

I.1 Introduction.

Dans ce premier chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baromembranaires d'une manière générale. Ensuite, nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage) les flux de perméats en nanofiltration. Nous étudierons ensuite les interactions solutés-membranes qui gouvernent les propriétés de séparation des composés organiques et nous ferons un bilan des modèles décrivant le transfert de matière au sein des membranes de nanofiltration.

I.2 Généralités sur les membranes : Procédés et Matériaux.

I.2.1 Définition de la membrane.

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...). Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le rétentat, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane. Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane. A l'inverse, les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%. Le SC (seuil de coupure) est

relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure I-1). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

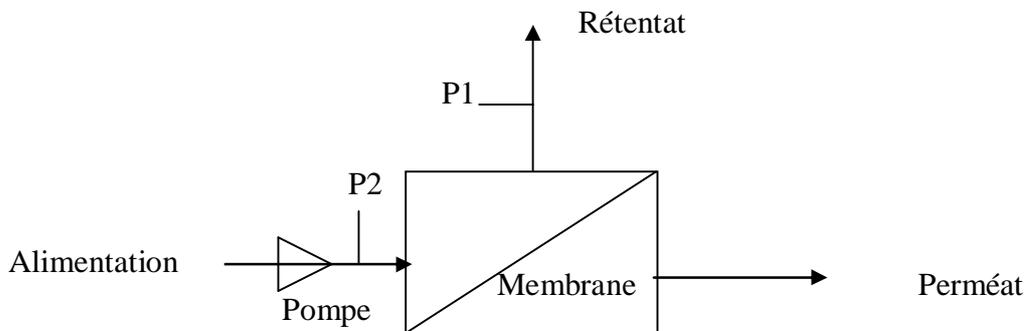


Figure I-1 : Procédé de séparation membranaire tangentielle.

I.2.2 Classification des membranes : Matériaux membranaires

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Il existe différents types de membranes :

I.2.2.1 Les membranes minérales (ou inorganique).

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur

résistance mécanique, chimique et thermique [16] [17] (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=1-14$). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux "agressifs" et/ou non aqueux [18]. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

I.2.2.2 Les membranes organiques.

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose [19] ou à partir de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyimides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés [16] possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane (*Figure I-2*). La gamme de polymères disponibles permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires [20][21].

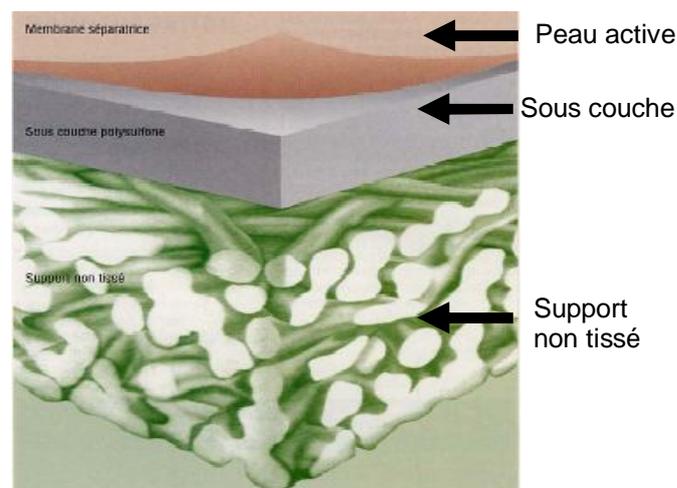


Figure I-2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

Chapitre I

La préparation des membranes organiques se fait par deux procédés: l'inversion de phase et la polymérisation interfaciale :

- l'inversion de phase est utilisée pour la fabrication des membranes de MF et d'UF. Elle consiste à déposer sur un support macroporeux (textile, tissé) ($< 100 \mu\text{m}$) une fine couche (0,3 à $3 \mu\text{m}$) de polymère en solution concentrée (collodion), que l'on fait précipiter par immersion dans un bain de non solvant, généralement de l'eau ;
- la polymérisation interfaciale, est utilisée pour la réalisation de la peau active des membranes de NF et d'OI. Une réticulation augmente la résistance mécanique et chimique de la membrane formée.

L'utilisation de polymères fonctionnels confère des propriétés plus spécifiques aux membranes. Dans le cas de la filtration de fluides non aqueux tels que des solvants organiques ou des acides concentrés qui posent des problèmes de résistances chimiques, de nouveaux matériaux ont été proposés récemment en nanofiltration, le Tableau OI-1 et le Tableau I-2 présentent des polymères et des solvants fréquemment utilisés.

Les polymères sont caractérisés entre autres par le nombre de répétition de leur motif unitaire, et par conséquent, leur masse molaire. On retrouve :

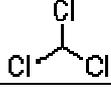
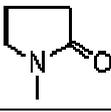
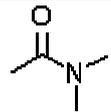
- Les membranes composites : Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

- Les membranes échangeuses d'ions (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions).

Tableau I-1: Nom, abréviations et formule chimique de différents polymères constitutifs de membranes organiques.

Nom	Abréviations	Formule chimique
Polyethersulfone	PES	
Polysulfone	PSU	
Polyvinylpyrrolidone	PVP	
Polystyrène	PS	
Polyéthylène glycol	PEG	
Polyamide aromatique	PA	
Acétate de cellulose	CA	

Tableau I-2: Nom, abréviations et formule chimique de différents solvants utilisés dans les collodions.

Nom	Abréviations	Formule chimique
Chloroforme		
1-Méthyl-2-pyrrolidone	NMP	
N,N-Diméthylacétamide	DMA	

I.2.3 Caractéristiques des membranes.

I.2.3.1 Grandeurs caractéristiques de filtration.

a) Pression transmembranaire : PTM

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Equation I-1 :

$$PTM = (P_{rétenant} - P_{perméat}) \quad \text{I-1}$$

$$\text{Soit } PTM = (P_{rétenant}^{relative} + P_{atmosphérique}) - (P_{perméat}^{relative} + P_{atmosphérique}) \quad \text{I-2}$$

P : pression absolue (Pa, unité usuelle = bar = 10^5 Pa)

$P^{relative}$ est lue au manomètre

A l'exception de la microfiltration, dans la plupart des cas, le compartiment perméat est ouvert à l'air et donc à la pression atmosphérique ($P_{perméat}^{relative} = 0$) l'Equation I-2 se réduit à l'Equation I-3 :

$$PTM = P_{rétenant}^{relative} \quad \text{I-3}$$

En raison des pertes de charges dans les modules, la pression dans le rétentat ($P_{rétenant}$) chute entre l'entrée et la sortie de la membrane.

Il est donc nécessaire d'avoir des capteurs de pression en entrée et en sortie des modules et la pression moyenne du rétentat $P_{ret\ moy}$ est généralement utilisée (Equation I-4) :

$$P_{ret\ moy} = PTM = \frac{P_{entrée} + P_{sortie}}{2} \quad \text{I-4}$$

b) Flux et perméabilité.

c) Flux de perméat J_v et grandeurs associées.

C'est le débit à travers la membrane par unité de surface géométrique. Dans le cas d'une membrane poreuse, il peut être défini par la relation de Poiseuille (Equation I-5) en considérant que la membrane est un réseau de capillaires cylindriques de rayon constant et que l'écoulement y est laminaire.

$$J_v = \frac{Q}{S} = \frac{n_p \cdot \pi \cdot r_p^4}{8 \cdot l \cdot \mu} \cdot \frac{PTM}{\pi \cdot r_p^2} = \frac{n_p \cdot r_p^2}{8 \cdot l \cdot \mu} \cdot PTM \quad \text{I-5}$$

Avec :

J_v : flux ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ unité usuelle : $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$)

Q : débit ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

S : surface géométrique de la membrane (m^2)

n_p : nombre de pores par unité de surface

r_p : rayon des pores (cylindrique) (m)

l : épaisseur de la membrane (m)

μ : viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

PTM : pression transmembranaire (Pa) (unité usuelle = bar)

d) Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p

Afin de ne pas rentrer dans les détails de la structure de la membrane et sous l'action de la PTM , le solvant entraîne sélectivement les solutés à travers la membrane. Le flux de solvant J_v , qui traverse la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire selon la loi de Darcy :

On définit la perméabilité hydraulique L_p (Equation I-6) qui est valable pour toutes les membranes.

$$J_v = L_p * PTM \quad \text{I-6}$$

avec

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ou $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)

PTM : pression transmembranaire (Pa)

Dans le cas de membranes poreuses, l'analogie entre l'Equation I-5 et l'Equation I-6 permet d'explicitier L_p plus précisément.

Chapitre I

La perméabilité hydraulique L_p n'est pas une caractéristique intrinsèque de la membrane car elle dépend du solvant via la viscosité du perméat qui est fonction de la température et du fluide (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide [22]).

$$J = L_p \times PTM = PTM / (\eta \times R) \quad \text{I-7}$$

η : viscosité dynamique du perméat (Pa s)

R : résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

$$R = 1/(\eta \times L_p) \quad \text{I-8}$$

Pour obtenir des valeurs de perméabilité comparable, il est possible d'exprimer la perméabilité pour une température donnée, par exemple à 50°C :

$$L_{p(50^\circ C)} = (\eta(T) / \eta(50^\circ C)) \times L_{p(T)} \quad \text{I-9}$$

La résistance R de la membrane est la résistance que la membrane oppose au solvant. Elle est notée R_m pour la membrane neuve, et est une caractéristique intrinsèque de la membrane contrairement à L_p . La perméabilité (L_p^w) à l'eau d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure.

$$J_w = L_p^w * \Delta P \quad \text{I-10}$$

La perméabilité d'une membrane à l'eau, est déterminée comme la pente de la droite du flux de perméation J_w en fonction de la pression transmembranaire ΔP . Figure (I-3).

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

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p^w} \quad \text{I-11}$$

μ est la viscosité du perméat (eau)

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

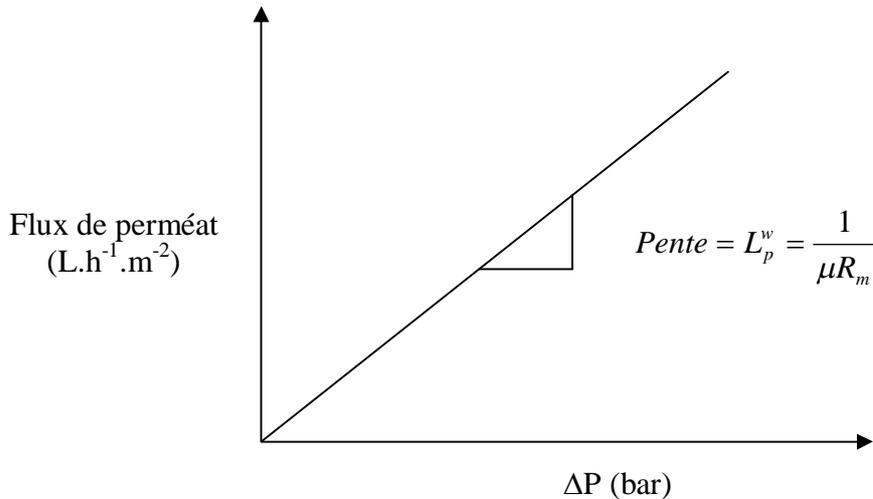


Figure I-3 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

La membrane est caractérisée par le taux de rétention :

- La rétention dite observée qui est calculée à partir des concentrations du rétentat (C_{Ret})

$$Ret_{obs} = 1 - \frac{C_P}{C_{ret}} \quad \text{I-12}$$

- La rétention intrinsèque qui est calculée avec la concentration à la paroi de la membrane (C_m) :

$$Ret_{int} = 1 - \frac{C_P}{C_m} \quad \text{I-13}$$

e) **Résistance membranaire et colmatage.**

Durant une étape de filtration, la perméabilité diminue du fait du colmatage et de la polarisation de concentration. Une partie de ce colmatage est facilement éliminée par un rinçage à l'eau et est appelé colmatage réversible. Par la suite, le « colmatage » réversible englobera la polarisation de concentration. Ce colmatage réversible est dû au dépôt de matière et au phénomène de polarisation de concentration. La partie du colmatage restant est appelée colmatage irréversible. Elle est due à un dépôt de matière à la surface de la membrane et/ou dans les pores. C'est ce colmatage qui nécessite un nettoyage chimique pour restaurer les performances initiales de la membrane. Si on applique la théorie des résistances en série pour les résistances au transfert de solvant à travers les membranes, on obtient :

$$R_{totale} = R_m + R_{irrev} + R_{rev} \quad \text{I-14}$$

$$R_F = R_{\text{irrev}} + R_{\text{rev}} \quad \text{I-15}$$

avec : R_m : la résistance de la membrane neuve

R_{totale} : la résistance mesurée lors de l'UF

R_{rev} : la résistance due au colmatage réversible (éliminé par un rinçage à l'eau)

R_{irrev} : la résistance due au colmatage irréversible (colmatage persistant après rinçage)

R_F : La résistance due au colmatage total

f) Résistance hydraulique de la membrane : R_m

En regroupant tous les termes qui ne dépendent que des caractéristiques de la membrane, on définit la résistance hydraulique R_m en présence d'un solvant (en général l'eau) de rétention nulle (Equation I-16)

$$R_m = \frac{PTM}{\mu * J_v} \quad \text{I-16}$$

Avec : R_m : résistance hydraulique (m^{-1})

g) Rétention (Rét) - Transmission (Tr) du soluté :

Elles concernent les solutés filtrés et s'expriment généralement en %. Il y a deux types de rétention : la rétention observée et la rétention intrinsèque.

- **la rétention observée** qui tient compte à la fois du rôle de la membrane et du dépôt colmatant. Elle est déterminée expérimentalement par dosage des solutions (Equation I-17).

$$R_{\text{et}}^{\text{obs}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_{\text{rét}}}\right) * 100 \quad \text{I-17}$$

C_p : concentration du perméat (g. L^{-1})

$C_{\text{rét}}$: concentration du rétentat (g. L^{-1})

- **la rétention intrinsèque** qui tient compte du rôle de la membrane. C'est la concentration créée par la concentration de polarisation à la paroi de la membrane

(Equation I-18). Cette concentration ne peut être déterminée expérimentalement ; on a donc recours à des hypothèses et des modèles.

$$\text{Re } t^{\text{int}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right) * 100 \quad \text{I-18}$$

C_m : concentration (g. L⁻¹)

La transmission est la fraction de soluté qui est passée à travers la membrane (Equation I-19). Tout comme la rétention on obtient une transmission observée (Equation I-20) ou intrinsèque (Equation I-21).

$$\text{Tr} = \left(\frac{C_p}{C_{\text{rét}}}\right) * 100 \quad \text{I-19}$$

$$\text{Tr}^{\text{obs}} = 100 - \text{Re } t^{\text{obs}} \quad \text{I-20}$$

par analogie on a :

$$\text{Tr}^{\text{int}} = 100 - \text{Re } t^{\text{int}} \quad \text{I-21}$$

h) Seuil de coupure (MWCO).

Il correspond à la masse molaire du plus petit composé dont la rétention observée est 90 % [23]. Le seuil de coupure s'exprime en Da (usages) ou kDa (1 Da = 1 g. mol⁻¹). C'est une grandeur dont la définition simple cache la difficulté de détermination sans ambiguïté. En effet, la rétention d'un soluté ne dépend pas que de sa taille (voir plus loin : mécanisme de transfert); l'hydrodynamique et l'environnement physico-chimique jouent un rôle important si des solutés chargés sont dans la solution d'alimentation.

I.2.4 Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression.

Les procédés membranaires qui seront explicités sont des procédés baro-membranaires, c'est à dire que la force motrice à l'origine du transfert de la matière à travers la membrane est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Les membranes qui fonctionnent sous cette force motrice sont au nombre de quatre : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. La

pression appliquée est croissante de la microfiltration à l'osmose inverse. Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes :

Les membranes sont appelées membrane de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI) suivant la taille des éléments qu'elles retiennent (*Figure I-4*). La pression transmembranaire (PTM), qui est la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane, permet au fluide de traverser la membrane. La pression nécessaire aux différents domaines de filtration varie inversement à la taille des pores. En microfiltration, la pression est généralement de 0,1 à 2 bar, en UF de 2 à 5 bar, alors qu'en osmose inverse la pression varie entre 20 et 100 bar.

I.2.4.1 Microfiltration (MF).

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide à basse pression. Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm . Les membranes de microfiltration (diamètre de pore de 0,1 à quelques micromètres) permettent de retenir entre autres : les émulsions d'huile, les bactéries, les levures, les plus gros colloïdes, les gros pigments et les gros virus... La microfiltration est le procédé de séparation membranaire le plus utilisé actuellement à l'échelle industrielle (en étape finale ou en pré-traitement). Ses principales applications sont :

- La clarification des eaux [22]
- La séparation d'émulsions eau / huile [24]
- La débactérisation de solutions [25]
- La production d'eau potable (la microfiltration intervient ici comme une étape de pré-traitement)[26]
- Les bioréacteurs à membranes (BAM) [27][28]

I.2.4.2 Ultrafiltration (UF).

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes,

protéines, polymères) sont retenues. Les pressions sont généralement entre 2 et 5 bars elles sont supérieures à celles rencontrées en microfiltration et le seuil de coupure se situe entre 10^3 et 10^6 Dalton ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les membranes d'ultrafiltration (diamètre de pore de 2 à 100 nanomètres) peuvent retenir des colloïdes plus petits, les pigments et les virus non retenus en MF, mais retiennent surtout les protéines et les antibiotiques. Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont les suivantes :

- Le traitement de bains de peinture par électrophorèse [22]
- Le traitement de bains de dégraissage (élimination des matières en suspensions (MES) et d'huile émulsifiée) [29]
- La récupération de cations métalliques par ultrafiltration assistée par complexation [30][31]
- La standardisation protéique du lait [32]
- La concentration des protéines du lactosérum [33]
- Les bioréacteurs à membranes [34][35][36]
- La rétention des ions par ultrafiltration assistée par micellisation [37]

I.2.4.3 Nanofiltration (NF).

La nanofiltration est le procédé de séparation membranaire le plus récent apparu au début des années 90, qui se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bar). Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nanofiltration possèdent une structure moins dense qui permet d'obtenir des flux de perméation supérieurs pour des pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une consommation d'énergie moindre. Comparées aux membranes d'ultrafiltration, les membranes de nanofiltration ont une structure de pores plus resserrée et peuvent, de ce fait, rejeter les petites molécules organiques ayant un poids moléculaire de seulement 200 - 300 Dalton. Ce procédé permettra l'obtention d'un perméat moins polluant dont la Demande Chimique en Oxygène (DCO) sera plus faible, par exemple. Les membranes de nanofiltration possèdent également une sélectivité spécifique vis à vis des espèces ioniques, elles présentent une forte sélectivité entre les ions mono- et multivalents, [38][39] une rétention plus faible des co-ions monovalents que des co-ions divalents et une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration (jusqu'à dilution infinie) (Chaufer et al. 1996, [40] Yaroschuck et al., 1992, [41] 1993, [42] Alami-Younssi et al., 1995[43]). Les membranes de nanofiltration (diamètre de pores inférieur ou égal à 1 nanomètre) retiennent une partie des ions et plus

particulièrement les ions multivalents, en raison du rôle des interactions électrostatiques dans les mécanismes de transfert [44][45] .

Initialement, les membranes de nanofiltration (NF) ont été développées pour l'adoucissement de l'eau. En raison de ses qualités de séparation, elle a été étendue à plusieurs autres domaines :

- Le recyclage d'eau dans les effluents de teinturerie [46]
- La production d'eau potable [47] [48] [49] [50] [51]
- La déminéralisation du lactosérum [9]
- Le traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier (contenant des dérivés organiques halogénés) [9]
- Le recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface [52]
- La concentration d'antibiotiques [53]
- L' élimination de pesticides et d'herbicides [54]

I.2.4.4 Osmose inverse (OI).

L'osmose inverse (OI) est un procédé déjà ancien qui met en œuvre des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion (Wijmans, 1995) [55] : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bar. Les membranes d'osmose inverse (membranes denses) peuvent retenir les ions monovalents par un mécanisme différent qui fait appel à la solubilisation et la diffusion. Celui-ci considère que le taux de transmission d'un soluté à travers une membrane d'osmose inverse résulte d'un processus dans lequel le soluté se solubilise dans la phase membranaire puis diffuse à travers celle-ci pour rejoindre le compartiment perméat. Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont les suivantes :

- Dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres [56][57]
- Élimination de pesticides et d'herbicides [58]
- Production d'eau ultra pure (industrie électronique, pharmaceutique...) [59]
- Concentration d'antibiotiques [60][61]

Chapitre I

Les procédés membranaires s'utilisent en général dans une cascade de procédés de traitement. Ce sont des procédés facilement intégrables et contrôlables ; ils n'altèrent pas la qualité des produits et sont respectueux de l'environnement. Un certain nombre de procédés se révèlent concurrents des procédés membranaires. Ils sont résumés dans *le Tableau I-3*.

Tableau I-3 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.

Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
* Evaporation * Electrodialyse * Echange d'ions	* Echange d'ions * Chromatographie	* Précipitation chimique * Chromato sur gel * Dialyse	* Centrifugation * Filtration sur diatomées * Décantation

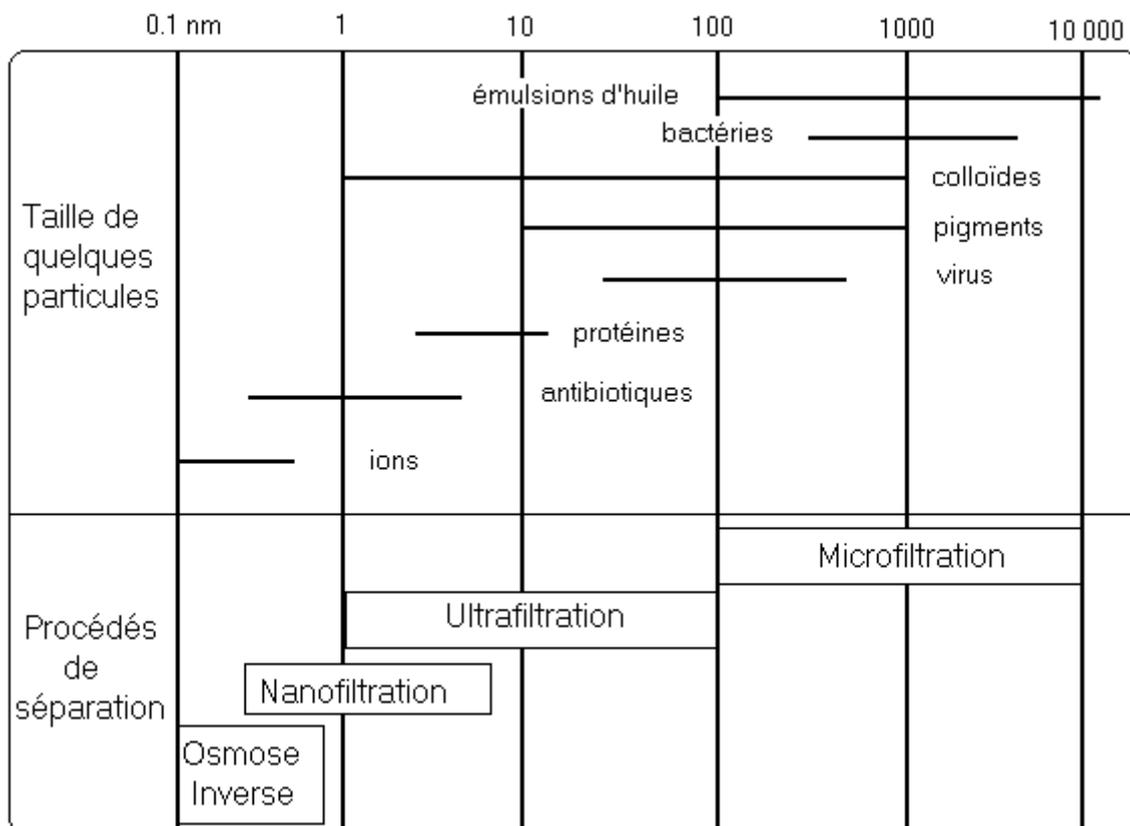


Figure I-4 : Domaines d'application des différentes techniques à membranes.

I.2.5 Mise en œuvre des membranes.

Il existe deux grands types de mise en œuvre des membranes : l'écoulement frontal et l'écoulement tangentiel.

I.2.5.1 Écoulement frontal.

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane (*Figure I-5*). Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux. La filtration frontale est néanmoins utilisée dans des procédés de type filtres-presses (principalement utilisés dans l'industrie pour éliminer les métaux lourds par précipitations des cations métalliques sous forme de boues d'hydroxydes) [62] ainsi que dans les bioréacteurs à membranes immergées [34].

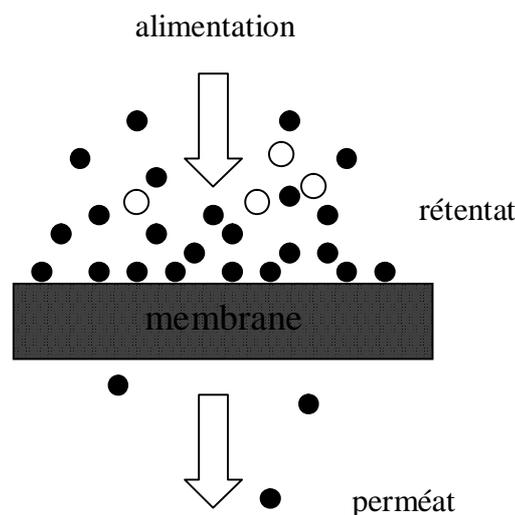


Figure I-5. Schéma de la filtration frontale.

I.2.5.2 Écoulement tangentiel.

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane (*Figure I-6*). Le fonctionnement du système de filtration s'effectue en continu : l'accumulation à la paroi des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante qu'en filtration frontale. La plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilise le mode tangentiel et l'essentiel de notre étude expérimentale concernera ce mode de filtration. Bien que plus coûteuse en énergie, la filtration tangentielle présente l'avantage de limiter la

formation de dépôt sur la membrane grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel du fluide sur la surface de la membrane [22].

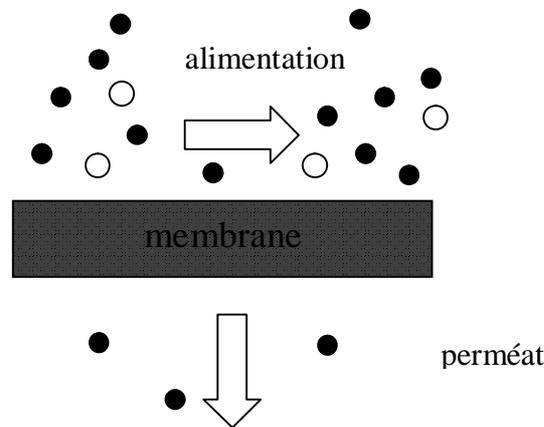


Figure I-6 : Schéma de la filtration tangentielle

I.2.6 Configuration des modules et mise en forme des membranes.

Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Différentes géométries de modules ont été commercialisées: modules spirales, plans, fibres creuses, tubulaires, (*Figures I-7, I-8, I-9, I-10* respectivement). Leur utilisation est fonction de leur application, de leur facilité de montage et de nettoyage, de la maintenance.

I.2.6.1 Module plan.

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Le module plan est un assemblage de type filtre-presses. Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (*Figure I-7*). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes.

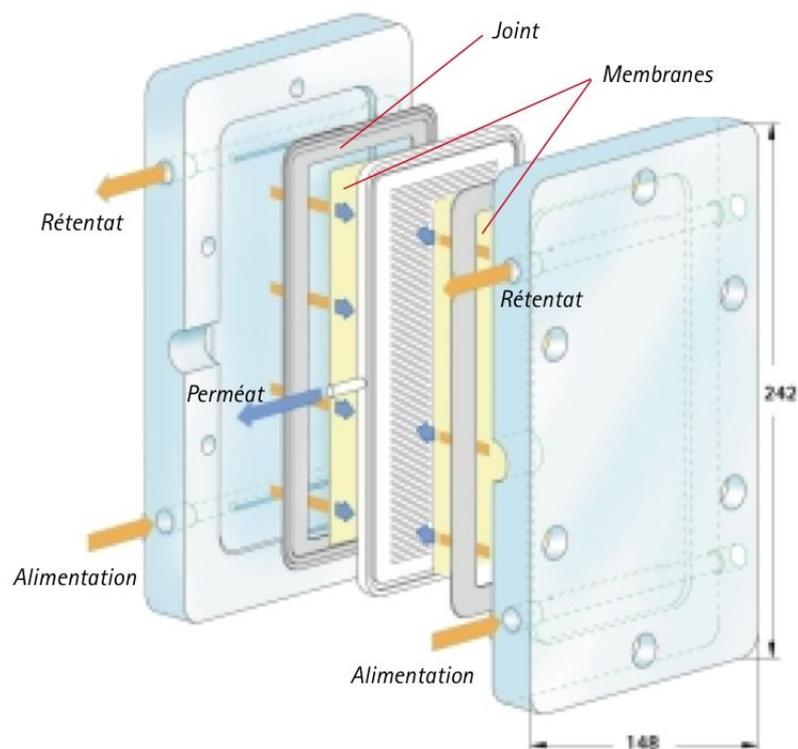


Figure I-7 : Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).

I.2.6.2 Module spiral.

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat. Le module spiral est composé de membranes planes collées dos à dos renfermant un espaceur perméat assurant l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui constitue l'axe central de la membrane. Du côté rétentat, les membranes sont séparées par des espaceurs qui jouent le rôle de promoteur de turbulence et sont enroulées autour du tube collecteur (*Figure I-8*). Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé. Le nombre de membranes collées dos à dos varie suivant les tailles des modules et des fabricants. Un module spiral est beaucoup plus compact qu'un module plan. Ce type de module sera décrit en détail dans le chapitre matériels et méthodes.

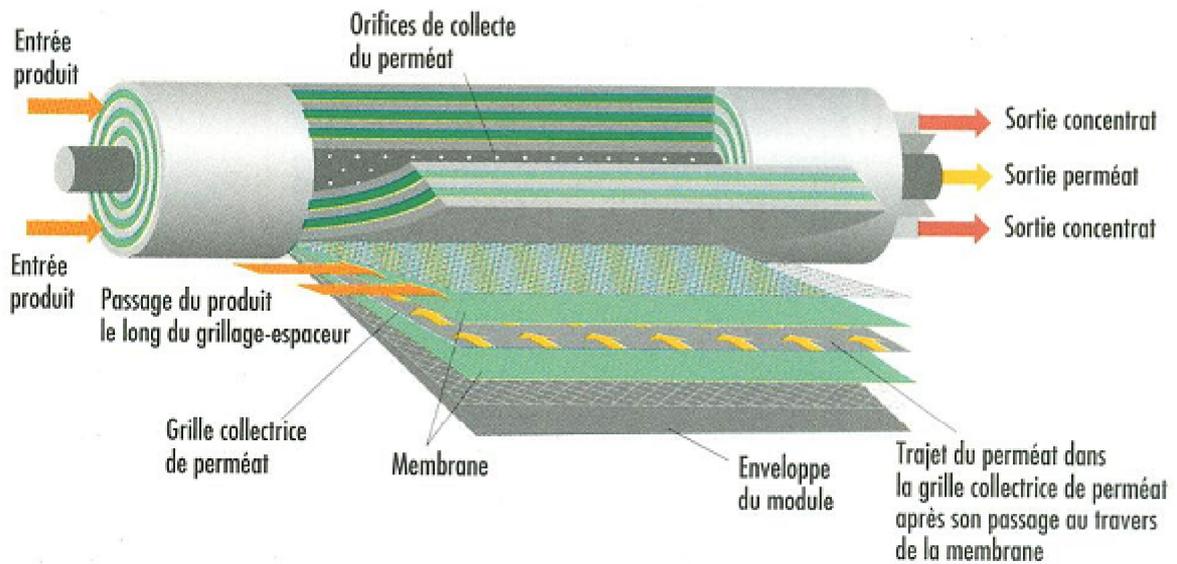


Figure I-8 : Schéma du module spiral.

I.2.6.3 Modules tubulaires.

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle (Figure I-9).

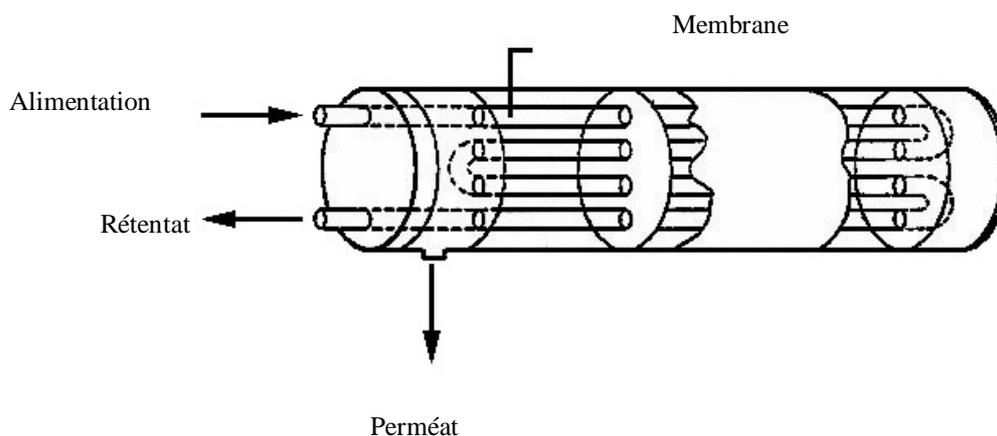


Figure I-9: Module tubulaire ([63]).

I.2.6.4 Modules fibres creuses.

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes (*Figure I-10*).

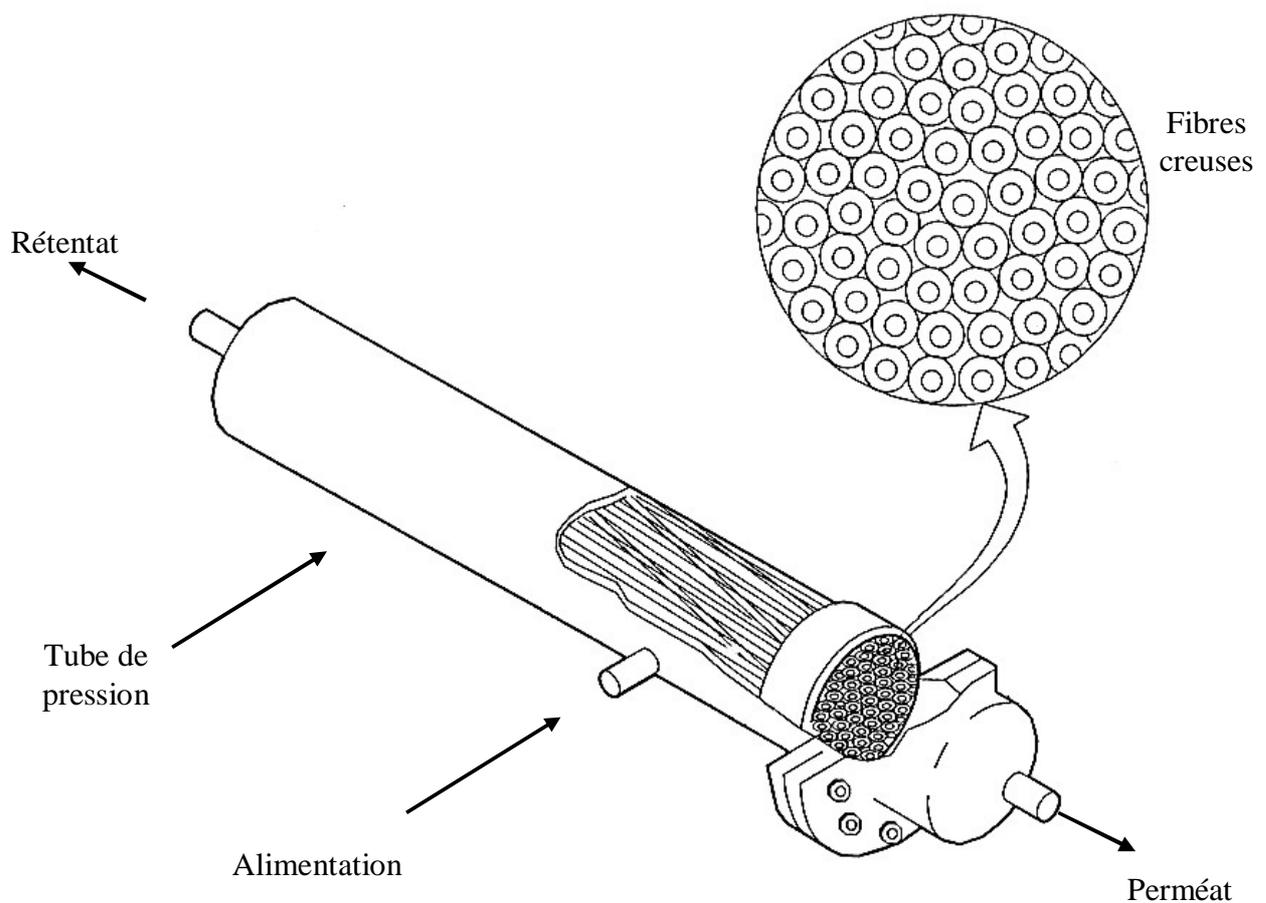


Figure I-10: Module fibres creuses ([63]).

I.2.7 Les mécanismes de transfert de matière en nanofiltration.

L'un des objectifs de cette thèse est l'identification des phénomènes de transport et de sélectivité qui interviennent lors de transfert des orthophosphates en milieux aqueux dans un mélange simple et mélange complexe à travers une membrane de nanofiltration. Le principe de séparation des membranes est fondé sur l'exclusion stérique qui est liée à la taille des solutés (neutres) et un terme supplémentaire dit d'exclusion électrostatique ou effet Donnan lié à la charge et à la mobilité des ions. Nous nous bornons ici à une description des phénomènes et leurs équations de transfert que nous serons amenés à utiliser par la suite.

I.2.7.1 Transport de matière et sélectivité.

a) Mécanismes de transport.

En nanofiltration, la force motrice agissante est due à l'établissement d'un gradient de pression de part et d'autre de la membrane. Le solvant et le soluté sont transportés de la solution vers la membrane par un phénomène de convection. La couche active de la membrane, au contact de la solution d'alimentation, va ensuite déterminer leurs perméabilités respectives. Selon les caractéristiques physiques membranaires, le transfert du soluté peut être régi par convection, diffusion ou migration (*Figure I-11*).

La présence de cette barrière physique provoque une différence de concentration en soluté entre le rétentat et le perméat et une sur-concentration dans le rétentat à l'interface avec la membrane. Afin de rétablir l'équilibre, les solutés sont transportés par diffusion vers les concentrations les plus faibles : cette force est dirigée dans le sens opposé à la convection dans le rétentat et dans le même sens à l'intérieur de la membrane. Si la membrane possède des pores de grande taille comme en ultrafiltration, le transport du fluide peut être uniquement convectif. Si, par contre, il s'agit d'une membrane complètement dense comme en osmose inverse, le mécanisme de transport du soluté sera diffusif. Selon la taille des pores, l'épaisseur, la nature et la structure de la couche active de la membrane de nanofiltration utilisée et la taille et la nature des solutés dissous, leur transport sera plutôt de type convectif ou diffusif ou s'effectuera sous la forme d'un couplage de ces deux mécanismes. Un gradient de potentiel électrique, lié au transfert des solutés chargés, peut également apparaître. Il génère un flux migratif.

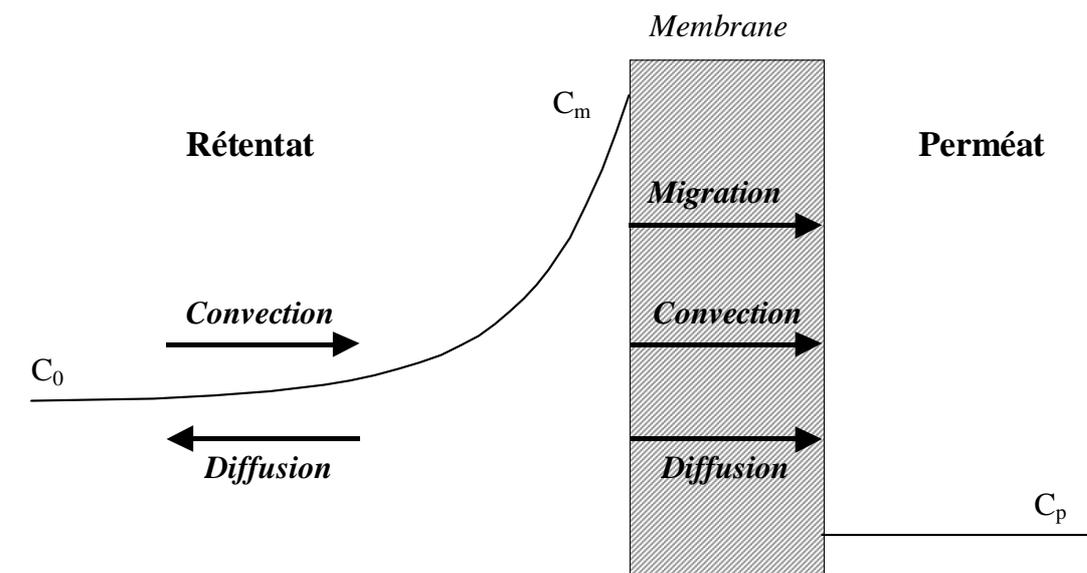


Figure I-11: Représentation des phénomènes de transport dans le rétentat et au travers de la membrane. C_m , C_p et C_0 représentent respectivement la concentration en soluté au niveau de la membrane, au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat.

b) Transfert du solvant et des solutés.

- **Transfert du solvant.**

Généralement la variation du flux de solvant pur J_w en fonction de la différence de pression ΔP est linéaire et suit la loi de Darcy :

$$J_w = L_p \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu R_h} \quad \text{I-22}$$

L_p est la perméabilité hydraulique de la membrane, R_h sa résistance hydraulique au transfert et μ la viscosité dynamique du solvant.

Lorsque le solvant est remplacé par la solution à traiter, il arrive fréquemment que le flux observé soit plus faible. Ceci est dû à l'accumulation de solutés à la surface de la membrane qui conduit à l'apparition d'une pression osmotique $\Delta\pi$:

$$\Delta\pi = RT\Delta C = RT(C_m - C_p) \quad \text{I-23}$$

C_m et C_p étant les concentrations près de la membrane et dans le perméat respectivement. Cette contre-pression osmotique diminue la pression efficace. Le flux de solvant s'écrit alors :

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad \text{I-24}$$

- **Transfert du soluté.**

La rétention d'une membrane de nanofiltration pour un soluté donné est quantifiée expérimentalement par son taux de rejet observé TR:

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad \text{I-25}$$

C_o est la concentration en soluté dans la solution d'alimentation.

I.2.7.2 Mécanismes de sélectivité : effet stérique et effet de charge.

De nombreuses membranes de nanofiltration peuvent être considérées comme chargées et les mécanismes intervenants sont alors plus complexes que ceux relatifs aux membranes neutres. Les différentes forces auxquelles sont soumis les solutés et plus particulièrement les sels dans un tel cas de figure sont les forces diélectriques dues aux répulsions entre ions de même signe dans le matériau membranaire et dans la solution ; les forces coulombiennes dues à l'attraction ou à la répulsion entre les ions et les charges de surface du matériau membranaire et les forces d'hydratation dues aux molécules d'eau solvantant les ions et la surface de la membrane.

a) L'effet d'exclusion stérique: Modèle du tamis moléculaire (taille)

Le modèle du tamis moléculaire ou modèle de Ferry [64] proposé pour l'ultrafiltration et utilisé de la microfiltration à la nanofiltration, s'applique dans le cas où le transfert est purement par convection/diffusion. Il ne tient pas compte des interactions électrostatiques entre membrane et soluté et ne concerne que les solutés neutres ou faiblement chargés mais considérés comme neutres (soluté chargé dont on a écranté la charge). Le transfert de solutés

non chargés à travers une membrane de NF est basé sur l'exclusion stérique qui dépend du rapport λ (rayon du soluté de Stokes (r_s) sur rayon du pore (r_p) de la membrane et des conditions hydrodynamiques.

La rétention dans ce cas est définie par l'Equation I-26 :

$$\text{Re } t^{\text{obs}} = [\lambda_i (2 - \lambda_i)]^2 \quad \text{I-26}$$
$$\lambda_i = \frac{r_{s_i}}{r_p}$$

Avec

r_{s_i} : rayon du soluté i (m)

r_p : rayon moyen du pore cylindrique (m)

Par ailleurs, sans formuler d'hypothèse sur la présence ou non de pores, on peut utiliser le modèle du film pour déterminer la concentration à la membrane (C_m) et accéder à la rétention intrinsèque, dans la mesure où les hypothèses du modèle sont vérifiées (absence de charge, colmatage constant...). Seuls les solutés possédant un rayon hydraté inférieur au rayon de la membrane sont susceptibles d'être transférés dans le perméat. La sélectivité dépend de l'encombrement stérique et le mécanisme de transfert est de type convectif (pression force agissante, concentration...).

b) L'effet de charge : Exclusion électrostatique

L'exclusion électrostatique ou effet Donnan a été définie au début du vingtième siècle par Donnan (1911) dans le cas des résines d'échange d'ions. Elle est liée à la charge des solutés en solution et à celle de la résine. Par analogie, on parle de potentiel de Donnan entre la face aval et amont de la membrane. Les membranes de NF sont élaborées par polymérisation interfaciale avec des matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables (sulfonique, carboxylique, amine...) suivant le pH. Elles peuvent être chargées ou non. Les ions de même signe que la membrane chargée sont appelés co-ions et ceux de signe contraire sont appelés contre-ions.

Une caractéristique importante de l'exclusion de Donnan est sa forte dépendance vis-à-vis de la concentration de la solution et donc de la force ionique [45] [65]. En effet, le champ électrique généré par la charge fixe de la membrane est progressivement écranté lorsque la

concentration des ions dans la solution augmente et l'exclusion de Donnan s'en trouve fortement affectée. La rétention d'un sel lors d'une opération de nanofiltration dépend donc des différentes interactions qu'il subit lorsqu'il se trouve à proximité de la membrane. A ce niveau, en effet, la rétention sera soumise à différentes forces dépendant de ses propres caractéristiques et de celles de la membrane mais aussi des conditions opératoires telles que la pression, la concentration ou le pH.

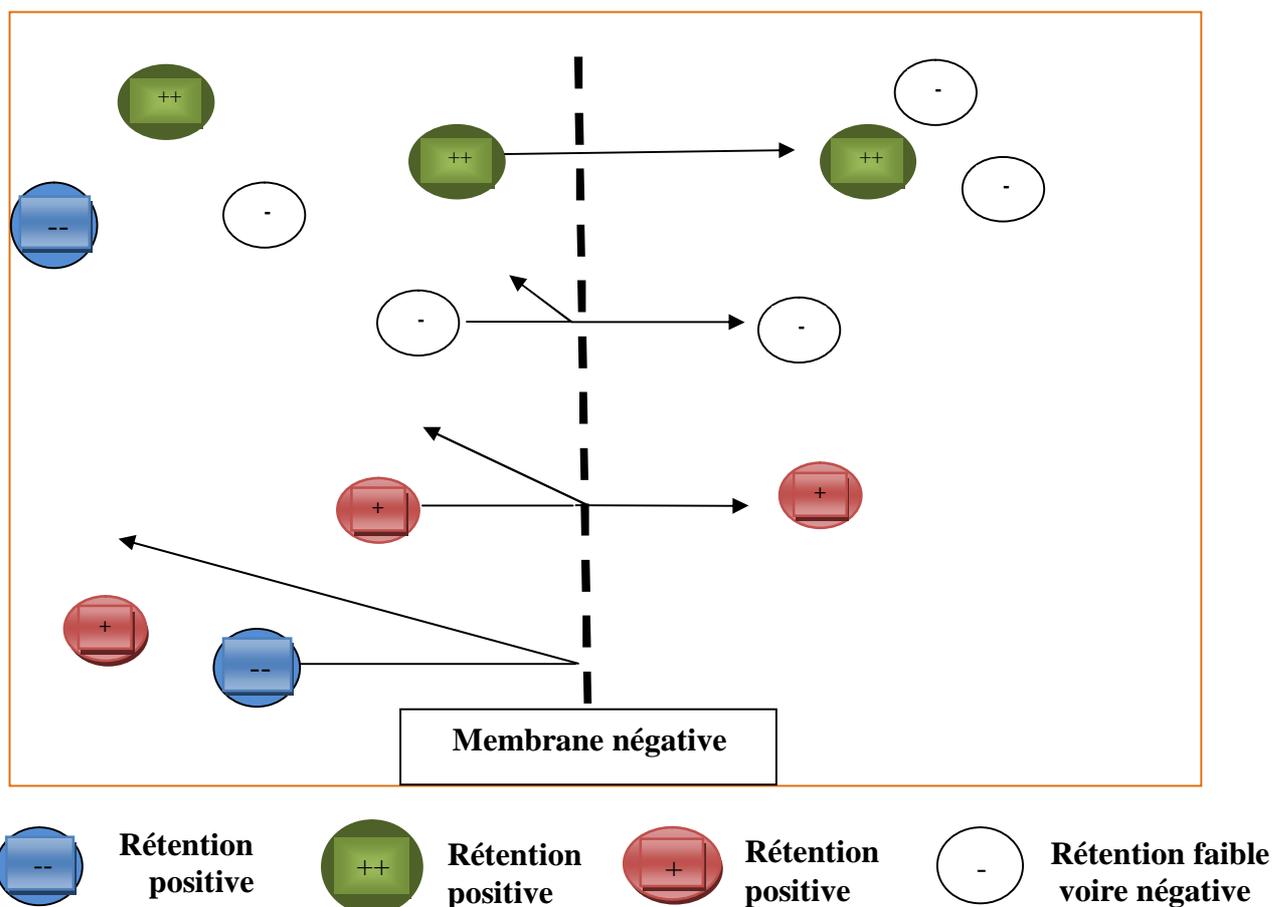


Figure I-12: Mécanisme de transfert à travers une membrane de nanofiltration chargée négativement en milieu aqueux.

L'effet Donnan est un paramètre important dans la sélectivité des membranes de NF. En fait, il tient compte de l'équilibre de charge entre les deux solutions séparées par la membrane (le perméat et le rétentat) et la couche polarisée. Lorsque les ions sont en équilibre sous l'action d'une différence de potentiel et d'une différence de concentration, on observe une diffusion des espèces pour rétablir l'électroneutralité du système. La diffusion des co-ions et contre-ions se poursuit jusqu'à ce que l'électroneutralité du système soit retrouvée, établissant le potentiel de Donnan qui s'opposera au transport des co-ions. D'une manière générale, les

interactions répulsives contrôlent le phénomène de rétention mais le mécanisme est complexe en raison du couplage existant entre les flux molaires des différentes espèces [66]. Par exemple, dans le cas simple d'un électrolyte binaire, les cations et les anions sont transférés en proportion stoechiométrique dans le compartiment perméat de manière à assurer la neutralité électrique du système. Dans le cas d'un mélange d'électrolytes (anions et cations) de valence identique (exemple de NaCl), leur rétention sera identique car il est indispensable de respecter la neutralité électrique de chaque fluide (rétentat et perméat). Par contre, lorsqu'on a un mélange d'ions de valences différentes, les co-ions les plus chargés seront fortement exclus alors que les co-ions les moins chargés passeront avec les contre-ions pour assurer la neutralité électrique de part et d'autre de la membrane. La compétition entre les différentes espèces de même signe peut conduire à des taux de rejet négatifs pour certaines d'entre elles, c'est-à-dire que les espèces en question se concentrent dans le perméat [67] [68] (Figure I-12).

c) L'effet mixte : interactions stériques électrostatiques (Modèle MISE).

Chaufer et al. [69] ont développé un modèle MISE en UF dont l'utilisation est très simple en comparaison des modèles basés sur l'équation de Nernst-Planck : le rayon du soluté chargé décroît avec la force ionique en raison de l'écrantage des charges et la rétention varie en fonction de celle-ci. Il découle des interactions entre la membrane chargée et les solutés si ces derniers sont ioniques. Selon la charge du soluté, ses propriétés d'hydratation, la charge surfacique de la membrane, les interactions physico-chimiques avec la paroi membranaire, etc., certaines membranes verront leurs propriétés expliquées par l'un ou par l'autre de ces mécanismes alors que d'autres adopteront un comportement intermédiaire. Le modèle MISE en UF est une évolution du modèle de Ferry qui tient compte des interactions électrostatiques membrane/soluté : le rôle des interactions électrostatiques est pris en compte à travers la variation du rayon du soluté avec la force ionique I (Equation I-27).

$$r_{s_i, \text{réel}} = r_{s_i} + \left(\alpha * I^{-1/2} \right) \quad \text{I-27}$$

$r_{s_i, \text{réel}}$ = rayon apparent du soluté i (m)

r_{s_i} = rayon du soluté i (m)

α = fraction ajustable

I = force ionique (mol.L^{-1})

Quand I augmente, le rayon du soluté diminue ce qui facilite son transfert. La rétention peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$\text{Ret}^{\text{obs}} = \text{Ret}_{\text{stérique}}^{\text{obs}} + (\alpha * I^{-1/2}) \quad \text{I-28}$$

L'extrapolation à $I^{-1/2}$ qui tend vers zéro conduit à une rétention stérique de type Ferry (Tamis moléculaire). Ce modèle a déjà été appliqué avec succès pour des antibiotiques (co-ion) sur des membranes minérales de nanofiltration [70][40]

I.2.8 Phénomènes limitant le transport de matière.

I.2.8.1 Facteurs limitant le flux de perméat en nanofiltration.

Lors de la filtration d'un solvant pur, la variation du flux J_v en fonction de la différence de pression transmembranaire ΔP est linéaire. Lorsque le solvant est remplacé par une solution contenant des espèces dissoutes ou en suspension, le flux observé est plus faible. Cette diminution qui dépend des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter s'explique principalement par l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane à cause de :

- La polarisation de concentration des espèces dissoutes dans la couche limite qui crée une pression osmotique,
- Un dépôt de matière (colmatage) par des espèces en suspension ou des macromolécules qui forment une couche solide (gâteau) et une couche liquide (gel).

a) Phénomène de polarisation de concentration.

Lors de la filtration, les espèces retenues (ions, macromolécules, colloïdes, particules) s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Il s'établit alors un gradient de concentration entre la surface membranaire et le sein de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif (*Figure I-13*). Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît lors de l'annulation de la pression transmembranaire [73]. La première conséquence de ce

phénomène est l'augmentation de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane. La différence de pression osmotique est en fait la pression minimale qu'il faut dépasser pour qu'il y ait perméation d'eau au travers des pores dans le cas d'une membrane d'OI et des petites molécules (lactose et ions) dans le cas de la nanofiltration.

Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi_m$ due à la polarisation de la concentration, est qu'il faut augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc en une hausse des coûts d'opération. La pression osmotique est spécifique à chaque soluté et elle est d'autant plus forte que la masse molaire du soluté est faible et donc que sa vitesse de diffusion est rapide. Dans le cas des protéines, de masse molaire > 10000 g/mole, les effets osmotiques sont négligeables

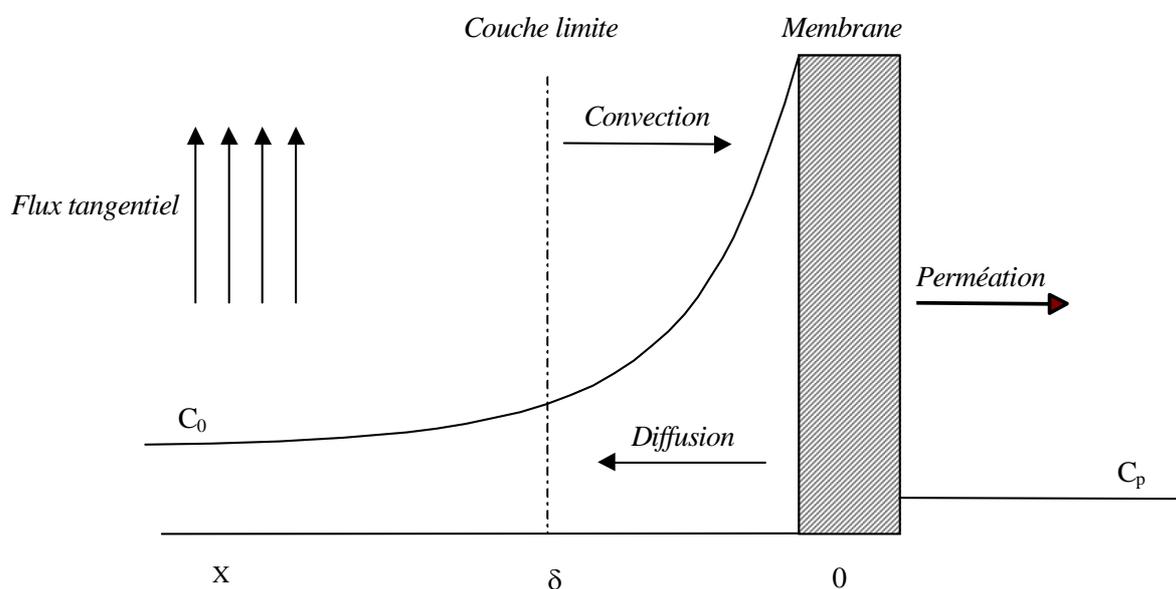


Figure I-13: Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.

Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît si la pression transmembranaire est annulée. Les conséquences de ce phénomène sont :

- Une variation de la sélectivité.

L'augmentation de la concentration près de la membrane peut se traduire par une augmentation du flux de soluté et donc de la concentration dans le perméat ou par une diminution lorsqu'il y a dépôt et que celui-ci joue le rôle d'une seconde membrane.

- Une diminution du flux de solvant par rapport au flux de l'eau pure.

En effet, l'augmentation de la concentration au niveau de la membrane conduit à une augmentation de la pression osmotique $\Delta\pi$ de la solution et à une diminution de la pression efficace ($\Delta P - \Delta\pi$). Le flux de perméat, directement proportionnel à la pression efficace, va donc diminuer. Cette diminution du flux de perméat peut aussi être due à la résistance supplémentaire induite par les dépôts résultant de l'augmentation de la concentration à la surface membranaire (modèle des résistances en série).

$$\text{flux} = \frac{\text{forces de pression}}{\text{viscosité} \times \text{total des résistances}}$$

La concentration de polarisation, comme la formation de gel, l'adsorption et le colmatage est un facteur entraînant une résistance supplémentaire au transport au travers de la membrane.

b) Phénomène de colmatage.

Le colmatage des membranes est un des verrous rencontrés en filtration membranaire. Il s'agit d'un problème majeur lié à l'utilisation des techniques membranaires qu'il convient de maîtriser afin d'optimiser les performances d'un procédé. La stratégie vise à définir les conditions opératoires optimales de filtration qui permettront d'atteindre les objectifs fixés dans le cahier des charges tout en limitant la fréquence ou la durée des cycles de nettoyage des modules membranaires (les trois critères de performance d'un procédé membranaire étant la sélectivité des membranes, les flux pouvant être atteints et la durée de vie des membranes [22]). Le colmatage résulte de l'accumulation de macromolécules à la surface des membranes. A pression transmembranaire constante, la conséquence du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux de perméation dans le temps (de 5 min à 1 h par exemple). D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une

diminution de la durée de vie des membranes avec des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et une production plus élevée d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage. Le colmatage équivaut à une résistance supplémentaire (R_f) à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane dynamique qui se superpose à la membrane originale. L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances colmatantes dans la paroi interne de pores [34] [35]. Des phénomènes physiques, chimiques, biologiques peuvent se produire à l'interface membrane-soluté et conduire à l'obstruction des pores de façon parfois irréversible. Ces effets, entraînent des variations de perméabilité et de sélectivité [74]. Différents mécanismes de colmatage peuvent être différenciés : l'adsorption ; le dépôt de matière par convection ; le dépôt de matière par gélification, dénaturation, agrégation, réaction. (Daufin *et al.*, 1998) [75].

En général, la complexité des solutions à traiter est telle que le colmatage observé est une combinaison des différents mécanismes énoncés ci-dessus [34][35]. Certains auteurs utilisent le concept de flux critique pour déterminer la pression de travail maximale permettant un fonctionnement stabilisé du procédé de filtration : le flux critique est alors défini comme le flux stationnaire maximum au-delà duquel toute augmentation de la pression de travail provoque le début du colmatage, le flux devenant alors une fonction décroissante du temps [76]. Dans la pratique, le contrôle du colmatage d'un procédé en fonctionnement est optimisé en agissant sur l'hydrodynamique du système : filtration tangentielle, vitesse de circulation [77], ajout de promoteurs de turbulence au voisinage de la membrane [78].

I.3 Influence de la matrice expérimentale sur la sélectivité des membranes de nanofiltration

La pression est le paramètre moteur et va déterminer le flux volumique du système. Avec le solvant pur ces deux grandeurs sont proportionnelles (conformément à la loi de Darcy). Lors de la nanofiltration de solutions, cette relation linéaire est respectée aux faibles pressions. Par contre, son augmentation, synonyme d'un entraînement croissant des solutés vers la

membrane, peut conduire à la formation d'un dépôt. Cette résistance hydraulique supplémentaire se traduit par l'éloignement du flux de perméat de la droite du flux de solvant et parfois par l'apparition d'un flux limite. En ce qui concerne le soluté, une augmentation de la rétention est généralement observée lorsque la pression augmente.

La température agit sur la viscosité du fluide et sur les coefficients de diffusion. Son augmentation va généralement dans le sens d'une augmentation du flux de perméat mais peut modifier la sélectivité des membranes dans un sens ou dans l'autre. Les membranes organiques étant faiblement thermorésistantes, ce paramètre doit être contrôlé. Les opérations de nanofiltration s'effectuent le plus souvent à température ambiante dans le souci de limiter les coûts énergétiques (ce qui présente également l'intérêt de respecter la fragilité éventuelle des espèces à filtrer).

L'acidité de la solution à filtrer peut avoir une influence notable sur la sélectivité si elle agit sur les propriétés du soluté ou de la membrane. Yaroshchuk et Staude [79] ont montré que le signe de la charge d'une membrane notamment pouvait être modifié selon que le pH soit supérieur ou inférieur à son potentiel d'ionisation.

L'augmentation de la concentration peut avoir un impact sur les valeurs de rétention des solutés en favorisant des phénomènes tels que l'écrantage ou la polarisation de concentration. L'augmentation de la concentration en contre-ions peut, en effet, conduire à la formation de plus en plus importante d'un écran des charges membranaires et modifier ainsi la sélectivité. La polarisation de concentration, quant à elle, est un facteur limitant de la nanofiltration qui sera détaillée dans le prochain paragraphe.

I.4 La modélisation phénoménologique et le transport dans les membranes de nanofiltration.

La nanofiltration utilise des membranes dont les diamètres de pore moyens n'excèdent pas quelques nanomètres. De ce fait, ces membranes possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des membranes d'ultrafiltration et d'osmose inverse leur conférant des propriétés de transport spécifiques. La complexité des mécanismes de transport en nanofiltration nuit à un développement optimal de ces techniques séparatives sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de développer des outils, suffisamment simples et fiables, permettant de comprendre et de prévoir les propriétés de rétention de ces membranes vis-à-vis de différents solutés.

I.4.1 Historique de la modélisation phénoménologique.

L'intérêt pratique d'un modèle résulte d'un difficile compromis entre sa simplicité et son réalisme. A l'heure actuelle, les propriétés de rétention des membranes de nanofiltration n'ont été étudiées qu'à partir d'approches macroscopiques. Plusieurs approches (macroscopiques) ont été développées pour décrire le transport de matière dans des membranes de nanofiltration. La première est d'ordre phénoménologique et découle directement des lois de la thermodynamique des processus irréversibles. Les modèles résultants considèrent la membrane comme une boîte noire séparant deux compartiments. Leur intérêt majeur réside dans le fait qu'aucune information concernant la structure de la membrane n'est nécessaire, ce qui leur confère un caractère très généraliste.

Pour un système constitué d'un solvant et d'un soluté neutre, Kedem et Katchalsky établirent les relations phénoménologiques du flux volumique et du flux molaire de soluté en fonction de trois coefficients de transport : le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité hydraulique [80]. Ces auteurs étendirent ensuite leur approche au cas d'une solution contenant un électrolyte binaire [81]. L'établissement des équations de flux reposant sur la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles, celles-ci ne sont valables que pour de faibles valeurs du flux volumique et de la différence de concentration transmembranaire. Cette dernière condition n'étant en général pas vérifiée en nanofiltration, Spiegler et Kedem développèrent une approche consistant à découper fictivement la membrane en une succession de tranches élémentaires, chaque tranche séparant deux éléments fictifs de solution (de concentrations virtuelles peu différentes l'une de l'autre) en équilibre thermodynamique avec les faces de la tranche considérée [82] Spiegler et Kedem, 1966]. Les équations établies dans le cadre de la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles restent donc applicables mais prennent alors un caractère local de même que les coefficients de transport. En intégrant ces équations locales sur l'épaisseur de la membrane, Spiegler et Kedem ont établi une équation reliant le taux de rejet du soluté au flux volumique, au coefficient de réflexion de la membrane et à sa perméabilité au soluté. Le modèle de Spiegler-Kedem a été appliqué avec succès dans de nombreux cas et est encore très fréquemment utilisé aujourd'hui. Sa principale faiblesse réside dans la procédure d'intégration des équations locales de flux, qui suppose que les coefficients de transport locaux sont indépendants des concentrations virtuelles. Si cette hypothèse simplificatrice est acceptable dans le cas de membranes neutres, elle est plus

critiquable dans le cas de membranes chargées séparant des solutés partiellement ou totalement ionisés sauf dans les cas limites de très faibles et de très grand flux volumiques [83] Lefebvre, 2003]. La notion de charge membranaire étant absente du modèle de Spiegler-Kedem, elle fut ensuite introduite dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté en utilisant la théorie de la charge fixe [84] Hoffer et Kedem, 1967 ; [85] Jitsura et Kimura, 1983]. Nakao et Kimura introduisirent des coefficients hydrodynamiques dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté (modèle SHP) [86]. Nakao et Kimura, 1982) afin de déterminer les paramètres structuraux (rayon de pore et rapport épaisseur sur porosité) des membranes d'ultrafiltration à partir de taux de rejet de solutés neutres.

I.5 Nanofiltration des orthophosphates et point isoélectrique

Selon différents auteurs [87][88], la plupart des membranes commerciales de nanofiltration en milieu aqueux ont un point isoélectrique qui se situe dans la gamme de pH 3-6. Ainsi, les membranes de nanofiltration sont chargées négativement au pH neutre et alcalin et chargées positivement en milieux fortement acides [89]. Gonzalez et al. [90] obtiennent une rétention nulle pour H_3PO_4 2M avec la membrane Desal 5 DL (Osmonics). Khaless [91] a montré que la rétention de H_3PO_4 pur était variable en fonction de sa concentration et de la membrane utilisée ou de la pression transmembranaire (Tableau I-4). Les rétentions en H_3PO_4 sont quasi-nulles à 5,5 M. Elles augmentent légèrement lorsque la pression augmente entre 15 et 40 bar. Il faut également noter que les flux sont d'autant plus faibles à une pression donnée que l'acide est concentré (y compris avec une viscosité corrigée) pour les membranes PES et MPF. Les membranes de nanofiltration en milieu acide concentré sont apparemment moins sélectives pour séparer des cations métalliques que pour des électrolytes simples.

Seulement quelques études ont été réalisées sur l'élimination de sels d'orthophosphates par nanofiltration. Ballet et al [92] en a obtenu une réduction significative en utilisant une membrane NF 200 et en ajoutant des ions chlorures à la solution d'alimentation. Sa méthode repose sur une rétention massive de ces ions par la membrane une accentuation de leur perméation attribuable à l'interaction entre les orthophosphates et les chlorures (effet Donnan).

Tableau I-4 : Abattements de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en nanofiltration en fonction de sa concentration par différentes membranes [19].

Membrane	Seuil de coupure (g. mol ⁻¹)	Abattement H_3PO_4 %		
		$H_3PO_4 = 0,2$ M	$H_3PO_4 = 2$ M	$H_3PO_4 = 5.5$ M
Desal 5 DL (GE-Osmonics)	300	0 – 28 % (20 - 40 bar)	-	-
Desal KH (GE Osmonics)	300	51 – 60 % (25 - 40 bar)	-	3 – 12 % (25 - 40 bar)
MPF34 (Koch)	300	20 – 54 % (15 - 40 bar)	8 - 17 % (15 - 40 bar)	
MPF 36 (Koch)	1000	0 – 8 % (15 - 40 bar)	-	1 – 5 % (15 - 40 bar)
PES10 (Nadir)	1000	-	-	1-2 % (30 bar)

I.6 Conclusion.

Nous nous sommes attachés, dans cette étude bibliographique à poser les bases théoriques de notre travail de façon précise. Les principes de base de la filtration membranaire ont été exposés dans ce chapitre. Les différentes classes de membranes disponibles sur le marché ont tout d'abord été présentées. Nous nous sommes attachés à décrire le principe de différentes techniques de séparation membranaire à gradient de pression et à identifier leur champ d'action. Les quatre procédés de séparation ont été présentés à savoir la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

Chapitre I

Dans un second temps, les différents mécanismes de transfert de matière en nanofiltration ont été explicités de façon précise. Nous avons vu que la nanofiltration a la particularité de présenter une sélectivité gouvernée à la fois par des effets de taille et de charge. Les propriétés particulières relatives aux phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration, responsables de la limitation du transfert de matière dans toute opération de séparation membranaire, ont été abordées.

Une description qualitative du modèle phénoménologique de transport utilisé dans cette thèse pour décrire le transfert de soluté, à travers une membrane de nanofiltration, a ensuite été explicitée. Ces modèles vont s'avérer particulièrement utiles par la suite, lors de la caractérisation de la membrane utilisée (chapitre III) et lors de l'analyse des résultats obtenus à partir de l'étude expérimentale effectuée avec des solutions modèles (chapitre V).