

IV.1 Introduction.

Dans un second temps nous étudions la rétention des anions Orthophosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} par nanofiltration qui présentent la particularité d'être des espèces de charges variables en fonction du pH et dont les formes sont interdépendantes à travers les constantes d'acidité de l'acide phosphorique: $\text{pK}_{a1}=2.1$, $\text{pK}_{a2}=7.2$, $\text{pK}_{a3}=12.4$. Notre travail s'est porté sur l'influence du milieu sur la rétention. Les expériences ont été réalisées à l'aide de différentes solutions modèles d'orthophosphates :

- En solutions binaires dans un premier temps. A ce stade nous nous sommes intéressé à l'effet de la vitesse d'écoulement tangentiel la pression transmembranaire, de la concentration, et de la nature du contre-ion. Cette étude s'attache à caractériser les interactions soluté-membrane et l'influence des conditions opératoires.
- En solutions ternaires ensuite. Il s'agit d'une étude de la composition ionique du milieu (force ionique, pH, nature et concentration des ions en présence) ayant pour objectif la mise en évidence d'éventuelles interactions entre les phosphates et les autres ions en solution.

Cette démarche a été choisie afin d'identifier progressivement les différents facteurs jouant un rôle dans la rétention des ions par nanofiltration.

Ce chapitre sera divisé en deux parties:

- Nanofiltration des orthophosphates dans des Solutions modèles simples ;
- Nanofiltration des orthophosphates dans des Solutions modèles complexes.

IV.2 Nanofiltration des orthophosphates dans des Solutions modèles simples.

IV.2.1 Influence du débit de recirculation / de la vitesse d'écoulement tangentiel.

L'influence du débit de recirculation, qui équivaut à celle de la vitesse d'écoulement tangentiel, sur le flux de perméat et sur le taux de rétention a été étudiée avec des solutions de NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 à $100 \text{ mg } (\text{PO}_4^{3-}) \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures *IV-1* et *IV-2* respectivement. Le flux du perméat augmente linéairement avec la pression et ne subit pas d'influence du débit de recirculation (*Figures IV-3* et *IV-4*). Il reste pratiquement indépendant de la vitesse tangentielle et dépend exclusivement de la pression transmembranaire. En revanche, une augmentation de cette vitesse conduit à une

Chapitre IV

augmentation du taux de rétention. En effet, plus la vitesse d'écoulement tangentiel est faible, plus les interactions membrane-soluté seraient facilitées. C'est pourquoi, pour une faible vitesse, la quantité de soluté à pénétrer dans le pore est élevée. Dans ce cas de figure, lorsque les forces d'entraînement dans le pore deviennent plus fortes que les forces de surface, la rétention diminue rapidement comme cela a été démontré précédemment.

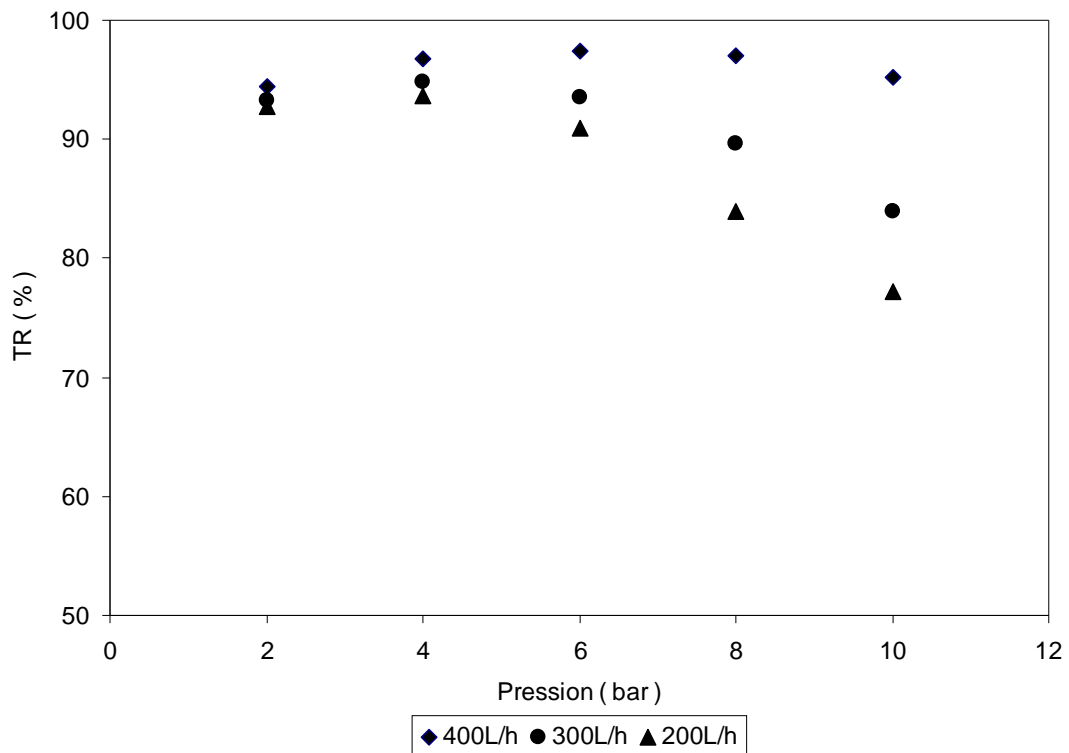


Figure IV-1: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le taux de rétention d'une solution de Na₂HPO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

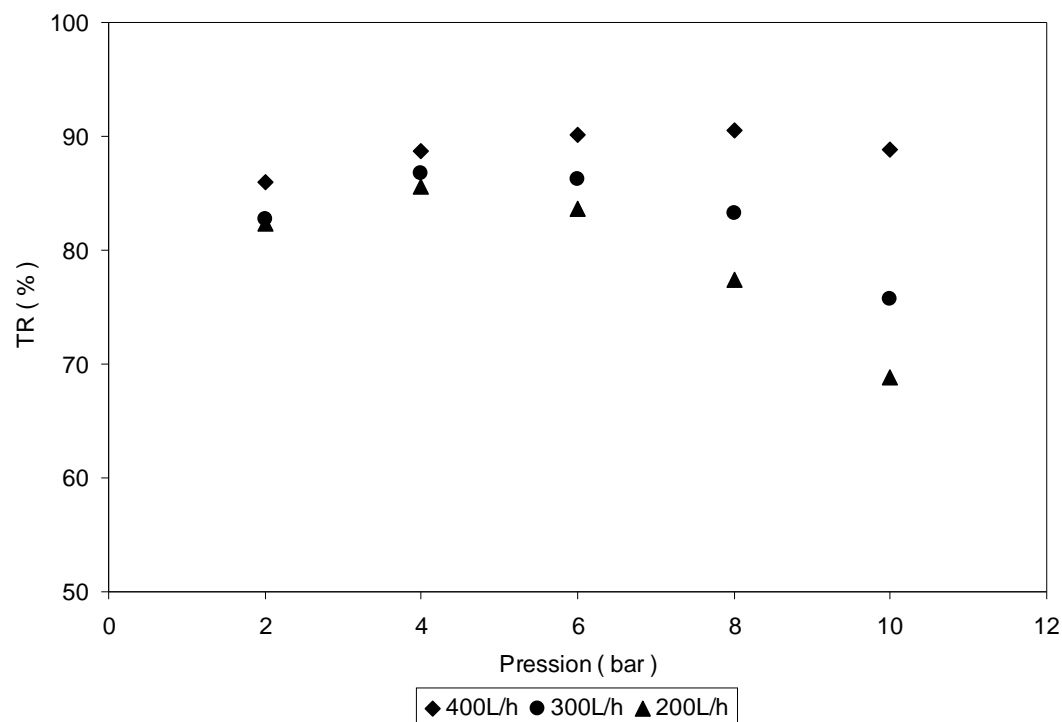


Figure IV-2: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le taux de rétention d'une solution de NaH₂PO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

Par contre, pour une vitesse d'écoulement tangentielle élevée, l'entraînement du soluté vers le rétentat serait plus important et la quantité de soluté pénétrant dans les pores de la membrane est réduite. Plus cette quantité de soluté dans le pore est faible, moins la pression (forces d'entraînement) est influente car les forces de surface seraient, dans ce cas, plus efficaces. Le même résultat a été trouvé par Afonso et al.[127], Gomes et al.[128] et Ben farèse et al. [129]. On note que dans le reste de notre étude et afin de s'affranchir de son influence, la vitesse d'écoulement tangentielle a été maintenue constante à un débit d'alimentation de 280 L/h.

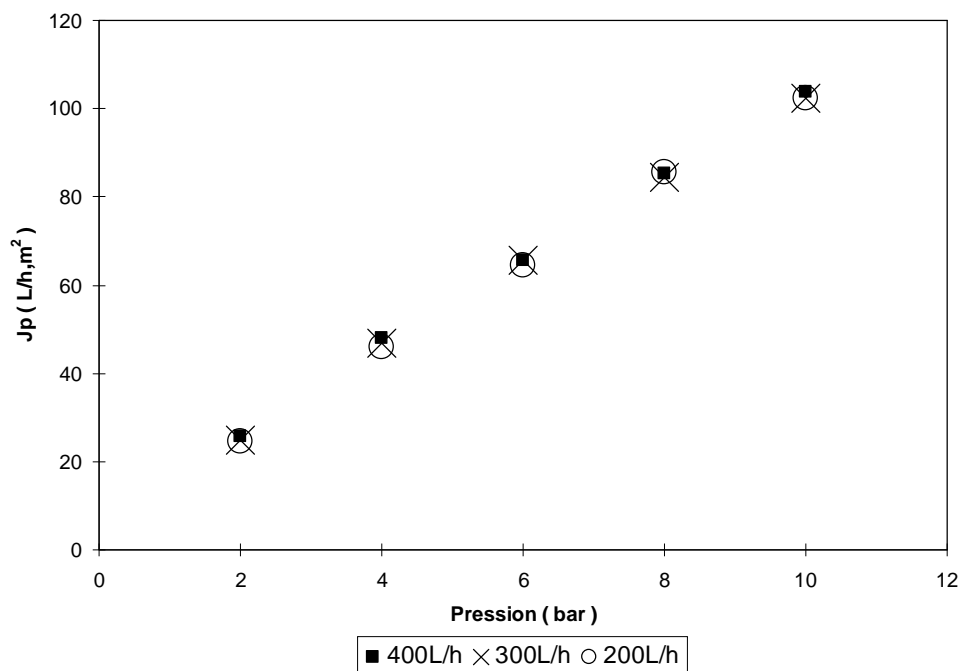


Figure. IV-3: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le flux du perméat d'une solution de NaH₂PO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

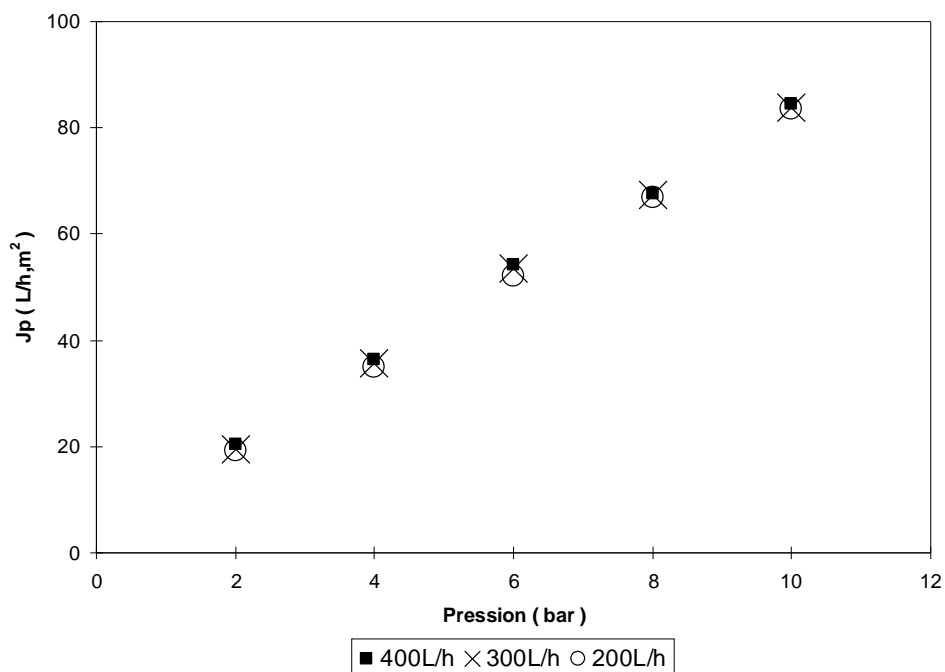


Figure. IV-4: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le flux du perméat d'une solution de Na₂HPO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

IV.2.2 Effet de la pression.

Les essais de nanofiltration ont été réalisés sur des solutions salines de Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 à différentes concentrations 20 ppm, 100 ppm, et 1000 ppm, les figures *IV-5* et *IV-6* illustrent l'évolution du taux de rétention des ions orthophosphates H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée à la membrane, à une température de 25°C. Le taux de rétention augmente avec la pression dans un premier temps, puis se stabilise et finit par diminuer quelques auteurs Paugam [115], Tsuru et al [130], Xu et al [131] ont également observé ce passage par un maximum du taux de rétention ; l'attribuent à l'effet d'une forte augmentation de la couche de polarisation avec la pression lorsque la vitesse d'écoulement tangentiel est faible. Le contre-ion Na^+ est caractérisé par un rayon ionique petit (0.095 nm) et une énergie d'hydratation relativement faible (407 kJ.mol^{-1}) (Paugam 2002 [115]); il peut ainsi pénétrer à l'intérieur des pores de la membrane, dont le diamètre estimé est voisin de 1 nm où ils sont partiellement retenus par les forces de surface de la membrane. Elles englobent non seulement des forces de friction dans le pore mais aussi des forces électrostatiques (*Figure. IV-7*). En effet, au pH des solutions étudiées, la membrane peut être considérée comme chargée négativement. Lorsque la pression croît, les forces de surface restent constantes alors que les forces d'entraînement vers le perméat, dues à l'augmentation de la vitesse dans le pore, augmentent. Aux faibles pressions, les forces de surface sont plus importantes que les forces d'entraînement ; dans ce cas, le flux de contre-ion et celui des co-ions orthophosphates, reste faible afin de maintenir l'électroneutralité, alors que le flux de solvant continue d'augmenter avec la pression. Ceci conduit à une diminution de la concentration en soluté dans le perméat et donc à une augmentation de son taux de rétention. Au-delà d'une certaine pression, les forces d'entraînement du soluté deviennent supérieures aux forces de surface, en conséquence, le transport de soluté augmente, ce qui donne lieu à une décroissance du taux de rétention.

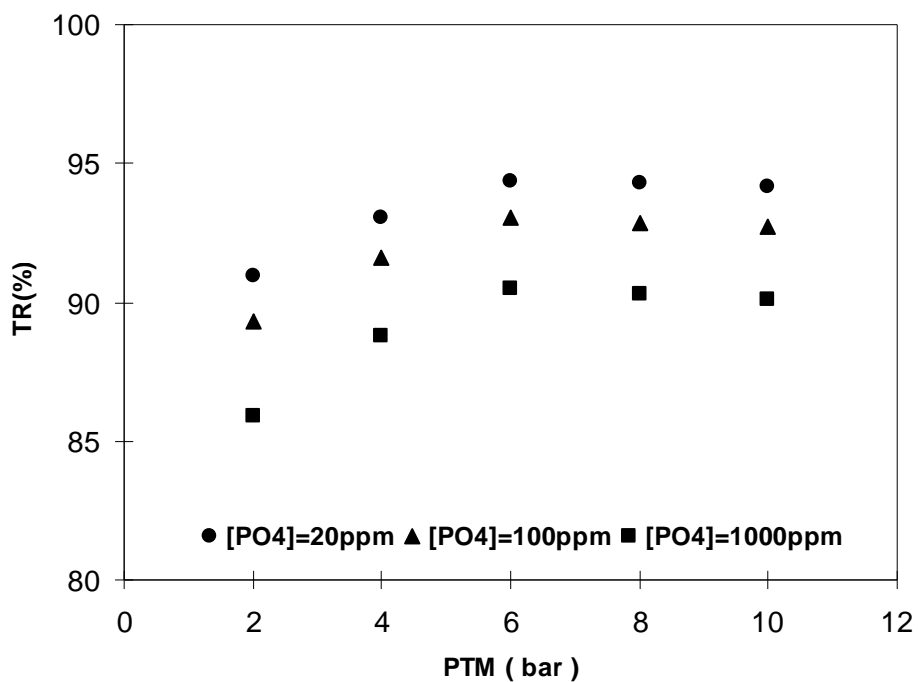


Figure. IV-5: Taux de rétention des anions orthophosphates $H_2PO_4^-$ à différentes concentrations. Effet de la pression.

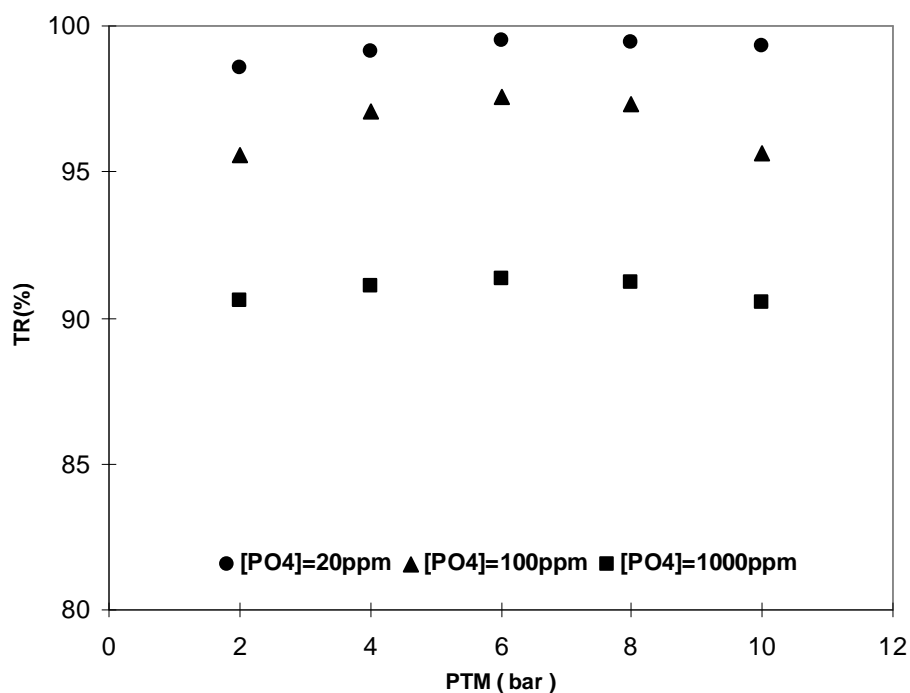


Figure. IV-6: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} à différentes concentrations. Effet de la pression.

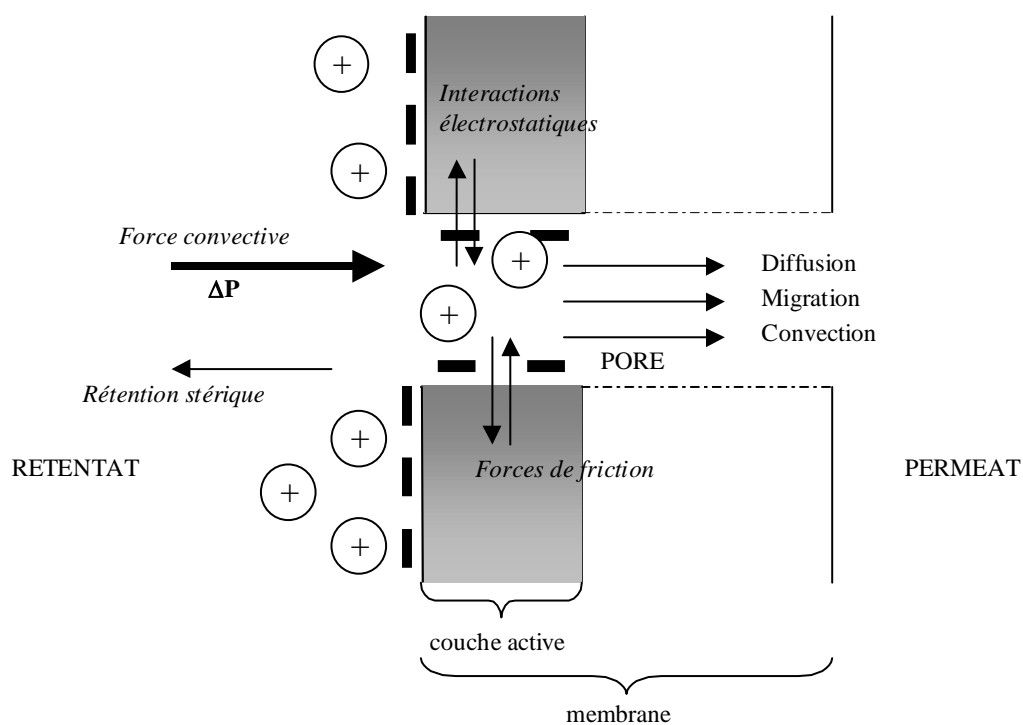


Figure IV-7: Représentation schématique de quelques forces expliquant l'influence de la pression sur la rétention d'un sel d'orthophosphate par la membrane Nanomax-50.

IV.2.3 Effet de la concentration.

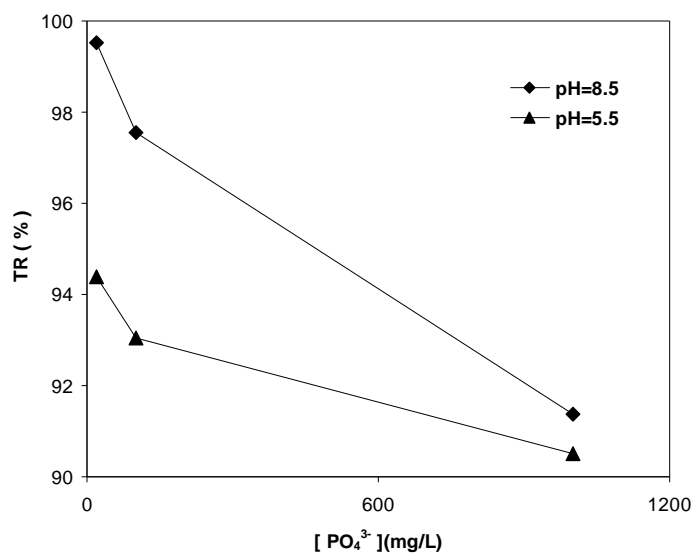


Figure. IV-8: Effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates.

Tableau IV-1: Valeurs des taux de rétention des solutions des sels d'orthophosphates NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 à une pression de 6 bar pour plusieurs concentrations.

Conc_(mg/L)	TR(%) NaH_2PO_4	TR(%) Na_2HPO_4
20	94.38	99.51
100	93.04	97.56
1000	90.50	91.37

L'étude de l'influence de la concentration d'alimentation a été effectuée sur des solutions salines de Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 à différentes concentrations 20 ppm, 100 ppm, et 1000 ppm en PO_4^{3-} . Les figures **IV-9** et **IV-10** illustrent l'évolution du taux de rétention des ions orthophosphates H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} en fonction du flux de perméat volumique à la pression transmembranaire appliquée et une température de 25°C. Lorsque la concentration augmente, le flux de perméat augmente aussi et stabilise dans un premier temps puis il termine par une diminution apparente. Les figures **IV-9** et **IV-10** montrent aussi que l'augmentation de la concentration s'accompagne d'une diminution de la rétention des sels. L'effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates se manifeste par une diminution du taux de rejet des anions H_2PO_4^- de [94%→90%] à pH = 5.5 et des anions HPO_4^{2-} de [99%→91%] à pH = 8.5 (**Figure. IV-8**) et (**Tableau. IV-1**) ce résultat peut être attribué à la diminution du flux à la pression osmotique. Celle-ci augmente lorsque la concentration dans l'alimentation augmente, elle s'oppose à l'écoulement du fluide de l'alimentation vers l'extérieur et provoque donc une diminution du flux volumique le même résultat a été obtenu par Paugam et al [12]. Cependant, on a attribué la diminution du flux en fonction de la concentration au fait que lorsque la concentration augmente, cela induit une diminution de l'action de la charge électrostatique de répulsion, permettant le passage d'un plus grand nombre d'ions dans les pores, d'où une diminution de la dimension apparente des pores par simple gêne stérique conduisant ainsi à une réduction de la perméabilité de la membrane (**Figure. IV-11**). Des résultats similaires ont été trouvés par Chaabane et al [132] ; ils attribuent ce constat au phénomène d'exclusion de Donnan [133], qui est observé lors de filtrations effectuées sur des membranes chargées. En effet, l'exclusion de Donnan globalise les interactions entre les forces d'attraction et de répulsion exercées par les co-ions, les contre-ions et la charge fixe, et lors de l'augmentation de la concentration de la solution de l'alimentation, il y a neutralisation proportionnelle des charges fixes du matériau, donc une diminution du potentiels de Donnan.

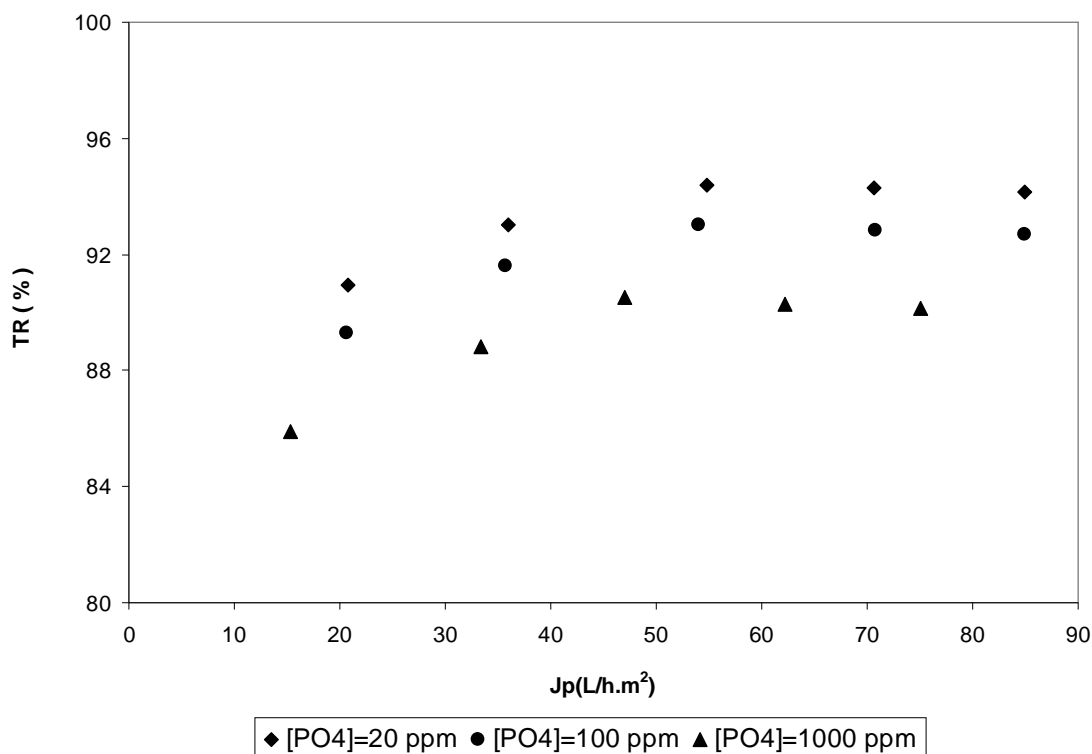


Figure. IV-9: Variation du taux de rétention des ions $H_2PO_4^-$ en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-} .

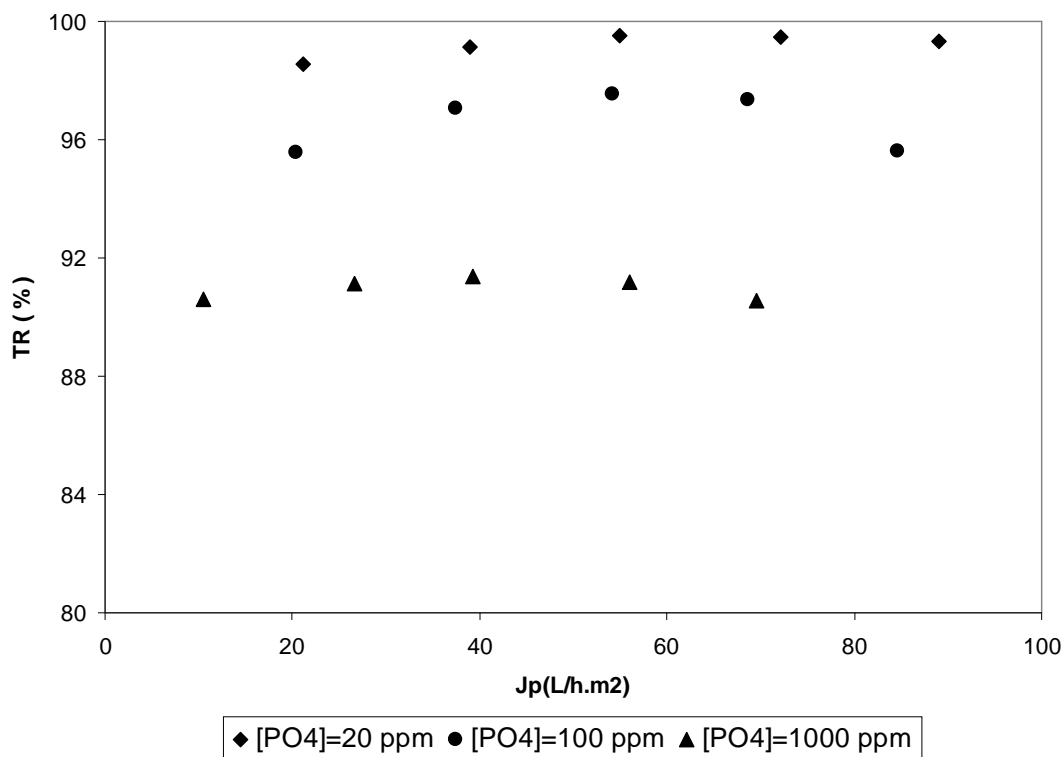
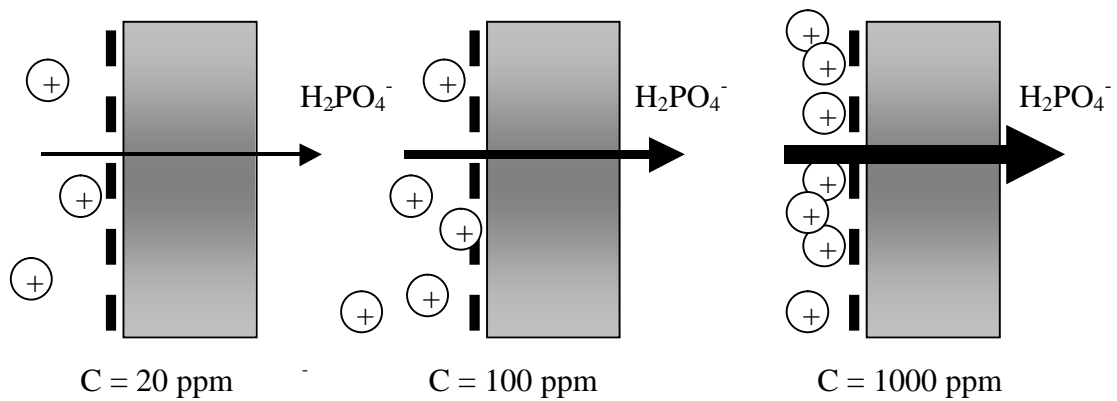


Figure IV-10: Variation du taux de rétention des ions HPO_4^{2-} en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-} .



Pour une même pression,
 quand **concentration** \uparrow \rightarrow **écranage** \uparrow \rightarrow **TR** (H_2PO_4^-) \downarrow

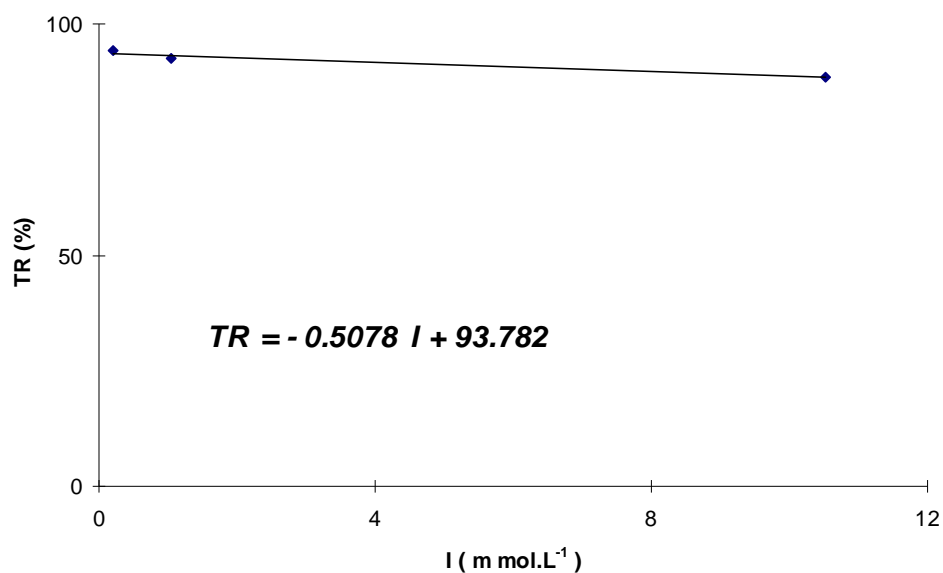
Figure IV-11: Représentation schématique du phénomène d'écranage qui explique l'influence de la concentration sur la rétention d'un sel d'orthophosphate par la membrane Nanomax-50.

IV.2.4 Effet de la force ionique.

L'effet de la force ionique sur la rétention des orthophosphates se manifeste par une diminution du taux de rejet des anions H_2PO_4^- de [94% \rightarrow 88%] (**Figure. IV-12**) et des anions HPO_4^{2-} de [99% \rightarrow 91%] (**Figure. IV-13**) pour une élévation de la force ionique de [0.20 \rightarrow 11] m mol L⁻¹ et de [0.60 \rightarrow 32] m mol L⁻¹ respectivement. Les Figures **IV-14** et **IV-15** représentent la rétention des sels Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 en fonction du flux de perméat pour différentes force ionique de la solution initiales dans l'alimentation, Les résultats montrent que les taux de rétention en électrolyte diminuent lorsque la force ionique augmente, ce comportement est bien connu Chaabane et al [132], Wang et al [134], Taha et al [135] et est caractéristique des membranes chargées et s'interprète généralement par le phénomène d'écranage, c.-à-d la formation croissante d'un écran électrostatique, par les contre-ions (Na^+), sur la surface de la membrane ce qui neutralise les charges négatives de la membrane et atténue la rétention des anions orthophosphates. En effet, les charges fixes de la couche active de la membrane sont inhibées partiellement par les contre-ions de l'électrolyte situés à leur voisinage. Cet écranage est d'autant plus marqué que ces contre-ions sont nombreux. Les

Chapitre IV

forces de répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) sont, de ce fait, diminuées. A faible concentration, l'effet d'écran est très faible, la répulsion des anions est importante et elle conduit à des rétentions élevées. Lorsque la concentration est plus importante, l'effet d'écran s'amplifie et le potentiel de la membrane s'affaiblit. En conséquence, la répulsion entre la membrane et les co-ions diminue ; ces derniers traversent plus facilement la membrane, entraînant avec eux les contre-ions afin de respecter l'électroneutralité, et la rétention s'en trouve amoindrie.



**Figure. IV-12: Taux de rétention des anions orthophosphates H_2PO_4^- .
Effet de la force ionique.**

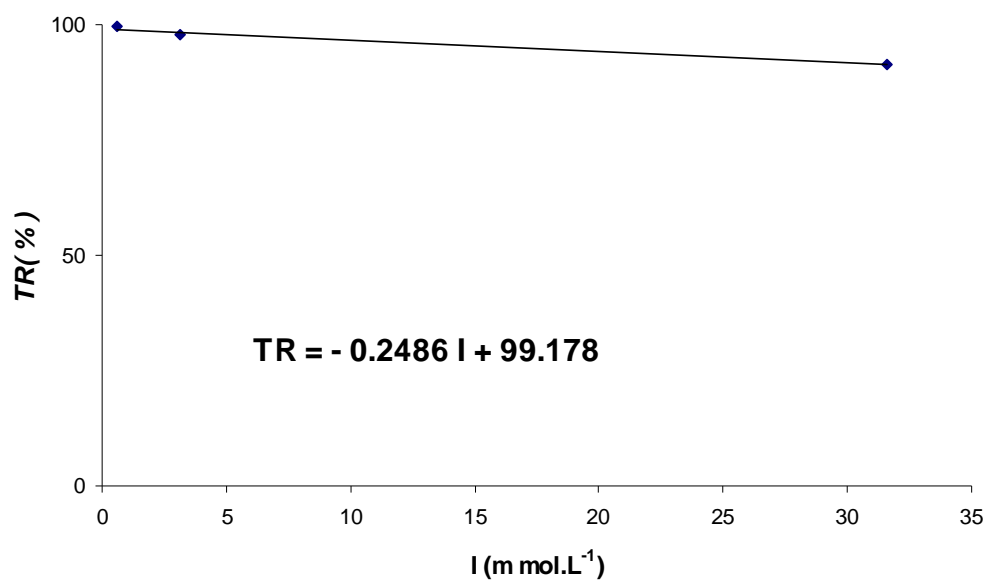


Figure. IV-13: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} . Effet de la force ionique.

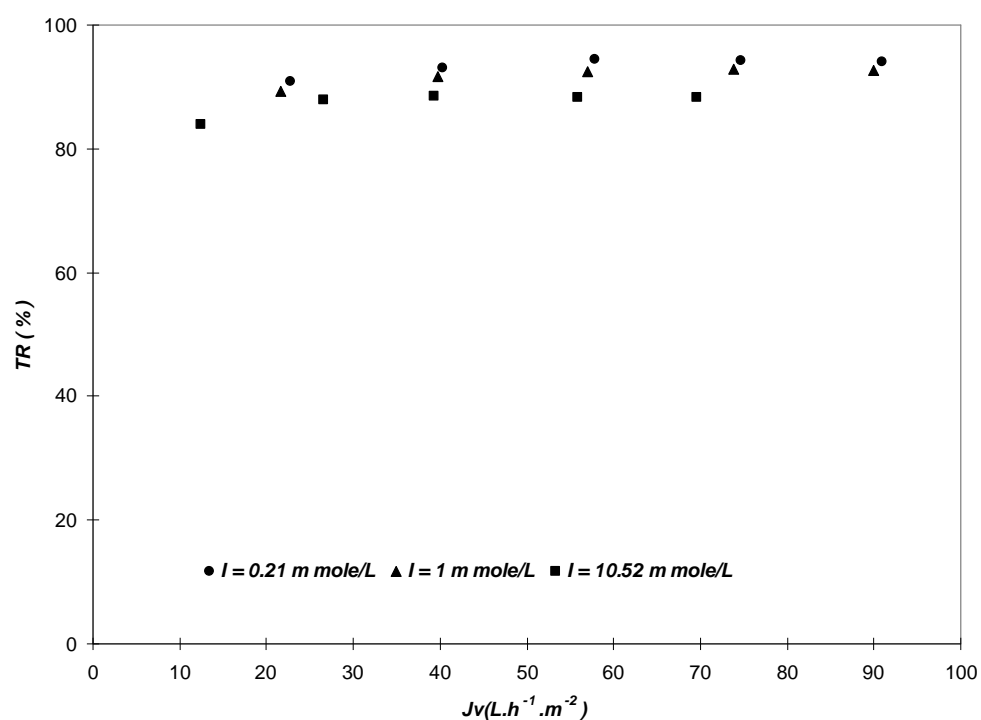


Figure IV-14: Taux de rétention des anions orthophosphates $H_2PO_4^-$ en fonction de flux. Effet de la force ionique.

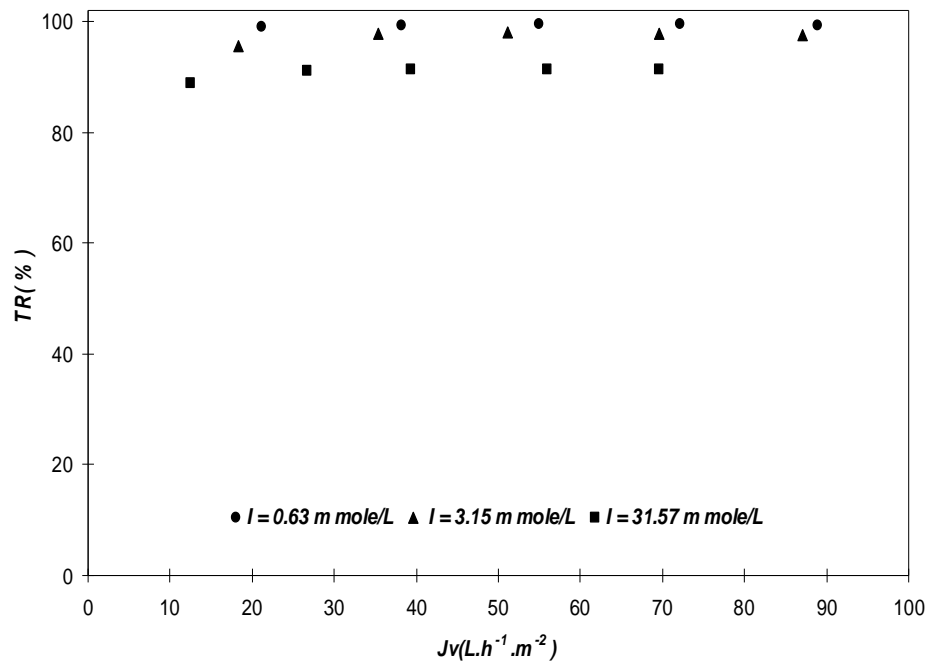


Figure. IV-15: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} en fonction de flux. Effet de la force ionique.

IV.2.5 Effet de pH.

L'effet du pH sur la performance de la nanofiltration a été investigué par plusieurs auteurs : Taha et al [135], Qin et al [136], Seidel et al [137], Nilsson et al [138]. Ce paramètre peut influencer les propriétés de la membrane (charge de surface, hydrophobicité, porosité) et les spécificités chimiques des solutés. La rétention des orthophosphates a été étudiée pour une concentration de 100 mg L^{-1} sous une pression de 10 bar, les résultats obtenus (**Figure. IV-16**) montrent que les valeurs du taux de rejet augmentent de 40% à 82% lorsque le pH de la solution varie de 2.9 à 5.9. Ce changement reflète une fluctuation de signe (positive/négative) de la membrane au point isoélectrique ($pI=4.9$). D'autre part, la lecture dans les valeurs du diagramme (**Figure. IV-17**) montre que pour des $pH < 4$, les orthophosphates sont retenus sous la forme H_3PO_4 $R(H_3PO_4)=40\%$, ce qui induit une rétention positive des ions H^+ $R(H^+) = 46\%$ et une rétention négative des anions phosphates monovalents $R(H_2PO_4^-) = -5\%$ pour compenser le déséquilibre de charges créé entre la solution et la membrane. Aux pH compris entre $Pi = 4.9$ et 6, le taux de rejet des phosphates atteint 82% sous forme d'anions $H_2PO_4^-$ ($R=98\%$) et H_3PO_4 ($R=12\%$), l'évolution du pH par rapport aux pKa de l'acide phosphorique génère les différentes formes d'ortho

phosphates et la rétention se manifeste au diapason de cette variante. En effet, aux pH compris entre 6 et $pK_{a2}=7.2$, les orthophosphates existent sous la forme $H_2PO_4^-$ avec un taux de rejet de l'ordre de 98% et la condition de l'électroneutralité du système (membrane-solution) est vérifiée par la valeur de rétention des ions Na^+ ($R=98\%$). Ce constat reste visible pour des $pH > pK_{a2}$ avec une coexistence égale des deux formes d'orthophosphates $H_2PO_4^-$ ($R=99\%$) et HPO_4^{2-} ($R=99\%$) dans le rétentat au $pH = 10.23$ et au-delà de cette valeur c'est la forme divalent des anions orthophosphates HPO_4^{2-} qui domine avec une rétention de l'ordre de 99%. Ballet et al [92] obtiennent des résultats similaires pour le même intervalle de pH avec la membranes NF200.

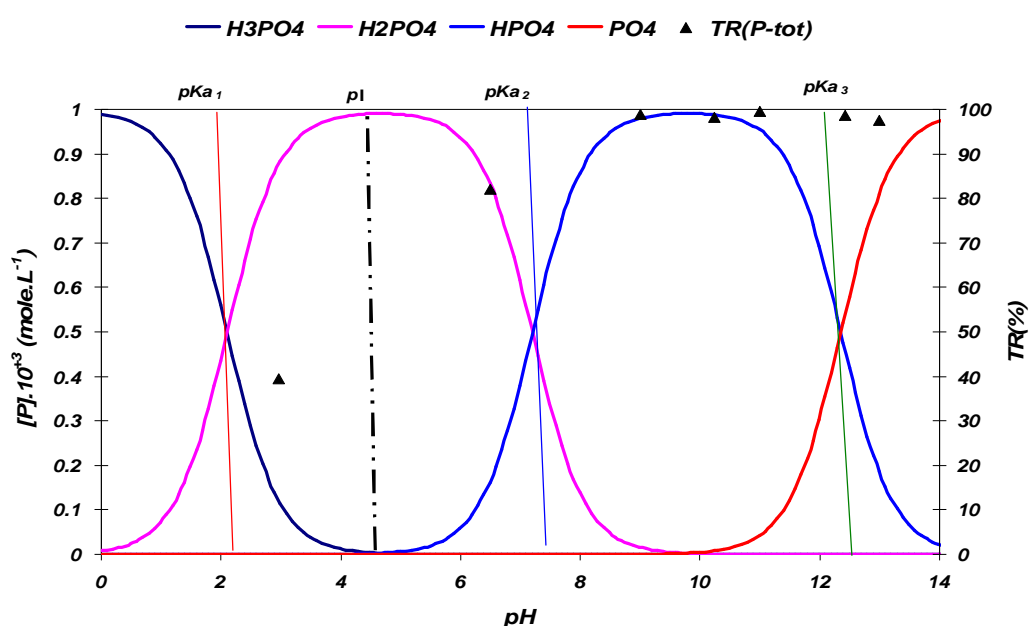


Figure. IV-16: Evolution du taux de rétention des orthophosphates sur le diagramme de prédominance des espèces. Effet de pH.

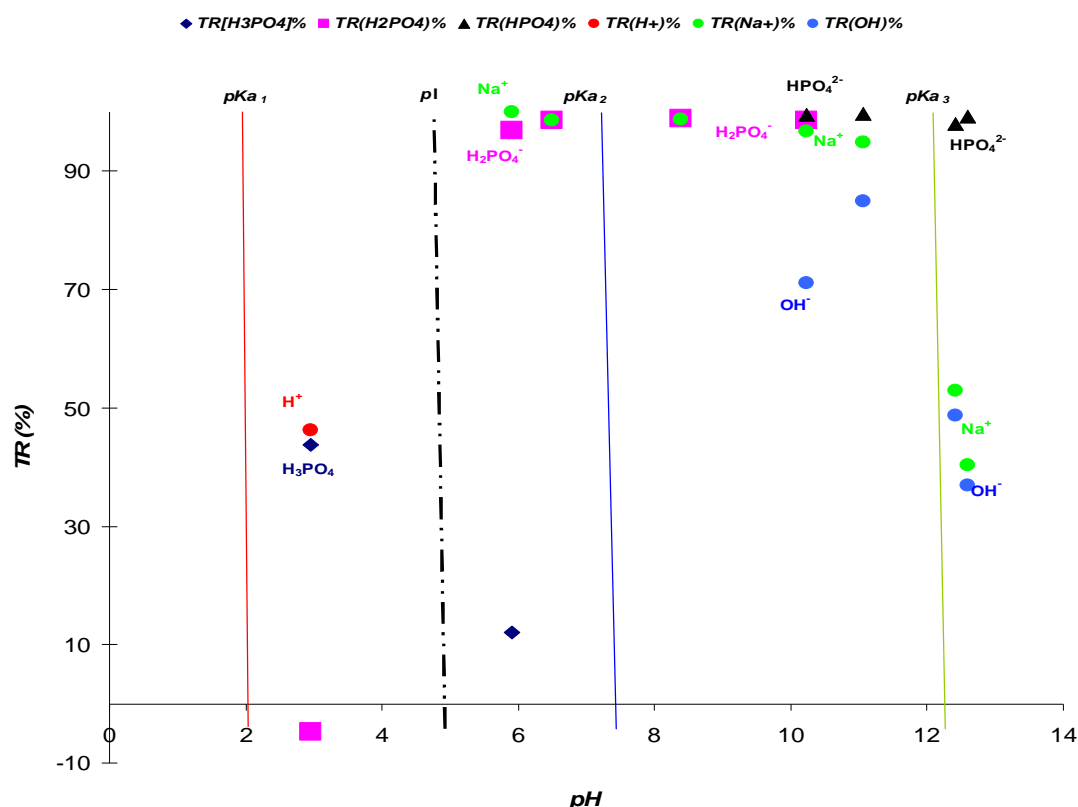


Figure. IV-17: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates en fonction de pH.

IV.3 Nanofiltration des orthophosphates dans des mélanges complexes.

Il a souvent été observé en nanofiltration que le comportement des membranes chargées vis-à-vis d'un ion particulier peut être sensiblement affecté par la présence d'autres ions dans la solution d'alimentation. Pour cela, il est nécessaire de comparer le comportement des rétentions des espèces en solution complexe avec l'allure des taux de rétention de ces mêmes espèces en solution simple.

IV.3.1 Rétention des orthophosphates en mélanges ternaires.

L'étude des comportements de rétention des solutions salines simples est un élément certes primordial, mais insuffisant dans la compréhension des mécanismes de transfert des orthophosphates en NF. Dans cette optique, des expériences ont été menées sur des mélanges ternaires synthétiques de sels à diverses proportions. L'influence des anions chlorures sur le taux de rétention des sels d'orthophosphates, NaH_2PO_4 , et, Na_2HPO_4 , a été examinée

successivement. La concentration en ions orthophosphates a été maintenue constante tandis qu'a été changé celle de l'anion ajouté.

IV.3.1.1 Solutions modèles mixtes.

a) Effet de la composition ionique : Interaction des ions orthophosphates et chlorures.

Contrairement à d'autres anions, il n'y a pas de nombreuses études mettant l'accent sur l'effet de l'ion orthophosphates sur le rejet d'autres anions en nanofiltration tel que les chlorures et les nitrates. Toutefois, L'influence des anions chlorures sur le taux de rétention des sels dihydrogénophosphate de sodium, NaH_2PO_4 et d'hydrogénophosphate disodique, Na_2HPO_4 , a été examinée successivement. La concentration en ions orthophosphates a été maintenue constante tandis qu'a été changé celle de l'anion ajouté.

Le chlorure est l'un des anions majeurs des eaux de mers et sa concentration reste significative. Afin d'obtenir des informations spécifiques sur l'interaction des ions orthophosphates et chlorures, des expériences de nanofiltration ont été réalisées avec la membrane Nanomax-50 en utilisant des solutions contenant du sodium, des chlorures et des ions orthophosphates.

L'influence de chlorures sur le taux de rétention des sels d'orthophosphates, NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 , a été successivement examinée. La concentration en ions PO_4^{3-} est maintenue constante, tandis que celle de l'anion ajouté a été changée, la concentration a été étudiée dans la gamme de 0 à 500 mg/L pour l'ion chlorure en ajoutant différentes concentrations de NaCl avec une concentration fixe de 100 mg/L en ion PO_4^{3-} pour les deux sels d'orthophosphates NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 .

Les résultats obtenus de la rétention des orthophosphates et chlorures sont représentés sur les Figures (IV-18, IV-19, IV-20), (IV-22, IV-23, IV-24) et (IV-21, IV-25) montrant respectivement l'évolution des anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et Cl^- en fonction de la pression transmembranaire, le constat global des courbes est le même, la concentration des anions orthophosphates diminue avec l'augmentation de la concentration en NaCl. L'allure des courbes du taux de rétention des ions orthophosphates en fonction de la pression dans le système $[\text{NaCl}, \text{NaH}_2\text{PO}_4]$ et à $\text{pH} = 5.5$ et dans le système $[\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{HPO}_4]$ et à $\text{pH} = 8.5$ présente les mêmes caractéristiques que celle d'une solution d'orthophosphate seule. En effet, le taux de rétention des ions orthophosphate augmente avec la pression dans un premier temps, suit un plateau puis décroît légèrement.

L'addition d'ions Cl^- induit une diminution générale des taux de rétention des orthophosphates. Ce comportement est bien connu (Paugam et al [12], Ballet et al [92]); c'est une caractéristique des membranes chargées et il est généralement interprété par le phénomène d'écrantage. L'augmentation de la concentration des cations de sodium dans la solution implique la formation d'un écran qui neutralise progressivement la charge négative de la membrane. Pendant que toute la charge de la membrane diminue, la concentration des anions d'orthophosphate diminue aussi et l'effet électrostatique de la membrane devient plus faible. Le phénomène d'écran est plus faible dans le cas des anions divalents que les monovalents, traduisant la forte rétention des ions HPO_4^{2-} par rapport aux ions H_2PO_4^- , d'une part, par interactions électrostatiques avec la charge négative de la membrane et, d'autre part, par l'effet de taille de l'ion hydraté.

En outre, et sous une pression transmembranaire de 6 bar, la rétention des ions Cl^- dans le mélange $[\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{HPO}_4]$ (**Tableau IV-3**) est supérieure à celle dans le mélange $[\text{NaCl}, \text{NaH}_2\text{PO}_4]$ (**Tableau IV-2**) dans toutes les conditions étudiées. En effet, pour le système $[\text{NaCl}, \text{NaH}_2\text{PO}_4]$ et à $\text{pH} = 5.5$, le taux de rejet de l'ion chlorure varie entre 25% et 56%, tandis que celui des ions H_2PO_4^- varie entre 88% et 96%; alors que pour le système $[\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{HPO}_4]$ et à $\text{pH} = 8.5$, le taux de rejet de l'ion chlorure varie entre 34% et 71%, tandis que celui des ions HPO_4^{2-} varie entre 96% et 99%.

Le comportement des ions observé dans ce mélange découle des caractéristiques des ions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et Cl^- aussi bien au niveau du rayon ionique, de la masse moléculaire que de la diffusion ionique. La diminution de la rétention des orthophosphates avec l'augmentation de la concentration en Cl^- ajouté est attribuée comme dans le cas d'un sel simple à la croissance du phénomène d'écrantage de la membrane. L'addition de NaCl conduit à une neutralisation plus forte de la charge membranaire par les ions Na^+ et donc à une baisse des répulsions membrane-anions. Le transfert des ions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et Cl^- dans le perméat est facilité et leur rétention diminue.

La rétention élevée de co-ions orthophosphates divalents, du fait de fortes interactions répulsives avec la membrane, serait par ailleurs à l'origine d'une diminution de celle des co-ions Cl^- monovalents dans le cadre de solutions mixtes, selon un principe analogue à celui de la dialyse de Donnan. La contribution de ce phénomène à la sélectivité de la séparation apparaît déterminante. L'exclusion ionique de la membrane serait donc basée sur les interactions répulsives entre ses groupes ionisés et les co-ions, et entre co-ions de valence différente.

L'organisation ionique à l'interface solution/membrane (surface et pores) est susceptible de provoquer des modifications du potentiel membranaire par écrantage plus ou moins important des groupes chargés de la membrane. La différence de potentiel chimique en co-ions et contre-ions au niveau des pores, appelé potentiel de Donnan dans le cas de solutions diluées (concentrations inférieures à 100 mg L^{-1}), peut être assimilée à une différence de potentiel électrocinétique. Sous l'effet de cette différence de potentiel, qui serait à l'origine de la transmission des co-ions au travers de la membrane, le système est globalement à l'équilibre à tout moment (ie, annulation de la différence de potentiel électrocinétique). La transmission des co-ions se ferait simultanément à celle des contre-ions présents au niveau des pores de la membrane, afin de satisfaire à la condition d'électroneutralité. La différence de potentiel serait cependant restaurée par l'apport convectif d'autres co-ions et contre-ions à la membrane. Ainsi, le système membrane/solution, globalement à l'équilibre, se caractériserait localement par une succession d'états d'équilibre/déséquilibre au niveau des pores.

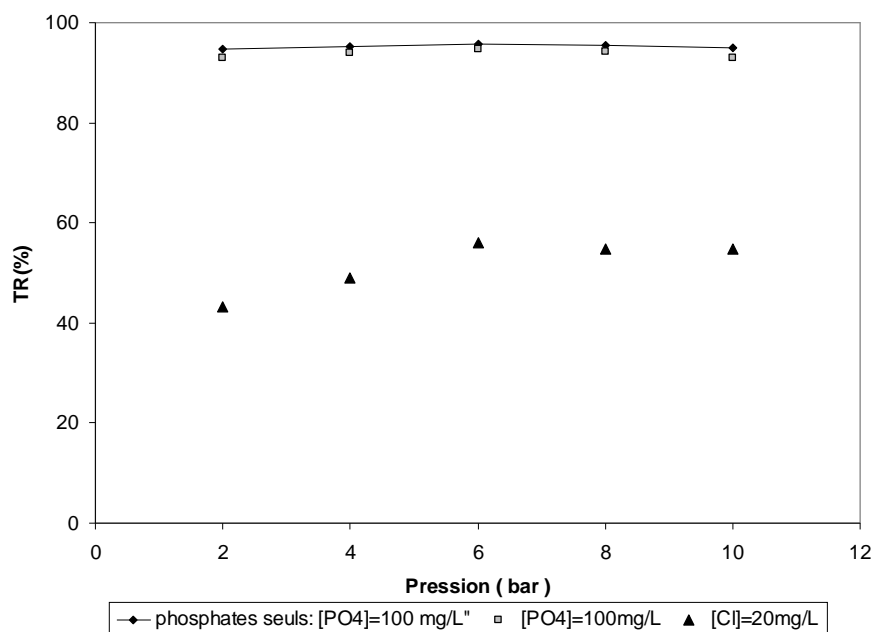


Figure. IV-18: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 5.5$.

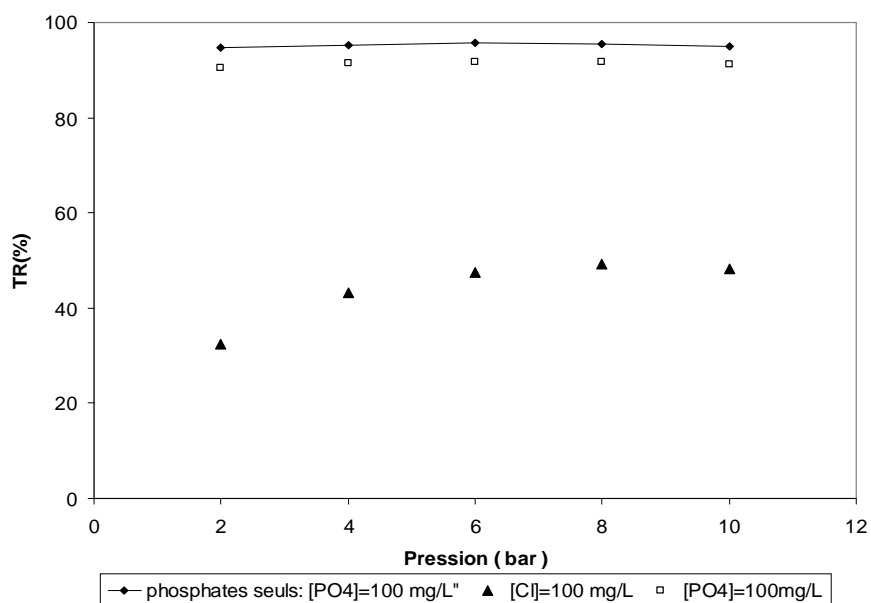


Figure IV-19: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et $H_2PO_4^-$ à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 5.5$.

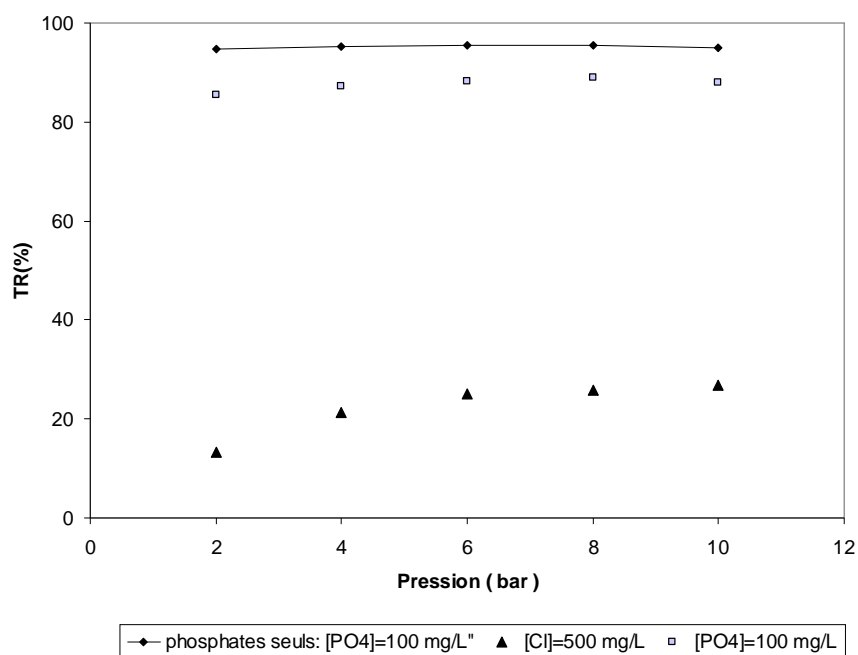


Figure. IV-20: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et $H_2PO_4^-$ à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 5.5$.

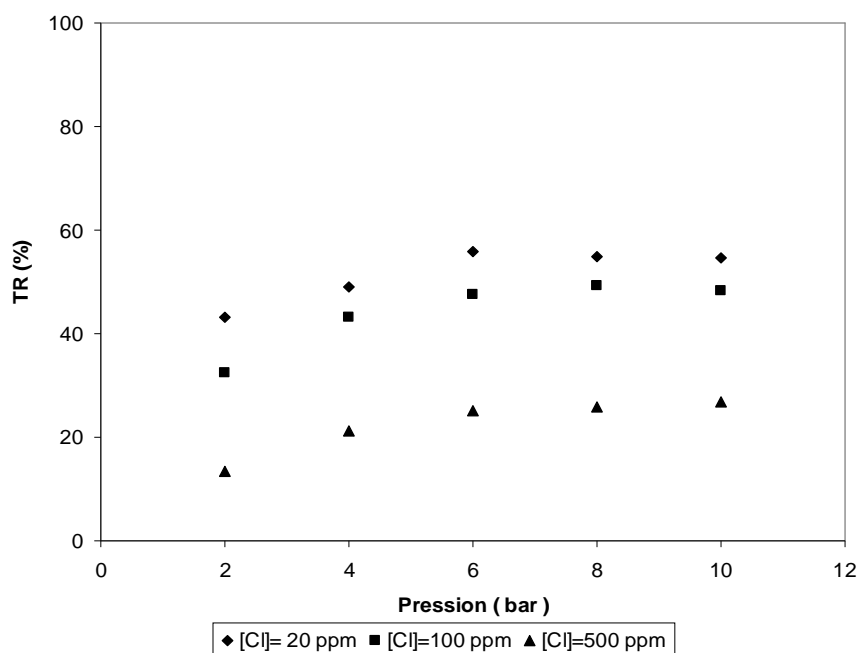


Figure. IV-21: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de NaCl pour le système [NaCl, NaH₂PO₄] à pH = 5.5.

Tableau IV-2: Valeurs des taux de rétention des solutions de NaH₂PO₄ et NaCl lorsque NaCl est ajouté à une solution de NaH₂PO₄ 100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹ à une pression de 6 bar.

[Cl ⁻] (mg/L)	TR (H ₂ PO ₄ ⁻) (%)	TR (Cl ⁻) (%)
0	95.61	0
20	94.62	55.94
100	91.73	47.56
500	88.15	25.05

Tableau IV-3: Valeurs des taux de rétention des solutions de NaH₂PO₄ et NaCl lorsque NaCl est ajouté à une solution de Na₂HPO₄ 100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹ à une pression de 6 bar.

[Cl ⁻] (mg/L)	TR (HPO ₄ ²⁻) (%)	TR (Cl ⁻) (%)
0	99.53	0
20	99.15	71.48
100	98.24	64.30
500	96.37	34.71

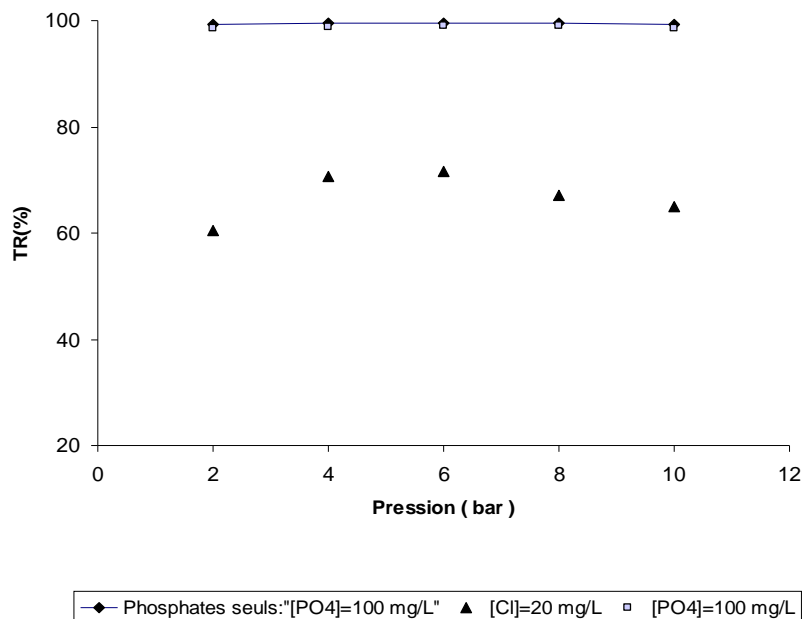


Figure. IV-22: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 8.5$.

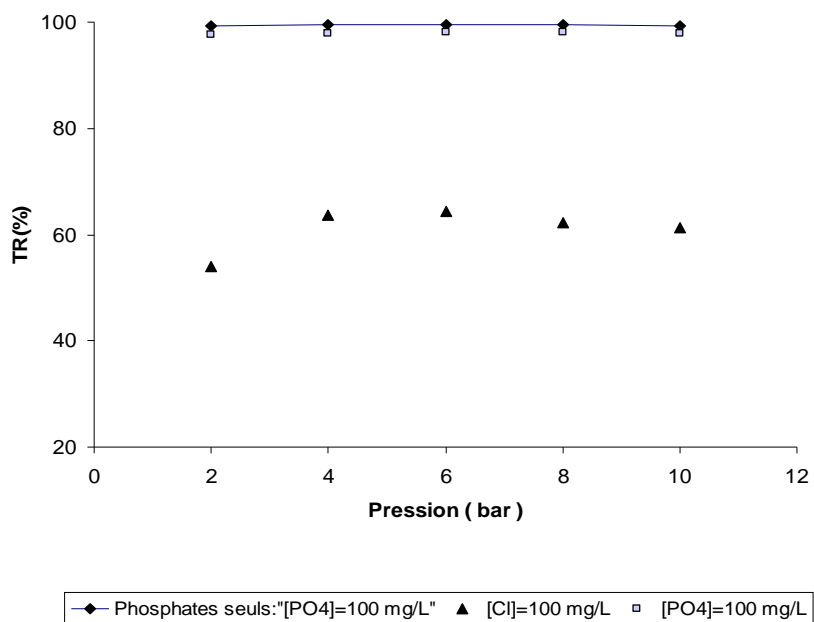


Figure. IV-23: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 8.5$.

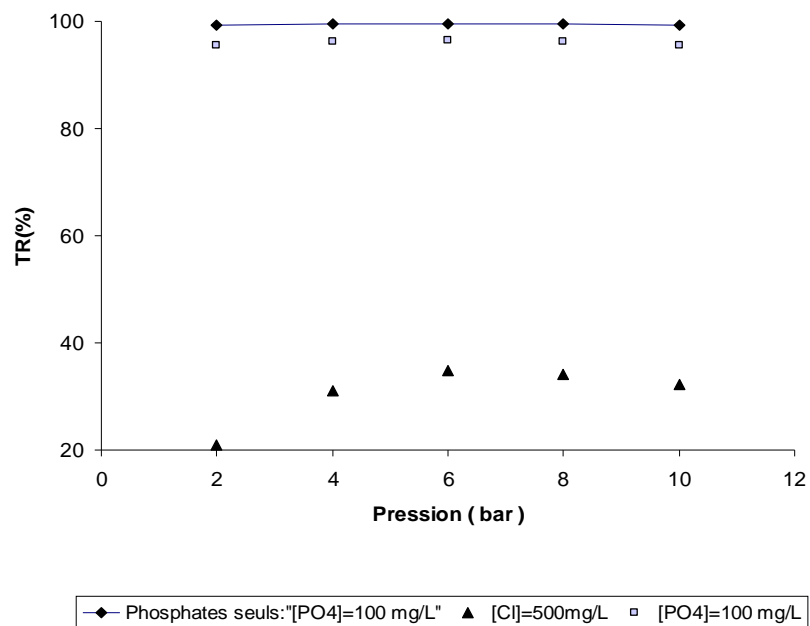


Figure. IV-24: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 8.5$.

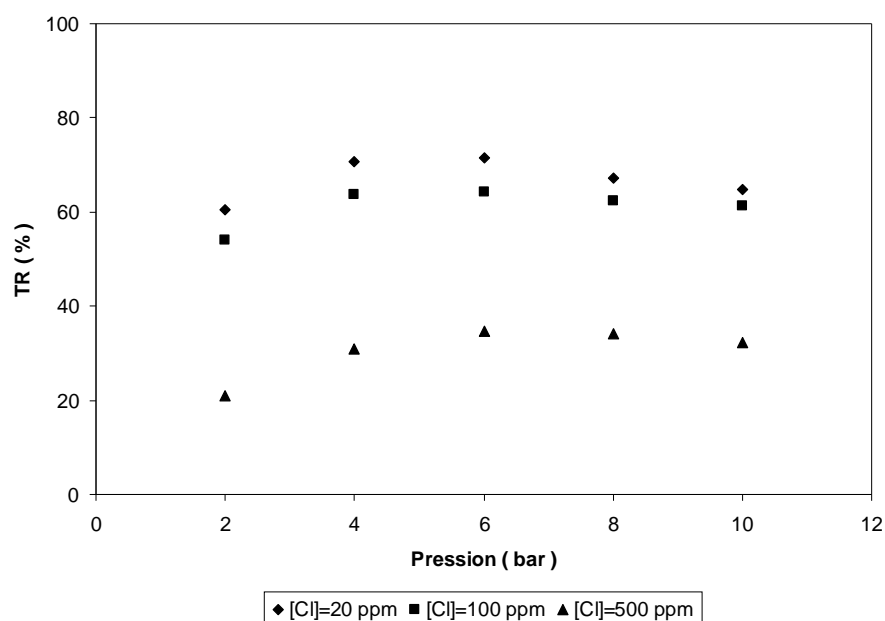


Figure. IV-25: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de $NaCl$ pour le système $[NaCl, Na_2HPO_4]$ à $pH = 8.5$.

b) Effet de pH.

La membrane Nanomax-50, comme la plupart des membranes commerciales de nanofiltration, peut être considérée comme chargée. En effet, sa couche active est constituée d'un polyamide aromatique. L'hydrolyse partielle de ce composé va créer des groupes de type acide carboxylique RCOOH ($\text{pK}_{\text{A}1}= 3,5$) et amine ANH_2 ($\text{pK}_{\text{A}2}=6,3$) qui peuvent s'ioniser en fonction du pH. Le degré d'ionisation est une fonction du pH de la solution nanofiltrée qui fait référence au point isoélectrique, $\text{pI} = 4.9$. Celle-ci correspond à la valeur de pH pour lequel la charge électrique des cations fixes neutralise globalement celle des anions. Le degré d'ionisation des groupes membranaires est fonction du pH des solutions nanofiltrées, suivant qu'il est supérieur ou inférieur au pI , il manifeste l'intensité et la nature des interactions avec la membrane. De même, le pH des solutions modifie les caractéristiques mécaniques et dimensionnelles du polymère, qui est plus expansé lorsque ses groupements sont ionisés. Le pH et la nature des ions en solution ont des effets prépondérants sur la sélectivité observée de la membrane Nanomax-50 étudiée. Les orthophosphates présentent la particularité d'être des espèces de charges variables en fonction du pH et dont les formes sont interdépendantes à travers les constantes d'acidité de l'acide phosphorique: $\text{pK}_{\text{a}1}=2.1$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7.2$, $\text{pK}_{\text{a}3}=12.4$ (**Figure. IV-26**). Le pH peut influencer les propriétés de la membrane et les spécificités chimiques des solutés par la distribution des molécules à l'interface des pores membranaires et de la solution, couplé à la théorie de Donnan [133]. L'étude de l'influence du pH a été réalisée pour une solution d'acide phosphorique dont la concentration est de 100 mg L^{-1} , en présence d'une solution de NaCl dont la concentration en ions chlorures est de $200 \text{ mg}(\text{Cl})\cdot\text{L}^{-1}$, sous une pression de 10 bars, alors que la température était fixée à 25°C et le débit de recirculation à $280 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. L'acidité de cette solution a été ajustée par addition de soude NaOH. L'évolution de la rétention des ions orthophosphates et chlorures dans de solutions modèles mixtes est présentée sur la figure **IV-27**. La discussion des résultats obtenus, va être effectuée sur la base des trois cas d'ionisation des groupes membranaires distingués selon le pH de la solution:

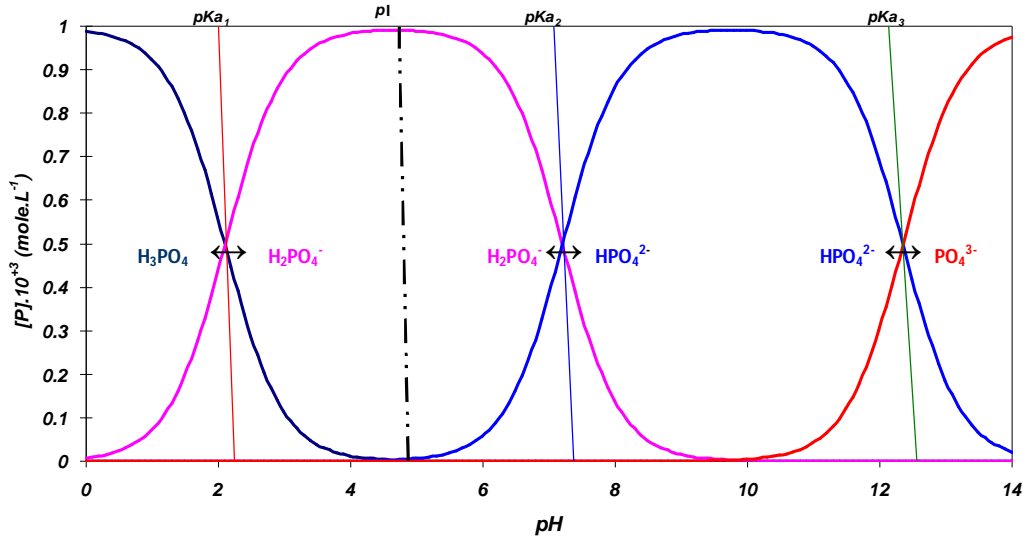


Figure IV-26: Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en fonction du pH en solution aqueuses.

- $pH > 5$ (pH supérieur au pI)

La membrane Nanomax-50 étant chargée négativement, du fait de l'ionisation des groupes RCOO^- , les co-ions, c'est-à-dire les anions de la solution, gouvernent la rétention des ions, car ils ne peuvent traverser aisément la membrane du fait d'interactions répulsives avec les groupes membranaires. Les co-ions divalents, tels le HPO_4^{2-} , sont mieux retenus que les co-ions monovalents H_2PO_4^- et Cl^- , car leur forte charge négative les maintient à distance des pores. En revanche, les co-ions monovalents de plus forte mobilité ionique ont des rétentions plus faibles: ainsi, pour un même cation associé Na^+ , la rétention du Cl^- est plus faible que celle du H_2PO_4^- , l'évolution du pH par rapport aux pKa de l'acide phosphorique génère les différentes formes d'orthophosphates et la rétention se manifeste au diapason de cette variante. En effet, aux pH compris entre 6 et $pK_{a2}=7.2$, les orthophosphates existent sous la forme H_2PO_4^- et H_3PO_4 , avec un taux de rejet de l'ordre de 82% et 11% respectivement, le taux de rejet des orthophosphates progresse et atteint 97 % sous forme d'anions H_2PO_4^- , les ions H_2PO_4^- sont de plus en plus rejetés par la membrane, ce qui entraîne une augmentation de leur taux de rétention. Ce constat reste visible pour des $pH > pK_{a2}$ avec une coexistence

égale des deux formes d'orthophosphates H_2PO_4^- (R=98%) et HPO_4^{2-} (R=98%) dans le rétentat au $\text{pH} = 10.23$, et, au-delà de cette valeur, c'est la forme divalentes des anions orthophosphates HPO_4^{2-} qui domine avec une rétention de l'ordre de 98%. L'augmentation du pH , lorsqu'il est supérieur au point isoélectrique, conduit aussi à une élévation de la charge négative de la membrane ; ce sont alors les ions chlorures qui sont de plus en plus rejetés par la membrane, ce qui se traduit par une augmentation de leur taux de rétention jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 56.5 %.

- $4 < \text{pH} < 5$ (pH proche du pI)

Les rétentions des orthophosphates par la membrane Nanomax-50 dans la solution mixte sont proches de celles déterminées dans la solution simple. Ceci laisse poser qu'au point isoélectrique de la membrane, les groupes anioniques de la membrane n'étant que faiblement ionisés, les phénomènes d'exclusion observés se limiteraient à une exclusion stérique. En revanche, à son point isoélectrique, la membrane présente une charge nette nulle, mais celle-ci résulte d'un équilibre entre groupes ionisés A-NH_3^+ et R-COO^- . En effet, les résultats présentés sur ces figures mettent en évidence un minimum de rétention des ions chlorures à une valeur proche du point isoélectrique. Les résultats obtenus (*Figure.IV-27*) montrent que les valeurs du taux de rejet des orthophosphates augmentent de 40% à 80% lorsque le pH de la solution varie de 2.9 à 5.9. Ce changement reflète une fluctuation de signe (positive/négative) de la membrane au point isoélectrique ($\text{pI}=4.9$). Ce serait alors l'effet tamis, principalement, qui régirait la sélectivité de la membrane en raison de l'encombrement stérique induite par la taille de soluté.

- $\text{pH} < 4$ (pH inférieur au pI).

La membrane est positivement chargée ; il en découle une remontée de la rétention globale en ions chlorures Cl^- (R=49.36) par les effets d'exclusion ionique entre Na^+ et les groupes A-NH_3^+ s'ajoutant aux effets d'exclusion stérique. La lecture dans les valeurs du diagramme montre que pour des $\text{pH} < 4$, les orthophosphates sont retenus sous la forme H_3PO_4 $\text{R}(\text{H}_3\text{PO}_4)=40\%$ et une rétention négative des anions orthophosphates monovalents $\text{R}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = -5\%$ a lieu pour compenser le déséquilibre de charges créé entre la solution et la membrane, lorsque le pH diminue. La charge positive de la membrane augmente et les ions Na^+ sont de plus en plus rejetée par les groupes A-NH_3^+ de la membrane, les co-ions

monovalents, bien que repoussés par les cations, traversent la membrane à un niveau supérieur à celui de leur concentration dans le rétentat, de manière à compenser le déséquilibre de charges. Cette transmission se fait simultanément à celle des contre-ions, de manière à satisfaire à la condition d'électroneutralité.

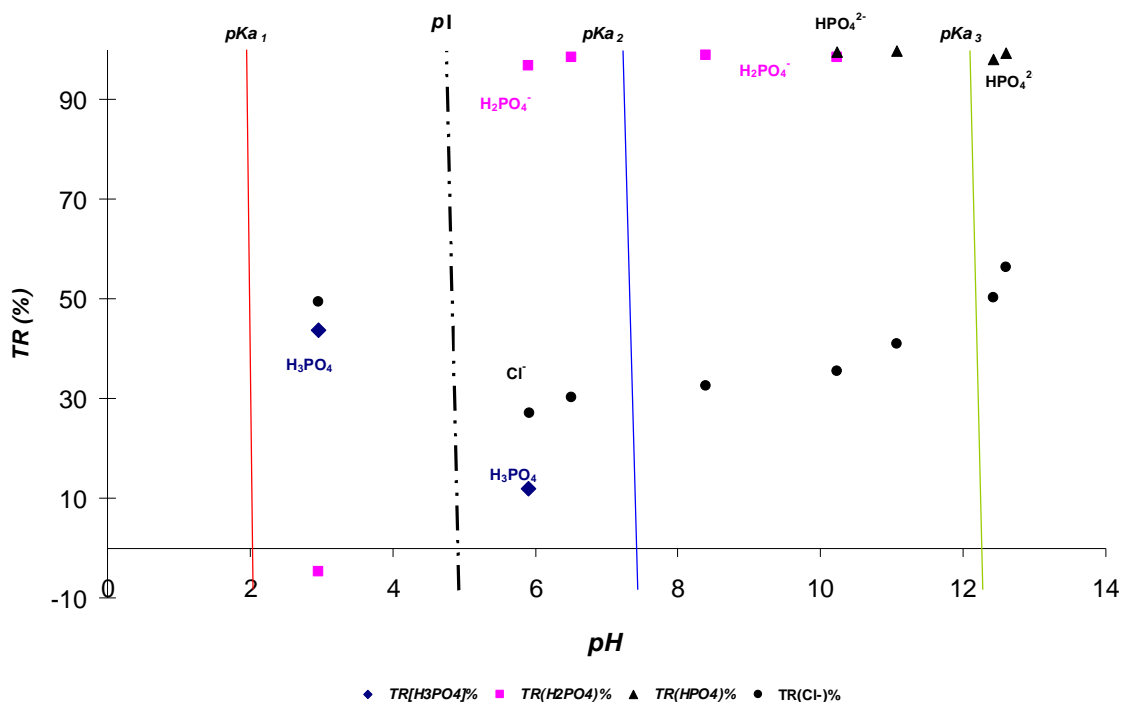


Figure. IV-27: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates et chlorures dans une solution mixte en fonction de pH.

L'étude sur la membrane Nanomax-50 a mis en évidence une chute significative de flux de perméat entre pH 3 ($\text{pH} < \text{pK}_{A1}$, formes RCOOH) et pH 7 ($\text{pH} > \text{pK}_{A1}$ formes RCOO^-) (Figure. IV-28). Nos résultats montrent que la conformation du polymère affecte essentiellement le transfert de solvant mais ne permet pas d'expliquer les différences de rétention observées par une modification de l'exclusion stérique de la membrane: ainsi, la perméabilité de la membrane est supérieure à pH 3 par rapport à pH 7 (expansion moindre du polymère), alors que la rétention des orthophosphates augmente entre ces deux pH. La contribution de l'exclusion stérique à la sélectivité des membranes est donc limitée, et faiblement modifiée suivant le pH des solutions contrairement à celle de l'exclusion ionique et d'interaction répulsives.

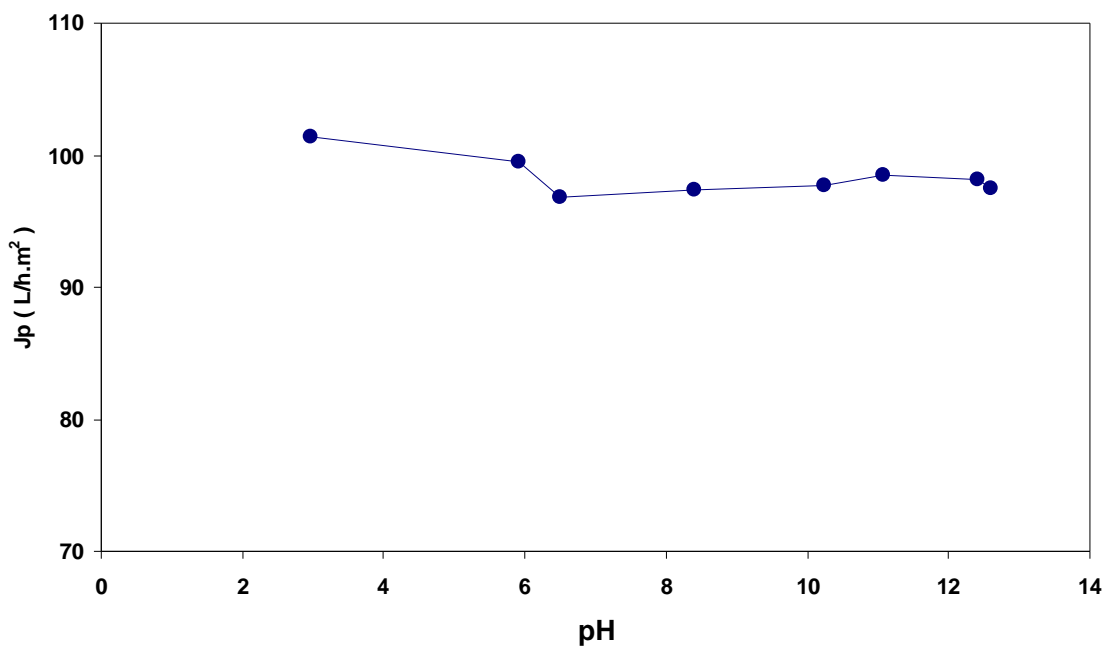


Figure. IV-28: Evolution du flux de perméat en fonction du pH d'une solution modèle mixte d'orthophosphates et de chlorures.

IV.4 Conclusion.

Le présent chapitre souligne l'influence des paramètres tels que l'énergie d'hydratation de corps dissous, l'interaction de membrane-corps dissous, et l'interaction de corps dissous-corps dissous par rapport aux paramètres apparentés tels que la vitesse d'écoulement tangentielle, la pression, la concentration, le pH et la composition ionique. En fait, la rétention est tributaire d'un rapport entre des forces d'entraînement vers le rétentat illustrée par l'effet du débit de recirculation, une force d'entraînement vers le perméat illustrée par l'effet de la pression transmembranaire, une force de surface traduisant l'interaction membrane-soluté illustrée par l'effet de la concentration et la nature du contre-ion.

L'étude de paramètres tels que la pression, la concentration, sur la rétention des sels de phosphates a permis de mettre en évidence le mécanisme de rétention de la Nanomax-50 qui dépend de la charge et de la taille du soluté. Le pH de la solution, notamment, joue un rôle important dans la sélectivité de la membrane puisqu'il détermine sa charge et donc l'intensité des interactions membrane-soluté. Plus ce pH est éloigné du point isoélectrique et plus la charge de la membrane et la rétention des ions orthophosphates sont élevés.

Chapitre IV

Un changement parfois très important de comportement des ions orthophosphates a également été mis en évidence lors de l'addition d'un autre ion à une solution binaire. Les interférences avec l'anion chlorure ont affectée la rétention des orthophosphates ; leur taux de rejet a diminué fortement. Cette observation a pu être interprétée par le phénomène d'exclusion de Donnan.