

III.1 Introduction.

Ce chapitre décrit dans un premier temps le matériel employé dans la partie expérimentale de ce travail (membrane, solutés, pilote de filtration). Les propriétés caractéristiques des solutés utilisés, en termes de taille notamment, seront présentées. La démarche expérimentale choisie sera également expliquée ainsi que les méthodes d'analyses (caractérisations physico-chimiques, calcul) utilisées pour caractériser les solutions et les membranes. Nous verrons que plusieurs expériences de caractérisation de la membrane commerciale Nanomax-50 (Millipore) ont d'abord été effectuées ; elles ont permis de vérifier la porosité, d'estimer la taille de pore et la nature de la charge afin de connaître son état de référence ainsi que la sélectivité vis-à-vis des sels (Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2) par des mesures directes de flux de diffusion. Toutes les techniques permettant une analyse de cette surface peuvent fournir autant d'informations utiles à la compréhension et l'explication des performances observées en termes de rétention ou de sélectivité ainsi qu'en termes de flux ou de perméabilité. Ces performances sont partiellement dues à la peau active qui oriente l'organisation du colmatage et conduit à la création d'une membrane active, qui représente la véritable surface filtrante.

III.2 Matériels et méthodes.

III.2.1 Pilote de filtration tangentielle.

Le pilote utilisé (*Figure III-1*) est un appareil Millipore Proscale d'une capacité de 12 litres. Il est équipé d'une pompe volumétrique, d'un échangeur de chaleur, de deux vannes pour évacuer les solutions après la filtration. La pression transmembranaire est ajustée à l'aide de deux autres vannes. Deux capteurs de pression différentielle P1 et P2, reliés à des indicateurs numériques, indiquent les pressions d'entrée et de sortie, l'un avant et l'autre après le module de nanofiltration (*Figure III-2*). Ce module peut accueillir des membranes spirales de 4,54 cm de diamètre et de 30,5 cm de longueur. Afin de travailler à une concentration d'alimentation constante, perméat et rétentat sont tous les deux recyclés dans le réservoir. Une vanne équipe la ligne perméat pour pouvoir effectuer des prises d'échantillon et/ou obtenir le débit de perméation à l'aide d'une balance. Ces prises d'échantillon ont été effectuées en tenant compte du volume mort du circuit perméat. Un débitmètre électromagnétique est disposé en sortie de cellule sur la ligne rétentat. Un régulateur permet d'asservir la pompe à une valeur de consigne du débit de rétentat. Il est ainsi possible de travailler à vitesse tangentielle constante

à la membrane (notamment pour contrôler le phénomène de polarisation de concentration). La vitesse tangentielle à la membrane dépend du débit de rétentat et de la géométrie de la cellule.

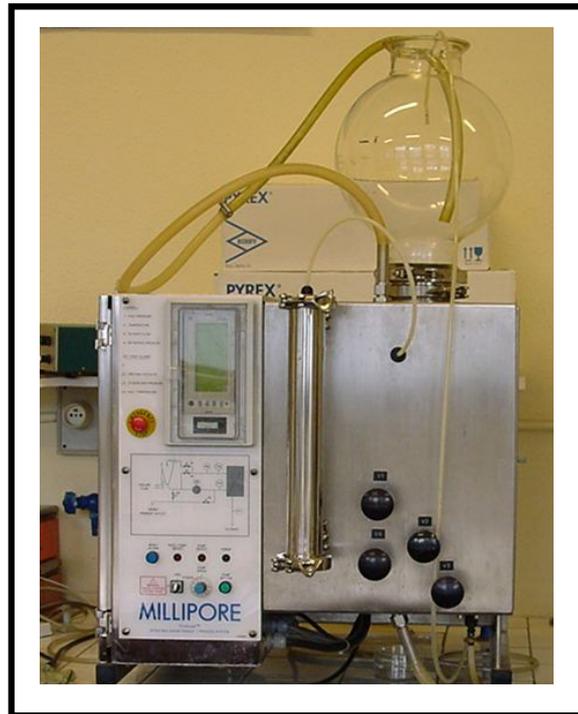


Figure III-1: Photographie du pilote de nanofiltration Millipore Proscale.

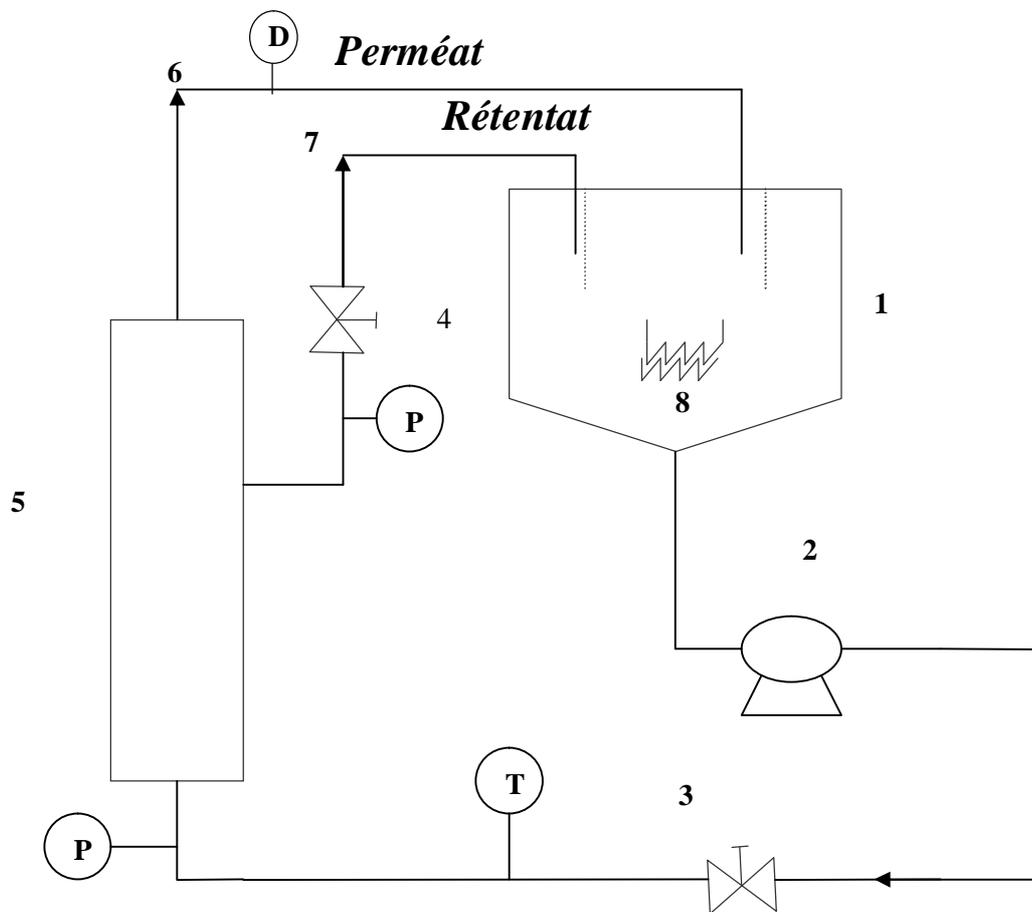


Figure III.2: Schéma synoptique du pilote de nanofiltration.

1. Bac d'alimentation. 2. Pompe volumétrique. 3 et 4. Vannes de régulation de pression.
 5. Module de nanofiltration. 6. Recirculation de perméat. 7. Recirculation de rétentat.
 8. Echangeur de chaleur. D. Débitmètre. P. Capteur de pression. T. Capteur de température.

III.2.2 Membrane.

Seule la membrane Nanomax (*Figure III-3*) commercialisée par la société Millipore (U.S.A) a été utilisée. Elle est assemblée selon le mode spiralé et possède une surface filtrante de $0,37\text{m}^2$. En effet, les propriétés de cette membrane étaient a priori conformes à nos attentes (forte rétention du glucose). En vue d'une application directe des résultats de notre étude au niveau industriel, il était encore plus important de choisir une membrane équipant des modules de filtration disponibles dans le commerce. Les quelques caractéristiques disponibles auprès du fournisseur sont consignées dans le *Tableau III-1*.

Tableau III-1 : Données du fournisseur sur la membrane Nanomax-50.

Membrane	Nanomax-50
Seuil de coupure	150 - 300 g.mol ⁻¹ (molécules neutres)
Résistance de la membrane neuve	$R_m = 7.4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$
Rétention	R = 98 % - [Mg ₂ SO ₄] = 2 g.L ⁻¹ et ΔP = 6.9 bar
Gamme de pH à 25 °C	2 - 11 (1 - 11.5 en nettoyage)

La membrane Nanomax-50 est une membrane composite asymétrique organique composée de trois couches distinctes : un support macroporeux en polyester, un support mécanique microporeux en polysulfone (*Figure III-4*) et une couche active en polybenzamide (*Figure III-5*).

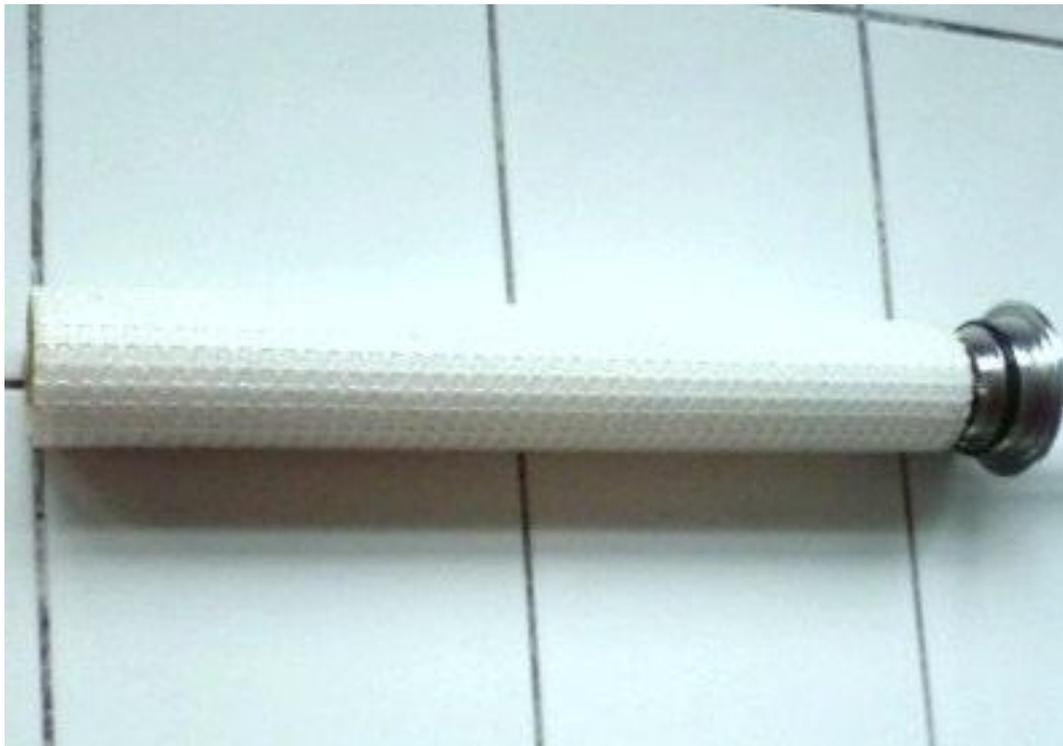


Figure III-3 : Photographie de la membrane Nanomax-50.

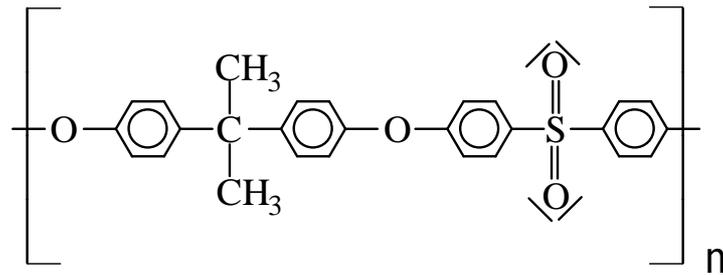


Figure III-4: Structure du support mécanique de la membrane Nanomax-50.

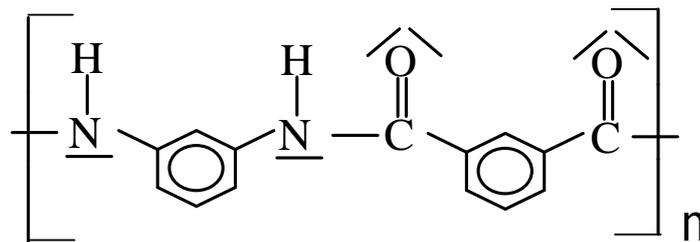


Figure III-5 : Structure de la couche active de la membrane Nanomax-50.

Les données du fabricant annoncent un seuil de coupure de l'ordre de 300 Dalton pour des solutés non chargés et un diamètre de pore de 1 nm. Le domaine d'utilisation recommandé est compris entre 0 et 20 bars pour la pression, la gamme de pH entre 2 et 11 et la température ne doit pas dépasser 40 °C.

III.2.3 Démarche expérimentale.

Toutes les expériences ont été réalisées sur 6 litres de solution à une température de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Afin de maintenir constantes les concentrations, les différents essais ont été réalisés en mode de circulation discontinue (batch) avec un retour total du perméat et du rétentat vers le bac d'alimentation. Tous les échantillons ont été prélevés après 20 minutes de filtration (valeur de temps au-delà de laquelle les concentrations n'évoluent plus).

Les essais relatifs à l'influence de la pression ont été effectués dans un intervalle allant de 2 à 10 bars ; ceux concernant l'influence de la vitesse de recirculation tangentielle dans une gamme allant de 200 à 400 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Ce dernier paramètre a été fixé à 380 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ (conditions de polarisation de concentration identiques).

Après chaque expérience, la membrane a été lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à pH = 2 sous une pression de 2,5 bar pendant 20 minutes dans un premier temps, puis rincée plusieurs fois à l'eau déminéralisée jusqu'à obtention de la conductivité de l'eau pure et récupération du flux à l'eau de la membrane. Les paramètres pris en considération sont :

-le flux de perméation, déduit des mesures expérimentales du volume (ΔV) recueilli pendant un intervalle de temps (Δt) fixé, et qui est donné par l'équation :

$$J_v = \frac{\Delta V}{(\Delta t \times S)}$$

dans laquelle S représente la surface de la membrane;

-le taux de rétention observé, TR, est calculé à partir de la relation suivante:

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_o}$$

dans laquelle C_p et C_o désignent respectivement la concentration dans le perméat et la concentration initiale.

III.2.4 Reproductibilité et incertitude des résultats.

L'analyse des échantillons prélevés permet de déterminer les valeurs du flux J_v et la concentration C_p dans le perméat afin de calculer le taux de rétention. Cependant la précision de la mesure est fonction de la précision des capteurs (température, pression, balance), du soin apporté par l'opérateur et de la précision des mesures de la concentration (précision des appareils, mais aussi des opérations de préparation : dilution...). L'évolution du taux de rétention est alors tracée en fonction de J_v . Les incertitudes généralement admises pour ce type d'expériences se situent entre $\pm 5\%$ pour Garba [112] et $\pm 10\%$ pour Pontalier [113], Boucard [114], Paugam [115], Ben Faresse [116]. Après confrontation de nos valeurs, il semble cohérent de choisir en terme d'incertitude une limite de $\pm 10\%$ sur nos valeurs.

III.2.5 Protocole opératoire

III.2.5.1 Préparation des solutions.

Les expériences de filtration ont été réalisées sur des solutions de solutés neutres (saccharose, glucose) (prolabo) avec une concentration de 1g/L. Les expériences relatives aux mélanges binaires et ternaires ont été effectuées avec NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 (Fluca Analytical, Merck et Acros organics) pour des concentrations en anion variant entre 20 et 1000 mg.L^{-1} .

Les essais concernant les mélanges à contre-ion commun ont été réalisés en ajoutant NaCl , à une solution d'hydrogénophosphate de sodium et dihydrogénophosphate de sodium de 100 mg.L^{-1} . L'effet de la concentration en sel ajouté a été observé pour des valeurs comprises entre 20 à 500 mg.L^{-1} . L'influence du pH a été étudiée entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 12$ en utilisant une solution de H_3PO_4 de 100 mg.L^{-1} dont la basicité a été ajustée par addition de soude NaOH .

Les caractéristiques des différents ions intervenants dans l'étude des mélanges binaires et ternaires sont présentées dans les *Tableaux III-2* et *III-3* :

Tableau III-2: Caractéristiques des ions étudiés. [117].

Ion	Rayon Ionique nm	Energie d'hydratation kJ.mol^{-1}	Coefficient de diffusion $10^9 \text{m}^2.\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$	Mobilité $10^9 \text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ (25°C)
Cl^-	0.181	376	2.03	7.63
OH^-	0.238	529	5.23	19.76
SO_4^-	0.24	1138	1.08	8.00
H^+	0.053	1094	1.98	34.90
Na^+	0.095	407	1.35	5.01
Ca^{2+}	0.099	1584	1.14	5.95

Tableau III-3 : la masse molaire M_w , rayon de stokes r_s et coefficient de diffusion D des anions étudiés. [118].

Ions	$M_w(\text{g.mol}^{-1})$	$r_s(\text{nm})$	$D(\text{m}^2/\text{s})$
Cl^-	35.5	0.121	$2.03 \cdot 10^{-9}$
H_2PO_4^-	97.0	0.256	$0.96 \cdot 10^{-9}$
HPO_4^{2-}	96.0	0.323	$0.76 \cdot 10^{-9}$

III.2.5.2 Méthodes physico-chimiques d'analyses.

a) Mesure de pH.

Un pH-mètre (Crison GPL 21) a été utilisé pour la mesure du pH de toutes les solutions modèles (solutions mères, perméats, retentats). Il est équipé d'une électrode combinée en verre et supporte des pH de l'ordre de 0 à 14 avec une précision de $\pm 0,05$ unité pH. L'étalonnage du pH-mètre est fait par des solutions tampons à pH = 7 et pH = 4. En milieu acide très concentré la mesure de pH n'est plus fiable car l'électrode est en verre et devient donc fortement chargée.

b) La conductimétrie.

La conductimétrie a également été utilisée sur l'eau déminéralisée et lors de la préparation de solutions seules ou en mélanges avant filtration. La qualité de l'eau déminéralisée est un paramètre important à suivre, car elle traduit la capacité de l'eau à conduire le courant et atteste de la présence d'ions en solution. Notre étude reposant sur les mécanismes de transport des ions dans la couche active de la membrane, la qualité de l'eau ne doit pas interférer avec le transport des ions dans la membrane. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un appareil Grison GLP 31. L'électrode est équipée d'une sonde de température ce qui permet d'obtenir la mesure de la conductivité corrigée à 25°C directement (car on sait que la conductivité augmente avec la température). De plus, nous avons utilisé cette méthode pour déterminer les concentrations en anions et cations des sels métalliques contenus dans nos échantillons de

perméat et de rétentat prélevés au cours des différentes filtrations des sels seuls en fonction de la pression transmembranaire. Ceci s'est fait à partir d'une gamme d'étalons spécifiques à chaque sel métallique. Le conductimètre est étalonné à l'aide de deux étalons de conductivité Crison : 1413 μ S/cm et 12.88 μ S/cm à 25°C.

c) Analyse au MEB-EDX.

Le MEB (type JSM 6400 Jeol) est un microscope électronique à balayage conventionnel destiné à l'observation d'échantillons secs et conducteurs. Il est équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie et à analyse EDX (Oxford Instrument, UK). La quantification des éléments est effectuée à l'aide d'un logiciel SemQuant. Les conditions d'analyse sont de 50 secondes d'acquisition, 10 kV, grossissement 400 soit une surface analysée de 198 * 198 μ m. Les résultats sont la moyenne d'au moins trois analyses par échantillon. Le volume minimum analysé est de 1 μ m³. Avant l'analyse, les échantillons sont rendus conducteurs par une métallisation qui consiste à recouvrir l'échantillon d'une fine couche de palladium (Pd). Les atomes de Pd sont arrachés par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel. Par la suite, un film d'Al est mis autour de l'échantillon pour conduire l'excès d'électrons au cours des analyses. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide avec de l'azote et c'est la différence de réflexion des électrons qui permet d'avoir une analyse quantitative semi-élémentaire, c'est à dire un pourcentage atomique en éléments présents. La précision est de l'ordre de 5 %. Les analyses par MEB-EDX ont été réalisées au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse) à l'université Rennes 1.

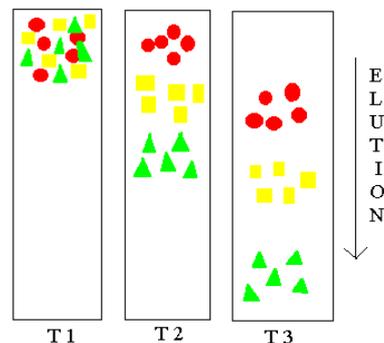
d) Chromatographie ionique.

La chromatographie ionique est une technique relativement récente même si c'est la plus ancienne méthode chromatographique. Elle est apparue dans les années 1970 et les appareils automatiques ont été développés à partir de 1975. C'est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative et quantitative des ions présents dans l'échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

A l'origine, le terme « chromatographie ionique » désignait la séparation d'ions inorganiques par une détection conductimétrique. Actuellement, il représente toutes les méthodes de dosages d'ions (organiques ou pas) par chromatographie en phase liquide, quelque soit le mode de séparation et de détection. Le principe de la chromatographie est de séparer les différents constituants d'un mélange. Le mécanisme principal qui conduit à la séparation des

Chapitre III

composés à analyser est l'échange d'ions entre une phase stationnaire et une phase mobile. La phase stationnaire est une résine constituée de macromolécules insolubles qui portent des groupements ionisables. La phase mobile, appelé éluant, est un milieu aqueux ionique. L'éluant (phase mobile) entraîne les anions ou les cations à séparer. Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. Selon l'affinité des ions avec les résines, les temps de rétention de chacun des ions sur la colonne seront différents. Les ions sortent ensuite de la colonne et sont détectés par conductimétrie. L'identification de l'espèce ionique est assurée par la comparaison des temps de rétention des différents pics observés avec ceux de standards ; la hauteur des pics permet une détermination quantitative. L'analyse chromatographique permet d'obtenir un chromatogramme représentant le signal du détecteur en fonction du temps d'éluion. En présence de plusieurs anions, le chromatogramme est formé d'autant de pics qu'il y a de composés séparés par la colonne. Chaque constituant du mélange a un temps de rétention caractéristique (temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme). La concentration de l'anion est donnée par l'aire du pic d'éluion du composé, l'étalonnage de l'appareil ayant été effectué préalablement avec des solutions de référence contenant l'anion en concentration connue.



D'un point de vue analytique, cette technique est devenue intéressante grâce aux progrès réalisés que l'on peut regrouper en quatre catégories :

- Meilleurs composants chromatographiques,
- Résines échangeuses de plus grande efficacité,
- Echantillon de faible volume,
- Détection automatique.

Le chromatographe disponible au CIP provient de la société DIONEX (*Figure III-6*). Il est muni de deux colonnes qui permettent d'analyser les anions en ppm et les traces de bromures en ppb. Le système utilisé est l'ICS-2000, premiers système compact intégrant la technologie RFIC il est piloté par le logiciel chromeleon, son principe de fonctionnement permet de déterminer en même temps la concentration de tous les ions présents en solution. Grâce à cet appareil, nous avons pu connaître les concentrations, des d'hydrogénophosphates, dihydrogénophosphate, chlorures, nitrates, ou encore sulfates , restantes dans les perméats récoltés après chaque manipulation.

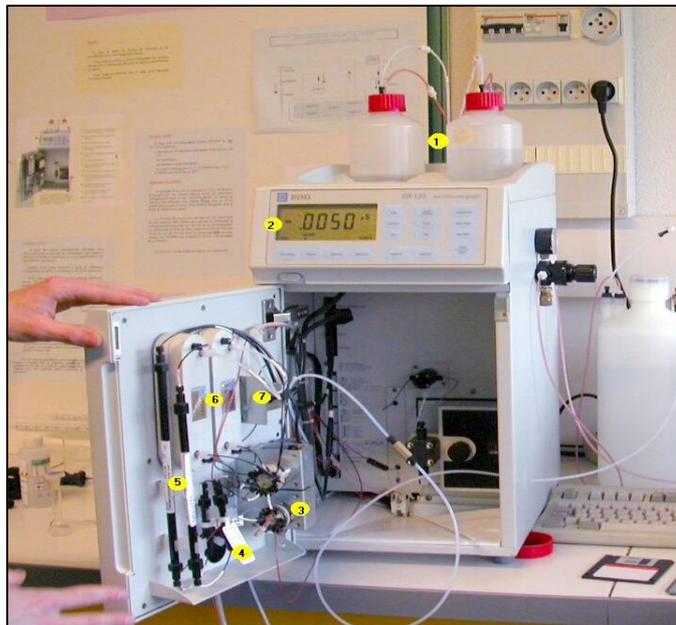


Figure III-6 : Photographie du chaîne de chromatographie ionique (DIONEX).

- ❶ Eluant (cationique ou anionique) ❷ Ecran d'affichage et de contrôle (conductivité, débit d'éluant,...) ❸ Vanne rhéodyne (c'est à cet endroit qu'arrive l'échantillon injecté)
- ❹ Précolonnes (évite la détérioration des colonnes échangeuses d'ions) ❺ Colonnes échangeuses d'ions ❻ Suppresseur (supprime les ions contenus dans les éluants pour diminuer la conductivité de fond) ❼ Détecteur (cellule de conductivité)

e) COT mètre.

Les méthodes de mesure de COT reposent toutes sur l'oxydation (thermique ou chimique humide) du carbone organique lié en dioxyde de carbone (CO_2). Ce dernier est détecté et fait l'objet d'une mesure quantitative. Il est fait distinction entre deux méthodes : la méthode par extraction et la méthode différentielle. La matière organique dissoute et particulaire, est composée notamment de carbone que l'on peut doser par l'emploi d'un COT mètre. On distingue le carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD), ainsi que le carbone inorganique (CI) qui correspond aux carbonates.

L'analyse de l'échantillon se déroule par un analyseur de carbone organique total version (WINTOC VUO MODEL 1010 OI-ANALYTICAL BIORITECH) en plusieurs étapes. À la première étape, l'échantillon est acidifié avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre un pH inférieur à 2 et purgé avec du O_2 pour éliminer le CO_2 ainsi formé. À ce point, l'échantillon contient seulement du carbone organique dissous. À l'étape suivante, un volume précis d'échantillon est injecté dans un four à 680°C contenant un catalyseur (Pt). Le carbone y est oxydé et libéré sous forme de CO_2 . Le gaz vecteur entraîne le flux gazeux de CO_2 le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement, et les halogènes, puis entre dans un détecteur infrarouge, qui mesure la concentration en CO_2 permettant, via la courbe de calibration, de déduire la concentration massique en carbone de l'échantillon.

III.3 Caractérisation de la membrane Nanomax-50.

III.3.1 Perméabilité de la membrane Nanomax-50.

La plupart des membranes de nanofiltration nécessitent un conditionnement préalable avant utilisation. Il s'agit particulièrement de s'assurer que la perméabilité de la membrane ne varie pas au cours de chaque manipulation. Ce prétraitement consiste à effectuer un flux à l'eau à une pression transmembranaire élevée jusqu'à atteindre une perméabilité constante, et donc une résistance membranaire constante. Manttari et al. montrent qu'une pression de l'ordre de 20 bar est suffisante pour une grande majorité des membranes de nanofiltration (Manttari [119]). Expérimentalement, la perméabilité est obtenue par la mesure de flux transmembranaire (en L/m²/h) en fonction de la différence de la pression transmembranaire ΔP (en bar).

Ce paramètre est évalué à partir d'une eau ultra pure, de conductivité inférieure à 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de pH 5.8 et une température de 20°C. Chaque manipulation effectuée lors de cette étude a donc été précédée d'un conditionnement de la membrane à l'eau ultra-pure. Les n valeurs de flux à l'eau, $J_{v,i}$, à différentes pressions, ΔP_i , nous ont ensuite permis de déterminer une perméabilité membranaire L_p .

La perméabilité transmembranaire permet de visualiser l'évolution du flux de solvant J_w (en m/s) en fonction de la pression transmembranaire ΔP (en bar) et conformément à la loi de Darcy le flux de solvant pur J_w augmente linéairement lorsque la pression croît (Figure III-7) et suit la loi :

$$J_w = L_p \times \Delta P$$

L_p est la perméabilité hydraulique de la membrane ; elle a été déduite de la pente de la droite de la figure et a pour valeur $2.46 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ soit $24.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Cette valeur trouvée est très rapprochée des valeurs trouvées par quelques auteurs [115][116][120][112], montrant ainsi la stabilité de la membrane utilisée.

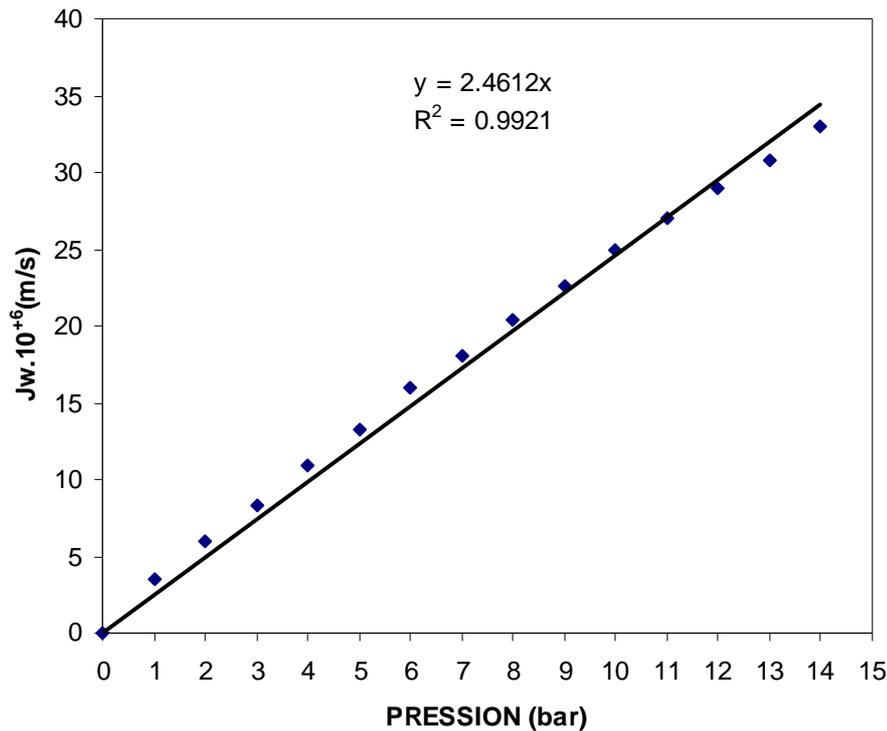


Figure III-7 : Evolution du flux de l'eau en fonction de la pression.

III.3.2 Caractérisation par Microscopie électronique à balayage.

Une bonne connaissance de la composition chimique de la membrane permet une meilleure compréhension de ses caractérisations physico-chimiques : interactions membrane-soluté (colmatage, transfert, vieillissement...) et interactions membrane-solvant (hydrophilicité/hydrophobicité...). Cependant, les informations fournies par les fabricants de membranes sont souvent très incomplètes. Au mieux, on connaît le polymère majoritaire de la peau active et de la couche intermédiaire. Les mesures ont été réalisées par Mme. Lydie Paugam au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et MicroAnalyse) à l'université Rennes 1. La microscopie électronique à balayage a permis d'observer directement des propriétés structurales de la membrane Nanomax-50, telles que l'épaisseur de sa couche active, sa structure asymétrique, qui sont en relation étroite avec ses propriétés de séparation. Les photographies (*Figure III-8*) représentent une coupe transversale à deux agrandissements distincts ($\times 350$) et ($\times 1000$). Ces documents ont permis de confirmer les données commerciales relatives aux différentes épaisseurs de couche de la membrane. (*Tableau III-4*).

Tableau III-4 : Epaisseurs des différentes couches constituant la membrane Nanomax-50.

Couche	Epaisseur (e_p)
Couche active	$0.1 < e_p < 0.5 \mu\text{m}$
Support microporeux	$40 \mu\text{m}$
Support macroporeux	$120 \mu\text{m}$

La photographie (*Figure III-9*) présente une vue de la surface externe de la couche active. Si ce cliché semble confirmer la porosité de la couche active de la membrane il ne permet pas d'accéder à la taille des pores. En effet, la résolution de cette technique n'est pas suffisante pour permettre la visualisation précise d'objets d'une dimension de l'ordre du nanomètre. C'est pourquoi il est apparu nécessaire de recourir à une autre méthode afin d'obtenir cette donnée structurale.

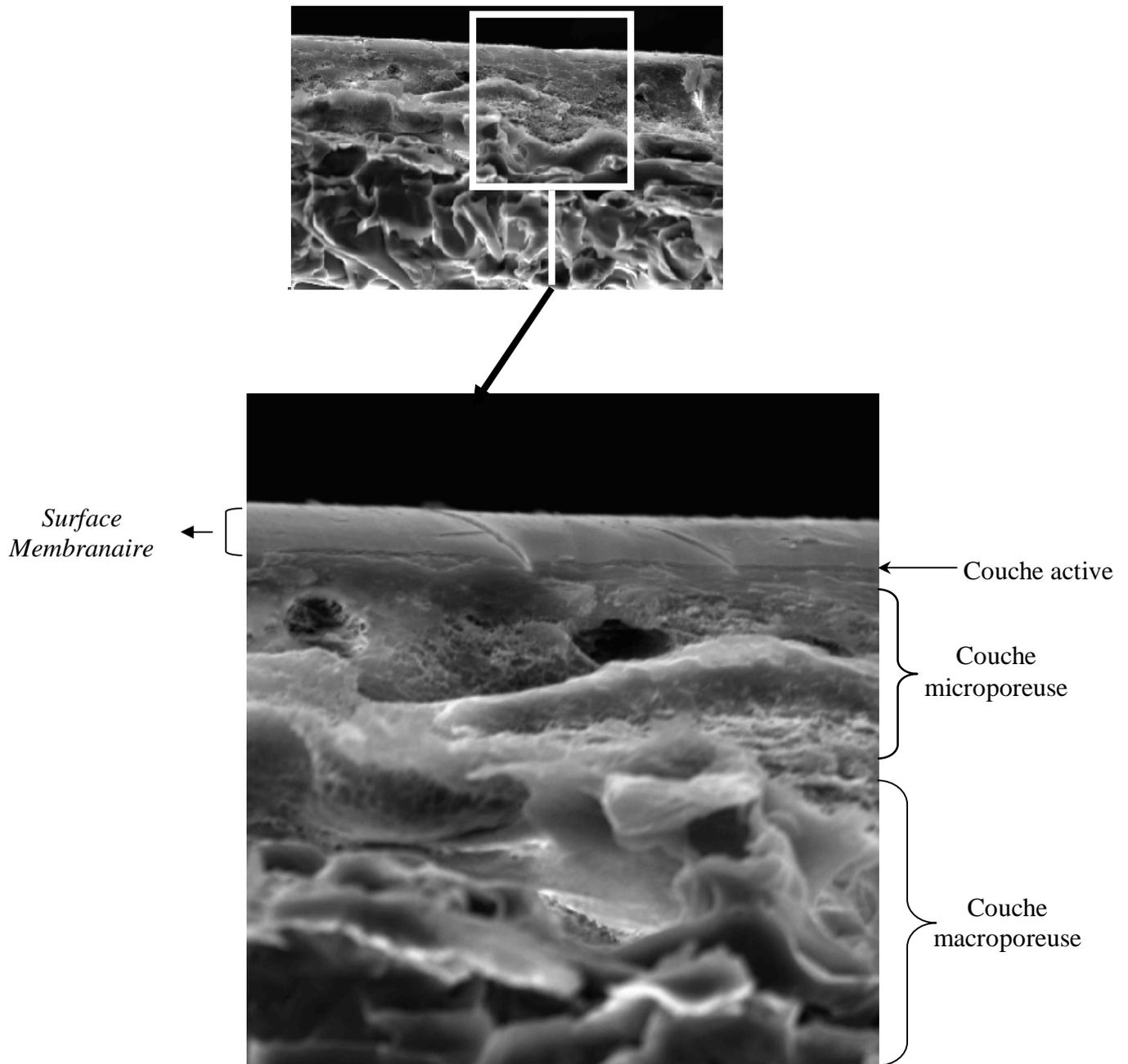


Figure III-8 : Photographies du coupe transversale de la membrane Nanomax-50 à deux agrandissements.

1 cm = 45 μ m et 1 cm = 13 μ m.

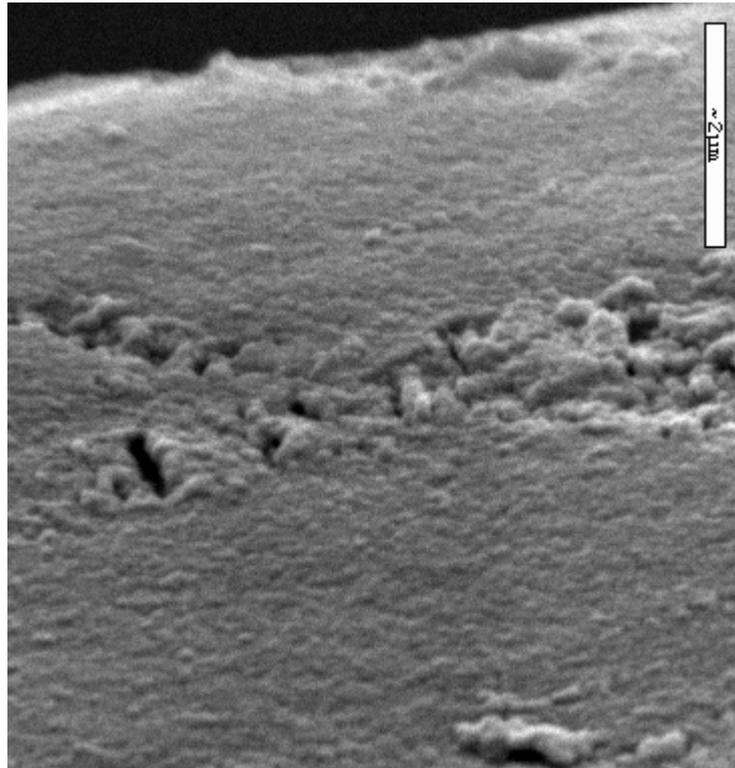


Figure III-9 : Photographie de vue superficielle de la couche active de la membrane Nanomax-50.

III.3.3 Evaluation de la taille de pore.

Afin d'évaluer la taille de pore de la membrane Nanomax-50, des expériences avec des solutés non chargés ont été réalisées selon une méthode proposée par Shaep et al. (1998) [122]. Le saccharose et le glucose ont été choisis parce qu'ils se situaient dans une gamme de poids moléculaires encadrant le seuil de coupure de la membrane. La concentration de la solution d'alimentation a été fixée à 1000 mg.L⁻¹. Le modèle de la thermodynamique des processus irréversibles, permet d'obtenir le rayon de pore à partir de l'utilisation combinée du modèle de Spiegler et Kedem et du modèle SHP (Stéric Pore Hindrance) (*Figure III-11*). Le modèle de Spiegler et Kedem [82] a été ajusté aux valeurs expérimentales du taux de rétention de ces différents solutés en fonction de la pression. *La Figure III-10* révèle une bonne corrélation entre le modèle et les valeurs expérimentales du taux de rétention du soluté en fonction du flux de solvant. Le modèle SHP (Wang et al.[121]) dérive du modèle de Spiegler et Kedem et s'applique aux solutés non chargés. Il ne tient, en effet, pas compte des interactions électrostatiques pouvant influencer le passage d'espèces chargées au travers de la membrane. Ce modèle permet d'obtenir la relation suivante :

$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{16r_s^2}{9r_p^2}\right) \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \left[2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right]$$

où r_s et r_p représentent respectivement le rayon du soluté et celui du pore. Le rayon de ces solutés (r_s) a été déterminé au moyen de la relation de Stokes-Einstein et de leur coefficients de diffusion D_∞ (*Tableau III-5*).

$$D_\infty = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_s}$$

où k_B , T , η représentent respectivement la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38.10^{-23} \text{J.K}^{-1}$), la température et viscosité dynamique. Le coefficient de réflexion σ a donc pu être déterminé pour chacun des solutés (*Tableau III-6*). La détermination de σ ne dépend que du rapport du rayon de soluté sur le rayon de pore (r_s/r_p). Plus ce rapport est élevé et plus grande sera la gêne stérique. Lorsque le soluté possède un rayon supérieur à celui du pore, il sera en toute logique retenu à 100 %. Les valeurs de σ et r_s des différents solutés ayant été préalablement déterminées, le modèle SHP peut être utilisé afin de calculer la taille de pore. Cette méthode a conduit à l'obtention d'une valeur de rayon de pore de l'ordre de 0.45 nm pour la membrane Nanomax-50. Les valeurs de r_p obtenues sont du même ordre de grandeur que celles

déterminées par d'autres auteurs par des méthodes identiques [115] [116]. Bien qu'adoptée par un certain nombre d'auteurs (Bandini [123]), (Bowen [124]), (Rosa [125]), cette dernière approche est parfois contestée car entraînant des écarts importants entre rétentions expérimentales et calculées (Bowen [126]), Wang [121]). Concernant la membrane Nanomax-50, les rétentions tracées sur la figure montrent qu'une identification satisfaisante entre modèle et points expérimentaux est obtenue dans les deux cas (Sa et Gl).

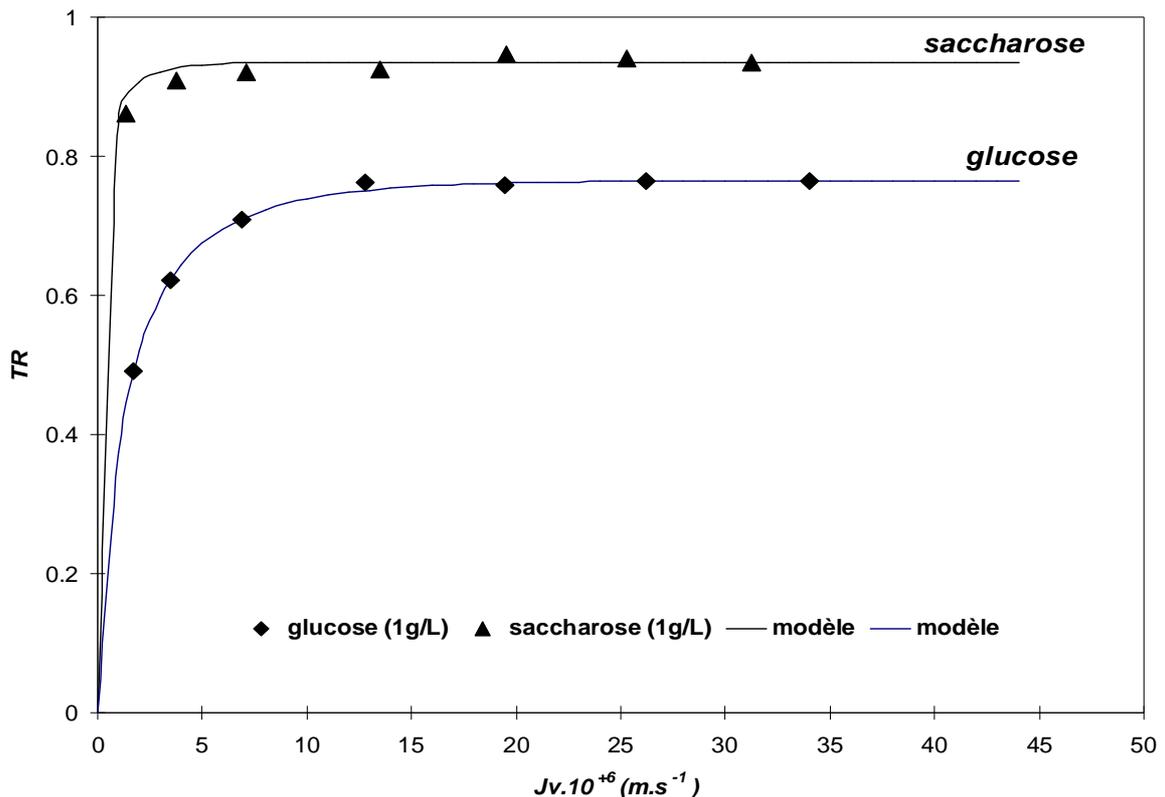


Figure III-10 : Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau III-5 : caractéristiques des sucres (r_s calculés à partir de la relation de Stokes –
Sinstein. [121].

sucre	M(Da)	D(m ² .s ⁻¹)	Rayon de stokes, r_s (m)
Glucose	180 .16	6,9.10 ⁻¹⁰	3,2*10 ⁻¹⁰
saccharose	342 .3	5,2.10 ⁻¹⁰	4,2*10 ⁻¹⁰

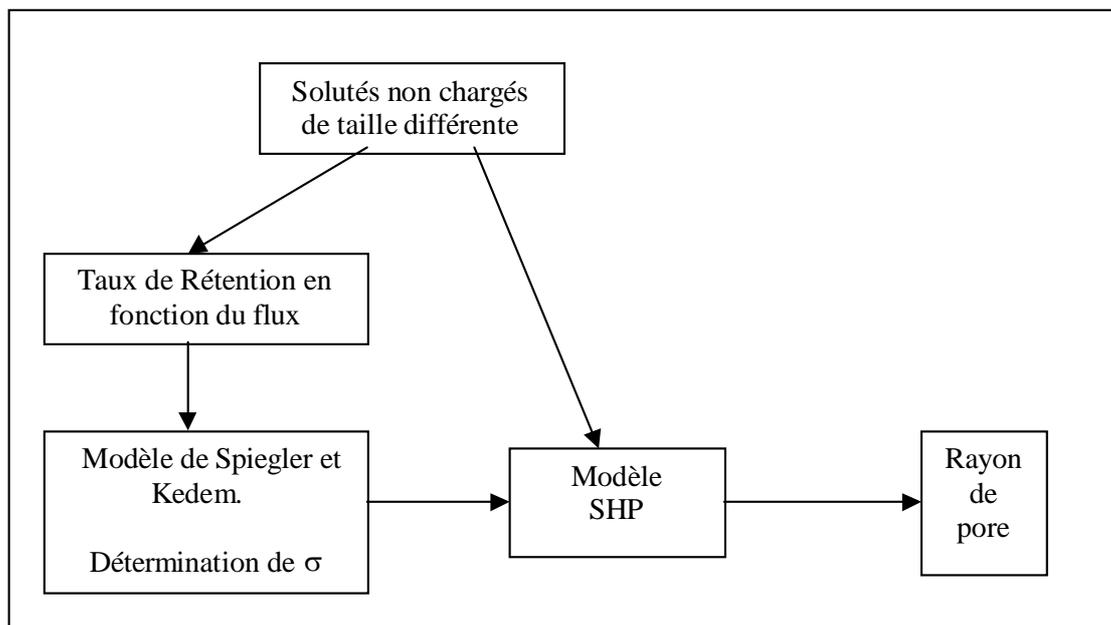


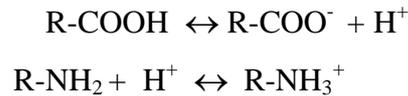
Figure III-11 : Récapitulatif des différentes étapes suivies dans la détermination de la taille de pore d'une membrane selon la méthode proposée par Shaep et al.(1998). [122].

Tableau III-6 : Evaluation de σ par le modèle de Spiegler et Kedem pour les deux solutés neutres.

Soluté	Coefficient de réflexion σ
Saccharose	0,9455
Glucose	0,768

III.3.4 Détermination du Potentiel d'Ionisation pI.

D'après la *Figure III-5* la couche active de la membrane Nanomax50 contient des groupements de type carboxyliques et amine secondaire. Ces fonctions réagissent selon les équilibres acido-basiques suivants :



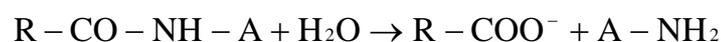
En partant de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption des co-ions de l'électrolyte est négligeable par rapport à l'ionisation des sites R-COOH et R-NH₂. On cherche à expliciter la densité de charges fixes totale de la couche active :

$$X(z) = -[\text{R-COO}^-](z) + [\text{R-NH}_3^+](z)$$

X(z) : densité de charges fixes totale de la couche active [mol.m⁻³].

Pour une certaine valeur de pH, le bilan des charges électriques fait apparaître une charge globalement nulle ($X_m = 0$). Cette valeur de pH est appelée point isoélectrique (PIE) et dépend de la nature du matériau membranaire, éventuellement du traitement chimique qu'il a subi lors de sa préparation mais aussi de la composition de la solution électrolytique en contact avec le matériau membranaire. Grâce à son caractère amphotère, la membrane Nanomax 50 peut selon le pH présenter une charge positive ou négative et évidemment une charge nulle au PIE.

De manière générale, la membrane Nanomax-50 a été utilisée lors de nombreux travaux de recherche et comme la plupart des membranes de nanofiltration commerciales, la membrane Nanomax-50, peut être considérée comme chargée. En effet sa couche active est constituée d'un polyamide aromatique dont l'hydrolyse partielle ferait apparaître des groupements carboxyliques RCOOH (pKa = 3.5) et amine ANH₂ (pKa = 6.3) susceptibles de s'ioniser en fonction du pH (Garba [112]).



Le degré d'ionisation est fonction du pH des solutions nanofiltrées en référence au point isoélectrique pI. Ce dernier correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge électrique des cations fixés neutralise globalement celle des anions.

- Lorsque $\text{pH} = \text{pI}$, la charge globale de la membrane peut donc être considérée comme nulle.
- Pour des pH plus basiques, les groupes carboxyliques s'ionisent sous la forme RCOO^- qui reste fixé à la membrane et en H_3O^+ , mobile, qui est transféré avec l'électrolyte. A $\text{pH} > \text{pI}$, la membrane serait ainsi chargée négativement.
- Lorsque $\text{pH} < \text{pI}$, ce sont les groupes amides, sous la forme R-NH_3^+ , qui donnent à la membrane une charge positive.

Le point isoélectrique peut être déduit en supposant que le nombre de groupes R-COOH soit égal à celui des A-NH_2 selon :

$$\text{pI} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{A1}} + \text{pK}_{\text{A2}})$$

Ce calcul permet d'obtenir une valeur de 4.9 pour le pI de la membrane Nanomax-50. Elle est donc chargée négativement à des pH supérieurs à 4.9 et positivement à des pH inférieurs. Cette charge n'est pas uniquement due aux propriétés intrinsèques des matériaux utilisés (charge propre due à la dissociation des fonctions carboxyliques et amide en bout de chaînes du polyamide par exemple), mais aussi à l'adsorption d'ions dans la couche active au contact d'une solution saline. La charge totale de la membrane est donc fonction de la concentration en sel présent en solution.

III.3.5 Evaluation de la rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 .

L'évolution de la rétention des trois sels, Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 par la membrane Nanomax-50 en fonction du flux de perméat est représentée sur *la Figure III-12*. La variation du taux de rejet est relativement constante en fonction du flux de perméat pour Na_2SO_4 tandis que pour NaCl et CaCl_2 le taux de rejet augmente avec le flux et tend vers un plateau. Visiblement, l'allure des courbes traduit les forces influençant le transfert des ions à travers la membrane. En effet, la rétention des sels de sulfates est régie principalement par les forces de diffusion tandis que la progression de la rétention des sels de chlorure avec l'augmentation de flux est expliquée par les forces de convection. *La Figure III-12* montre aussi que la

membrane Nanomax-50 présente un taux de rejet croissant dans l'ordre suivant: $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$. Le même résultat a été obtenu par Ballet et al. [92] avec la membrane NF 200, ce qui indique et confirme la charge négative de la membrane testée pour un $\text{pH} > \text{pI}$. La rétention de l'anion bivalent (SO_4^{2-}) est la plus élevée, tandis que celle des cations bivalents (Ca^{2+}) est la plus basse alors que celle du NaCl est entre les deux autres. Ce résultat est en accord avec la théorie d'exclusion de Donnan qui interprète le comportement des membranes chargées examinées négativement de la manière suivante: l'augmentation de la charge du co-ion et la diminution de celle du contre-ion favorise la rétention du sel examiné. D'autre part, la rétention n'est pas en accord avec le rayon d'hydratation ionique (**Tableau III-1**), $R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$, tandis que $(r_h \text{Na}^+) < r_h(\text{Ca}^{2+})$ ($r_h(\text{Na}^+) = 0,178 \text{ nm}$ et $r_h(\text{Ca}^{2+}) = 0,253 \text{ nm}$ [25]), ce qui nous ramène à dire que l'exclusion par effet de charge est le mécanisme prédominant pour la rétention des sels par la membrane Nanomax-50.

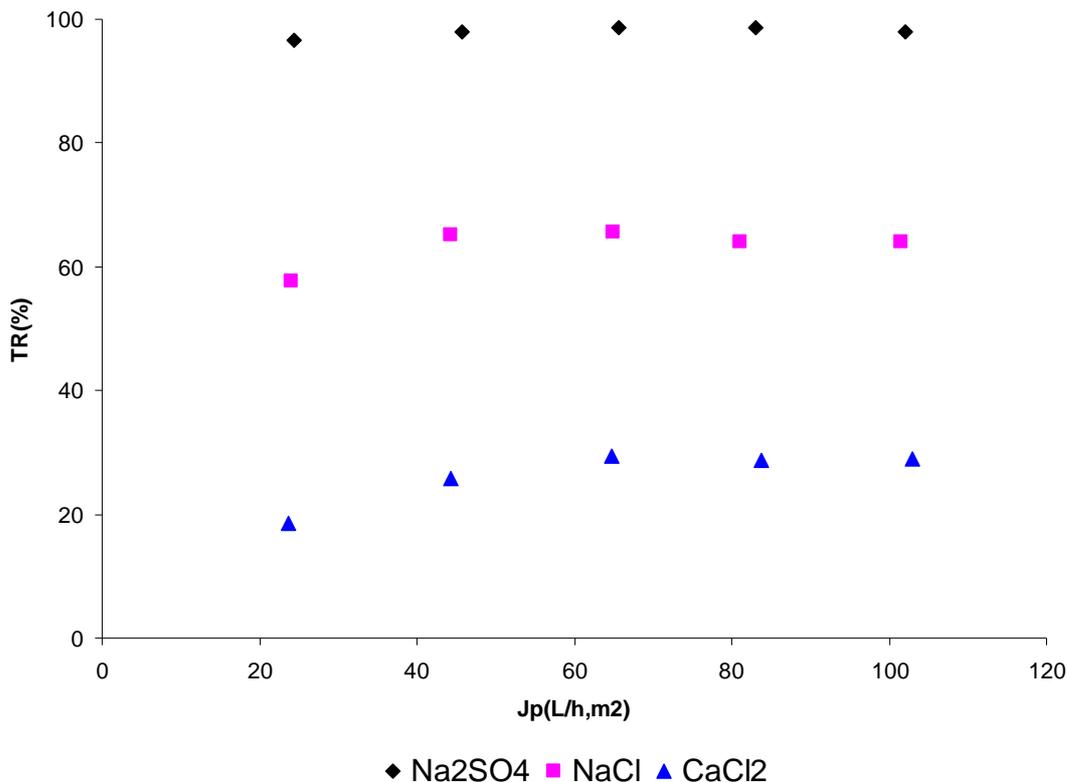


Figure III-12 : Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5).

III.4 Conclusion.

Le pilote de nanofiltration Millipore Proscale et la membrane Nanomax-50 ainsi que les solutions utilisées lors de la partie expérimentale de notre travail ont été présentés. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés des matériels utilisés à travers une caractérisation systématique de chaque instrument d'analyse employé dans notre plan d'expérience. La caractérisation par microscopie à balayage électronique nous permis de déterminer les propriétés intrinsèque de la membrane Nanomax-50, à savoir les épaisseurs de sa couche active de ses supports microporeux et macroporeux. La perméabilité hydraulique et le rayon de pore de la membrane ont été aussi identifiés. En termes de charge électrique, le point isoélectrique de la membrane est déterminé relativement a la structure chimique du polymère constituant la couche active de la membrane et vérifié par des essais de filtration de trois sels de référence : Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 . Les résultats obtenus montrent que la membrane est chargée négativement, avec un rayon de pore de l'ordre de 0.45 nm, une perméabilité hydraulique de l'ordre de $24.6.10^{-12} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et un taux de rétention aux pH compris entre 5 et 6 pour les sels examinés, croissant dans l'ordre suivant :

$$R(\text{Na}_2\text{SO}_4)=98\% > R(\text{NaCl})=65\% > R(\text{CaCl}_2)=30\%.$$