

V.1 Introduction.

La plupart des travaux antérieurs concernant le développement des modèles de transport des espèces à travers les membranes étaient fondés soit sur des approches de non-équilibre entre deux phases ou des approches relatives à la diffusion des solutés à travers les pores des membranes (Kedem et al [81]). De nombreux modèles, appuyés sur des considérations et hypothèses différentes, ont été proposés et sont encore développés à l'heure actuelle. Notre propos fut de choisir un modèle relativement simple, à la fois dans la description des phénomènes et dans son utilisation pratique. Dans cette étude, les différents paramètres du système soluté-membrane sont estimés par les modèles de Spiegler-Kedem (SK) et du modèle SHP (Stéric Pore Hindrance). Ces deux modèles, basés sur la thermodynamique des processus irréversibles sont combinées pour faciliter l'estimation des paramètres, qui seront ensuite utilisée à des fins de simulation.

V.2 Détermination des paramètres du modèle de Spiegler et Kedem.

La théorie de la thermodynamique irréversible fut pour la première fois appliquée à la description du transfert de solutés à travers une membrane par Kedem et Katchalsky dans le cas de membranes biologiques [80]. Spiegler et Kedem l'appliquèrent ensuite à des membranes d'osmose inverse en 1966 [82]. Il s'agit d'un modèle "boîte noire" sans description à proprement parler du transport des solutés à travers la membrane.

Lors du transfert de chaque espèce de l'alimentation vers le perméat, le système sous l'influence des forces généralisées passe par une succession infinie d'états proches de l'équilibre ; chaque nouvel état différant infiniment peu de celui qui le précède. Ce modèle repose sur la méthode phénoménologique et a pour principe une dépendance linéaire entre le flux (solvant, soluté) et toutes les forces agissant sur le système : gradient de pression, potentiel électrostatique et potentiel chimique. Cette relation est établie grâce aux coefficients phénoménologiques L_{ij} par l'équation suivante :

$$J_i = L_{ii}F_i + \sum_{ij} L_{ij}F_j \quad \text{V-1}$$

où J_i représente le flux de l'espèce i , F_i les forces associées et F_j les forces non associées.

Chapitre V

La théorie générale de la thermodynamique irréversible est fondée sur l'hypothèse que chaque flux présente une dépendance linéaire envers chaque force opérant sur le système (Vidal 1994 [139]). A partir de ce postulat, il est alors possible d'exprimer le flux volumique de perméation J_v et le flux molaire de soluté J_s de la façon suivante :

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad \text{V-2}$$

$$J_s = P_s \Delta C + (1 - \sigma) C_s J_v \quad \text{V-3}$$

C représentant la concentration moyenne en soluté dans les pores. Ces expressions font apparaître deux coefficients phénoménologiques P_s et σ . Le coefficient σ , sans dimension, est appelé coefficient de réflexion. σ est directement lié à la sélectivité de la membrane vis-à-vis d'un soluté. Les valeurs $\sigma = 0$ et $\sigma = 1$ correspondent respectivement à une membrane idéalement non sélective (totalement perméable au soluté) et à une membrane idéalement sélective (uniquement perméable au solvant). Le coefficient P_s est, quant à lui, assimilé à une perméabilité du soluté à travers la membrane. Spiegler et Kedem considèrent ensuite que ces dernières équations deviennent moins représentatives à des flux volumiques importants ou/et des gradients de concentrations élevés pour lesquels le flux de solutés risque d'être affecté. Ils proposent alors de les modifier en introduisant des coefficients de transport locaux :

$$J_v = -L_p \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad \text{V-4}$$

$$J_s = -\bar{P} \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) C_s J_v \quad \text{V-5}$$

L_p , p , x , π , \bar{P} , C_s et σ représentent respectivement la perméabilité hydraulique, la pression, la distance, la pression osmotique, la perméabilité locale du soluté, la concentration en soluté dans la membrane et le coefficient de réflexion. Les trois paramètres de transport σ , L_p et \bar{P} , sont nécessaires pour définir le système (membrane, soluté).

En supposant σ et \bar{P} indépendants de la concentration, et en posant $P = \bar{P} / \Delta x$, l'intégration des équations (V-4) et (V-5) aux conditions limites ($x = 0$, $C_s = C_0$) et ($x = \Delta x$, $C_s = C_p$), combinée à l'équation $TR = 1 - \frac{C_p}{C_0}$ exprimant le taux de rejet, conduit à l'expression (V-9)

Chapitre V

reliant le taux de rétention au flux de solvant à travers la membrane. Δx et P représentent respectivement l'épaisseur de la membrane et la perméabilité globale.

Par intégration sur l'épaisseur de la membrane, L_p , \bar{P} et σ étant considérés comme constants, on obtient :

$$\frac{J_v(1-\sigma)\Delta X}{\bar{P}} = \ln \frac{C_p \cdot \sigma}{C_p - C_m(1-\sigma)} \quad \text{V-6}$$

Ou, en introduisant le coefficient de rétention intrinsèque R :

$$TR = \frac{(1 - \exp(J_v A))\sigma}{1 - \sigma \exp(-J_v A)} \quad \text{V-7}$$

$$A = \frac{1-\sigma}{\bar{P}} \Delta X = \frac{1-\sigma}{P_s} \quad \text{V-8}$$

Ou $P_{sk} = \frac{\bar{P}}{\Delta X}$ est la perméabilité du soluté.

$$TR = 1 - \frac{1-\sigma}{1 - \sigma \exp\left(\frac{(\sigma-1)J_v}{P_s}\right)} \quad \text{V-9}$$

L'évolution du taux de rétention TR en fonction du flux de perméation est donc présidée par les deux coefficients phénoménologiques σ et P_s . Il est donc possible de déterminer ces deux coefficients à partir des résultats expérimentaux de rétention Mehiguene et al 2000 [140] , Nakao et al 1981[141].

Il est à noter que σ est la valeur limite du taux de rétention à des flux élevés. Il peut être déterminé graphiquement par extrapolation à flux infini :

$$\lim_{J_V \rightarrow \infty} TR = \sigma \quad \text{V-10}$$

P_{SK} peut alors être estimé en connaissant la pente de la courbe $R = f(J_V)$ à flux faibles :

$$\lim_{J_V \rightarrow 0} \frac{dTR}{dJ_V} = \frac{\sigma}{P_S} \quad \text{V-11}$$

Cette détermination graphique de σ et P_{SK} nécessite cependant de travailler dans des gammes de flux importantes pour minimiser les erreurs inhérentes aux différentes extrapolations. Leur détermination directe par identification entre modèle et résultats expérimentaux (méthode des moindres carrés par exemple) est donc préférée (Nakao 1981[141]).

Ce modèle permet donc d'associer un couple (σ, P_S) à la rétention d'un soluté, neutre ou chargé, par une membrane de nanofiltration. A des conditions opératoires différentes (soluté(s) mis en jeu, membrane, propriétés des solutions, ...) correspondra donc un couple (σ, P_S) caractéristique. Toutefois, ces paramètres phénoménologiques ne sont pas des données directement exploitables à des fins de compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la séparation. Il est en effet difficile de relier simplement σ et P_S aux caractéristiques de la membrane (rayon de pore, charge, matériau,...) et du soluté étudié (rayon hydrodynamique, charge, valence,...).

V.3 Estimation des Paramètres et simulation de flux de perméat et le taux de rejet.

Les données expérimentales ont été obtenues à plusieurs conditions opératoires (pression transmembranaire, concentration initiale et pH) ou J_V et R_{obs} ont été mesurés en fonction du temps. Ces données ont été ajustées à l'aide d'une technique de régression non-linéaire pour obtenir les valeurs des paramètres de transport des espèces en vertu d'un ensemble fixe de conditions, à partir de laquelle P_S et σ ont été calculés. Ces valeurs ont ensuite été utilisées pour simuler le flux et le taux de rejet sous un ensemble fixe de conditions. Nous négligeons ici le phénomène de polarisation de concentration en considérant que les solutions externes sont parfaitement homogènes. Dans la pratique, cette hypothèse est raisonnable en travaillant avec de grandes vitesses d'écoulement tangentielles et en appliquant des différences de pression transmembranaires modérées.

V.4 Simulation de la rétention des solutés neutres (Saccharose et glucose) par le modèle de Spiegler et Kedem.

Des solutés non chargés de taille distinctes : Saccharose et glucose ont été filtrés par la membrane Nanomax-50. L'utilisation combinée du modèle de Spiegler et Kedem [82] et du modèle SHP (Stéric Pore Hindrance) [121] a permis de déterminer le rayon de pore. La figure V-1 Montrant l'évolution de la rétention des solutés neutre en fonction du flux de perméat révèle une bonne corrélation entre le modèle et les valeurs expérimentales du taux de rétention du soluté et du flux de solvant. On constate que plus la masse moléculaire de soluté est grande, plus le taux de rejet est élevé Le coefficient de réflexion σ et la perméabilité des soluté P_s ont donc pu être déterminés pour chacun des solutés (*Tableau V-1*). Les lignes continues sur la Figure V-1 représente les valeurs calculées en utilisant l'équation de Spiegler-Kedem pour déterminer les valeurs σ et P_s les mieux adaptés avec les résultats des essais de nanofiltration réels. Pour chaque soluté le rayon de pore le plus approprié a été calculé à partir des paramètres de transports σ et P_s sur la base du modèle SHP. Le tableau V-1 regroupe les paramètres de transport à travers la membrane (σ , P_s) et r_p et le rayon moyen, des pores de la membrane est estimé à 0,45 nm.

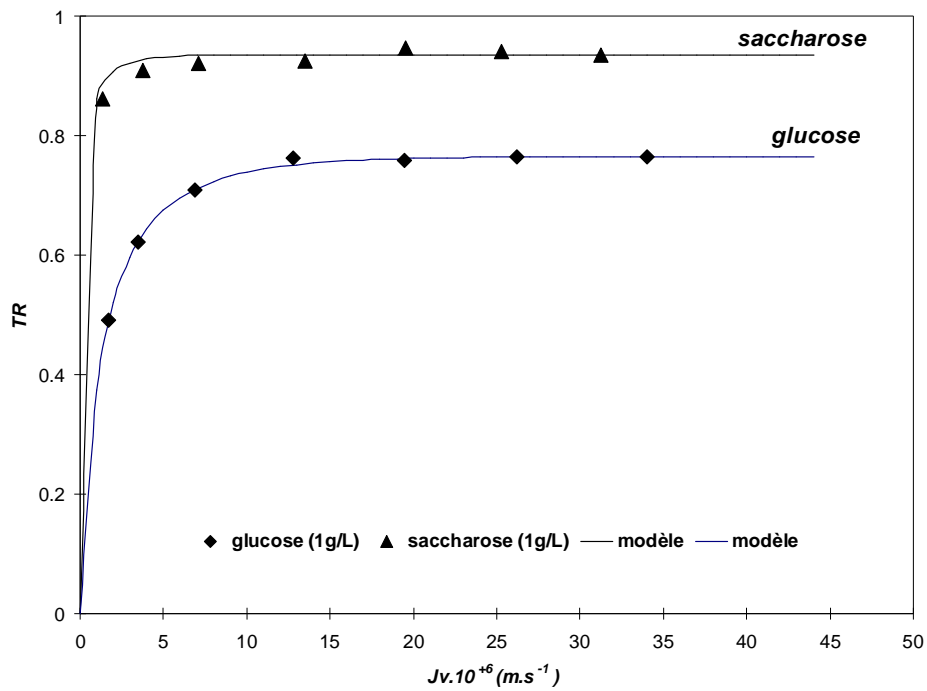


Figure V-1 bis: Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-1: Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les deux solutés neutres.

Soluté	σ	$P_s \text{ (m/s) } \cdot 10^+6$
Saccharose	0,9455	0,0862564
Glucose	0,768	1,17076

V.5 Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2) par le modèle de Spiegler et Kedem.

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 les figures V-2 et V-3. 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 V-2 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 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.2**), $R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$, tandis que ($r_h \text{Na}^+$) $< r_h(\text{Ca}^{2+})$ ($r_h(\text{Na}^+) = 0,178 \text{ nm}$ et $r_h(\text{Ca}^{2+}) = 0,253 \text{ nm}$ (Kiriukhin et al [142]), 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. La compatibilité des lignes représentant le modèle de Spiegler et Kedem pour les trois sels étudiés avec les résultats réels des rétentions justifie le modèle choisi pour l'ajustement des points expérimentaux et les paramètres de transport σ et Ps sont ainsi déterminés et présentés dans le **Tableau V-2** pour chaque électrolyte examiné.

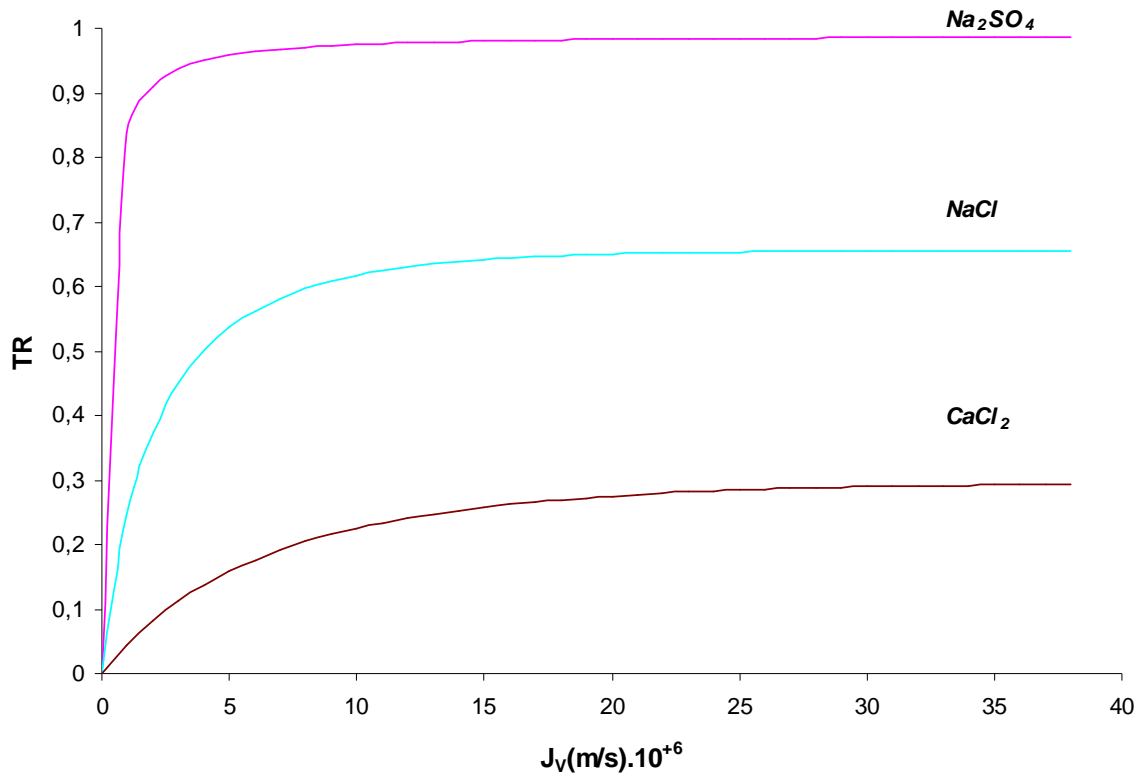


Figure V-2 : Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4 , $NaCl$, $CaCl_2$) par le modèle de Spiegler et Kedem.

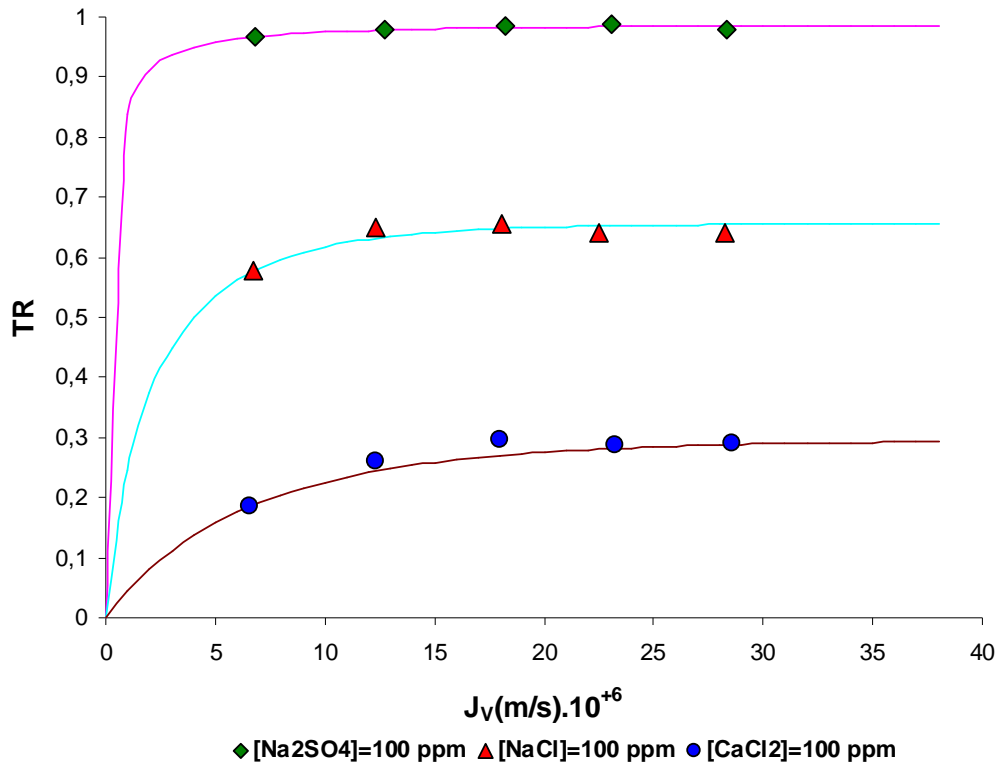


Figure V-3: Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , $NaCl$ et $CaCl_2$ en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-2 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique Ps par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: Na_2SO_4 , $NaCl$, $CaCl_2$.

Soluté	σ	$Ps (m/s) \cdot 10^6$
Na_2SO_4	0,9568	0,18260
$NaCl$	0,6555	1,83508
$CaCl_2$	0,2952	5,94764

V.6 Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem.

- Effet de charge.

Puisque la membrane est chargée négativement on peut s'attendre que l'anion divalent HPO_4^{2-} , qui domine les espèces en phosphates sur le diagramme de prédominance pour $\text{pKa}_2 = 7.20 < \text{pH} < \text{pKa}_3 = 12.35$ va être rejeté plus que l'anion monovalent H_2PO_4^- , qui domine pour $\text{pKa}_1 = 2.15 < \text{pH} < \text{pKa}_2 = 7.20$ en effet, Les figures **V-4**, **V-5**, **V-6**, **V-7**, **V-8** et **V-9** montrent que la rétention des anions phosphates HPO_4^{2-} est plus élevée que celle de H_2PO_4^- avec des valeurs de l'ordre de 98% et 93% respectivement. En plus de l'effet Donnan, la rétention de HPO_4^{2-} pourrait être liée à la valeur plus élevée du rayon hydraté ($r_h(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,327 \text{ nm}$, ($r_h \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,302 \text{ nm}$ (Kiriukhin et al [**142**]), et au fait que la charge membranaire sera plus négative à pH 8.5. De même que Na_2SO_4 , la rétention de Na_2HPO_4 est relativement constante avec l'évolution du flux de perméat alors que la rétention de NaH_2PO_4 augmente légèrement avec le flux ce qui traduit le type de force influençant le transport de chaque espèce. La comparaison entre les résultats du modèle de Spiegler-Kedem et les résultats expérimentaux montre un bon ajustement et une parfaite compatibilité pour les deux sels de phosphate. Les paramètres de transports à savoir le coefficient de réflexion σ et la perméabilité de soluté P_s ont été déterminés et sont présentés dans les Tableaux **V-3**, **V-4** et **V-5**.

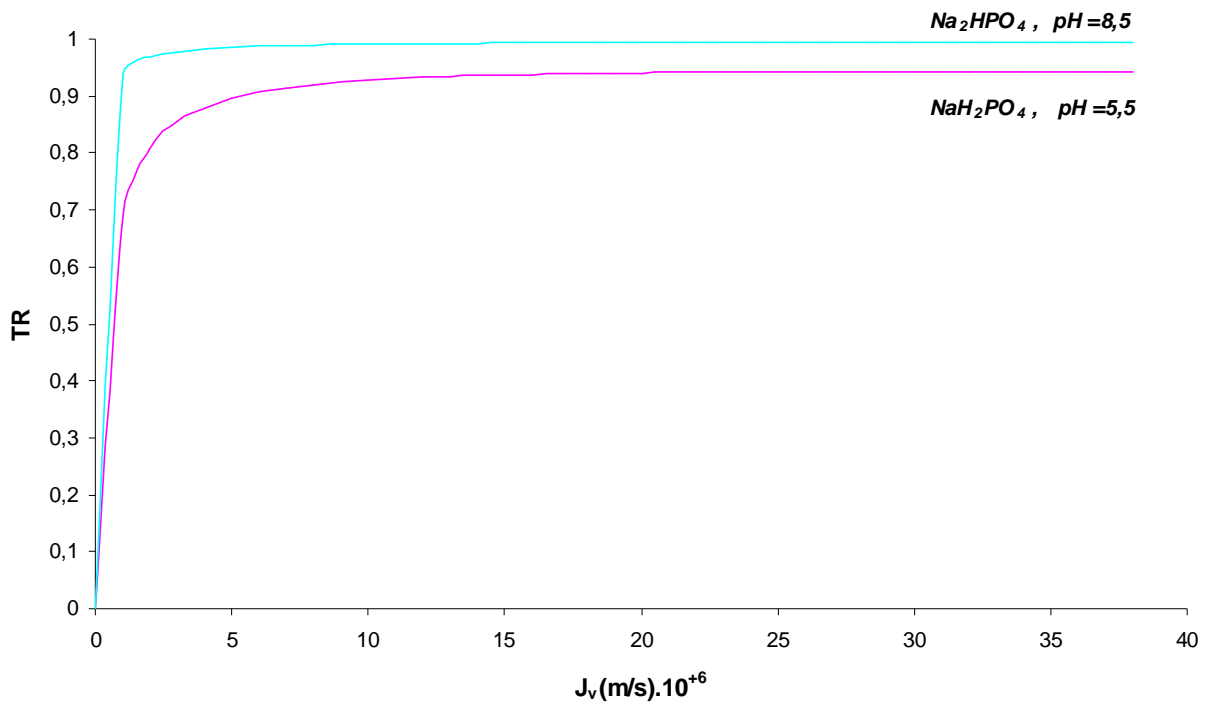


Figure V-4 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=20$ ppm).

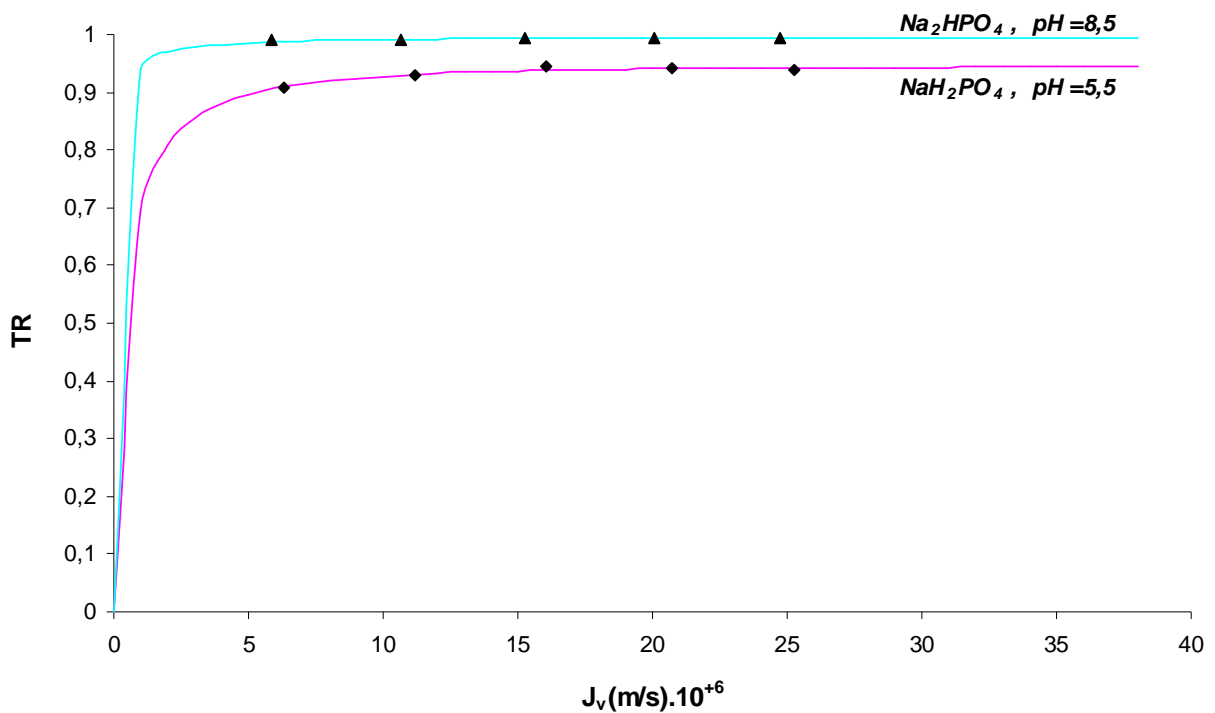


Figure V-5: Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=20$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-3 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique Ps par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=20$ ppm).

Soluté	σ	Ps (m/s). 10^{+7}
NaH_2PO_4	0,9438	3,90039
Na_2HPO_4	0,9951	0,45007

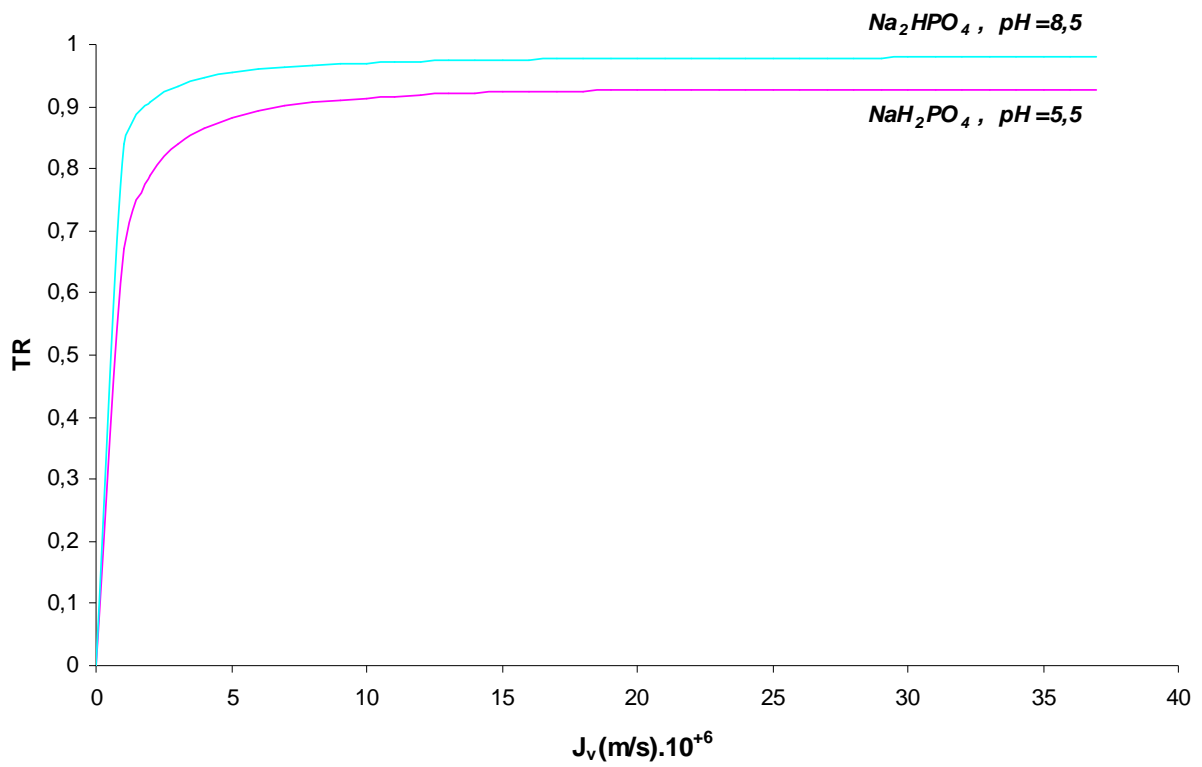


Figure V-6 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=100$ ppm).

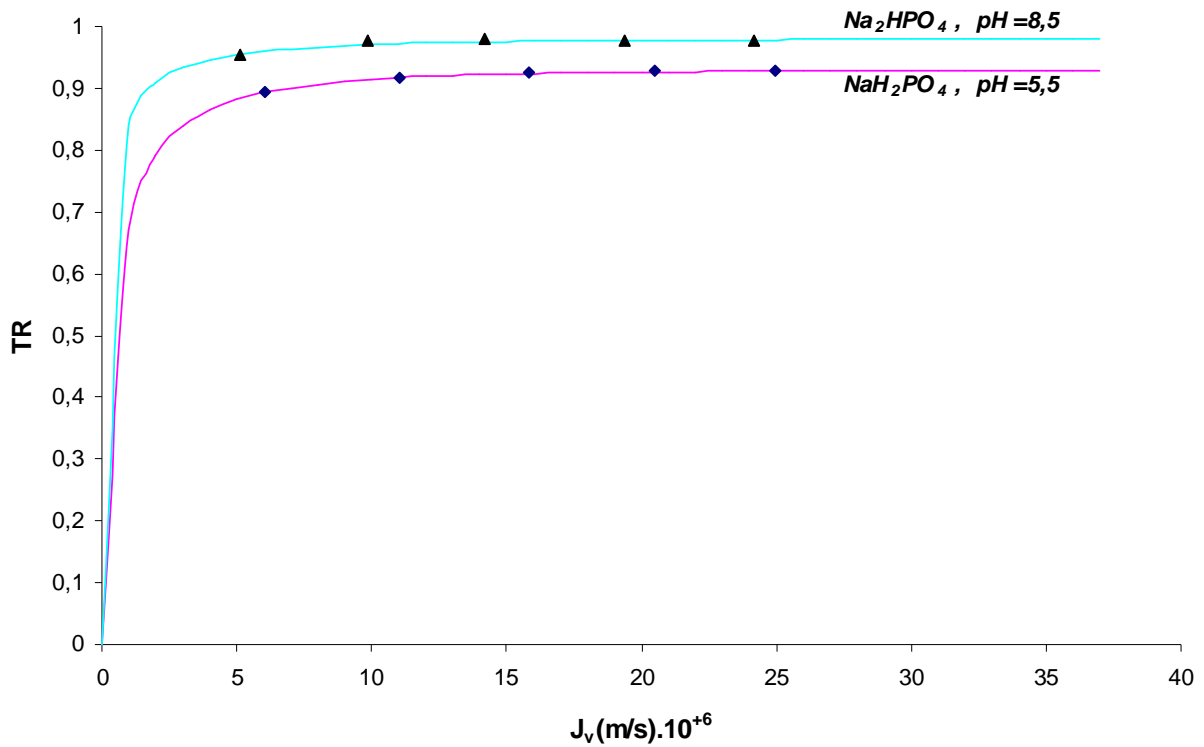


Figure V-7: Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=100$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-4 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique Ps par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=100$ ppm).

Soluté	σ	$Ps (m/s) \cdot 10^{+7}$
NaH_2PO_4	0,9284	4,18277
Na_2HPO_4	0,9796	1,76865

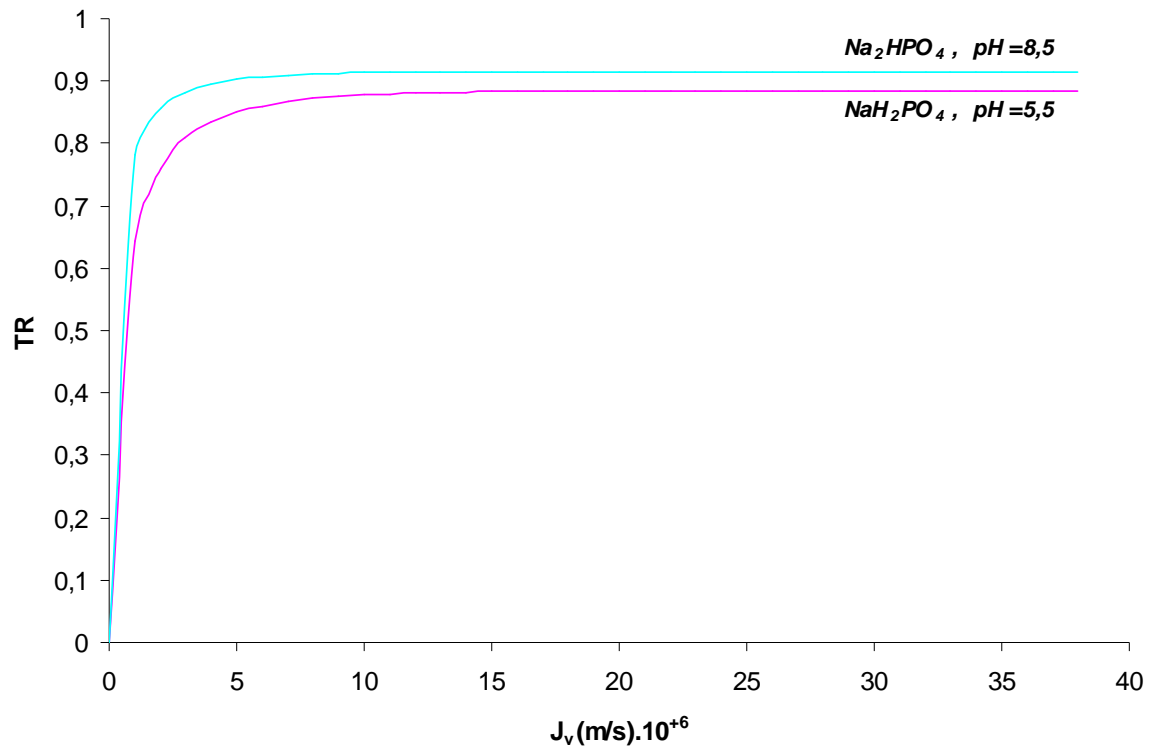


Figure V-8 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=1000$ ppm).

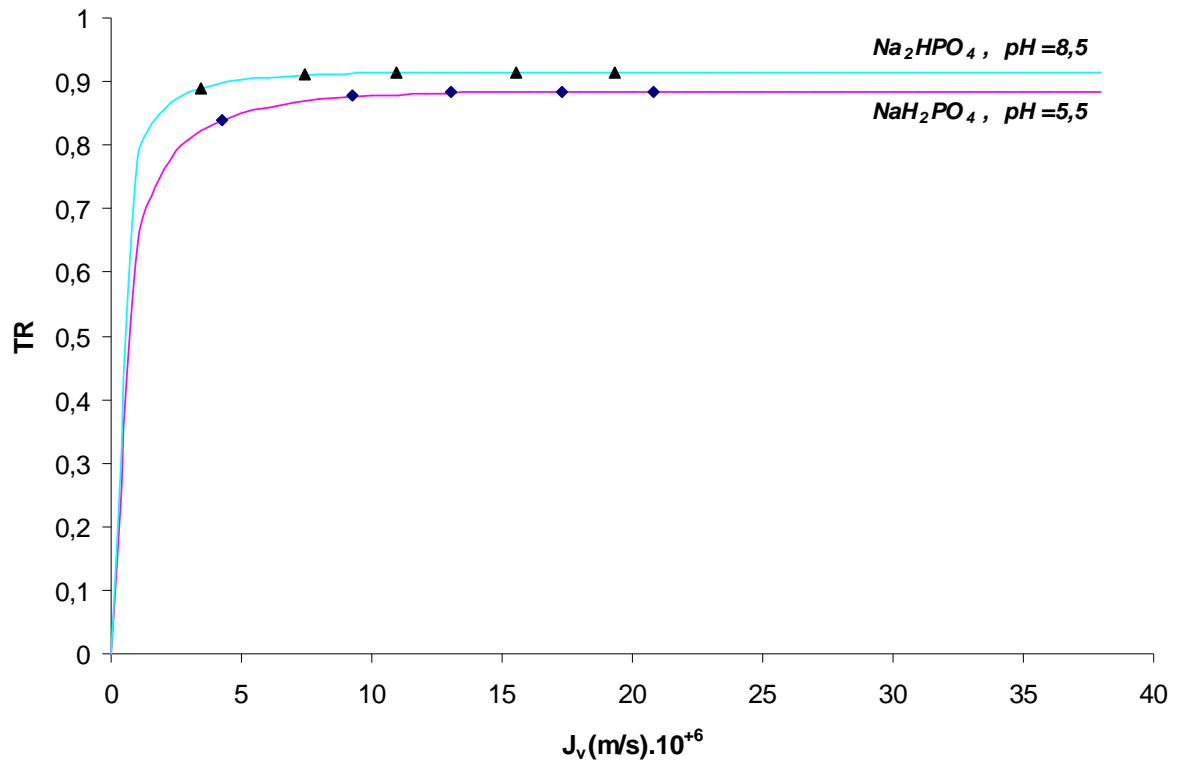


Figure V-9: Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=1000$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-5 :Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=1000$ ppm).

Soluté	σ	P_s (m/s). 10^{+7}
NaH_2PO_4	0,8850	4,30854
Na_2HPO_4	0,9145	2,11395

V.7 Simulation de la rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem .

- Effet de la concentration.

Les figures *V-10* , *V-11*, *V-12* et *V-13* montrent, respectivement, les rétentions des anions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} à différentes concentrations allant de 20 à 1000 ppm. On constate que La rétention de H_2PO_4^- diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale, alors que le taux de rejet de HPO_4^{2-} reste presque constant malgré la variation de sa concentration initiale. La diminution de la rétention de l'anion monovalent pourrait être attribuée également à la protection par la charge effective de la membrane en présence d'électrolytes ayant une concentration élevée. L'augmentation de la concentration entraîne la formation croissante, par les contre – ions, d'un écran neutralisant les charges négatives de la membrane. Les forces de répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions 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. Les paramètres de régression σ et Ps pour les deux sels de phosphate sont représentés sur le Tableau *V-6*.

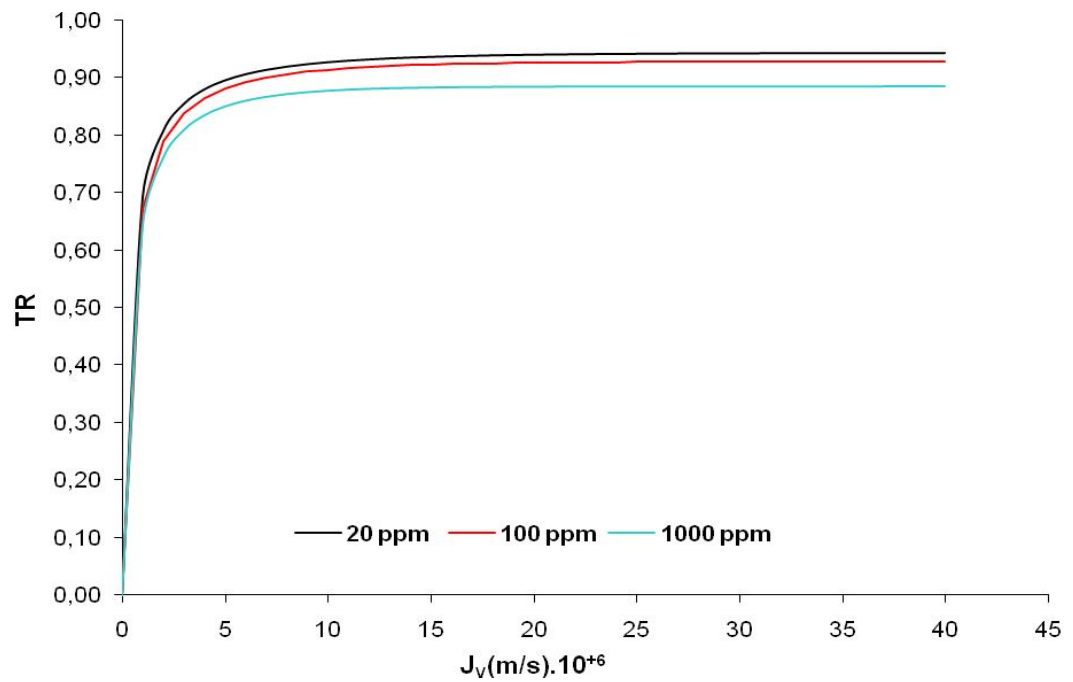


Figure V-10 : Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem . Effet de la concentration.

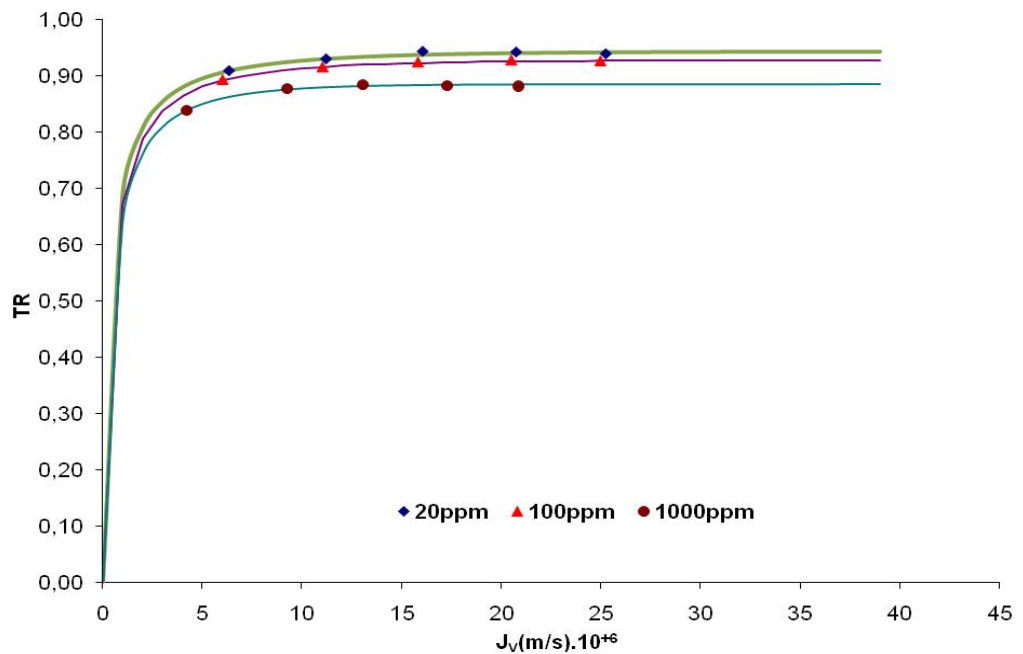


Figure V-11: Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

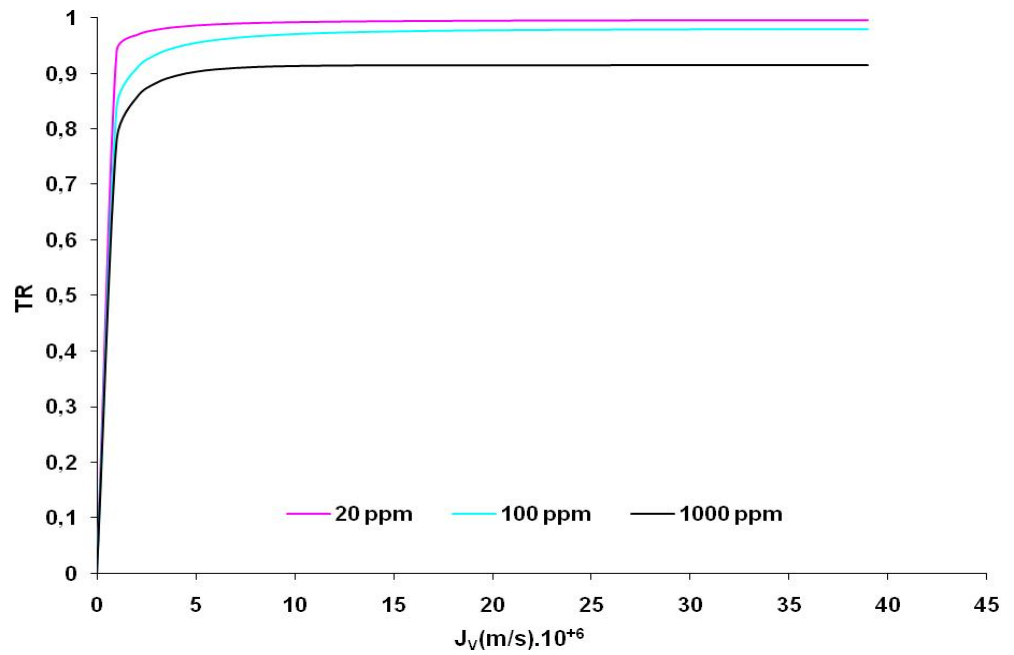


Figure V-12: Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration.

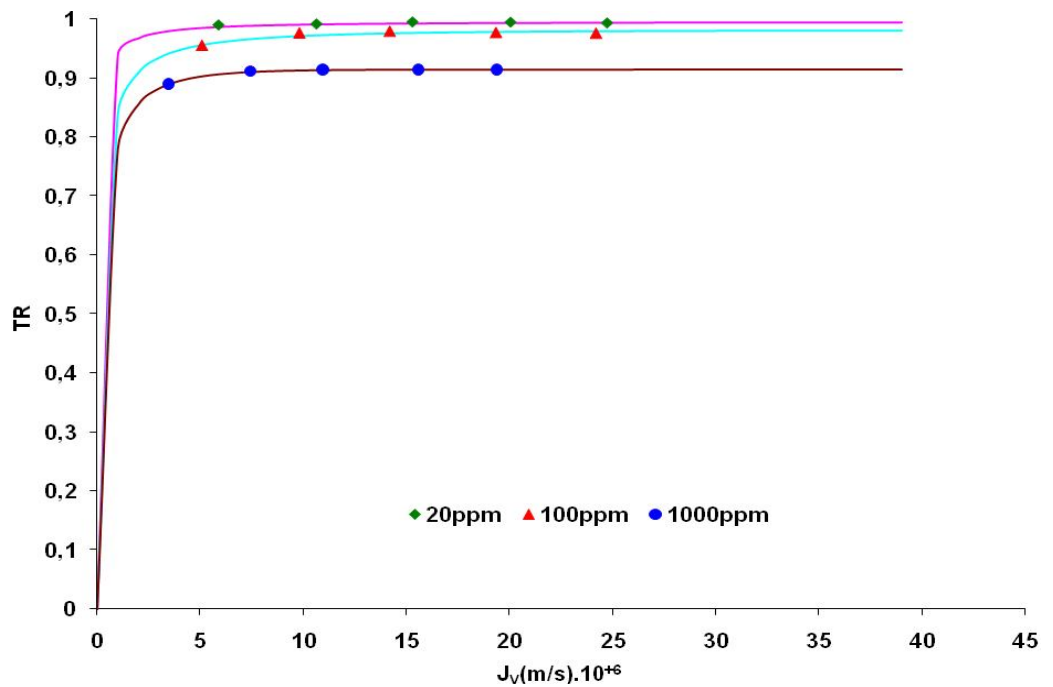


Figure V-13: Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-6 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 .

Soluté	σ	P_s (m/s). 10^{+7}
<u>NaH_2PO_4</u>		
20ppm	0,9438	3,90039
100ppm	0,9284	4,18277
1000ppm	0,8850	4,30854
<u>Na_2HPO_4</u>		
20ppm	0,9951	0,45007
100ppm	0,9796	1,76865
1000ppm	0,9145	2,11395

V.8 Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem.

- Effet de la force ionique.

L'effet de la force ionique a été étudié par addition de différentes concentrations de NaCl allant de 20 à 500 ppm. les Figures *V-14*, *V-15*, *V-16* et *V-17* montrent que la rétention des anions phosphate baisse lorsque la concentration de NaCl augmente. Ce comportement est bien connu, c'est une caractéristique des membranes chargées et est généralement interprété par le phénomène d'écrantage. L'augmentation de la concentration du contre-ions sodium Na^+ dans la solution entraîne la formation progressive d'un écran neutralisant la charge négative de la membrane. Comme la charge totale de la membrane diminue, l'effet électrostatique de la membrane devient plus faible et en conséquence, une diminution de la rétention des anions phosphate. Les courbes des figures représentent l'approximation de la rétention des anions phosphates par le modèle de Speigler -Kedem avec les valeurs de σ et P_s les mieux appropriées. En revanche, les résultats obtenus présentent un bon ajustement de ce modèle pour toutes les

concentrations de NaCl examinées avec les anion phosphates H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} et les paramètres de transports estimés sont regroupés dans le Tableau V-7. La lecture dans les valeurs de σ et Ps montre leur dépendance de la concentration de NaCl ; en effet, σ diminue et Ps augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl.

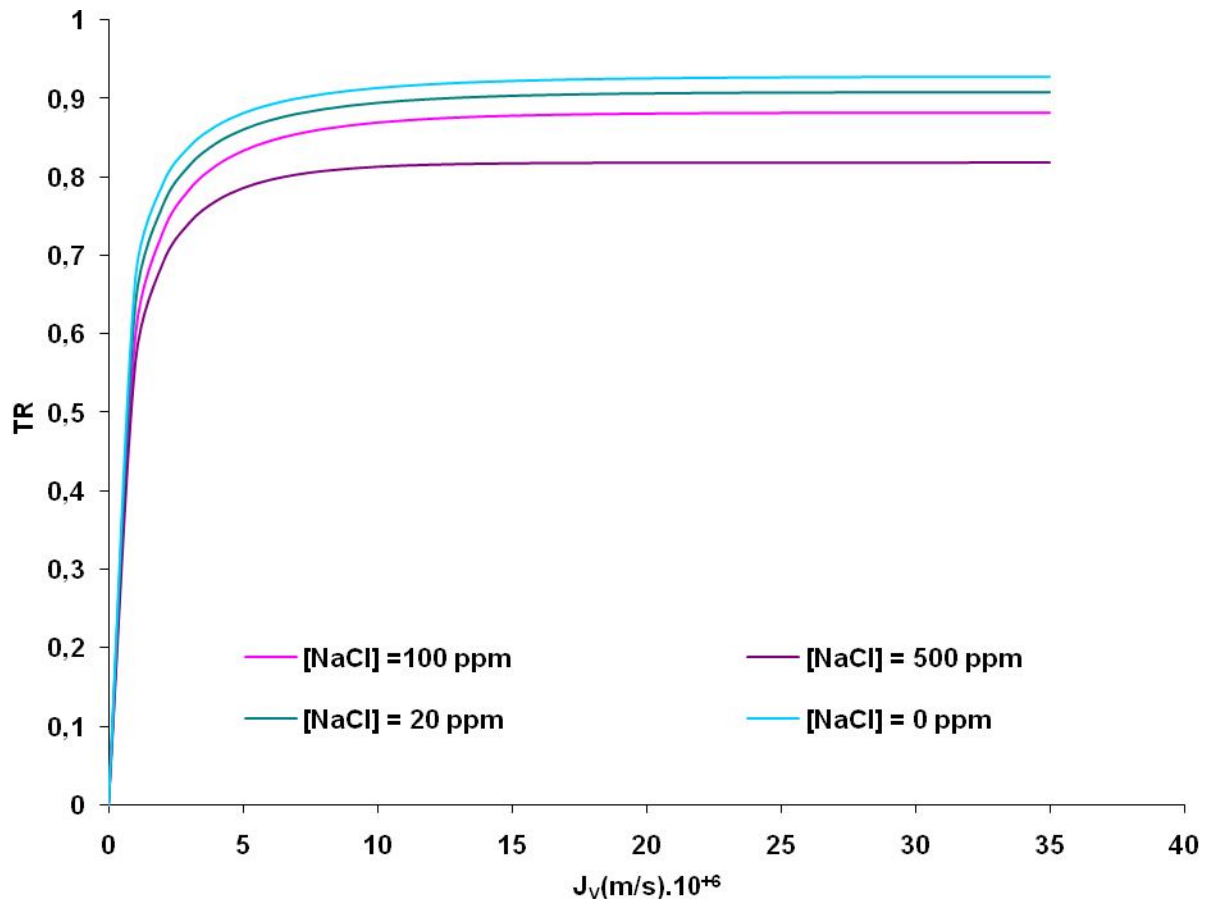


Figure V-14: Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique.

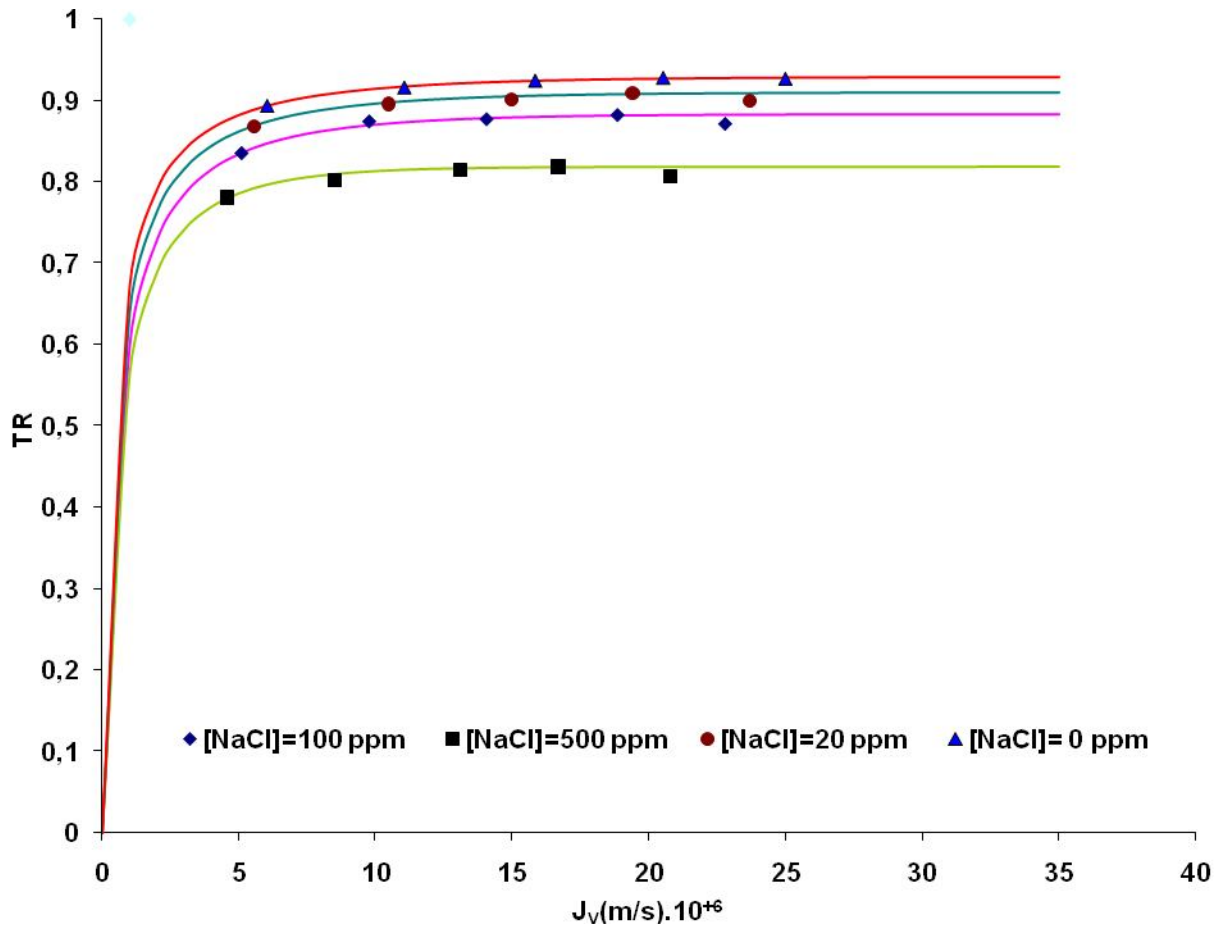


Figure V-15: Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

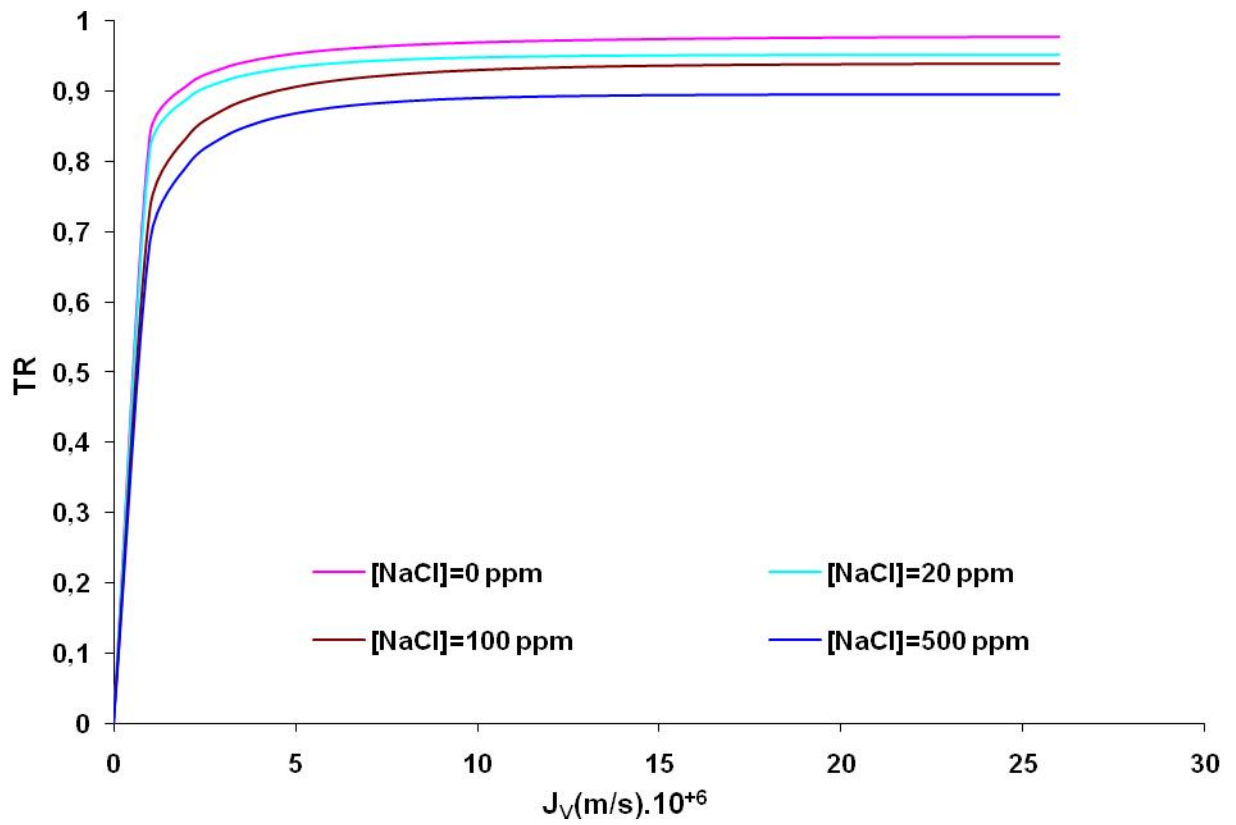


Figure V-16 : Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique.

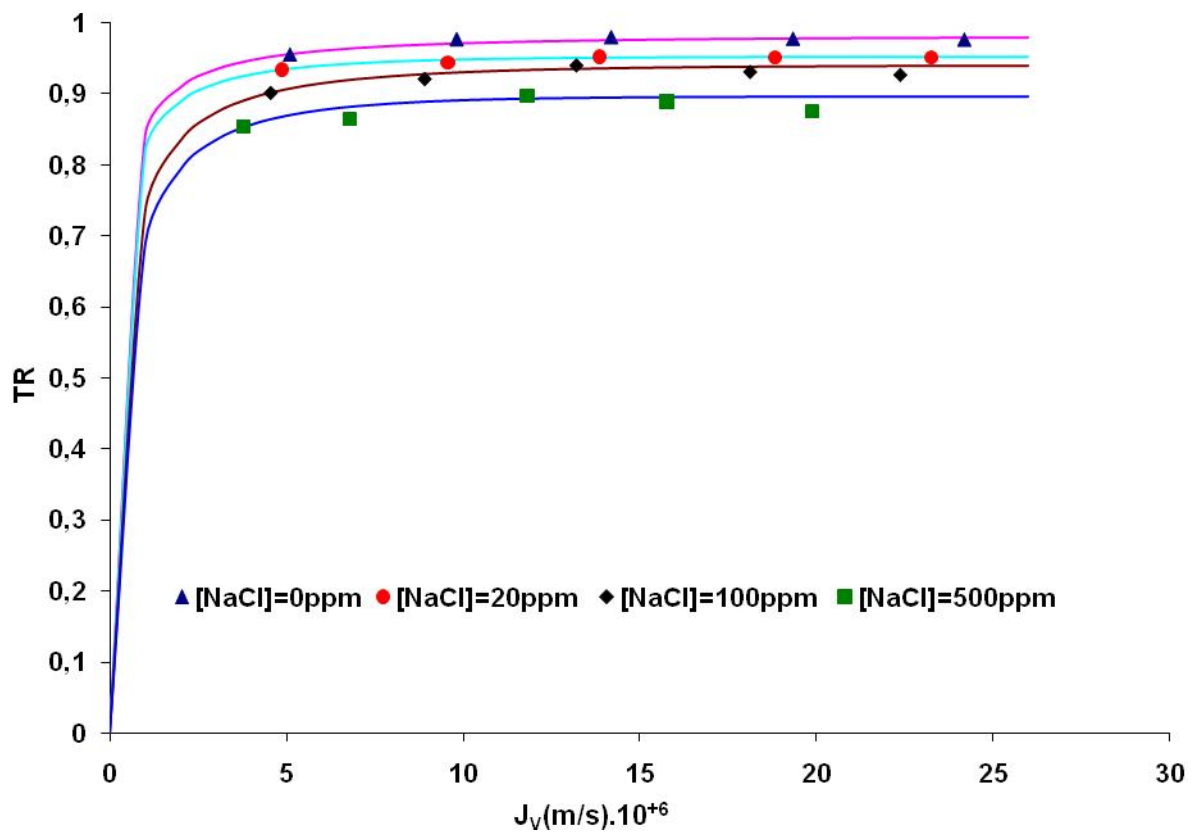


Figure V-17: Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

Tableau V-7 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique Ps par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 en présence de $NaCl$

Soluté	σ	Ps (m/s). 10^{+7}
<u>NaH_2PO_4</u>		
NaCl		
0 ppm	0,9284	4,18277
20 ppm	0,9093	4,68627
100 ppm	0,8825	5,3303
500 ppm	0,8192	5,37675
<u>Na_2HPO_4</u>		
NaCl		
0 ppm	0,9796	1,76865
20 ppm	0,9524	1,87501
100 ppm	0,9398	3,10563
500 ppm	0,8967	3,53215

V.9 Principaux résultats.

L'étude du transport d'ions orthophosphates dans une membrane de nanofiltration de type Nanomax-50 a donné lieu à plusieurs résultats :

- Le premier est consacré à l'étude du transport de solutés neutres et chargés à travers une membrane organique de nanofiltration (possédant une couche active en polybenzamide). Le modèle de Spiegler et Kedem est utilisé pour analyser les propriétés de transport de Saccarose et Glucose. Les paramètres (r_p et L_p) sont déterminés à partir de mesures de taux de rejet de solutés neutres et de flux à l'eau. La mesure du taux de rejet des solutés neutres de concentrations massiques constantes est réalisée en fonction du flux volumique. Le rayon de pore moyen calculé à partir des taux de rejet est en bon accord avec des résultats obtenus par plusieurs auteurs [115][116].
- Les propriétés de rétention de la membrane vis-à-vis de trois électrolytes binaires (Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2) sont ensuite étudiées. L'étude met en évidence le caractère amphotère des sites de surface de la couche active et indique que l'exclusion de Donnan joue un rôle majeur dans le mécanisme d'exclusion de la membrane. Le modèle phénoménologique de Spiegler et Kedem est utilisé pour décrire les résultats expérimentaux. L'ajustement des courbes théoriques sur les taux de rejets expérimentaux permet d'accéder aux paramètres de transport (σ et P_s) pour les sels étudiés. Les résultats obtenus montrent que la perméabilité P_s varie inversement au coefficient de réflexion σ en effet $\sigma(\text{Na}_2\text{SO}_4) > \sigma(\text{NaCl}) > \sigma(\text{CaCl}_2)$ alors que $P_s(\text{Na}_2\text{SO}_4) < P_s(\text{NaCl}) < P_s(\text{CaCl}_2)$ ce qui signifie que plus l'ion possède une perméabilité faible, mieux il sera rejeté et explique d'une autre manière le déplacement de la rétention de la membrane dans l'ordre croissant de la charge et la valence des anions et des cations, en effet σ dépend de la nature du co-ion, il est d'autant plus important que le co-ion est fortement chargé négativement.
- L'étude du transport d'électrolytes (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) à différentes concentrations est réalisée en estimant (σ et P_s) à partir de l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales. Les prévisions d'un modèle de type SK sont confrontées aux taux de rejets ioniques expérimentaux. Il est à noter qu'une description satisfaisante des résultats expérimentaux est obtenue pour les deux électrolytes aux différentes concentrations. La lecture dans les résultats du tableau montre que lorsque la concentration des sels de

phosphates augmente la perméabilité spécifique de l'ion augmente aussi ce qui se traduit par une diminution du coefficient de réflexion et par conséquent une chute considérable dans la sélectivité de la membrane. Ce résultat confirme nos hypothèses données dans la partie expérimentale et confirme celui trouvé dans la littérature. En effet Perry et Linder 1989 ont montré que l'augmentation de la concentration du sel entraîne une diminution du coefficient de réflexion et une augmentation de la perméabilité, ces auteurs ont expliqué leur résultats par l'exclusion de Donnan et qui interprète ces constats par l'effet d'écran.

- Les paramètres de transport σ et P_s varient en fonction du pH. L'augmentation du pH du sel de phosphate entraîne une augmentation du coefficient de réflexion σ et une diminution de la perméabilité P_s . On remarque aussi que σ est plus important pour les pH supérieur au p_i . Résultats en accord avec les résultats expérimentaux.
- La modification de la composition ionique par addition du chlorure de sodium, aux sels de phosphates génère la notion de la force ionique qui se manifeste dans les solutions complexes. L'ajustement du modèle SK sur l'expérience produit les paramètres de transports σ et P_s caractéristiques de ces conditions. Les résultats obtenus démontrent d'avantage l'importance du phénomène d'exclusion de Donnan dans le cas de nanofiltration des phosphates dans les mélanges complexes, en effet, le coefficient de réflexion σ diminue et la perméabilité spécifique P_s augmente avec l'augmentation de la concentration en NaCl.
- le coefficient de réflexion σ dépend de la nature du co-ion, il est d'autant plus important que le co-ion est fortement chargé négativement en effet, nos résultats montrent que $\sigma(\text{HPO}_4^{2-}) > \sigma(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, d'autre part et dans le cas des co-ions monovalents la variation du coefficient de réflexion met en évidence l'influence des paramètres autres que la densité de charge des co-ions sur la sélectivité de la membrane.

V.10 Conclusion.

L'objectif de ce chapitre était de proposer des modèles permettant de comprendre les mécanismes de transfert. Pour se faire, nous avons présentés des modèles basés sur la théorie de la thermodynamique irréversible. On constate d'après ce chapitre, que le modèle utilisé rend bien compte des séparations dues à la membrane Nanomax-50. En effet ce modèle a permis d'obtenir les paramètres de transport (σ et P_s) des solutions de sels de phosphates et aussi la prédiction des caractéristiques intrinsèques de la membrane Nanomax-50 à savoir le rayon du pore. Il est à noter que ces paramètres sont des véritables indicateurs de l'interaction membrane-soluté traduisant l'état de transport des espèces d'une manière phénoménologique. Le modèle de Spiegler et Kedem semble donc bien adapté à la nanofiltration des solutions de phosphates sur une membrane organique de type Nanomax-50. Toutefois, et à partir de ces résultats il est aisé de déduire les formes analytiques du flux de perméat permettant ainsi d'accéder au profil de fraction volumique. Le modèle devenant ainsi prédictif il est possible d'envisager son utilisation lors du suivi en continu de la nanofiltration de ce type de molécules par les mesures et le calcul des grandeurs classiques). Par son côté prédictif on peut alors envisager une conduite optimale de l'opération de filtration en terme de flux de perméat par rapport à l'énergie nécessaire pour mettre la solution en circulation et créer le gradient de pression transmembranaire adéquat.