une équation différentielle en résolution d'un système d'équations aux points de collocation.

Ce système d'équations non linéaires peut être résolu par la méthode de Newton-Raphson. Cette méthode consiste à mettre le système d'équations sous la forme d'un vecteur : $H = Cu + d + F(u, y(u))$ avec : $C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}$

La matrice C et le vecteur d contiennent des éléments constants et la non linéarité est introduite exclusivement dans $F(u, y(u))$.

On suppose que $u = u_1$ est une solution et on fait un développement limité de H du premier ordre :

$$H(u_0) + \bar{J}(u_0) (u_1 - u_0) = H(u_1) = 0$$

avec $\bar{J}(u_0)$ la matrice jacobienne.

On peut alors résoudre l'équation :

$$H(u_0) + \bar{J}(u_0) (u_1 - u_0) = 0$$

d'où :

$$u_1 = u_0 - \bar{J}(u_0)^{-1} H(u_0)$$

Par récurrence, on peut généraliser cette équation : $u_{i+1} = u_i - \bar{J}(u_i)^{-1} H(u_i)$

I-2 Application à l'équation différentielle du modèle proposé

L'équation différentielle (III-5) du modèle est de la forme décrite précédemment :

$$\left[\frac{d^2\alpha(\rho)}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\alpha(\rho)}{d\rho} \right] + \frac{1}{\beta_1} \left[\frac{\Delta P}{\pi_e} - \frac{\pi_e \sigma_e(\rho) - \pi_s \sigma_s(\rho)}{\pi_e} \right] - \frac{1}{\beta_1} \left(1 - \frac{1}{b(\rho)} \right) [\alpha(\rho) + w(\rho)] \left\{ 1 + \frac{1 - (\pi_3 / \pi_2) K^*(\rho)}{e^{[\alpha(\rho) + w(\rho)]} - 1} \right\} e^{-\phi(\rho, 0)} = 0$$

L'équation est écrite sous la forme suivante :

$$u_j \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \alpha_j + \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \alpha_j + f(\rho_j, \alpha_j) = 0$$

avec :

$$B_{ij} = \left. \frac{d^2\alpha_j}{d\rho^2} \right|_{\rho=\rho_i}$$

$$A_{ij} = \left. \frac{d\alpha_j}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_i}$$

$$f(\rho_i, \alpha_i) = \frac{1}{\beta_1} \left[\frac{\Delta P}{\pi_2} - \frac{\pi_2 \sigma_2(\rho) - \pi_3 \sigma_3(\rho)}{\pi_2} \right] - \frac{1}{\beta_1} \left(1 - \frac{1}{b(\rho)} \right) [\alpha(\rho) + w(\rho)] \left\{ 1 + \frac{1 - (\pi_3 / \pi_2) K^*(\rho)}{e^{[\alpha(\rho) + w(\rho)]} - 1} \right\} e^{-\phi(\rho, 0)} = 0$$

Les deux conditions limites deviennent alors:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{N+2} A_{1j} \alpha_j = 0 \\ \alpha_{N+2} = 0 \end{cases}$$

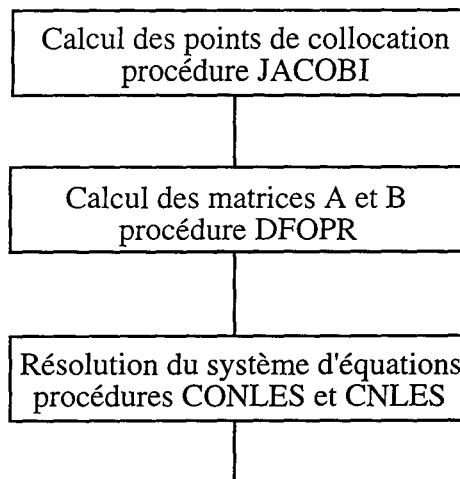
La résolution du système d'équation est réalisée par la méthode de Newton-Raphson en posant : $H = Cu + d + F(\rho, \alpha)$ avec : $C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}$

La matrice C et le vecteur d contiennent des éléments constants et la non linéarité est introduite exclusivement dans $F(\rho, \alpha)$.

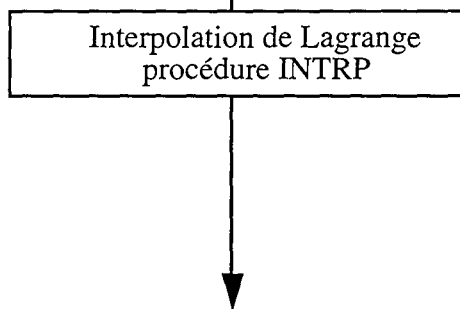
$$d = \frac{1}{\beta_1} \left[\frac{\Delta P}{\pi_2} - \frac{\pi_2 \sigma_2(\rho) - \pi_3 \sigma_3(\rho)}{\pi_2} \right]$$

$$F(\rho_i, \alpha_i) = -\frac{1}{\beta_1} \left(1 - \frac{1}{b(\rho)} \right) [\alpha(\rho) + w(\rho)] \left\{ 1 + \frac{1 - (\pi_3 / \pi_2) K^*(\rho)}{e^{[\alpha(\rho) + w(\rho)]} - 1} \right\} e^{-\phi(\rho, 0)}$$

Calcul des solutions aux points de collocation



Calcul des solutions sur l'ensemble du pore



Profil de vitesse

Schéma 8 : Procédures du programme de résolution de l'équation différentielle

Le nombre optimal de points de collocation est de 5. Au delà, le temps de calcul est beaucoup plus long alors que la précision n'est pas réellement augmentée.

Pour résoudre l'équation différentielle, nous avons donc pris les 5 points de collocation suivants :

$$\begin{aligned}\rho_1 &= 0 \\ \rho_2 &= 0,085714286 \\ \rho_3 &= 0,409466864 \\ \rho_4 &= 0,787659462 \\ \rho_5 &= 1\end{aligned}$$

I-3 Programmes informatiques

Plusieurs programmes informatiques ont été développés afin d'effectuer les différentes étapes de calcul. Ces programmes écrits en Fortran 77 ont été implantés sur une Station de Travail SUN et sont décrits par Villadsen et Michelsen (1978). L'ensemble de la démarche utilisée est présentée dans le schéma 8.

** Procédures JACOBI et DFOPR*

La subroutine JACOBI calcule les n zéros du polynôme P_N , c'est à dire les N points de collocation. La convergence est alors effectuée selon une itération de Newton, en supposant que P_N est strictement décroissant. La subroutine DFOPR permet le calcul des matrices A et B .

Ces deux subroutines permettent la mise en place du système d'équations qui est résolu.

** Procédures CONLES et CNLESS*

Elles permettent de résoudre le système d'équations non linéaires. C'est un sous-programme pour la résolution de systèmes d'équations algébriques non linéaires où les variables peuvent être sujettes à des contraintes du type $x_i > 0$. L'origine de ces contraintes peut être physique ou liée aux fonctions intervenant dans le calcul. La résolution est réalisée par une méthode hybride de type Levenberg-Marquardt.

** Procédure INTRP*

Cette procédure permet de réaliser l'interpolation pour obtenir les valeurs intermédiaires, entre les points de collocation, de α sur l'intervalle $(0 ; 1)$.

II- Optimisation

Le modèle développé nécessite l'identification des paramètres inconnus θ_1 , θ_2 , R_p , E et A en comparant les résultats expérimentaux et les résultats du modèle. La différence est minimisée en utilisant une technique d'optimisation.

La méthode d'optimisation utilisée est celle de FLEXIPLEX qui utilise la technique de Levenberg-Marquardt. Le principe est la combinaison d'une méthode à convergence globale (convergence assurée mais lente) et d'une méthode de convergence locale (convergence rapide si l'estimation est bonne). Cette méthode permet de déterminer les paramètres en minimisant la fonction objectif suivante :

$$F = \sum_i \left(\frac{TR_{\text{exp}} - TR_{\text{modèle}}}{TR_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{Flu_{\text{exp}} - Flu_{\text{modèle}}}{Flu_{\text{exp}}} \right)^2$$

Le schéma d'utilisation est le suivant :

- initialisation de C_m , C_p , θ_1 , θ_2 , R_p , E , A
- résolution de l'équation
- calcul de N_T et R
- calcul de C_p
- test d'optimisation
- réinitialisation de θ_1 , θ_2 , R_p , E , A

Pour faciliter l'optimisation par la méthode de FLEXIPLEX, les paramètres sont partiellement normés pour que leurs valeurs soient du même ordre de grandeur. En effet, une des difficultés lors de l'optimisation est que le critère à optimiser ne soit pas sensible aux variations d'une ou plusieurs variables.

III- Simulation

La simulation est réalisée en utilisant la procédure CONL pour la résolution de l'équation. La valeur est obtenue par itération en initialisant avec une valeur de concentration de perméat égale à deux fois la concentration d'alimentation. La convergence du modèle est obtenue lorsque la valeur initiale de la concentration du perméat (C_p) est égale à la valeur finale. La réinitialisation est réalisée en décrémentant la valeur précédente.

Le schéma d'utilisation est le suivant :

- initialisation de C_m , C_p , θ_1 , θ_2 , R_p , E , A
- résolution de l'équation
- calcul de C_p
- test d'optimisation
- réinitialisation de C_p .

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

**Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Braboïs**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur LEGRAND, Professeur, C.R.T.T. Saint Nazaire,
Monsieur SANCHEZ, Directeur de Recherche CNRS, Université Paul
Sabatier Toulouse.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PONTALIER Pierre-Yves

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Identification et modélisation du transfert de matière dans des
membranes de nanofiltration".**

en vue de l'obtention du titre de :

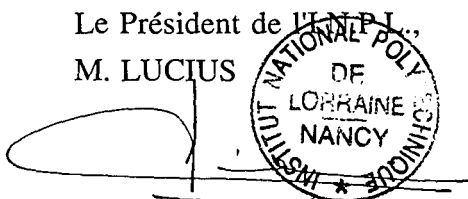
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : "BIOTECHNOLOGIES & INDUSTRIES ALIMENTAIRES"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre le, **30 Mai 1996**

Le Président de l'INPL,
M. LUCIUS



Résumé

Les membranes de nanofiltration sont caractérisées par leurs propriétés de séparation soit de molécules organiques de bas poids moléculaire et des sels, soit des sels de valences différentes. Leurs capacités de fractionnement sont de plus en plus utilisées dans le traitement de l'eau ou le traitement d'effluents polluants d'origine industrielle mais aussi dans la concentration de molécules biologiques à haute valeur ajoutée comme les antibiotiques. L'apparition trop récente de ces membranes n'a pas permis de comprendre les mécanismes impliqués lors de la ségrégation.

Nous avons réalisé l'étude des propriétés de séparation de trois membranes de seuil de coupure de 100, 200 et 400 daltons, dans une large gamme de conditions hydrodynamiques et physico-chimiques. Les résultats nous ont montré que les molécules sont retenues en deux temps. Les particules de grande taille ou fortement chargées sont retenues à la surface de la membrane par effet tamis ou interactions électrostatiques. Les molécules de petite taille et faiblement chargées pénètrent dans les pores de la membrane. Le transfert de ces molécules dépend alors de la force d'entraînement hydrodynamique et des forces de surface (électrostatique, friction, viscosité, hydratation). Les forces de surface ne sont pas négligeables car la taille des pores est très faible ce qui implique que les molécules sont toujours proches de la paroi.

Les résultats expérimentaux ont servi de base à l'élaboration d'un modèle qui prend en compte toutes ces hypothèses. Le bilan de force s'exerçant sur les molécules de solvant et de soluté aboutit à une équation différentielle complexe résolue par la méthode de collocation orthogonale. La procédure rédigée en Fortran 77 est implantée sur station Sun. Les résultats obtenus montrent que le modèle décrit correctement les hypothèses émises et les résultats expérimentaux obtenus avec des solutions simples ou binaires.

Summary

Nanofiltration membranes are characterised by their ability to separate in one hand small organic compounds from salts and in other hand ions from different valences. Their properties are used in water and waste water treatment and for concentration-purification of biological molecules like antibiotics.

We have realised the study of the separation properties of three membranes with a molecular weight cut off of 100, 200 and 400 daltons in a wide range of hydrodynamic and physico-chemical conditions. The results show segregation can occur at two steps : i) big or charged molecules are retained outside the membrane by sieving effect or electrostatic interactions ii) small molecules with a low charge enter in the pore, where their transport depends on hydrodynamic and surface forces (electrostatic, friction, viscosity, hydration). The surface forces cannot be neglected because the diameter of the pores is very small which implies molecules remain close to the pore wall. The conclusion obtained from the experimental results were used as hypothesis for the development of a model. A balance of the forces acting on solvent and solute lead to a differential equation solved by collocation method. The procedure were realised in FORTRAN 77 on Sun work station. The results obtained describe the hypothesis and experimental results of single and binary solutions with the three membranes.