

Conclusion Générale.

Cette étude concerne la nanofiltration des anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} par une membrane composite asymétrique organique spirales en polybenzamide de type Nanomax-50 utilisée pour une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux de transfert qui constitue le principal verrou scientifique. Ce travail s'est initialement fixé comme objectif dans un premier temps la caractérisation physico-chimique de la membrane examinée et l'effet des conditions opératoires telles que la vitesse d'écoulement tangentielle, la pression, la concentration, le pH et la composition ionique sur la rétention des orthophosphates.

Le synthèse dans 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 $24.6 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, une valeur de 4.9 pour le point isoélectrique pI et un taux de rétention aux pH compris entre 5 et 6 pour les sels examinés croissant dans l'ordre suivant: $\text{R}(\text{Na}_2\text{SO}_4) > \text{R}(\text{NaCl}) > \text{R}(\text{CaCl}_2)$. Les valeurs des taux de rejet des anions orthophosphates sont de l'ordre de 93 % pour H_2PO_4^- à pH = 5.5 et 98% pour HPO_4^{2-} à pH = 8.5. Les taux de rétentions des anions orthophosphates et en particulier les monovalents dépendent de la pression transmembranaire et les paramètres chimiques (concentrations d'alimentation, pH).

L'influence de la concentration sur la rétention a mis en évidence l'effet de charge pour les électrolytes ($\text{Na}^+ : \text{H}_2\text{PO}_4^-$) et ($2\text{Na}^+ : \text{HPO}_4^{2-}$). La rétention des sels d'orthophosphates diminue lorsque la concentration augmente. Ce comportement a été interprété par le phénomène d'écrantage de la membrane par les contre-ions monovalents. Cette interprétation se fonde sur la capacité des cations Na^+ à former un complexe avec les groupements carboxyliques de la membrane. Par exemple, à partir d'une certaine concentration en Na^+ , des groupements RCOO^- libres, responsables de la charge négative de la membrane, se trouvent complexés sous la forme (R-COO-Na) ; dans ce contexte, la charge négative de la membrane est réduite et pourrait même devenir légèrement positive. La sélectivité de la membrane serait alors due essentiellement à l'effet de taille des solutés. La sélectivité de la membrane vis-à-vis des ions orthophosphates nous permet d'affirmer que les ions bivalents sont mieux retenus que les monovalents, surtout à faible pression où la sélectivité chimique est prédominante, même pour des solutions de force ionique élevée. L'augmentation de la force ionique dans les solutions orthophosphates: $\text{I}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ ml M/L [0.20→11] et $\text{I}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ [0.60→32] ml M/L induit

une baisse de rétention des anions orthophosphates $R(H_2PO_4^-)$ [94%→88%] et $R(HPO_4^{2-})$ [99%→91%] du fait de l'écrantage des groupements présents sur la membrane, ce qui nous ramène à dire que les mécanismes de sélectivité de la nanofiltration sur la membrane Nanomax-50 apparaissent régis dans une large mesure par effet Donnan.

La charge des ions (signe et valence), comparée au signe des groupes actifs de la membrane, est un élément prédominant dans la rétention des ions. En effet, le co-ion divalent HPO_4^{2-} est fortement retenu et le contre-ion Na^+ par sa présence est susceptible d'écranté en partie les groupes ionisés résiduels de la membrane jusqu'à inverser le signe de son potentiel. Les co-ions monovalents $H_2PO_4^-$ traversent d'autant mieux la membrane que leur mobilité ionique est forte et que le nombre de groupes ionisés de la membrane est faible. La forte rétention d'un co-ion divalent induit également une transmission supérieure en co-ions et contre-ions monovalents, de manière à compenser le déséquilibre de charge.

Le pH a un effet prépondérant sur la sélectivité de la membrane Nanomax-50 testée 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. Aux pH supérieurs à 5, du fait de l'ionisation des groupements $R-COO^-$ de la membrane ($pI=4.9$), ce sont les anions, co-ions de la membrane, qui gouvernent la rétention R des ions. Celle-ci est due à leur mobilité électro-phorétique (charge/taille) et à la valence du contre-ion (cation de la solution) : $R(Cl) = 65\%$ pour $NaCl$ et 30% pour $CaCl_2$. Aux pH compris entre 4 et 5, la charge nette de la membrane est voisine de zéro, la transmission des ions est régie essentiellement par l'exclusion stérique. Aux pH inférieurs à 4, les phosphates 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 $R(H_2PO_4^-)=-4.76\%$ pour compenser le déséquilibre de charges créé entre la solution et la membrane.

Un changement parfois très important de comportement des ions orthophosphates a également été mis en évidence par la variation de la composition ionique lors de l'addition d'un autre co-ion à une solution binaire de dihydrogénophosphate de sodium, NaH_2PO_4 , et d'hydrogénophosphate disodique, Na_2HPO_4 . Les interférences de la matrice expérimentale avec l'anion chlorure ont été considérées importantes dans la mesure où la rétention d'orthophosphates a particulièrement été affectée par la présence en solution de cet anion ;

leur taux de rejet a diminué fortement et a même atteint des valeurs négatives dans un milieu acide. L'efficacité de la nanofiltration dans le traitement des eaux chargées en phosphates dépend strictement des conditions de fonctionnement, de la composition ionique et des propriétés de membrane. Les résultats obtenus dans le cas des eaux présentant une teneur en chlorures importantes restent logiques avec ceux déjà présentés dans la littérature se rapportant à la nanofiltration de solutions ioniques avec les membranes chargées négativement.

La seconde partie des activités de recherche de cette thèse traite de l'étude de la modélisation du transport des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration. Mes travaux ont notamment concerné l'application du modèle de Spiegler et Kedem. Celui-ci 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. Le transport des solutés à travers la membrane est décrit par une succession infinie d'états proches de l'équilibre ; chaque nouvel état différant infiniment peu de celui qui le précède.

Le coefficient de réflexion et la perméabilité des solutés neutres (saccharose et glucose) ont été calculés et les paramètres de transports des sels examinés à travers la membrane ont été estimés dans des conditions opératoires différentes, en utilisant le modèle SK. Les valeurs des paramètres ont été utilisées pour simuler le flux et le taux de rejet pour chaque expérience de nanofiltration des phosphates à plusieurs variables (pH, charge, pression, concentration et force ionique). Un modèle de simulation dynamique a été proposé qui est capable de prédire le flux de perméat et taux de rejet en fonction de toute matrice expérimentale. Le modèle de simulation proposé est un modèle composé de trois paramètres : le coefficient de réflexion, la perméabilité de soluté et la perméabilité hydraulique de la membrane. L'observation importante dans cette étude est que les résultats de simulation prévue par le modèle SK montrent une bonne concordance avec les données expérimentales et sont compatibles avec les hypothèses et les notions générales relatives à la séparation des phosphates par nanofiltration. Le modèle de Spiegler et Kedem peut s'avérer intéressant dans le calcul de la rétention des phosphates en nanofiltration car il peut être réalisé sans aucune connaissance de ces mécanismes de séparation. Son application est cependant limitée aux solutions binaires et ternaires et son approche de type macroscopique ne va pas dans le sens d'une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques régissant le transport et la sélectivité. Les

modèles de Spiegler et Kedem et dérivés sont intéressants du fait qu'ils permettent de caractériser facilement le couple membrane / soluté à l'aide de deux paramètres seulement, sans avoir d'informations sur la structure membranaire et les mécanismes de transfert. Ces modèles pêchent cependant par l'absence d'interprétations physiques des coefficients phénoménologiques.

Enfin, le transfert des orthophosphates à travers la membrane Nanomax-50 se fait par un double mécanisme, l'un physique par convection et l'autre chimique par diffusion. La sélectivité ou le partage entre les différents anions de phosphates (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) est régi par un couplage entre l'effet stérique et une exclusion électrostatiques. En jouant sur les paramètres opératoires (PTM, force ionique, pH), il est possible de privilégier l'un ou l'autre des deux mécanismes. Les mécanismes de transfert d'ions proposés dans cette étude devraient permettre une meilleure compréhension de la sélectivité observée lors de la nanofiltration. Il apparaît toutefois nécessaire de valider ces résultats par des études sur des solutions de complexité croissante, avant de pouvoir les transposer réellement sur des effluents résiduaires.

La nanofiltration est donc une technique particulièrement complexe sur le plan fondamental, alors qu'elle est plus facile à mettre en œuvre, sur le plan technique, puisqu'elle permet de travailler à des pressions plus faibles. La difficulté théorique vient du fait qu'il s'agit d'une technique de transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, où les deux mécanismes de transfert coexistent, s'ajoutent et interfèrent. Un gros effort de simplification de la modélisation des phénomènes est donc indispensable pour bien comprendre les mécanismes de transfert fondamentaux des phosphates. Cette difficulté, due au double mécanisme, fait en même temps la richesse de cette technique, car elle permet de moduler les sélectivités en jouant sur les paramètres opératoires, c'est à dire en favorisant l'un ou l'autre de ces deux mécanismes qui ont chacun leur sélectivité propre.