



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences De La Matière
Ecole Doctorale Sciences De La Matière

IDIL MOUHOUMED Elmi

Préparée à l'unité de recherche ISCR-UMR CNRS 6226
Institut de Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriété de la Matière

**Études des
propriétés de charge
et de transport de
membranes de
nanofiltration**

**Thèse soutenue à Rennes
le 26 janvier 2016**

devant le jury composé de :

Patrick BOURSEAU

Professeur, Université de Bretagne Sud / *rapporteur*

Patrick FIEVET

Professeur, Université de Franche-Comté /
rapporteur

Anne ELAIN

Maître de Conférences, Université de Bretagne Sud
/ *examinatrice*

Dominique WOLBERT

Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie
de Rennes / *examineur*

Lydie PAUGAM

Maître de Conférences, Université de Rennes 1 /
co-encadrante de thèse

Anthony SZYMCZYK

Professeur, Université de Rennes 1 / *directeur de
thèse*

À la mémoire d'Aboubaker et d'Absane

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), au sein de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP).

Ce travail de thèse a bénéficié du support financier du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche de Djibouti et du ministère des affaires étrangères et du développement international de la France par l'intermédiaire d'une bourse doctorale. Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers ces deux instances.

J'associe également à ces remerciements les responsables de l'Université de Djibouti à savoir le Président de l'université, la Secrétaire Générale, le Doyen de la Faculté de Sciences ainsi que la direction du Centre de Recherches de l'Université de Djibouti (C.R.U.D) et le bureau du Service de Coopération et d'Action culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France à Djibouti qui m'ont tant facilité les procédures administratives à chaque renouvellement de la bourse.

Ce travail a été encadré par Anthony SZYMCZYK et Lydie PAUGAM de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés. Je tiens à les remercier, tous les deux, car la finalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans l'investissement dont ils ont fait preuve tout au long de cette thèse. Leur disponibilité, leur énergie et leur soutien m'ont permis de surmonter les « bas », tandis que leur enthousiasme, leur rigueur scientifique, leurs conseils et les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont beaucoup appris. Plus particulièrement un grand merci à mon directeur de thèse monsieur Szymczyk d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours fait confiance durant ces trois années.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude et mes sincères remerciements à :

- Monsieur Patrick Bourseau, Professeur à l'Université de Bretagne Sud et Monsieur Patrick Fievet, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Remerciements

- Madame Anne Elain, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Sud et Monsieur Dominique Wolbert, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du groupe « Membranes » de l'équipe CIP: Murielle Rabiller-Baudry, Patrick Loulergue, Thierry Renouard, Marina de Morel, Patrick Thomas...

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration avec deux partenaires du secteur industriel. Je tiens à remercier Mme Young-Hye La du centre de recherche Almaden de la société IBM (San José, Californie, USA) pour son amabilité et pour nous avoir fourni certains échantillons de membranes développés dans son laboratoire. Je remercie également Mr Nicolas PLU de la société Nutrinov (Rennes, France) qui nous a fourni la poudre du produit fermenté de soja (PFS).

J'exprime également mes remerciements à l'ensemble des stagiaires qui ont contribué, de près ou de loin, aux résultats de ce travail : Hassan, Gwendal, Antoine.

Un merci particulier à mes collègues et amis du bureau : Antoine, Hiba, Youcef, Thi Vi Na, Ahmadou, Aïssa, pour leur gentillesse et leurs encouragements au quotidien sans oublier la souriante Wemsy. Vous me manquerez beaucoup.

Je remercie aussi mes collègues et amis de l'Université de Djibouti, Abdourachid, Moumin, Med-Awal, Ahmed-Yacin, pour leur soutien de chaque jour sans oublier Abdourahman, Ibrahim et Abraham de Rennes. J'associe également à ces remerciements à Mme Maha Mohamed du SCAC de Djibouti.

Enfin, je voudrais dédier cette thèse à ma famille, en particulier à mon mari Abdoul-Nasser, qui m'a tant soutenu durant ces trois années, à ma mère, mes frères et sœurs et ma petite nièce Mirane. Comme on dit dans notre langue maternelle « mahadsanid ». Vous avez rendu mon séjour supportable et agréable malgré la distance qui nous séparait. Je vous aime.

Tables de matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Généralités sur les procédés et les interfaces membranaires	6
1. Les membranes.....	7
1.1 Nature chimique des membranes.....	7
1.2. Structures des membranes.....	8
1.2.3 Membranes symétriques ou asymétriques	9
1.2.4 Membranes composites	10
2. Différents procédés membranaires à gradient de pression	11
2.1. Microfiltration (MF)	12
2.2. Ultrafiltration (UF).....	13
2.3. Osmose inverse (OI)	13
2.4. Nanofiltration (NF).....	13
2.5 Critères de performances des procédés à gradient de pression.....	14
2.6 Phénomènes limitant le transport de matière.....	15
3. Séparations par nanofiltration (NF).....	18
3.1. Synthèse des membranes polyamide de NF.....	20
4. Charge de surface des membranes en polyamide	21
4.1 Origine de la charge de surface	21
4.2 Modèle de la double couche électrique.....	21
4.3. Courant d'écoulement.....	26
Chapitre II : Modélisation des mécanismes de transport à travers des membranes de nanofiltration	33
1. Historique des modèles de transport membranaires	35
1.1 Modèles basés sur la thermodynamique des processus irréversibles.....	35
1.2 Modèles basés sur l'équation de Nernst-Planck	36
2. Modèle SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion)	37
2.1 Equation de partage.....	38
2.2 Equation de transport	44
2.3 Prise en compte d'une distribution hétérogène de la densité de charge	46
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	47
1. Membranes	49

2. Solutions.....	52
2.1 Mesures électrocinétiques	52
2.2 Essais de filtration	53
2.3 Solutions de nettoyage	54
3. Méthodes de caractérisation et d'analyse	55
3.1 Détermination des propriétés électriques de surface	55
3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée : FTIR-ATR	62
3.3 Méthodes d'analyses	64
4. Nanofiltration	65
4.1 Description du pilote de filtration	65
4.2 Conditions opératoires.....	67
Chapitre IV : Résultats et discussion	79
1. Caractérisation physico-chimique de membranes de NF et d'OI : mise en évidence d'une couche polymère de post-traitement.....	81
1.1 Caractérisation des groupements fonctionnels de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR)	81
1.2. Caractérisation des propriétés électrocinétiques de surface	84
2. Etude du transport de mélanges d'électrolytes en NF.....	91
2.1 Rétentions ioniques expérimentales pour des mélanges $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$	92
2.2 Caractérisation électrocinétique des membranes en présence des ions Ca^{2+}	97
2.3 Modélisation du transport de mélanges d'électrolytes	99
3. Application de la NF à la valorisation d'un coproduit de l'industrie alimentaire.....	111
3.1 Transfert des ions du PFS au pH naturel.....	113
3.2 Séparation des sucres et des ions du PFS acidifié	117
3.3 Influence de l'ajout des ions calcium sur le transfert des ions	128
Conclusion générale	131
Références Bibliographiques	139
Nomenclature	155
Annexes.....	161
À propos de l'AUTEURE	171

Introduction

Parmi les méthodes de séparation les plus récentes et les plus prometteuses figurent les procédés de séparation par membrane. Ceux-ci ont pris leur essor depuis les années 70 grâce au développement de matériaux membranaires de plus en plus performants. Les opérations de séparation membranaire, éléments de base en génie chimique, offrent de nombreux avantages puisqu'elles sont relativement économes en énergie (pas de changement de phase ni élévation de température), propres (dans le sens où elles nécessitent peu de produits chimiques), modulaires et compacts comparées aux techniques conventionnelles de purification (distillation, recristallisation, extraction par solvant...).

La maîtrise de ces technologies a permis d'étendre leur usage à des secteurs d'activités aussi nombreux que variés tels que la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels, les biotechnologies, la pharmacie, les industries agroalimentaire et chimique [Li et al., 2012, Widjaya et al., 2012].

Les procédés de séparation membranaire regroupent plusieurs techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action d'une force motrice (mécanique, électrique ou chimique). Dans le cas des séparations en phase liquide utilisant un gradient de pression comme force motrice, on distingue quatre techniques qui sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) utilisant de matériaux membranaires poreux ou denses.

Parmi les techniques de séparation par membrane, la NF, apparue à la fin des années 80, permet de retenir des solutés plus petits que l'UF et elle offre des débits de perméation plus élevés que l'OI, conduisant ainsi à des systèmes plus petits avec la même capacité de production. Fonctionnant avec des pressions de travail plus faibles que l'OI, la NF se révèle moins énergivore. Pour ces raisons, les membranes de NF sont largement utilisées dans la production de l'eau potable [Van der Bruggen et Vandecasteele, 2003, Costa et de Pinho, 2006], la déminéralisation partielle de l'eau de mer [Hilal et al., 2005] ou des eaux saumâtres [Lhassani et al., 2001], le dessalement des effluents de l'industrie textile [Shu et al., 2005 et Lau et al., 2009], le recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface [Costa et al., 2006] et la purification des eaux usées en industrie [Braeken et al., 2004 et Murthy and Chaudhari, 2009].

Depuis une dizaine d'année, la nanofiltration est également utilisée dans le secteur agro-alimentaire, comme par exemple pour la purification de jus de fermentation, la filtration du lait écrémé, du lactosérum [Bouchoux, 2004, Vourch et al., 2005, Suârez et al., 2009, Cuartas-Urbe et al., 2009], le dessalement de sauces de soja [Luo et al., 2009], etc.

La majorité des membranes utilisées en NF sont des membranes poreuses à base de polymères. Elles acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec une solution aqueuse [Jacobasch et Schurz, 1988, Childress et Elimelech, 1996]. La sélectivité ou le pouvoir de séparation d'une membrane de NF, résulte à la fois d'un effet tamis (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir) et des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire et des espèces à séparer [Déon et al, 2012]. Il est donc indispensable, pour comprendre et prédire la sélectivité d'une membrane de NF, de déterminer non seulement ses caractéristiques structurales (rayon de pore, rapport épaisseur sur porosité...) mais aussi ses propriétés électriques de surface telles que la densité de charge ou encore un paramètre représentatif de l'état de charge comme le potentiel électrocinétique (ou potentiel zêta). La détermination du potentiel zêta est un bon moyen de caractériser les propriétés de charges des membranes neuves ou modifiées comme par exemple après un vieillissement [Pontié, 1999 ; Hanafi et al., 2014].

Bien que les membranes de NF présentent des performances de séparation très intéressantes vis-à-vis des solutés chargés ou neutres, les mécanismes de transport de ces espèces en NF sont complexes et restent mal compris. Il est donc apparu nécessaire de développer des modèles permettant de prédire et d'optimiser la séparation des espèces en NF.

L'étude présentée dans ce manuscrit a pour objectif de contribuer à déterminer d'une manière rigoureuse les propriétés électriques de surface de membranes et elle vise également à apporter une meilleure compréhension des mécanismes de transport des ions à travers des membranes de nanofiltration. Notre étude comportera deux parties.

La première partie a consisté à développer un protocole expérimental rigoureux pour la caractérisation des propriétés électriques de surface des membranes de NF/OI. La charge de surface joue en effet un rôle majeur dans les mécanismes de transport et de séparation de

membranes de NF/OI. Cette partie du travail a été faite dans le cadre d'une collaboration avec le centre de recherche Almaden de la société IBM (San José, Californie, USA).

La seconde partie de l'étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec la société NUTRINOV (Rennes, France) et a porté sur l'étude du dessalement d'un coproduit de l'industrie agroalimentaire, le produit fermenté de soja (PFS). Ce coproduit constitue un milieu très complexe (milieu très chargé en ions et solutés neutres). L'étude a été réalisée dans différents environnements physicochimiques (concentration, pH...). Afin de mieux comprendre les propriétés de transport et de séparation des membranes de NF en milieu complexe (tel le PFS), une première étude, associant expérience et travail de modélisation, a été réalisée avec des mélanges ternaires modèles contenant deux types de cations (Na^+ et Ca^{2+}) et un type d'anion (Cl^-).

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres s'articulant comme suit :

Le chapitre I donne une présentation générale des procédés membranaires à gradient de pression et des phénomènes électriques aux interfaces.

Le chapitre II est consacré à une étude bibliographique sur les différents modèles de transport utilisés pour décrire les performances de séparation en nanofiltration. Une description plus détaillée du modèle SEDE (Steric electric and dielectric exclusion), utilisé dans ce travail, est également fournie.

Le chapitre III regroupe les différents matériels utilisés durant ce travail de thèse et décrit également les techniques de caractérisations et d'analyses employées.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit fait état des différents résultats obtenus, en termes de détermination des propriétés électriques de surface des membranes de NF/OI, de mécanismes de transport d'ions en mélange à travers des membranes de NF ainsi que de l'application de la NF pour le dessalement d'un coproduit de l'industrie agroalimentaire.

Chapitre I : Généralités sur les procédés et les interfaces membranaires

Ce chapitre bibliographique comprend quatre parties : la première partie portera sur la présentation des différents matériaux membranaires. La seconde partie consistera en une présentation générale des procédés membranaires et des phénomènes de transfert. La troisième partie sera consacrée aux performances de séparation en nanofiltration et enfin, dans la quatrième partie, sera développée la notion de charge de surface ainsi que la technique électrocinétique permettant de la quantifier.

1. Les membranes

Une membrane peut être décrite, d'une manière générale, comme une barrière sélective séparant deux milieux et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce par rapport à d'autres sous l'effet d'une force motrice de transfert (Figure 1). Cette force motrice de transfert peut être une différence de concentration, une différence de température, une différence de potentiel électrique ou une différence de pression. Les espèces retenues par la membrane se retrouvent dans le rétentat alors que celles qui passent à travers la membrane constituent le perméat.

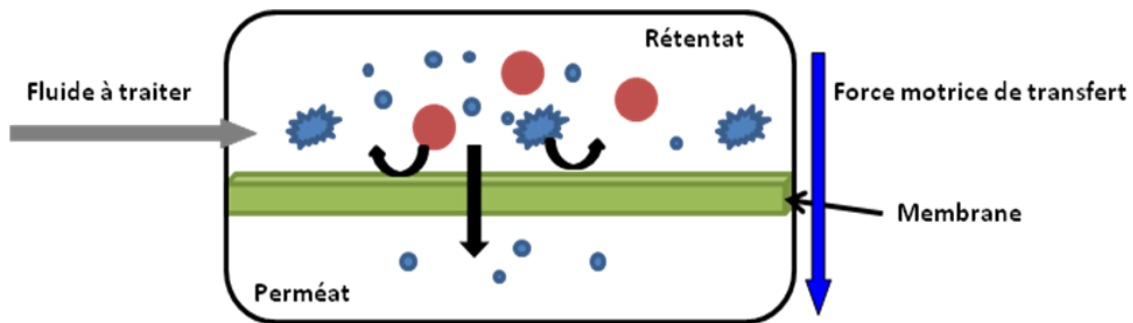


Figure 1: Représentation schématique du principe de séparation par membrane

1.1 Nature chimique des membranes

De nombreux matériaux membranaires sont disponibles dans le commerce. Ces membranes sont de nature organique ou inorganique.

1.1.1 Membranes organiques

Les membranes organiques, en acétate de cellulose, furent historiquement les premières à être synthétisées vers 1960. Ces membranes étaient généralement fabriquées selon le procédé d'inversion de phase. Elles ont été suivies d'une seconde génération fabriquée à base de couches de polymère soit obtenues par le procédé de polymérisation interfaciale ou par le procédé d'inversion de phase. Ces membranes sont fabriquées à base de polymère tels que le polysulfone, le polyamide, le polyéthersulfone, le poly (amide-uréthane) [La et al., 2013].

1.1.2 Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques sont constituées de matériaux céramiques (oxydes métalliques) tels que l'alumine, le dioxyde de titane ou la zircone et sont fabriquées selon le procédé sol-gel suivi d'un frittage ou par oxydation anodique [Alonso and Crespo, 2005].

Ces membranes sont apparues assez récemment sur le marché (depuis les années 90). Elles se distinguent des membranes organiques par une plus grande tenue mécanique et par une plus grande résistance à des conditions de fonctionnement extrêmes (pH, température, milieux abrasifs,...).

1.2. Structures des membranes

Outre la nature des matériaux la constituant, une membrane est caractérisée essentiellement par sa morphologie/structure. Elle peut être poreuse ou dense.

1.2.1 Membranes poreuses

Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la matrice membranaire. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. La majorité des membranes commercialisées sont caractérisées par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé de fabrication de la membrane.

1.2.2 Membranes denses

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'une molécule d'eau, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense (interstices inférieurs à environ 0,3 nm c'est-à-dire le diamètre approximatif d'une molécule d'eau).

Ces membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la constituent. On distingue les membranes symétriques et les membranes asymétriques.

1.2.3 Membranes symétriques ou asymétriques

Dans le cas des membranes symétriques, la membrane présente une structure homogène (qui peut être dense ou poreuse) sur toute son épaisseur alors que les membranes asymétriques, dites aussi membranes anisotropes, présentent une structure hétérogène (Figure 2). Elles peuvent être constituées d'un même matériau mais de porosité variant sur toute son épaisseur ou de plusieurs couches de différents matériaux. Ces dernières sont appelées membranes composites.

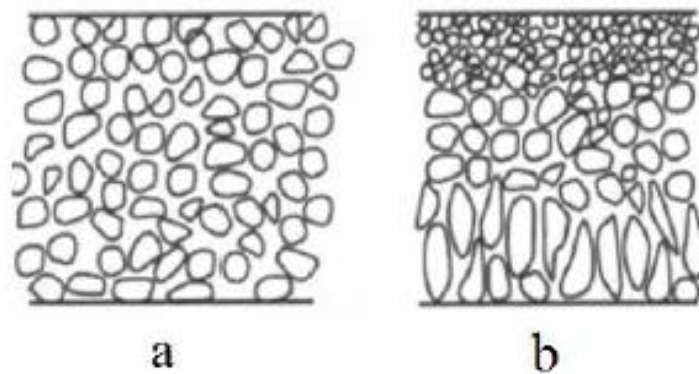


Figure 2: Représentation schématique des différents types de structures membranaires :
(a) membrane symétrique (b) membrane asymétrique [Baker, 2004].

1.2.4 Membranes composites

Les membranes composites sont en général constituées d'une couche active (régissant la sélectivité des membranes vis-à-vis du fluide à traiter) et d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue face à la force motrice exercée (gradient de pression, gradient de concentration, gradient de température) (Figure 3). L'épaisseur de la couche active de ces membranes ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres pour les membranes organiques et quelques micromètres pour les membranes inorganiques. La couche support est d'épaisseur environ 100 à 200 μm pour les membranes organiques et de 1 à 2mm pour les membranes inorganiques.

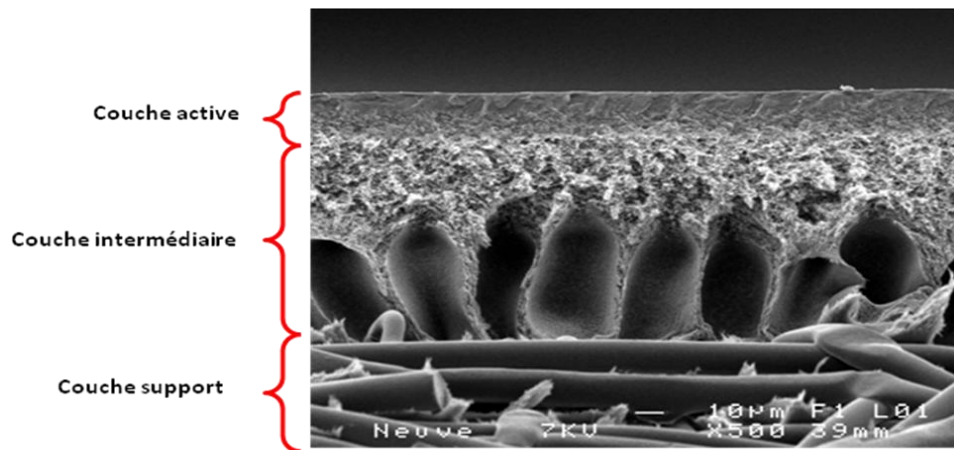


Figure 3: Image MEB d'une membrane composite [Szymczyk et al., 2013].

2. Différents procédés membranaires à gradient de pression

Les procédés membranaires à gradient de pression sont généralement utilisés pour isoler, pour concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des microorganismes en suspension ou des particules dans un liquide. Les procédés de séparation membranaires se retrouvent principalement dans l'industrie agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, dans le domaine du traitement des eaux usées et de la potabilisation de l'eau [Schaep et al., 2001, Garcia-Aleman et al., 2004, Luo et al., 2011]. Ces différents procédés baromembranaires opérant en fonction du liquide sont : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (OI) et la nanofiltration (NF). Le choix du procédé de séparation membranaire dépend de la taille des constituants du fluide à traiter (Figure 4). La MF, l'UF et la NF utilisent des membranes poreuses alors que l'OI utilise des membranes denses.

Les membranes poreuses sont communément caractérisées par une grandeur appelée seuil de coupure. Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane. Celui-ci s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole) [Lanteri, 2009]. Cette grandeur permet de donner une plage d'utilisation des membranes principalement en UF et NF, mais elle est donnée seulement à titre indicatif car la rétention dépend aussi des caractéristiques du soluté telles que sa taille, sa charge et des conditions opératoires (Figure 4).

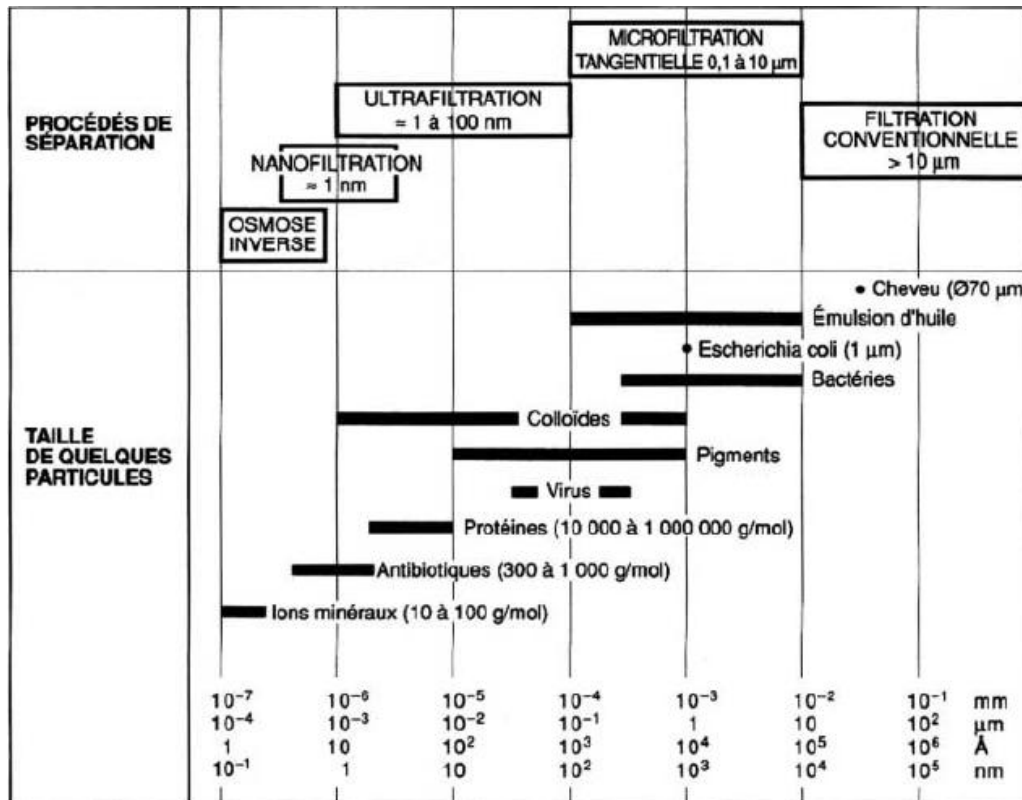


Figure 4: Différentes techniques de séparations baromembranaires en phase liquide [Maurel, 2010].

2.1. Microfiltration (MF)

La MF est très utilisée dans l'industrie laitière et le prétraitement pour la production de l'eau potable. La gamme de pression appliquée varie de 1 à 3 bar.

En MF, le mécanisme de transfert, basé principalement sur l'effet de discrimination de taille, rend possible la rétention de particules en suspension, de bactéries, de colloïdes et indirectement de certains ions après fixation sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

2.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant, ainsi que les solutés de faibles masses moléculaires, traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de tailles supérieures (colloïdes, protéines, polymères) sont retenues. Les pressions de travail appliquées varient de 3 à 10 bar. Les secteurs d'application sont similaires à ceux de la MF.

2.3. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (généralement les molécules d'eau) et retiennent pratiquement tous les ions. La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solution-diffusion : les espèces se solubilisent dans la phase membranaire puis diffusent à travers le matériau membranaire. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique de la solution filtrée pour avoir un flux de solution à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 30 à 100 bar environ.

2.4. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration en termes de sélectivité et de mécanismes de transfert. La nanofiltration se caractérise par une rétention des espèces moléculaires de tailles relativement faible, correspondant à quelques centaines de grammes par mole, et une rétention partielle des ions en solution. Les pressions appliquées sont comprises entre 10 et 40 bar.

2.5 Critères de performances des procédés à gradient de pression

2.5.1 Flux volumique du perméat

Lors de la filtration d'un fluide, la variation de flux de perméat volumique J_v (ou densité de flux volumique) en fonction de la différence de pression transmembranaire ΔP est décrite par la loi de Darcy :

$$J_v = \frac{1}{\mu R_m} \Delta P = L_p \Delta P \quad (1)$$

où μ est la viscosité dynamique du perméat, R_m et L_p correspondent respectivement à la résistance et à la perméabilité hydraulique de la membrane.

L_p n'est pas rigoureusement une caractéristique intrinsèque de la membrane car elle dépend du solvant via la viscosité qui est également fonction de la température.

Les membranes de NF étant le plus souvent considérées comme poreuses, la perméabilité hydraulique (L_p) peut être reliée à la géométrie des pores à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille qui s'écrit pour des pores cylindriques:

$$J_v = L_p \Delta P = \frac{r_p^2}{8\mu \left(\frac{\Delta x}{A_k} \right)} \Delta P \quad (2)$$

où r_p représente le rayon de pore moyen tandis que $\Delta x/A_k$ représente le rapport épaisseur sur porosité de la membrane.

2.5.2 Taux de rejet

La sélectivité d'une membrane est en général caractérisée par son taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) (R), utilisé pour évaluer le pouvoir de séparation d'une membrane vis-à-vis de l'espèce considérée (ion, macromolécule, particule). C'est une grandeur sans dimension qui représente la fraction de l'espèce retenue par la membrane. Celle-ci peut néanmoins être définie de deux manières différentes (voir paragraphe 2.6.1).

2.6 Phénomènes limitant le transport de matière

Lors de la filtration d'une solution, le flux volumique de perméat (J_v) peut être inférieur à celui du solvant pur (J_w). Cette diminution peut s'expliquer par l'influence de plusieurs phénomènes dépendant des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter. On distingue deux types de phénomènes :

- La polarisation de concentration
- Le colmatage

2.6.1 Polarisation de concentration

L'un des phénomènes intervenant dans cette diminution du flux est l'accumulation de matière au voisinage de la surface de la membrane. Nous parlons de polarisation de concentration lorsque les espèces responsables de la diminution du flux restent sous forme dissoute. Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire ce phénomène est la théorie du film [Michaels, 1962]. Le transfert en solution est supposé être localisé au voisinage de la membrane au sein d'une couche d'épaisseur δ (couche de polarisation ou couche limite de matière). L'épaisseur de la couche limite dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et notamment de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane. Afin de limiter le phénomène de polarisation de concentration, la filtration doit être réalisée en mode tangentiel et la vitesse de circulation doit être la plus grande possible.

Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, soluté et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Le soluté, partiellement ou complètement retenu, s'accumule progressivement à la surface de celle-ci créant ainsi une surconcentration à l'interface membrane-solution (Figure 5). Nous notons que C_m est donc la concentration à l'interface membrane-solution et C_f la concentration dans la solution d'alimentation. Cette différence de concentration ($C_f \neq C_m$) en solution entraîne une rétrodiffusion du soluté. La concentration du soluté à l'interface membrane-solution augmente jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint. Le flux de soluté traversant la membrane (J_s) est alors égal au flux de convection (J_s^{conv}) dirigé vers la membrane sous l'action du gradient de pression diminué du

flux de rétrodiffusion (J_s^{diff}) se déplaçant en sens inverse sous l'action du gradient de concentration.

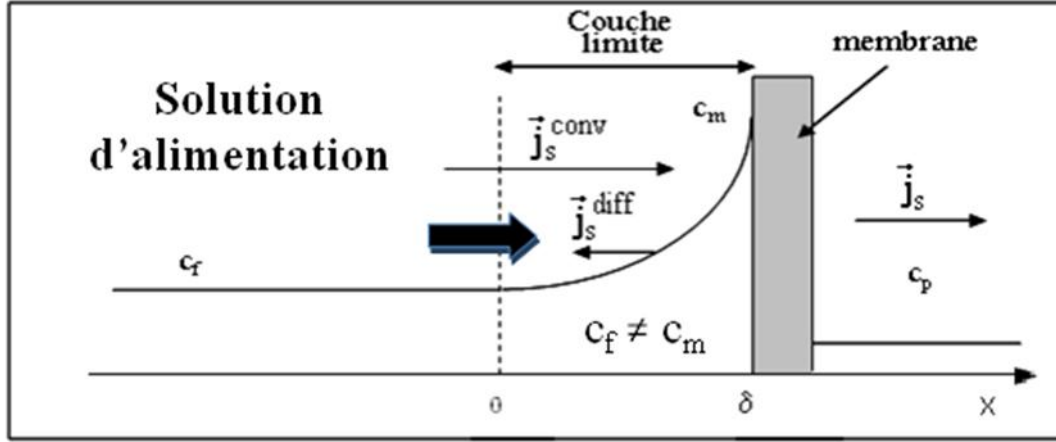


Figure 5 : Profil de concentration de part et d'autre d'une membrane à l'état stationnaire.

A l'état stationnaire, le bilan de matière relatif à l'espèce retenue permet d'écrire :

$$J_s^{conv} + J_s^{diff} = J_s \quad (3)$$

$$\left(J_v C(x) - D \frac{dC(x)}{dx} \right) = J_v C_p \quad (4)$$

où $C(x)$ désigne la concentration du soluté en un point x dans la couche de polarisation, $J_s^{conv} = J_v C(x)$ le flux molaire convectif dirigé vers la membrane, $J_s^{diff} = -D(dC(x)/dx)$ le flux molaire diffusif dirigé vers la solution d'alimentation et $J_s = J_v C_p$ le flux de soluté traversant la membrane. Il est à noter que le flux molaire s'exprime en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

En tenant compte des conditions aux limites, $C(x) = C_m$ pour $x = \delta$ et $C(x) = C_f$ pour $x=0$, l'intégration de l'équation 4 sur l'épaisseur de la couche limite (figure 5) conduit à l'expression suivante :

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} \right) \quad (5)$$

avec k le coefficient de transfert de matière.

L'expression du coefficient de transfert de matière k est donnée par Sutzkover et al. [Sutzkover et al., 2000] :

$$k = \frac{J_v}{\ln \left\{ \frac{\Delta P}{\pi_b - \pi_a} \left[1 - \frac{J_v}{J_w} \right] \right\}} \quad (6)$$

avec π_b pression osmotique du côté de la solution d'alimentation, π_a pression osmotique du côté perméat et J_w le flux à l'eau de la membrane.

$\Delta \pi = \pi_b - \pi_a$ représente la différence de pression osmotique et se calcule à partir de la loi de van't Hoff :

$$\Delta \pi = RT \sum_i (C_{f,i} - C_{p,i}) \quad (7)$$

avec $C_{f,i}$ la concentration des espèces dans le rétentat, $C_{p,i}$ la concentration des espèces dans le perméat, R la constante de gaz parfait et T la température du milieu.

La concentration à la membrane $C_{m,i}$ s'écrit alors dans ce cas :

$$C_{m,i} = \left[e^{J_v/k} (C_{f,i} - C_{p,i}) \right] + C_{p,i} \quad (8)$$

La présence de la couche de polarisation conduit à la définition de deux taux de rejet, le taux de rejet observé (R_{obs}) et le taux de rejet intrinsèque (R_{int}).

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (9)$$

$$R_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (10)$$

2.6.2 Colmatage des membranes

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue deux types mécanismes de colmatage :

- Colmatage réversible : La matière apportée par convection à la surface de la membrane entraîne, outre la formation d'une couche de polarisation (voir paragraphe précédent), la formation d'un dépôt de surface (gâteau). Il est possible par une action mécanique (rinçage à l'eau ou rétrolavage) d'éliminer ce gâteau.

- Colmatage irréversible : Il s'agit d'une forme de colmatage qu'il n'est pas possible d'éliminer par une simple action mécanique. Il peut être dû à des phénomènes physico-chimiques (adsorption) ou mécaniques (blocage des pores par des molécules de taille voisine de celle des pores).

3. Séparations par nanofiltration (NF)

La NF peut être utilisée pour concentrer ou fractionner des solutions contenant des solutés neutres et des sels multivalents dont la valence des ions, la taille des solutés neutres et des ions (solvatation des ions) et leurs coefficients de diffusion diffèrent [Tanninen et al., 2006, Bason et al., 2010]. Les membranes de NF ont été développées à la fin des années 1980 [Su et al., 2006]. La grande majorité des membranes de NF sont de nature organique et de structure composite. Ces membranes se caractérisent avec une grande perméabilité à l'eau (par rapport aux membranes d'osmose inverse) et une forte rétention des solutés [La et al., 2010].

En industrie, la nanofiltration s'est illustrée par exemple dans la déminéralisation du lactosérum [Pouliot et al., 2008], la concentration de jus de fruits, le traitement d'effluents de teinturerie très riches en sels afin de séparer puis réutiliser les colorants résiduels d'intérêt [Jiratananon et al., 2000]. Luo et al. ont également dessalé partiellement une sauce soja sans perte du mélange de molécules d'intérêt par nanofiltration [Luo et al., 2009]. Toutefois les mécanismes de transport des solutés chargés en présence ou pas des solutés neutres à travers les membranes de NF ne sont pas entièrement compris.

À ce jour, la grande partie des études en NF sont plus académiques et concernent essentiellement la NF des électrolytes binaires / ou ternaires et la séparation des solutés neutres en milieu salé (l'influence d'un sel inorganique sur sa rétention) afin de comprendre les différents mécanismes intervenant lors de la séparation. Ces études sont réalisées dans certains cas en modifiant le pH milieu [Szoke *et al.*, 2002, V. Silva *et al.*, 2011, Nguyen *et al.*, 2013]. La séparation de ces solutés à travers des membranes NF résulte d'un mécanisme très complexe qui prend en compte la contribution des effets stériques (lié à la taille du pore de la membrane), électriques (exclusion Donnan) et diélectriques (confinement des espèces dans le pore membranaire). La sélectivité des membranes de NF est régie par les propriétés de la couche active constituée par un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères [Luo *et al.*, 2013]. Dans la littérature, il est rapporté que de nombreuses membranes de NF ont des propriétés amphotères, et selon le pH de la solution d'étude la couche active acquiert une charge soit positive ou soit négative [Childress *et Elimelech*, 1996, Peeters *et al.*, 1999]. La rétention des ions par ces membranes de NF est reliée à cette charge de surface. Elle influence la séparation en repoussant les ions de mêmes charges (co-ions) et attire les ions de charge opposés (contre-ions) [Rice *et al.*, 2011]. Ces propriétés lui assurent notamment une sélectivité qui est fonction de la valence des sels, avec une élimination spécifique des ions multivalents, associée à une très bonne rétention des solutés neutres. Pour comprendre et optimiser la sélectivité et les mécanismes de transport à travers les membranes de NF, il est très important de déterminer leurs caractéristiques physicochimiques (structure, charge de surface ...) [Zhao *et al.*, 2012].

3.1. Synthèse des membranes polyamide de NF

La majorité des membranes commerciales de NF sont constituées d'une couche active en polyamide sur une sous couche en polysulfone (elle-même déposée sur un support en polyester). Cette couche active est formée grâce au procédé de polymérisation interfaciale. Ce procédé consiste à immerger le support en polysulfone dans une solution aqueuse de m-phénylènediamine (MPD) ou de pipérazine. Il est ensuite mis en contact avec un monomère de chlorure d'acide aromatique (le chlorure de trimésyle (TMC)) dans un solvant organique comme l'hexane (Figure 6) [Tang et al., 2009, La et al., 2010].

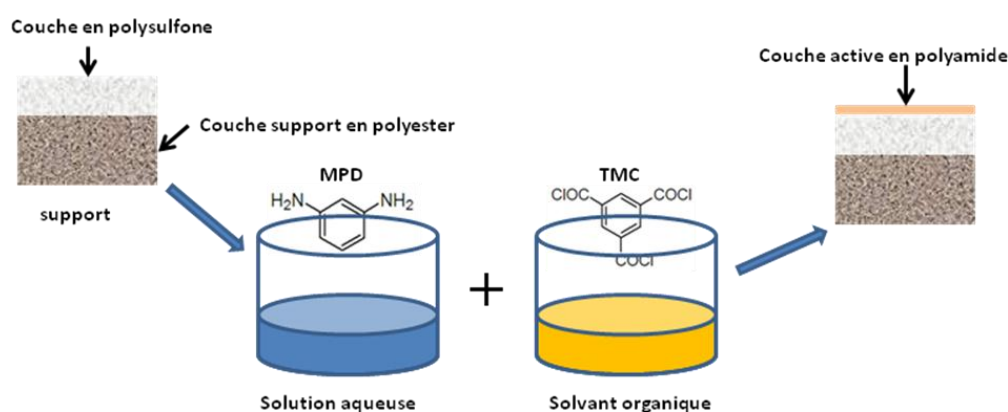


Figure 6 : Exemple de représentation schématique du principe de synthèse d'une membrane de NF par polymérisation interfaciale.

Cette couche active en polyamide possède des groupements fonctionnels à sa surface et son épaisseur varie de 50 à 200 nm environ. Ces membranes acquièrent une charge de surface (provenant de l'ionisation des groupements fonctionnels de surface qui dépendent du pH) lorsqu'elles sont mises en contact d'un milieu aqueux.

Pour certaines membranes de NF, la couche active subit un post-traitement et possède à sa surface une fine couche de revêtement constituée d'un polymère hydrophile. Cette fine couche modifie également les propriétés physicochimiques de la membrane telles que la perméabilité à l'eau, la rétention, la charge de surface, la rugosité et l'hydrophobicité de la surface [Tang et al., 2009]. Dražević et al. ont étudié les performances de filtration d'une membrane commerciale de NF (NF270) avec et sans post-traitement. Ces auteurs ont utilisés le polyvinylalcool (PVA) comme couche de revêtement et ont observé une amélioration de la rétention de 10 à 20 % selon les espèces [Dražević et al., 2013].

4. Charge de surface des membranes en polyamide

4.1 Origine de la charge de surface

La plupart des matériaux membranaires acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont mis en contact avec un milieu aqueux. Cette charge provient de l'ionisation des groupements fonctionnels à la surface de la membrane et/ou de l'adsorption d'espèces chargées issues de la solution d'étude [Schaep et Vandecasteele, 2001]. Cette charge dépend de la nature du matériau membranaire utilisé.

Les membranes en polyamide possèdent à leur surface deux types de groupements fonctionnels, des groupements acides carboxyliques (-COOH) et des groupements amines (-NH₂) [Elimelech et al., 1994]. Ces groupements fonctionnels se dissocient selon le pH de la solution suivant les mécanismes ci-dessous :

- $\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{-NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

Cette dissociation conduit à la formation de sites de surface chargés positivement (cas des fonctions amines -NH₂) et négativement (cas des fonctions carboxyliques -COOH) [Childress et Elimelech, 1996, Freger et al., 2002]. La charge de surface dépend non seulement des propriétés des groupements de surface, du pH de la solution d'étude, mais également de la concentration de celle-ci.

4.2 Modèle de la double couche électrique

La présence de sites chargés à la surface de la membrane influence la distribution spatiale des ions de la solution électrolytique au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les ions de charge opposée (contre-ions) et repoussent ceux de même charge (co-ions). Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée "double couche électrique". Cette double couche électrique joue un rôle prépondérant dans les systèmes colloïdaux et membranaires. Elle est à l'origine notamment de l'ensemble des phénomènes électrocinétiques et de la stabilité ou de l'aggrégation d'une suspension colloïdale.

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la double couche électrique est connu sous le nom de modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) [Chapman, 1913 ; Grahame, 1950 ; Jolivet 1994]. Il suggère que la distribution spatiale des ions au voisinage d'une surface chargée diffère de la distribution de la solution de cœur (c'est-à-dire suffisamment loin de la surface chargée) et que cette réorganisation conduit à la formation de deux zones distinctes, la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse (Figure 7).

4.2.1 La couche compacte

Les contre-ions s'accumulent au voisinage de la surface dans une couche très structurée, appelée couche compacte (ou couche de Stern), d'une épaisseur de l'ordre de quelques diamètres atomiques.

Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions « indifférents » [Hunter, 1981]. Ils conservent leur sphère d'hydratation et leur distance minimale d'approche par rapport à la surface est caractérisée par un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan d'Helmholtz Externe (PHE).

Dans le cas où les interactions ion-surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits "adsorbés spécifiquement" [Hunter, 1981]. Ils présentent une affinité particulière pour la surface et ont tendance à s'adsorber spontanément même si la surface du solide n'est pas chargée (bien évidemment leur adsorption est davantage favorisée par l'existence d'une interaction électrostatique attractive avec la surface). Les forces supplémentaires mises en jeu peuvent être de nature physique (ex : forces de Van der Waals) ou chimique (ex : liaisons covalentes). Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Dans ce cas, l'ion pénètre au-delà du PHE. La distance minimale d'approche d'un ion adsorbé spécifiquement est caractérisée dans le modèle GCSG par un deuxième plan fictif appelé Plan d'Helmholtz Interne (PHI) (Figure 7). L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1nm

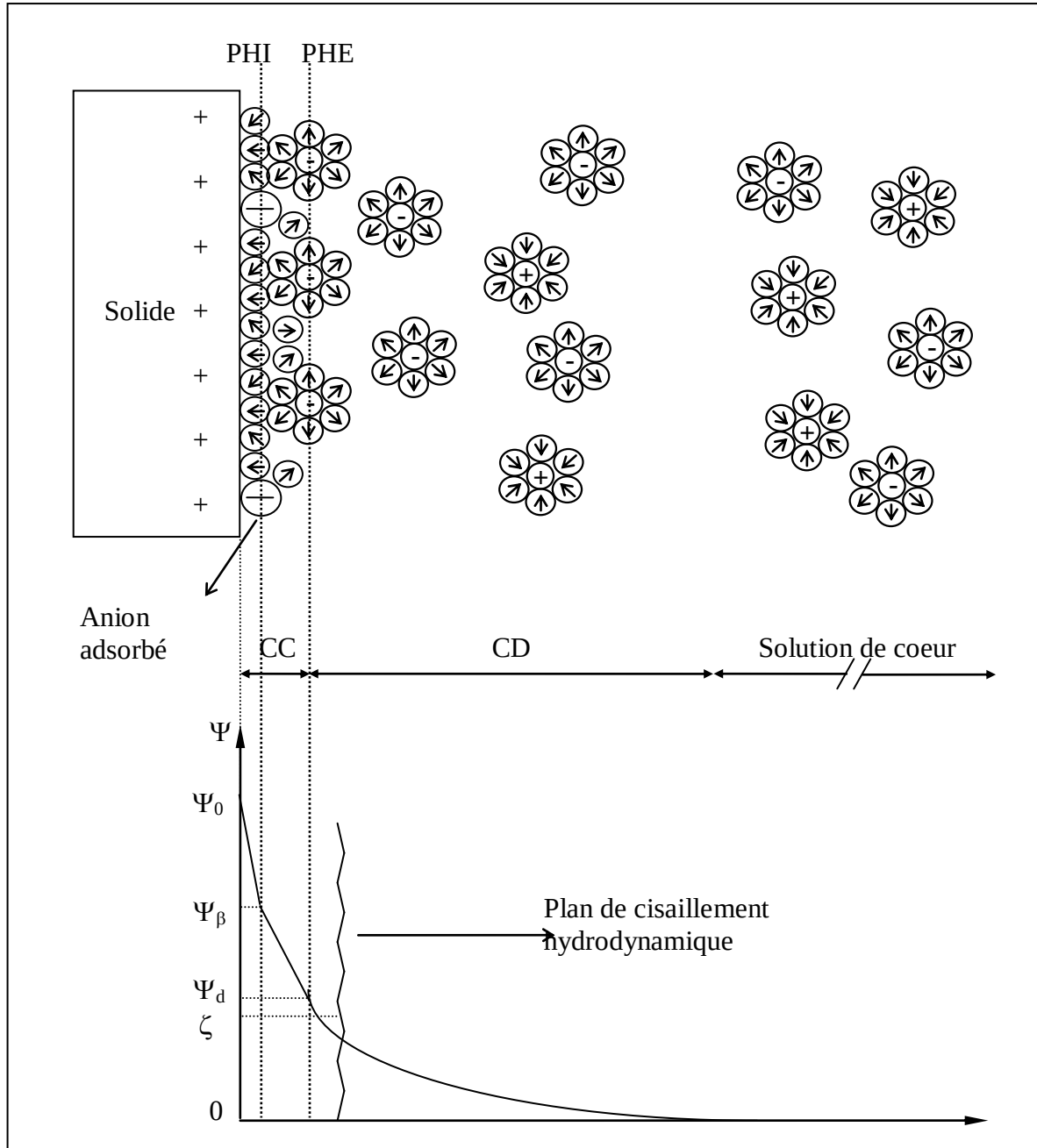


Figure 7 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution selon le modèle GCSG.

PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ; Ψ_0 : Potentiel de surface ; Ψ_β : Potentiel au PHI ; Ψ_d : Potentiel au PHE ; ζ : Potentiel zêta.

4.2.2 La couche diffuse

Le PHE marque la séparation entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre-ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur.

L'épaisseur de la couche diffuse est généralement considérée comme voisine de la longueur de Debye (κ^{-1}) qui peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} I \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

avec ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température et I la force ionique de la solution définie comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (C_i z_i^2) \quad (12)$$

où C_i et z_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion i .

L'approximation considérant l'épaisseur de la couche diffuse égale à κ^{-1} n'est raisonnable qu'à faible potentiel et pour des interfaces planes [Lyklema, 1995]. La longueur de Debye reste cependant un paramètre utile pour estimer l'étendue de la partie diffuse de la double couche électrique dans le cas de forts potentiels et d'interfaces courbées. On utilise fréquemment, par exemple, le rapport entre le rayon moyen d'un pore d'une membrane et la longueur de Debye pour estimer la part relative du pore occupée par la couche diffuse. Ce rapport, appelé rayon électrocinétique, indique si les doubles couches électriques se forment à l'intérieur des pores peuvent se développer complètement ou si au contraire elles se chevauchent (phénomène de recouvrement des doubles couches) [Hunter, 1981].

D'après l'équation (11), on voit que l'épaisseur de la couche diffuse varie avec la température et la force ionique de la solution. En particulier, il apparaît que l'augmentation de la force ionique provoque une diminution de κ^{-1} et donc de l'épaisseur de la couche diffuse. Ce phénomène est connu sous le nom de « compression de la double couche électrique ».

4.2.3 Le potentiel zêta et le point isoélectrique

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, La couche diffuse et la couche compacte glissent donc l'une par rapport à l'autre. Le plan de glissement entre les deux couches est appelé « plan de cisaillement hydrodynamique ». Le potentiel électrocinétique, également appelé potentiel zêta (ζ), correspond au potentiel électrostatique régnant au niveau de ce plan de cisaillement hydrodynamique (Figure 7). Le potentiel zêta est considéré comme une bonne approximation du potentiel Ψ_d [Hunter, 1996, Lyklema, 1977].

Le phénomène de compression de double couche se produisant lorsque la force ionique de la solution augmente entraîne une diminution plus rapide du potentiel zêta. On dit que les ions écrantent la charge de surface.

Le pH particulier pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique (pie). Il correspond au pH du milieu pour lequel la charge globale s'annule. A $\text{pH} < \text{pie}$, la charge globale est positive. A l'inverse, à $\text{pH} > \text{pie}$, la charge globale de la surface est négative. Les ions indifférents n'affectent pas la valeur du pie, quelle que soit leur concentration, à la différence des ions adsorbés spécifiquement.

La détermination du potentiel zêta est une grandeur très importante dans de nombreux domaines concernés par les phénomènes d'interface. Le potentiel zêta et le point isoélectrique peuvent être déterminés à partir de la mesure expérimentale de différentes grandeurs électrocinétiques [Fievet et al., 2002]. Quelques techniques électrocinétiques sont présentées dans le tableau 1.

Phase liquide	Force motrice		Phase solide
	Mécanique	Electrique	
Mobile	Potentiel d'écoulement / Courant d'écoulement	Electro-osmose	Stationnaire
Stationnaire	Potentiel de sédimentation	Électrophorèse	Mobile

Tableau 1 : Description de quelques méthodes électrocinétiques.

Nous nous limiterons dans ce travail à l'utilisation de la technique de courant d'écoulement.

4.3. Courant d'écoulement

Les techniques dites "transmembranaires" (mesures à travers les pores de la membrane) telles que le potentiel d'écoulement transmembranaire s'avèrent moins adaptées à la caractérisation de la couche active des membranes composites. En effet, l'interprétation des grandeurs mesurées est rendue difficile de par la structure multicouche de ces membranes et du caractère très sélectif de leur couche active [Szymczyk et al., 2005, Fievet et al., 2005].

Une alternative possible est d'effectuer des mesures de potentiel d'écoulement tangentiellement à la surface de la couche active de la membrane et non plus à travers ses pores [Fievet et al., 2003, Sbai et al., 2003].

L'intérêt majeur de la technique de potentiel d'écoulement tangentiel est d'être applicable aussi bien à des matériaux denses [Jacobash et Schurz, 1988 ; Schweiss et al., 2001, Zimmermann et al., 2001] que poreux [Elimelech et al., 1994, Möckel et al., 1998, Walker et al., 2002].

Cependant, plusieurs travaux ont montré des difficultés liés à l'interprétation du potentiel d'écoulement tangentiel lors de la caractérisation de la couche active des membranes poreuses en raison de la contribution des sous-couches du support poreux (lors des mesures une partie de la solution d'étude s'écoule dans les sous-couches poreuses du support et agit comme des

substrats conducteurs) sur la conductance électrique totale du système. Yaroshchuk et Ribitsch ont été les premiers à suggérer la part non-négligeable de la contribution du support poreux de la membrane à la conductance totale [Yaroshchuk et Ribitsch, 2002]. D'autres auteurs, Fievet et al. et Sbai et al. l'ont quant à eux mis en évidence expérimentalement avec des membranes organique et céramique [Sbai et al., 2003 ; Fievet et al., 2003].

Yaroshchuk et Ribitsch ainsi que Luxbacher proposèrent une nouvelle approche basée sur des mesures de courant d'écoulement tangentiel [Yaroshchuk et Ribitsch, 2002 et Luxbacher, 2006].

4.3.1. Description du phénomène de courant d'écoulement tangentiel

Dans le cas de mesures électrocinétiques tangentielles, le canal d'écoulement est formé par les deux matériaux membranaires identiques dont les surfaces à étudier sont placées l'une en face de l'autre (Figure 8).

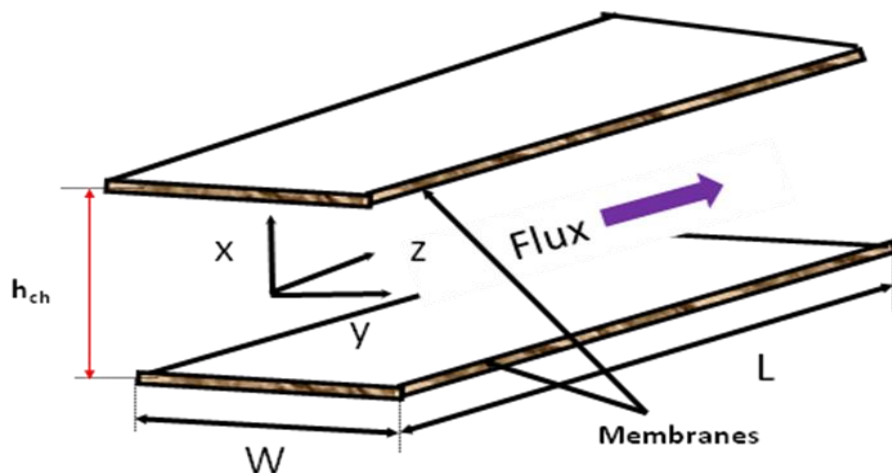


Figure 8: Représentation schématique du canal d'écoulement dans le cas de membranes planes. h_{ch} : hauteur du canal ; L : longueur du canal ; W : largeur du canal.

Pour introduire la notion de courant d'écoulement, considérons un canal dont les parois sont chargées négativement au contact d'une solution aqueuse (Figure 8). Dans ce cas, la double couche électrique au niveau des parois renferme un excès de charges positives (contre-ions) (Figure 9a). L'application d'un gradient de pression à travers le canal va déplacer les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique vers le compartiment basse pression créant ainsi un courant d'écoulement, noté I_s (Figure 9b). Ce dernier étant fonction

de la différence de pression appliquée, une grandeur plus largement utilisée pour décrire ce phénomène est le coefficient de courant d'écoulement, $I_s/\Delta P$.

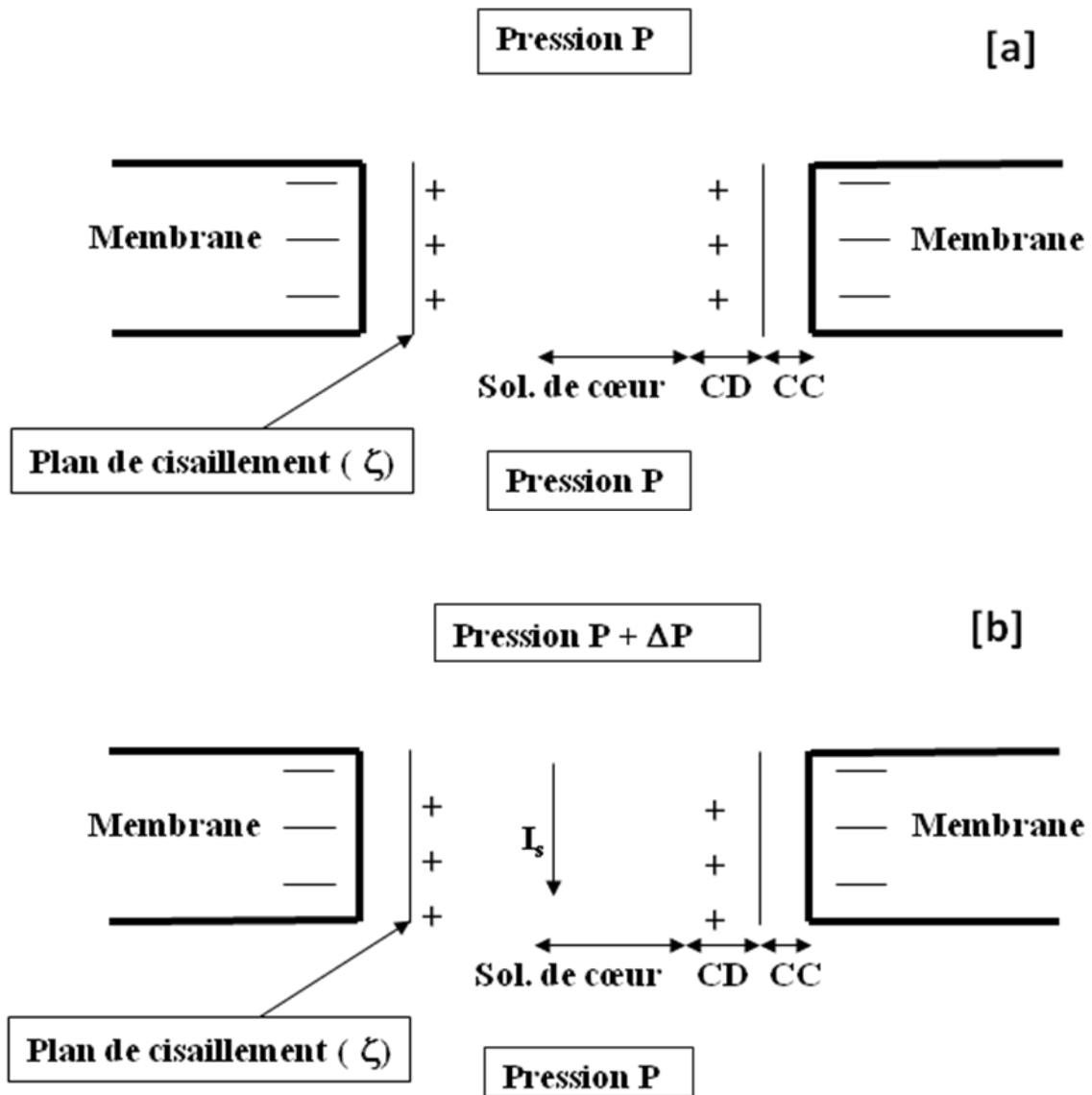


Figure 9 : Origine physique du courant d'écoulement.

4.3.2. Expression du courant d'écoulement

Considérons le canal d'écoulement parallélépipédique représenté sur la figure 8. Sous l'effet du gradient de pression l'excès de charge présent dans les doubles couches électriques est déplacé vers la zone de plus basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement (I_s).

On considère que :

- la hauteur du canal (h_{ch}) est beaucoup plus petite que sa largeur (W) et sa longueur (L) de telle sorte que seules les variations selon x de la vitesse et du courant électrique peuvent être considérées (Figure 8).
- De plus, si le canal est suffisamment long, les effets de bord sur le flux volumique (entrée et sortie du canal) peuvent être négligés. Pour un rapport h_{ch}/W suffisamment petit ($h_{ch}/W < 1/100$), le canal d'écoulement peut être considéré comme l'association de deux surfaces planes.
- Le flux volumique est seulement dû au gradient de pression hydrostatique ; les effets électrocinétiques (effets électrovisqueux) sur le flux volumique sont donc ignorés.
- Les deux surfaces en vis-à-vis sont suffisamment éloignées ($h_{ch} \gg \kappa^{-1}$, la longueur de Debye) pour qu'il n'y ait pas de chevauchement des doubles couches électriques. En conséquence, le potentiel électrostatique (ψ) est nul à mi-hauteur ($x = 0$).

Le potentiel électrostatique ψ à $x = \pm h_{ch}/2$ est assimilé au potentiel ζ . Le courant d'écoulement (I_s) est obtenu en intégrant la densité de courant d'écoulement en un point donné (produit de la densité de charge volumique, $\rho(x)$, par la vitesse locale du fluide, $v_z(x)$) sur la section du canal :

$$I_s = 2W \int_0^{h_{ch}/2} v_z(x) \cdot \rho(x) dx \quad (13)$$

La distribution de la densité de charge volumique $\rho(x)$ est donnée par la relation de Poisson :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (14)$$

où $\psi(x)$ est le potentiel électrostatique à une distance x du plan moyen (plan situé à mi-hauteur du canal), ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la constante diélectrique du liquide.

En régime laminaire, la vitesse $v_z(x)$ est donnée par la loi de Poiseuille :

$$v_z(x) = \frac{\Delta P}{2\eta L} ((h_{ch}/2)^2 - x^2) \quad (15)$$

où ΔP est la chute de pression à travers le canal.

Si la double couche électrique occupe une faible portion du canal (c'est-à-dire si $\kappa^{-1} \ll h_{ch}/2$), seule la région où x est proche de $+h_{ch}/2$ est utile pour déterminer I_s . Ailleurs, la charge globale transportée par le liquide est nulle. En substituant x par $(h_{ch}/2 - w)$ et en négligeant w^2 devant wh_{ch} , les relations (14) et (15) deviennent respectivement :

$$v_z = \frac{\Delta P}{\eta L} w(h_{ch}/2) \quad (16)$$

$$\frac{d^2\psi}{dw^2} = -\frac{\rho(w)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (17)$$

Le courant d'écoulement s'écrit alors :

$$I_s = \frac{h_{ch} W \varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta P}{\eta L} \int_{h_{ch}/2}^0 \frac{d^2\psi}{dw^2} w dw \quad (18)$$

En intégrant par parties, l'équation (24) devient :

$$I_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r W h_{ch} \Delta P}{\eta L} \left[\left(w \cdot \frac{d\psi}{dw} \right)_{w=h_{ch}/2}^{w=0} - \int_{h_{ch}/2}^0 \frac{d\psi}{dw} dw \right] \quad (19)$$

Le 1^{er} terme entre crochets s'annule puisque $d\psi/dw = 0$ quand $w = h_{ch}/2$. En utilisant les conditions limites $\psi(w=0) = \zeta$ et $\psi(w = h_{ch}/2) = 0$, l'équation (19) devient :

$$I_s = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r W h_{ch} \Delta P}{\eta L} \cdot \zeta \quad (20)$$

L'équation (20) reste valable pour des matériaux membranaires non-poreux.

Dans des études récentes, Yaroshchuk et al. ont montré que la contribution du support poreux des membranes composites affecte non seulement la conductivité totale du système mais aussi le courant d'écoulement mesuré [Yaroshchuk et al., 2010]. Szymczyk et al. ont aussi mis en évidence la contribution du support poreux sur le courant d'écoulement et la conductance totale du système avec des membranes composites d'ultrafiltration [Szymczyk et al., 2013].

Dans le cas des matériaux poreux, Yaroshchuk et al. ont proposé que le courant total d'écoulement mesuré (I_s^{tot}) peut être exprimé comme la somme du courant circulant à travers le canal (I_s^{ch}) et celui circulant à travers la sous-couche poreuse de chaque membrane (I_s^{mb}) [Yaroshchuk et al., 2010]. En d'autres termes le système se comporte comme un circuit électrique en parallèle, comme illustré sur la figure 10, l'expression du courant d'écoulement total, pour des matériaux poreux, est donnée par la relation suivante :

$$I_s^{tot} = I_s^{ch} + 2I_s^{mb} = - \left(\frac{Wh_{ch}\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P}{\eta L} \zeta_{surf} + \frac{2Wh_{mb}^{eff}\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P}{\eta L} \zeta_{mb} \right) \quad (21)$$

avec ζ_{surf} et ζ_{mb} le potentiel zêta à la surface de la membrane et dans la sous-couche poreuse, h_{mb}^{eff} est définie comme l'épaisseur effective dans laquelle le courant s'écoule à travers la sous couche poreuse de la membrane (ce paramètre inclut l'épaisseur et la porosité de la membrane ainsi que la tortuosité des pores).

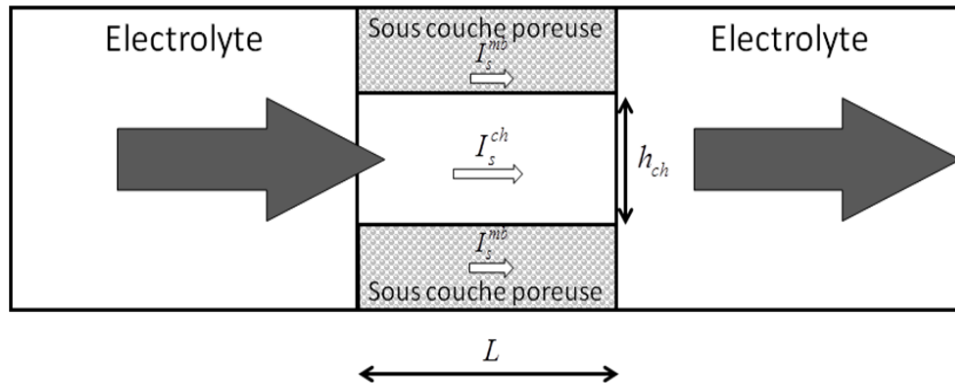


Figure 10: Représentation du chemin emprunté par le courant d'écoulement à travers une membrane composite. I_s^{ch} représente le courant d'écoulement tangentiel dans le canal, I_s^{mb} le courant d'écoulement tangentiel dans les sous-couches poreuses de la membrane, L la longueur de la membrane et h_{ch} la hauteur du canal d'écoulement.

La hauteur effective du canal d'écoulement de la sous-couche poreuse (h_{mb}^{eff}) peut être accessible grâce à des mesures de conductance électrique totale du système (G_{cell}) en fonction de la hauteur de canal d'écoulement. L'expression est donnée par l'équation 22 en considérant que la conductivité électrique du canal est égale à celle de la solution de cœur avec λ_{mb} la conductivité électrique de la solution dans la sous couche poreuse.

$$G_{cell} = \frac{W}{L} (h_{ch} \lambda_0 + 2h_{mb}^{eff} \lambda_{mb}) \quad (22)$$

Chapitre II : Modélisation des mécanismes de transport à travers des membranes de nanofiltration

Ce chapitre comportera dans une première partie un bref historique des différents modèles de transport membranaire utilisés à ce jour puis, dans une seconde partie seront présentées les bases du modèle de transport SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion) [*Szymczyk et Fievet, 2005*] que nous utiliserons pour la modélisation des taux de rejet par des membranes de nanofiltration.

1. Historique des modèles de transport membranaires

1.1 Modèles basés sur la thermodynamique des processus irréversibles

Les premiers modèles développés découlent des lois de la thermodynamique des processus irréversibles et décrivent le transport à travers la membrane (décrite comme une boîte noire séparant deux compartiments) au moyen de coefficients phénoménologiques [Staverman, 1952].

Kedem et Katchalsky, utilisant l'approche de Staverman, établirent les relations phénoménologiques du transport transmembranaire en fonction de trois coefficients de transport (le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité hydraulique) pour le cas d'une solution contenant un soluté neutre ou un électrolyte binaire [Kedem et Katchalsky, 1963]. Cette approche n'est valable que pour de faibles différences de concentration et de faibles flux volumiques (c'est-à-dire dans des conditions pas trop éloignées de l'équilibre thermodynamique). Cette condition n'étant jamais vérifiée en nanofiltration, Spiegler et Kedem ont amélioré le modèle en considérant la membrane comme une succession d'éléments membranaires idéaux d'épaisseur infinitésimale, en équilibre avec des solutions imaginaires diluées et idéales. [Spiegler et Kedem, 1966]. En intégrant les équations phénoménologiques sur l'épaisseur de la membrane, Spiegler et Kedem ont établi une équation reliant le taux de rejet du soluté au flux volumique, au coefficient de réflexion de la membrane et à sa perméabilité au soluté. Le modèle de Spiegler et Kedem suppose que les coefficients de transport locaux sont indépendants de la concentration et ne prend pas en compte explicitement la charge membranaire.

Hoffer et Kedem ainsi que Jitsura et Kimura ont introduit la notion de charge membranaire dans le modèle de Spiegler et Kedem en utilisant la théorie de la charge fixe (théorie développée par Theorell en 1935 et par Meyer et Sievers en 1936) dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté [Hoffer et Kedem, 1967 ; Jitsura et Kimura, 1983]. Nakao et Kimura développèrent un modèle de type Spiegler et Kedem couplé à la théorie de charge fixe et incluant les coefficients hydrodynamiques dans les expressions de réflexion et de la perméabilité au soluté (modèle SHP « Steric Hindrance Pore ») pour déterminer les paramètres structuraux (rayon de pore et rapport épaisseur sur porosité) de

membranes d'ultrafiltration à partir du taux de rejet de solutés neutres [Nakao et Kimura, 1982]. Ce modèle est encore très utilisé aujourd'hui même pour la détermination des paramètres structuraux des membranes de NF et de basse ultrafiltration.

1.2 Modèles basés sur l'équation de Nernst-Planck

La majorité des modèles utilisés pour décrire les mécanismes de transport des espèces en solution repose sur l'équation de Nernst-Planck étendue. Ce type de modèles, qui a également pour origine les lois de la thermodynamique des processus irréversibles, fut proposé par Schlögl et Dresner pour décrire le flux des ions à travers une membrane poreuse chargée en tenant compte du transport convectif [Schlögl 1964, Dresner 1972]. L'équation étendue de Nernst-Planck est combinée à la théorie de la charge fixe : l'exclusion des solutés est régie par des équilibres thermodynamiques aux interfaces (équilibres de Donnan) et le transport à l'intérieur de la membrane est décrit par des équations de Nernst-Planck étendues couplées à une condition d'électroneutralité locale. Dans l'approche développée par Osterle et ses collaborateurs [Morrison et Osterle, 1965 ; Gross et Osterle, 1968 ; Fair et Osterle, 1971], l'équation de Nernst-Planck est couplée à l'équation de Poisson-Boltzmann et de Navier-Stokes. Le modèle résultant, appelé modèle de la charge d'espace, est un outil puissant mais complexe à mettre en œuvre.

Le modèle de Nernst-Planck, plus simple d'utilisation, a servi de base à la conception de modèles ES « Electrostatic and Steric-Hindrance » ([Wang et al., 1995]), HM « Hybrid Model » ([Bowen et Mukhtar, 1996]) afin de décrire plus précisément les phénomènes de rétention en NF. Bowen et al. ont ensuite introduit la taille des pores dans les équations de partage aux interfaces sous forme d'un coefficient de partage stérique (modèle DSPM « Donnan Steric partitioning Pore ») [Bowen et al., 1997]). Le modèle HET « Hindered Electro Transport » développé par Palmeri et al. considère un mécanisme d'exclusion des solutés chargés incluant également des effets stériques et électriques [Palmeri et al., 2002].

Yaroshchuk a étudié le phénomène d'exclusion diélectrique généré par la différence des constantes diélectriques de la solution et de la membrane ("production" de forces images) et a montré qu'il pouvait jouer un rôle primordial en nanofiltration [Yaroshchuk, 2000 et 2001]. Vezzani et Bandini ainsi que Bowen et Welfoot ont modifié le modèle DSPM en tenant compte de l'exclusion diélectrique sous forme des forces images [Vezzani et Bandini, 2002,

Bowen et Welfoot, 2002]. Szymczyk et Fievet ont par la suite proposé le modèle SEDE « Steric electric and dielectric exclusion » incluant l'effet des forces images (sur la base des équations établies par Yaroshchuk) et l'effet diélectrique de Born (à l'aide d'un modèle de Born modifié) [Szymczyk et Fievet, 2005]. Le modèle SEDE a été utilisé pour décrire les mécanismes de transport des électrolytes binaires avec des membranes organiques et des mélanges ternaires avec une membrane céramique [Szymczyk et al., 2006, 2007].

Récemment Szymczyk et al. ont modifié le modèle SEDE en tenant compte d'une possible distribution hétérogène de la charge de surface des membranes [Szymczyk et al., 2010].

2. Modèle SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion)

Les couches support des membranes étant considérées comme non sélectives vis-à-vis des ions et des molécules organiques de faible masse moléculaire, elles ne sont pas prises en compte dans la description du transport donnée ci-après.

La couche active de la membrane est décrite par un ensemble de pores droits et parallèles. Nous considérerons la géométrie cylindrique pour décrire les pores. Chaque pore est caractérisé par sa longueur Δx (représentant l'épaisseur effective, incluant la tortuosité, de la couche active) et la grandeur r_p représentant le rayon de pore moyen pour des pores cylindriques (Figure 11). Afin de s'affranchir des effets de bord, nous supposons $\Delta x \gg r_p$.

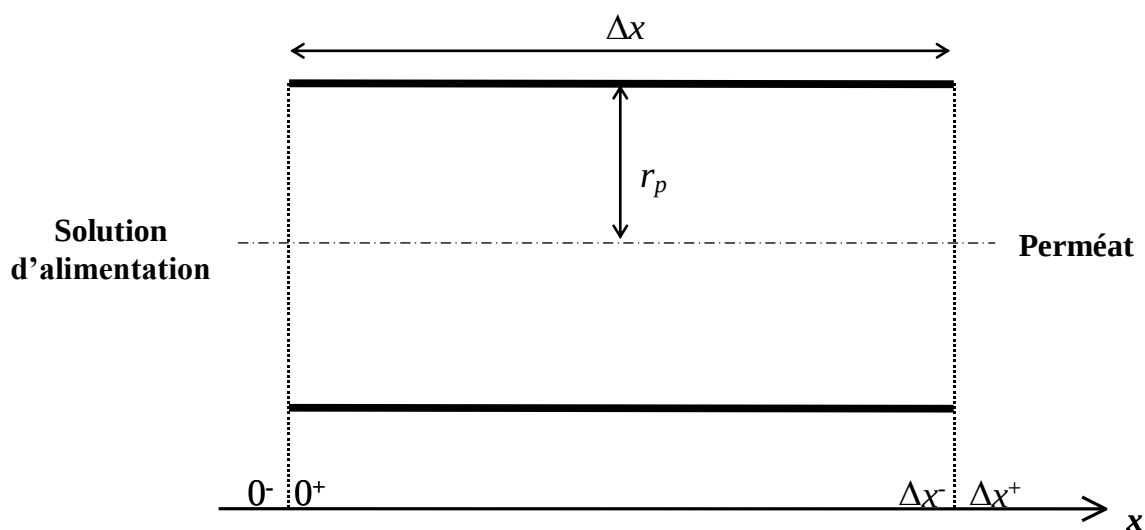


Figure 11 – Représentation schématique d'un pore de la couche active.

Toutes les grandeurs (flux, vitesses, concentrations, potentiel électrostatique et énergies d'interaction) sont définies comme des fonctions moyennées radialement [Cwirko et Carbonell, 1989], les déviations spatiales par rapport à la moyenne étant négligées (approximation homogène).

2.1 Equation de partage

Le potentiel électrochimique d'un ion i ($\tilde{\mu}_i$) de valence z_i peut être écrit sous la forme suivante :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right) + z_i e \psi + W_i \quad (23)$$

où μ_i^0 représente le potentiel chimique standard de l'ion i , c_i sa concentration, c^0 la concentration standard, k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire, ψ le potentiel électrostatique et W_i l'énergie libre d'interaction incluant toutes les interactions de l'ion avec le milieu (énergie de solvation).

Dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local aux deux interfaces membrane / solution, on peut écrire pour un ion i (Figure 11) :

$$\tilde{\mu}_i(0^+) = \tilde{\mu}_i(0^-) \quad (24a)$$

$$\tilde{\mu}_i(\Delta x^-) = \tilde{\mu}_i(\Delta x^+) \quad (24b)$$

En introduisant l'équation (23) dans les équations (24), on obtient les expressions du coefficient de partage de l'espèce i aux deux interfaces :

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \exp \left(- \frac{z_i e \Delta \psi_{D,(0^+|0^-)} + \Delta W_{i,(0^+|0^-)}}{k_B T} \right) \quad (25a)$$

$$\frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \exp \left(- \frac{z_i e \Delta \psi_{D,(\Delta x^-|\Delta x^+)} + \Delta W_{i,(\Delta x^-|\Delta x^+)}}{k_B T} \right) \quad (25b)$$

où le symbole Δ traduit une variation par rapport à la solution externe et $\Delta \psi_D$ est appelé potentiel de Donnan.

Si l'excès d'énergie de solvation ΔW_i est considéré comme nul, les équations (25) se réduisent aux équations de partage de Donnan [1911]. Dans ce cas, le phénomène d'exclusion aux interfaces n'est régi que par les interactions électrostatiques entre les sites de surface chargés (charges fixes) et les ions présents en solution. Les co-ions sont repoussés par les charges fixes et leur concentration dans la membrane est inférieure à leur concentration dans la solution d'alimentation. A l'inverse, les contre-ions sont attirés par les charges fixes de la membrane et sont en excès à l'intérieur de la membrane (par rapport à leur concentration externe).

Le modèle SEDE considère que l'excès d'énergie de solvation provient de quatre origines différentes et peut s'écrire comme :

$$\Delta W_{i,(0^+|0^-)} = -k_B T \ln \phi_i + \Delta W_{i,Born} + \Delta W_{i,im,(0^+|0^-)} + k_B T \ln \left(\frac{\gamma_i(0^+)}{\gamma_i(0^-)} \right) \quad (26a)$$

$$\Delta W_{i,(\Delta x^-|\Delta x^+)} = -k_B T \ln \phi_i + \Delta W_{i,Born} + \Delta W_{i,im,(\Delta x^-|\Delta x^+)} + k_B T \ln \left(\frac{\gamma_i(\Delta x^-)}{\gamma_i(\Delta x^+)} \right) \quad (26b)$$

Dans les équations (26), les différents termes à droite du signe égal traduisent respectivement la contribution des effets stériques (ϕ_i représente le coefficient de partage stérique) et de l'effet diélectrique de Born, de l'effet diélectrique associé à la “production” de forces images et de la variation du coefficient d'activité ionique (γ_i) entre l'intérieur et l'extérieur des pores. Dans ce travail les effets diélectriques associés à la “production” de forces images et de la variation du coefficient d'activité ionique ne sont pas pris en compte.

Le coefficient de partage stérique ϕ_i apparaissant dans les équations (26) est défini comme le rapport de la section accessible par le soluté sur la section réelle du pore [Ferry, 1936]. En considérant un soluté sphérique, ce terme traduit le fait que le centre du soluté est exclu d'une région, adjacente à la paroi des pores, d'épaisseur égale au rayon du soluté (Figure 12).

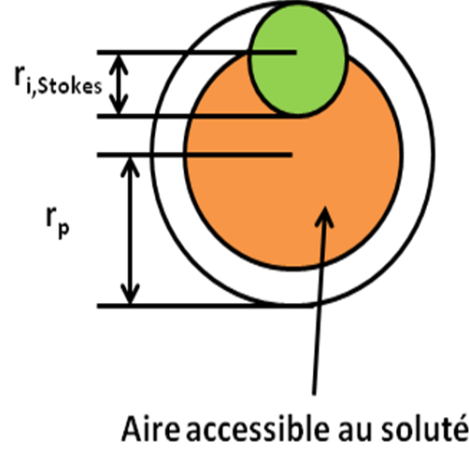


Figure 12 : Représentation de l'aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique.

Pour une géométrie cylindrique de pore, le coefficient de partage stérique s'écrit donc :

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (27)$$

où λ_i représente le rapport entre le rayon du soluté et le rayon des pores (r_p) :

$$\lambda_i = \frac{r_{i,Stokes}}{r_p} \quad (28)$$

Dans l'équation (28), le soluté est caractérisé par son rayon de Stokes ($r_{i,Stokes}$), calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,Stokes} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{i,\infty}} \quad (29)$$

où $D_{i,\infty}$ est le coefficient de diffusion du soluté i à dilution infinie.

L'équation (27) est définie pour des valeurs de λ_i comprises entre 0 (soluté ponctuel) et 1 (soluté de même taille que les pores).

Si seuls les effets stériques sont considérés dans l'expression de l'excès d'énergie de solvation, le mécanisme d'exclusion aux interfaces résulte alors d'une combinaison d'effets électriques (Donnan) et stériques. L'introduction des équations (26) dans les équations (25) conduit alors aux équations de partage utilisées dans les modèles HET [Palmeri et al., 2002] et DSPM [Bowen et al., 1997] :

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \exp \left(- \frac{z_i e \Delta \psi_{D,(0^+|0^-)}}{k_B T} \right) \quad (30a)$$

$$\frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \phi_i \exp \left(- \frac{z_i e \Delta \psi_{D,(\Delta x^-|\Delta x^+)}}{k_B T} \right) \quad (30b)$$

Le terme $\Delta W_{i,Born}$ apparaissant dans les équations (26) représente le travail nécessaire pour transférer un ion i depuis la solution externe (de constante diélectrique ε_b) jusqu'à l'intérieur des pores (où la solution possède une constante diélectrique différente, notée ε_p). On écrira donc selon le modèle de Born [Born, 1920] :

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{i,cav}} \left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) \quad (31)$$

L'équation (31) montre que le transfert de l'ion est défavorisé thermodynamiquement si la constante diélectrique ε_p est inférieure à celle de ε_b .

Il est clairement établi que les valeurs d'enthalpie de solvation calculées à partir du modèle de Born sont supérieures (celles des cations particulièrement) à celles déterminées expérimentalement [Latimer et al., 1939]. Il a été postulé que l'utilisation du rayon ionique était en partie responsable des écarts observés avec l'expérience. Rashin et Honig ont suggéré de remplacer le rayon de l'ion par le rayon de la cavité formée par cet ion lorsqu'il est inséré dans le milieu considéré [Rashin et Honig, 1985]. Le rayon de cavité ($r_{i,cav}$) représente la distance entre le centre de l'ion et le point où la constante diélectrique devient différente de celle du vide (c'est-à-dire là où commence réellement le milieu ; dans cette approche, le phénomène de saturation diélectrique au voisinage de la surface de l'ion n'est pas pris en compte et la constante diélectrique du milieu est supposée identique en tout point). En analysant les distributions de densité électronique dans des cristaux ioniques, Rashin et Honig conclurent que le rayon de cavité devait être proche du rayon ionique pour les anions et proche du rayon covalent pour les cations. Leur raisonnement fut confirmé par des mesures d'enthalpie de solvation réalisées sur 31 ions inorganiques, un accord optimal (moins de 10 % d'écart avec l'expérience) étant obtenu en augmentant les rayons précédents de 7 %.

L'approche de Rashin et Honig est employée dans le modèle SEDE afin de calculer la contribution de l'effet diélectrique de Born à l'excès d'énergie de solvation.

Le confinement de la solution à l'intérieur des pores et le champ électrique généré par la présence de charges fixes entraînent une réduction de la polarisabilité des molécules de solvant à l'intérieur des pores d'où une diminution de la constante diélectrique ($\varepsilon_p < \varepsilon_b$). Récemment, des mesures de constante diélectrique à l'intérieur d'une membrane de nanofiltration ont été effectuées par Efligenir et al. par spectroscopie d'impédance électrochimique avec différents électrolytes (de types 1 :1 et 2 :1). Ces auteurs ont obtenu des constantes diélectriques des pores membranaires largement inférieures à celles de la solution de cœur (quel que soit l'électrolyte considéré $\varepsilon_p < 30$) [Efligenir et al., 2015]. L'effet diélectrique de Born conduit donc à une augmentation du taux de rejet de solutés chargés.

Comme le montre l'équation (31), l'interaction diélectrique (liée aux effets de Born) varie avec le carré de la charge d'un ion. Les effets diélectriques auront donc tendance à exclure aussi bien les cations que les anions à l'entrée des pores. Cela représente une différence majeure avec l'exclusion de Donnan pour laquelle un type d'ion est exclu de la membrane (les co-ions) tandis que l'autre (les contre-ions) est attiré à l'intérieur des pores.

L'insertion des équations (26) dans les équations (25) permet d'écrire les équations de partage dans le cadre du modèle SEDE :

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \exp\left(-z_i \Delta \Psi_{D,(0^+|0^-)}\right) \exp(-\Delta W'_{i,Born}) \quad (32a)$$

$$\frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \phi_i \exp\left(-z_i \Delta \Psi_{D(\Delta x^-|\Delta x^+)}\right) \exp(-\Delta W'_{i,Born}) \quad (32b)$$

où l'exposant « prime » indique que $\Delta W_{i,Born}$ est normalisée par $k_B T$.

Les conditions d'électroneutralité dans les solutions externes s'expriment comme suit :

$$\sum_i z_i c_i(0^-) = 0 \quad (33a)$$

$$\sum_i z_i c_i(\Delta x^+) = 0 \quad (33b)$$

A l'intérieur des pores, l'électroneutralité du système membrane | solution interne s'écrit :

$$\sum_i z_i c_i(x) + X = 0 \quad \text{pour } 0^+ \leq x \leq \Delta x^- \quad (34)$$

où X représente la densité de charge volumique effective de la membrane (définie comme le nombre de moles de charges fixes par unité de volume de pore et considérée comme indépendante de la position axiale dans les pores).

En introduisant les équations de partage (32) dans l'équation (34), on obtient les expressions suivantes traduisant la condition d'électroneutralité à l'entrée ($x = 0^+$) et à la sortie ($x = \Delta x^-$) des pores :

$$\sum_i \left[z_i c_i(0^-) \phi_i \exp \left(-z_i \Delta \Psi_{D,(0^+|0^-)} - \Delta W'_{i,Born,(0^+|0^-)} \right) \right] + X = 0 \quad (35a)$$

$$\sum_i \left[z_i c_i(\Delta x^+) \phi_i \exp \left(-z_i \Delta \Psi_{D,(\Delta x^-|\Delta x^+)} - \Delta W'_{i,Born,(\Delta x^-|\Delta x^+)} \right) \right] + X = 0 \quad (35b)$$

2.2 Equation de transport

L'équation étendue de Nernst-Planck [Schlögl, 1964] est à la base du modèle de transport SEDE. Elle décrit le transport d'un soluté à l'intérieur des pores en termes de diffusion sous l'action d'une différence de concentration, de migration sous l'action d'un champ électrique (pour un soluté chargé uniquement) et de convection liée au flux volumique. L'équation étendue de Nernst-Planck a été modifiée à l'aide de coefficients hydrodynamiques rendant compte de l'effet des parois des pores sur le transport convectif et diffusif [Anderson et Quinn, 1974, Deen et al., 1980] et prend alors la forme :

$$j_i = -K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i F K_{i,d} c_i D_{i,\infty}}{RT} \frac{d\Psi}{dx} + K_{i,c} c_i v \quad (36)$$

où j_i est le flux molaire local de l'ion i , $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ les coefficients hydrodynamiques traduisant respectivement l'influence des parois des pores sur la diffusion et sur la convection et $D_{i,\infty}$ le coefficient de diffusion de l'ion i à dilution infinie et v la vitesse du fluide.

Les coefficients hydrodynamiques dépendent du rapport de taille entre le soluté et le pore (λ_i) mais également de la position radiale à l'intérieur du pore. L'effet de la taille finie des pores sur la diffusion et la convection peut néanmoins être estimé raisonnablement en ne considérant que les valeurs de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ au centre des pores [Deen, 1987]. Plusieurs relations analytiques approchées sont disponibles dans la littérature [Deen, 1987, Bowen et al., 1997]. Parmi celles-ci, les expressions établies par Bungay et Brenner pour des solutés sphériques dans des pores cylindriques [Bungay et Brenner, 1973] présentent l'avantage d'être applicables pour $0 \leq \lambda_i < 1$. Celles-ci sont utilisées dans le modèle SEDE en faisant l'hypothèse qu'elles peuvent être appliquées même en présence d'interactions électrostatiques entre le soluté et la paroi :

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \quad (37)$$

$$K_{i,c} = \frac{(2 - \phi_i) K_{i,s}}{2K_{i,t}} \quad (38)$$

où ϕ_i est donné par l'équation (27) et où $K_{i,t}$ et $K_{i,s}$ sont définis par :

$$K_{i,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3} \lambda^n \quad (39)$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda^n \quad (40)$$

avec $a_1 = -73/60$, $a_2 = 77.293/50.400$, $a_3 = -22.5083$, $a_4 = -5.6117$, $a_5 = -0.3363$, $a_6 = -1.216$, $a_7 = 1.647$, $b_1 = 7/60$, $b_2 = -2.227/50.400$, $b_3 = 4.0180$, $b_4 = -3.9788$, $b_5 = -1.9215$, $b_6 = 4.392$, $b_7 = 5.006$ et λ_i donné par l'équation (29).

Le flux molaire d'un soluté (défini par unité d'aire de pore) est relié au flux volumique J_V (grandeur mesurable définie par unité d'aire de membrane) comme suit :

$$j_i = c_i (\Delta x^+) v = \frac{J_V c_i (\Delta x^+)}{A_k} \quad (41)$$

où A_k représente la porosité de la couche active.

En introduisant les équations (23) et (41) dans l'équation (36) et en supposant que les variations de l'excès d'énergie de solvation sont négligeables à l'intérieur des pores (pour $0^+ < x < \Delta x^+$), on obtient l'expression du gradient de concentration d'un ion i dans la couche active :

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_V}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} c_i - c_i (\Delta x^+)) - \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (42)$$

L'équation d'électroneutralité (34) et l'équation (42) permettent d'exprimer le gradient de potentiel électrique à travers les pores sous la forme suivante :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_i \frac{z_i J_V}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} c_i - c_i (\Delta x^+))}{\frac{F}{RT} \sum_i c_i z_i^2} \quad (43)$$

Le gradient de potentiel électrique se développe spontanément dans le cas de solutés chargés afin de maintenir une densité de courant nulle à l'intérieur des pores (à l'état stationnaire), ce qui se traduit par :

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad (44)$$

En effet, le champ électrique agit en favorisant le déplacement des co-ions (minoritaires dans le pore) dans le sens du flux volumique et en s'opposant à celui des contre-ions (majoritaires) de manière à ce que les deux espèces soient transférées en proportions stœchiométriques dans le compartiment perméat.

2.3 Prise en compte d'une distribution hétérogène de la densité de charge

Dans le cas d'une distribution hétérogène de la densité de charge, la condition d'électroneutralité à l'intérieur des pores de la couche active s'écrit :

$$\sum_i z_i c_i(x) + X(x) = 0 \quad \text{pour} \quad 0^+ \leq x \leq \Delta x^- \quad (45)$$

avec $X(x)$ représente la densité de charge volumique locale à l'intérieur de la couche active.

Le gradient de potentiel électrique à travers les pores découlant de l'équation (42) couplée avec l'équation (45) prend la forme suivante :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_i \frac{z_i J_v}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} c_i - c_i(\Delta x^+))}{\frac{F}{RT} \sum_i c_i z_i^2} - \frac{\frac{dX(x)}{dx}}{\frac{F}{RT} \sum_i c_i(x) z_i^2} \quad (46)$$

Le second terme de l'équation (46) traduit l'effet de la distribution hétérogène de la densité de charge dans les pores sur le champ électrique transmembranaire et prend une valeur nulle pour une charge membranaire constante sur toute l'épaisseur de la couche active.

Chapitre III : Matériels et méthodes

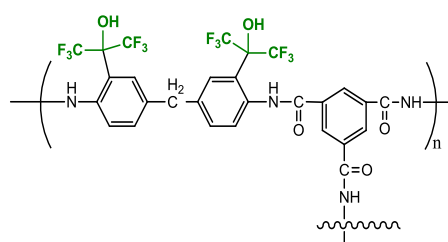
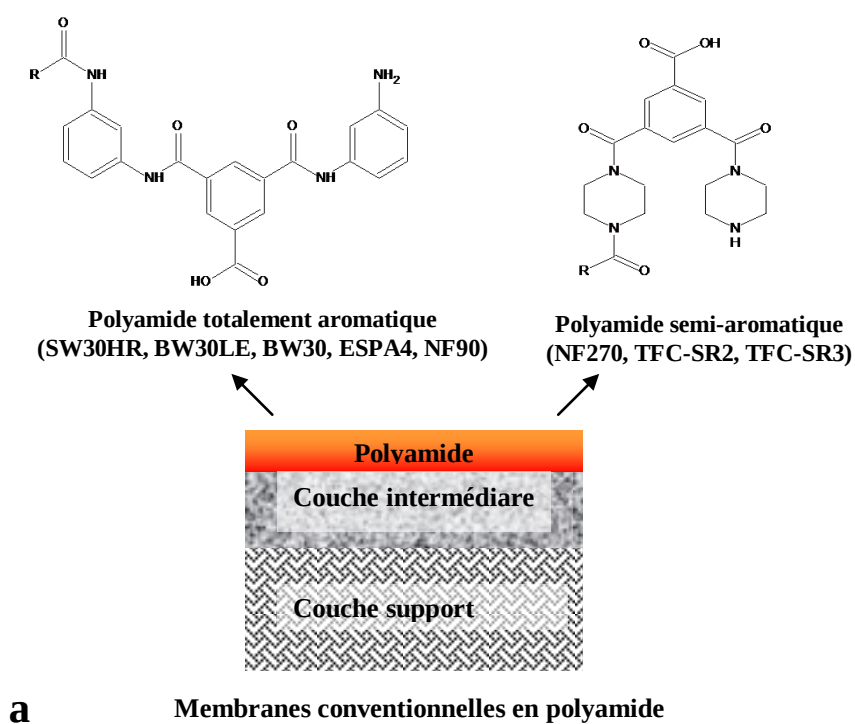
Ce chapitre est consacré aux différentes techniques physico-chimiques de caractérisation et aux protocoles expérimentaux employés durant ce travail de thèse. Dans un premier temps les différentes membranes de NF et d'OI ainsi que les solutions utilisées lors des mesures expérimentales seront présentées. Dans un second temps les différentes techniques de caractérisation de surface de membranes de NF / OI ainsi que les techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude seront décrites. Enfin le pilote de NF utilisé lors des essais de filtration de membranes sera présenté.

1. Membranes

Pour les mesures électrocinétiques et de taux de rejet, plusieurs types de membranes organiques, dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2, ont été considérées. La couche active de ces membranes est obtenue par polymérisation interfaciale entre :

- pour les polyamides semi-aromatiques : le chlorure de trimésyle (TMC) et la pipérazine.
- pour les polyamides totalement aromatiques : le chlorure de trimésyle (TMC) et la m-phénylènediamine (MPD).
- pour la bicouche (HFAPA-PA) : elle est formée par une première couche entre le chlorure de trimésyle (TMC) et la m-phénylènediamine (MPD) (polyamide totalement aromatique) qui est ensuite immergée dans une solution alcaline de 3, 3'-bis(1-hydroxy-1-trifluorométhyl-2,2,2-trifluoroéthyl)-4,4'-méthylènedianiline (HFA-MDA) pour former une seconde couche en polyamide aromatique contenant des fonctions hexafluoroalcools (HFA) [La et al., 2010 et 2013, Idil Mouhoumed et al. 2014].

Parmi les membranes étudiées dans ce travail, neuf sont des membranes commerciales d'osmose inverse et de nanofiltration (SW30HR, BW30LE, BW30, ESPA4, NF90, DESAL DL, NF270, TFC-SR2 et TFC-SR3). La dernière membrane, appelée i-phobe 2, est une membrane d'osmose inverse fabriquée par le centre de recherche Almaden de la société IBM. La structure chimique de la couche active de ces membranes est représentée sur la figure 13.



Couche en polyamide-HFA

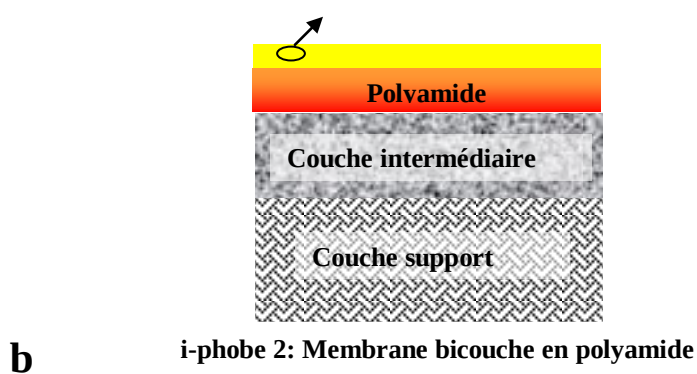


Figure 13: Structure chimique de la couche active en polyamide des membranes : (a) membranes composites commerciales et (b) membrane bicouche i-phobe 2.

Membranes	Nature	Fournisseur	L_p ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	R_p (nm)	pie	Seuil de coupure (en Da)	P_{max} (en bar)	T_{max} (en °C)	pH
NF90	NF	Dow FilmTec	8-9 ^(a) 9,7 ^(m) 5,2 ^(p)	0,54 ^(f) 0,34 ^(m)	4 ^(h-i) 4 ^(*) 4,3 ^(m)	200-400 ^(f) 100 ^(o)	41 ^(a)	-	-
NF270	NF	Dow FilmTec	12-13 ^(a) 13,5 ^(*) 16,2 ^(m) 12 ^(o) 13,3 ^(d) 8,5 ^(p)	0,37 ^(*) 0,43 ^(e) 0,38 ^(m)	4 ^(k) 3,4 ^(*) 3,3 ^(d)	150 ^(a) 180 ^(m)	41 ^(a)	45 ^(d)	3-10 ^(d)
TFC-SR2	NF	Koch membranes Systems	14,1 ^(m)	0,46 ^(m)	< 3 ^(l) 4,8 ^(*)	425 ^(m)	-	-	-
TFC-SR3	NF	Koch membranes Systems	6,4 ^(b) 5,7 ^(m)	0,38 ^(m)	3,5 ^(b) 4,2 ^(*)	167 ^(m)	-	5-50 ^(b)	4-10 ^(b)
DESAL DL	NF	GE Osmonics	8,8 ^(*) 6-7 ^(a) 7,6 ^(o)	0,37 ^(*) 0,45 ^(e) 0,50 ^(e) 0,51 ^(e)	4,3 ^(*)	150-300 ^(a)	40 ^(a)	-	2-11 ^(b)
SW30HR	OI	Dow FilmTec	-	-	4 ^(*)		-	-	-
BW30LE	OI	Dow FilmTec	-	-	3,3 ^(j) 4,5 ^(*)	-	-	-	-
BW30	OI	Dow FilmTec	3,96 ^(c) 4,4 ^(m)	0,32 ^(m)	3,5 ^(g) 4,5 ^(*) 4,2 ^(m)	100 ^(a) 98 ^(m)	-	-	-
ESPA4	OI	Hydranauti cs	6,5 ^(m)	0,33 ⁽ⁿ⁾	4,1 ^(m)	-	-	-	-
i-phobe 2	OI	IBM Almaden Research Center	2,4 ⁽ⁿ⁾	-	3,6 ^(*)	-	-	-	-

Tableau 2 : Caractéristiques des membranes utilisées (L_p perméabilité à l'eau ; pie point isoélectrique ; R_p rayon de pore ; P_{max} pression maximale d'application.

[*] Données déterminées expérimentalement lors de ce travail.

[a] Luo et al., 2009.

[f] Santafé-Moros et al., 2007.

[k] Lin et al., 2007.

[b] Rice et al., 2011.

[g] Fargues et al., 2013.

[l] Zazouli et al., 2009.

[c] Tang et al., 2009.

[h] Simon et al., 2009.

[m] Richards 2012.

[d] Tanninen et al., 2006.

[i] Tu et al., 2011.

[n] La et al., 2013.

[e] Luo et al., 2011.

[j] Lee et al., 2013.

[o] Mänttari et al., 2006.

[p] Alzahrani et al., 2013.

2. Solutions

2.1 Mesures électrocinétiques

Plusieurs types des sels dont les propriétés sont données dans le tableau 3 ont été utilisés :

- Chlorure de potassium (KCl) à 1 mM.
- Chlorure de sodium (NaCl) à 1 mM.
- Chlorure de calcium (CaCl₂) à 1 mM.
- Un mélange de NaCl (1 mM) et de CaCl₂ (1 mM).
- Un mélange de NaCl (1 mM) et de CaCl₂ (10 mM).
- Un mélange de NaCl (1 mM) et de CaCl₂ (100 mM).

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau dé-ionisée (résistivité : 18MΩ cm). Le pH des différentes solutions a été ajusté avec de l'acide chlorhydrique et de la potasse à 0,1 mM. Pour les mesures du courant d'écoulement tangentiel l'ajustement du pH est effectué à l'aide d'un titrateur automatique. Un mélange eau/éthanol (50/50 v/v) a été utilisé pour éliminer le conservateur des membranes.

Solutions	Fabricants	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
KCl	Fisher Scientific	74,56	99
NaCl	Acros organics	58,44	99,5
CaCl ₂	Merck	147,02	99,5
HCl	Fisher Scientific	36,46	37
NaOH	Fisher Scientific	40	99,5
KOH	Prolabo	56,11	99,9
Ethanol	Fisher Scientific	46,06	99

Tableau 3 : Propriétés des produits utilisés lors des mesures électrocinétiques.

2.2 Essais de filtration

Deux types de solutions ont été étudiés:

- Des mélanges ternaires à co-ion en commun le NaCl / CaCl₂.

Les essais de filtration des trois mélanges ont été réalisés au pH naturel des solutions (pH 5,7 ± 0,1). La concentration de NaCl a été fixée à 1 mM alors que la concentration en CaCl₂ a été variée de 1, 10 à 100 mM.

- Un coproduit de l'industrie agro-alimentaire fourni par la société NUTRINOV.

Il s'agit d'un produit fermenté de soja (PFS) dont la composition principale des ions et des sucres est reportée dans le tableau 4. Ce coproduit fermenté de soja (PFS), a montré des propriétés anti-oxydantes et potentiellement anti-inflammatoires permettant de le valoriser dans le domaine "nutraceutique" notamment (Brevet Nutrinov 2 897 239).

Le PFS (de concentration massique 50 g.L⁻¹) a été reconstitué à partir d'un PFS déshydraté (par atomisation), ce substrat étant plus pratique à transporter et à conserver. Le PFS contient deux sucres (sucre 1 et sucre 2) de masse molaire respectivement 360 et 540 g.mol⁻¹. Pour des raisons de confidentialité souhaitées par la société NUTRINOV, les noms des deux sucres ne seront pas donnés dans ce rapport.

Lors des essais de filtration, le pH du PFS a été ajusté par ajout d'une solution de HCl pour des pH 4,5 et 3.

La composition en calcium (et en chlorures) du produit a également été modifiée par ajout de 0,5 et 2 g.L⁻¹ en ions calcium de CaCl₂.

Pour certaines expériences, le PFS a été microfiltré en mode frontal avant le traitement par nanofiltration. Pour cela une membrane en cellulose régénérée et renforcée (Sartorius Stedium Biotech) de taille de pore 0,45 µm a été utilisée.

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant une eau dé-ionisée de conductivité voisine de 1 µS.cm⁻¹. Le tableau 5 regroupe les propriétés des différents ions présents dans les mélanges ternaires et le PFS.

Cations (mM)				Anions (mM)			Sucres (%)	
Calcium	Sodium	Potassium	Magnésium	Chlorure	Sulfate	Citrate	Sucre 1	Sucre 2
2,2 ± 1%	80,6 ± 1%	101,6 ± 1%	14 ± 1%	66,5 ± 1%	17,5 ± 1%	36 ± 1%	3	14

Tableau 4 : Composition du PFS ions et sucres.

[*] Données déterminées expérimentalement par chromatographie ionique lors de ce travail.

Ions	Coefficient de diffusion (D_i) ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Mobilité (m_i) ($10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)	Rayon de Stokes ($r_{i,\text{Stokes}}$) (en nm)	Rayon ionique (en nm)	$E_{\text{hydratation}}$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
K^+	1,957 ^(a)	7,6 ^(e)	0,125 ^(e)	0,138 ^(d)	73,5 ^(d)
Na^+	1,334 ^(a)	5,2 ^(e)	0,184 ^(c)	0,095 ^(d)	-89,7 ^(d)
Cl^-	2,032 ^(a)	7,9 ^(e)	0,121 ^(c)	0,181 ^(d)	-84,2 ^(d)
Ca^{2+}	0,792 ^(a)	6,17 ^(e)	0,310 ^(c)	0,099 ^(d)	-359,4 ^(d)
Mg^{2+}	0,706 ^(a)	5,5 ^(e)	0,347 ^(c)	0,072 ^(d)	-437 ^(d)
H_3O^+	9,311 ^(a)	36,2 ^(e)	0,026 ^(e)	0,053 ^(b)	-261,4 ^(b)
OH^-	5,273 ^(a)	20,53 ^(e)	0,046 ^(e)	0,238 ^(b)	-126,4 ^(b)
SO_4^{2-}	1,065 ^(a)	8,29 ^(e)	0,230 ^(c)	0,24 ^(d)	-260,3 ^(d)
Ci^{3-}	0,623 ^(a)	7,28 ^(e)	0,394 ^(e)	-	-

Tableau 5 : Propriétés des solutés chargés utilisés.

[a] Robinson and Stokes, 2002, [b] Paugam, 2002, [c] Bason et al., 2010, [d] Richards, 2012.

[e] Valeurs calculées pour le rayon de Stokes par l'équation (29) du paragraphe 2.1 du chapitre II et pour la mobilité par l'équation suivante : $m_i = z_i F D_i / RT$.

2.3 Solutions de nettoyage

Après la filtration de mélanges ternaires ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$), les membranes ont été rincées dans un premier temps avec de la soude (à pH 10) suivie d'une solution d'acide chlorhydrique (à pH 2). Pour les essais réalisés avec le PFS une solution P3-Ultrasil 10 a été utilisée à 1 g/L et à pH 11,7. Les propriétés des produits de nettoyage sont reportées dans le tableau 6.

Les eaux de rinçage utilisées lors des filtrations sont de deux types :

- De l'eau dé-ionisée de conductivité $\approx 1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- L'eau du réseau de l'Université de Rennes 1 de conductivité $\approx 470 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Solutions	Fabricants	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
HCl	Fisher Scientific	36,46	37
NaOH (en pastilles)	Fisher Scientific	40	99,5 (pour analyse)
P3-Ultrasil 10	Ecolab	-	-

Tableau 6 : Propriétés des produits de nettoyage utilisés lors des essais de filtration.

3. Méthodes de caractérisation et d'analyse

3.1 Détermination des propriétés électriques de surface

La technique de courant d'écoulement tangentiel permet de déterminer les propriétés électriques de surface de la couche active des membranes. Cette méthode de mesure peut être appliquée à la plupart des matériaux : organique ou inorganique, symétrique ou asymétrique, plan ou tubulaire, dense ou poreux.

3.1.1 Principe de mesure

La méthode de courant d'écoulement tangentiel consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement formé par deux membranes planes identiques, placées l'une en face de l'autre (Figure 14). Ainsi un courant d'écoulement I_s est créé dans le canal d'écoulement lorsqu'un gradient de pression est appliqué, dû au déplacement des contre-ions excédentaires dans la double couche électrique.

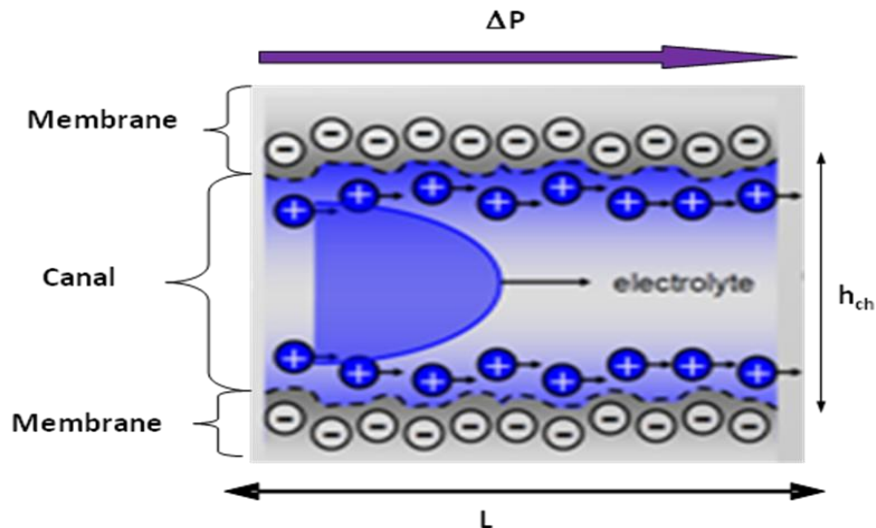


Figure 14: Représentation schématique d'un canal d'écoulement avec L la longueur du canal, h_{ch} la hauteur du canal et ΔP la différence de pression hydrostatique.

3.1.2 Dispositif expérimental

Les mesures de courant d'écoulement tangentiel sont effectuées à l'aide d'un analyseur électrocinétique SurPASS (Anton Paar GmbH, Autriche) (Figure 15). Ce dernier mesure le courant électrique induit par la mise en circulation alternée de la solution d'étude à travers le canal de géométrie parallélépipédique formé par les deux membranes planes identiques. Une différence de pression variant de 0 à 300 mbar a été appliquée dans cette étude.

Le dispositif expérimental (Figure 16) comporte :

- Une cellule de mesure à hauteur de canal ajustable (Figure 17).
- Une paire de pompes à seringue permettant la circulation de la solution dans les deux sens.
- Un bécher de 600 mL contenant la solution d'étude.
- Un pH-mètre.
- Un conductimètre.
- Un capteur de pression.
- Une sonde thermique.
- Des paires électrodes de mesures.
- Une unité de titration automatique qui comprend deux flacons de solutions d'acide et de base permettant de modifier le pH du milieu.
- Un ordinateur permettant l'acquisition des données.

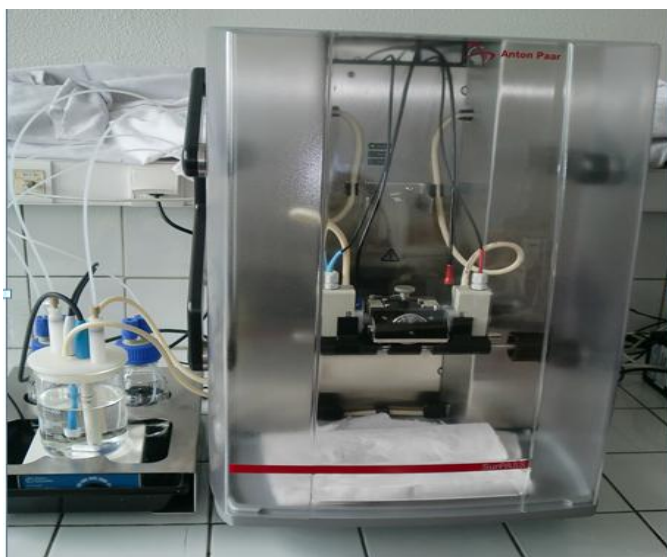


Figure 15: Analyseur électrocinétique : SurPASS (Anton Paar).

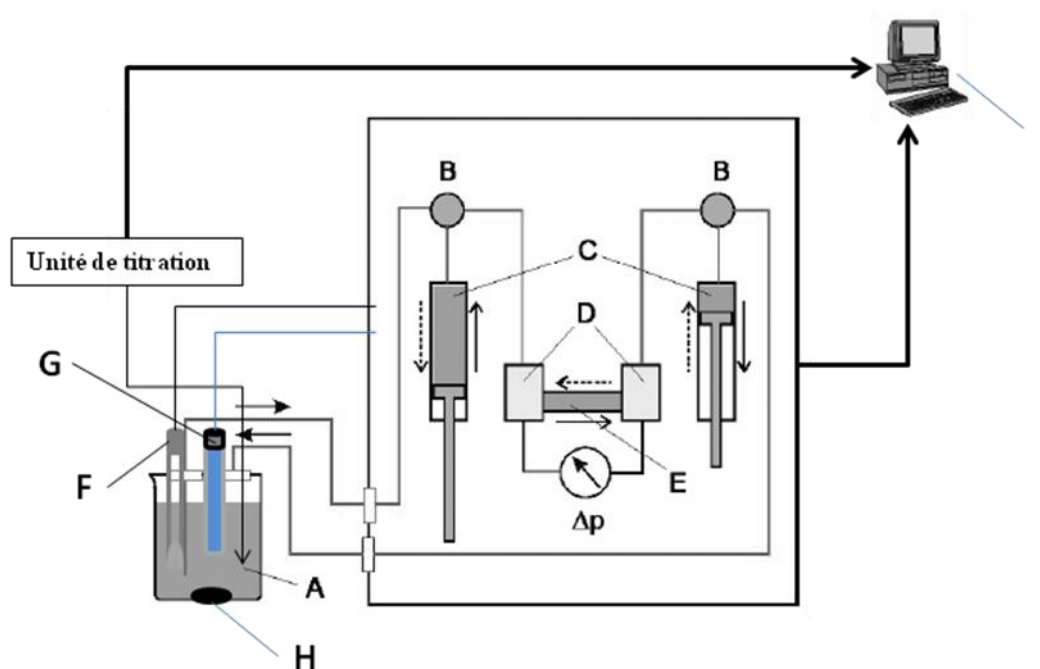


Figure 16: Schéma du dispositif expérimental de mesure du courant d'écoulement tangentiel et de la conductance totale du système (**A** b cher contenant l'électrolyte ; **B** vannes à trois voies ; **C** pompes à seringues ; **D** capteur de pression et électrodes de mesure (gauche et droite) ; **E** cellule de mesure ; **F**  lectrode du conductimètre ; **G**  lectrode de pH-mètre ; **H** barreau aimanté (pour homogénéiser la solution) ; **I** Ordinateur).

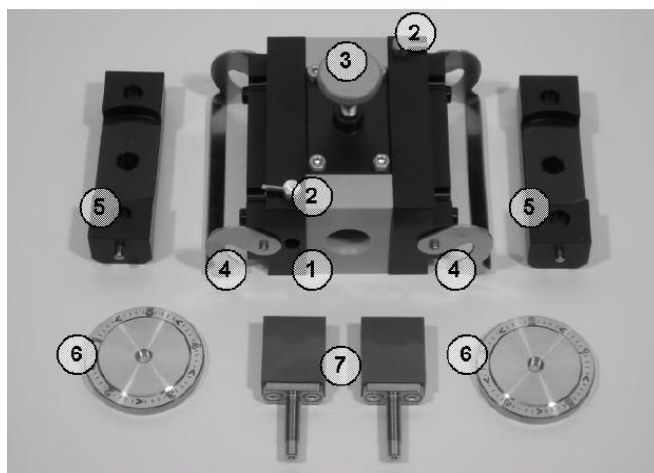


Figure 17: Cellule de mesure à hauteur de canal ajustable (1 Trou étanche ; 2 Vis d'alignement des porte-échantillons ; 3 Vis pour assurer l'étanchéité; 4 Pince pour contre pièce ; 5 Contre pièce ; 6 Ecrou moleté ; 7 Porte-échantillon).

3.1.3 Mode opératoire

Pour les mesures de courant d'écoulement, tous les échantillons de membranes sont immergés dans un mélange d'eau/éthanol (50/50 v/v) et passés cinq minutes aux ultrasons. Cette étape nous permet d'éliminer les produits de conservation des membranes. Ensuite ces échantillons sont rincés avec de l'eau dé-ionisée (résistivité: 18 M Ω cm) deux fois deux minutes à l'aide des ultrasons.

Les échantillons des différentes membranes sont stockés dans un premier temps dans la solution d'étude (KCl à 1 mM) pendant toute une nuit afin de les conditionner. Ensuite, ces échantillons sont découpés et ajustés aux dimensions des porte-échantillons (longueur $L = 2$ cm et largeur $W = 1$ cm) et fixés à l'aide d'un scotch à double face. Pour éviter toute fuite entre les membranes et les porte-échantillons, les membranes sont pressées fermement contre les porte-échantillons pendant 30-60 s.

La solution d'étude est mise en circulation à l'aide de la paire de pompes à seringue pendant 2 heures environ jusqu'à obtention d'un signal stable et d'une épaisseur de canal constante (gonflement des échantillons membranaires). Le courant d'écoulement est mesuré avec une paire d'électrodes Ag/AgCl de surface $S = 10 \text{ cm}^2$. L'utilisation d'électrodes de grande surface (10 cm²) et la circulation alternée de la solution d'étude permettent de limiter le phénomène de polarisation des électrodes au cours des mesures.

Toutes les expériences sont réalisées à une température de $T = 20 \pm 1$ °C et sous atmosphère contrôlée en faisant barboter du gaz N_2 dans le bécher contenant la solution d'étude afin d'expulser le CO_2 dissous dans la solution. Ceci permet d'éviter l'ajout supplémentaire de base pour maintenir le pH constant en milieu alcalin.

Un test préliminaire de mesure du débit volumique en fonction de la différence de pression appliquée est réalisé après chaque montage de nouveaux échantillons. Ce test est effectué dans les deux sens d'écoulement (gauche $\rightarrow$ droite et droite $\rightarrow$ gauche). Des résultats très différents selon le sens d'écoulement indiquent généralement un problème lors du montage des échantillons dans la cellule de mesure (voir illustration sur la Figure 18).

La cellule à hauteur de canal ajustable (adjustable gap), pour solides plans de dimensions $20\text{mm} \times 10\text{ mm}$ (Figure 17), est dotée d'écrous moletés permettant d'ajuster manuellement la hauteur du canal d'écoulement (c'est-à-dire la distance de séparation entre les surfaces des solides étudiés). La hauteur du canal est déterminée à partir de mesures de débit volumique Q à travers le canal effectuées à différentes pressions ΔP et de la loi de Hagen-Poiseuille.

$$h_{ch} = \sqrt[3]{\left(\frac{12\eta L Q}{W \Delta P}\right)} \quad (47)$$

avec L et W la longueur et la largeur du canal d'écoulement respectivement, ΔP la différence de pression hydrostatique appliquée, Q le débit volumique, h_{ch} la hauteur du canal, η la viscosité dynamique de la solution d'étude.

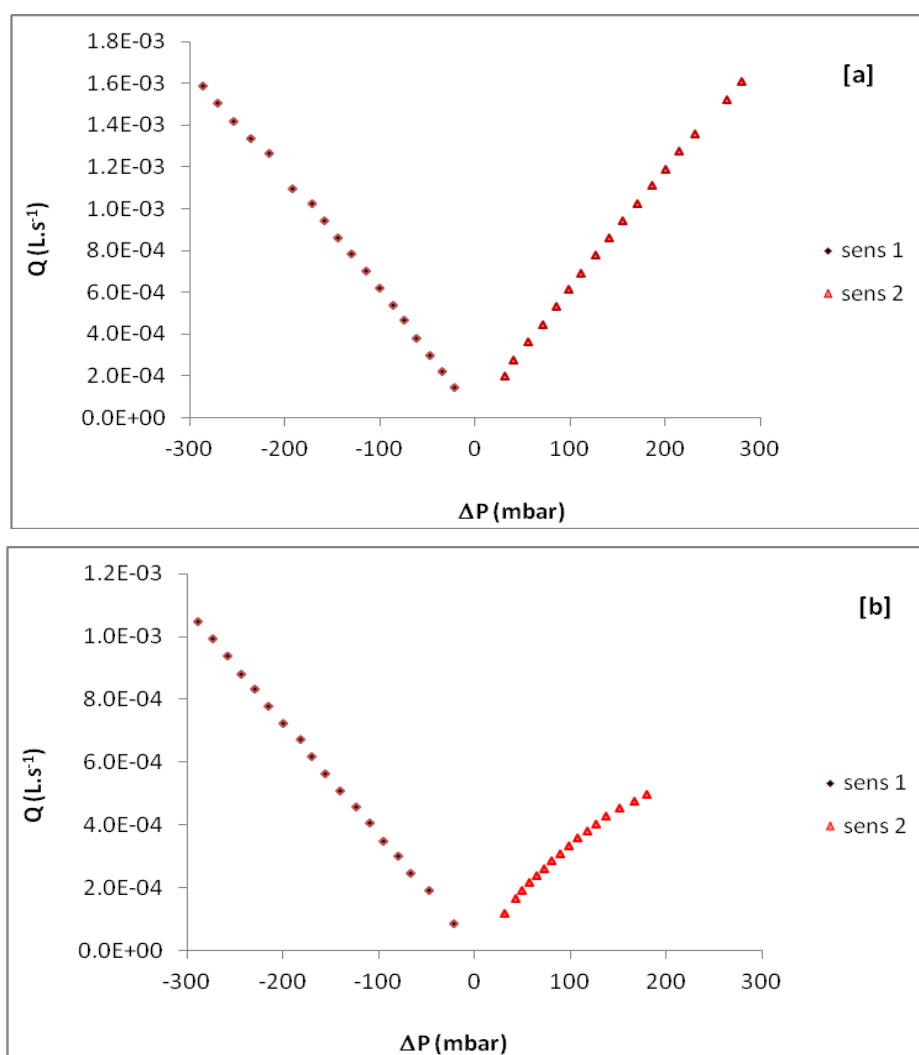


Figure 18: Débit volumique mesuré à travers la cellule à hauteur de canal ajustable dans les deux sens d'écoulement en fonction de la pression hydrostatique appliquée : [a] montage correct, [b] problème de montage des échantillons (membrane décollée).

Une étude préliminaire a été menée avec les différentes membranes NF et d'OI afin de déterminer si la contribution des sous-couches poreuses était importante ou non sur les mesures de courant d'écoulement. La hauteur du canal a été réglée entre 100 et 120 μm et la solution d'électrolyte (au pH naturel) est mise en circulation à travers le canal jusqu'à la stabilisation du pH, de la conductivité électrique, du courant d'écoulement et de la hauteur du canal (une diminution de la hauteur du canal de 10 à 20 μm a été observée pour les différentes membranes au cours de cette étape d'équilibrage qui est due au gonflement des échantillons de membranes). Les mesures du courant d'écoulement ont ensuite été effectuées à différentes hauteurs de canal (h_{ch}) sur une gamme de 40 à 100 μm (assurant un écoulement laminaire et totalement développé dans la cellule utilisée dans cette étude). Il a été récemment démontré

que les mesures électrocinétiques réalisés dans des conditions d'écoulement non entièrement développé peuvent induire une mauvaise interprétation des mesures expérimentales [Yaroshchuk et al, 2013].

Un exemple de mesures préliminaires est représenté sur la figure 19 pour une membrane d'osmose inverse (i-phobe 2) et une membrane de nanofiltration (NF270). Le courant d'écoulement circulant à travers la sous-couche poreuse des échantillons de membrane est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine des droites représentées sur la figure 19. En appliquant l'équation (20), le potentiel zêta de la membrane i-phobe 2 est de -15 mV et de -14 mV avec l'équation (21). Pour la membrane NF270, avec les équations (20) et (21), le potentiel zêta obtenu est respectivement -72 mV et -68 mV. Ces résultats confirment que la contribution de sous-couches poreuses peut être raisonnablement négligée pour ces deux membranes. La même étude a été menée avec les autres membranes et les mêmes conclusions ont été obtenues. Il faut souligner que des résultats opposés ont été obtenues par d'autres auteurs où des membranes MF et UF ont été caractérisées [Yaroshchuk et al., 2010, Szymczyk et al., 2013]. Très probablement, l'explication est que le support poreux et les couches intermédiaires des membranes NF / RO sont généralement plus hydrophobes que ceux utilisés pour les membranes MF / UF, ce qui empêche la perméation de la solution à travers les sous-couches poreuses lors des mesures électrocinétiques en mode tangentiel.

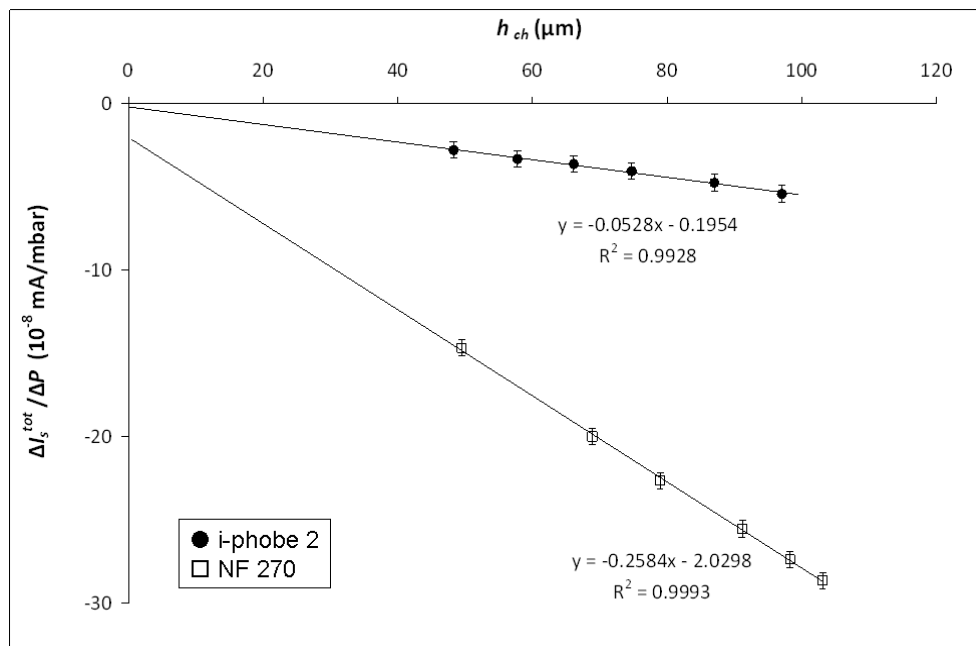


Figure 19: Coefficient du courant d'écoulement ($\Delta I_s^{tot} / \Delta P$) en fonction de la hauteur du canal (h_{ch}) pour la membrane i-phobe 2 et NF270 dans du KCl à 1 mM à pH 5.50 ± 0.05 .

À partir des conclusions des résultats préliminaires, les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4 ont été obtenus à partir des mesures réalisées avec une seule hauteur de canal ($h_{ch} = 95 \pm 5 \mu m$) pour toutes les membranes et la faible contribution de sous-couches de la membrane sur le courant d'écoulement total a été négligée. Une fois que la hauteur de canal est ajustée, une titration est réalisée jusqu'à $pH \approx 11$. Lorsque cette titration se termine le système est rincé deux fois avec de l'eau dé-ionisée. Puis avec une nouvelle solution de KCl à 1 mM, on équilibre de nouveau le système avant de réaliser une seconde titration du pH naturel jusqu'à $pH \approx 3$.

3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée : FTIR-ATR

Le principe de mesure de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en transmission est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau transparent analysé. Elle permet grâce à la détection des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques polaires ou polarisables, d'identifier et de quantifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau à analyser.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) permet de réaliser le spectre infrarouge à la surface du matériau d'étude, en particulier non transparent qui ne peut pas être analysé en transmission. Cette technique nécessite l'utilisation d'un cristal permettant une réflexion du signal et la formation d'une onde évanescente à la surface où une partie de l'énergie est absorbée par l'échantillon. L'autre partie est réfléchi, transmise au détecteur. La profondeur de pénétration du faisceau IR dans le matériau ainsi que le nombre de réflexions dépendent en particulier de la taille du cristal et de sa composition (indice de réfraction), ainsi que de l'angle d'incidence (Figure 20). L'augmentation du nombre de réflexions permet d'obtenir un spectre de meilleure résolution. La pression exercée sur l'échantillon augmente le contact entre l'échantillon et le cristal et permet d'augmenter l'intensité du signal.

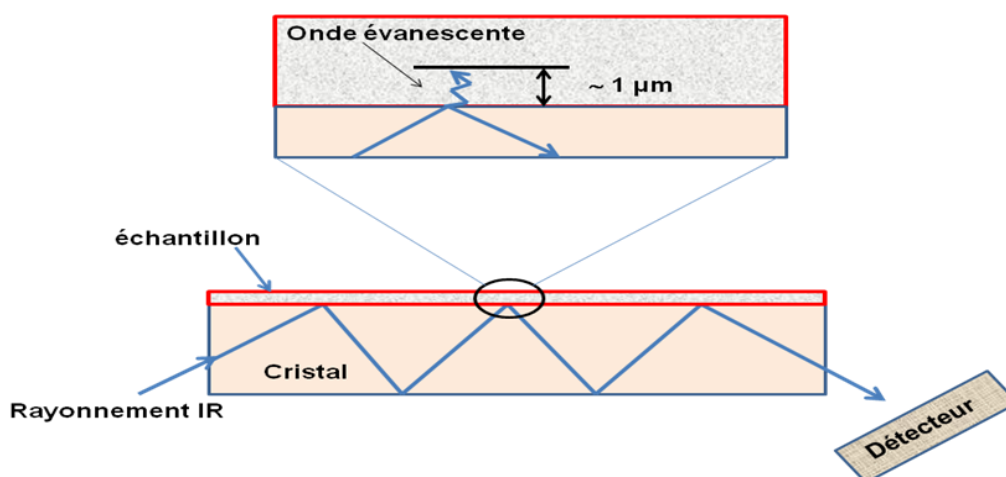


Figure 20: Représentation schématique du trajet faisceau IR dans le cristal lors de l'acquisition d'un spectre FTIR-ATR.

Les spectres FTIR-ATR ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer (Pragon 1000, logiciel spectrum) équipé d'un cristal en diamant mono-réflexion (angle d'incidence de 45°C), l'ensemble étant piloté par un ordinateur. La mesure du fond continu a été réalisée à l'air libre. Les conditions d'acquisition ont été les suivantes : 40 scans, résolution 2 cm^{-1} , gamme de nombres d'onde : $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

Pour toutes les mesures FTIR-ATR, les échantillons de membranes ont été préalablement immergés dans un mélange eau/éthanol et passés cinq minutes aux ultrasons afin d'éliminer les produits de conservation des membranes. Ensuite ces échantillons ont été rincés avec de l'eau dé-ionisée (résistivité: $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) deux fois deux minutes sous ultrasons et séchés au dessiccateur sous vide dynamique pendant au minimum 48H.

3.3 Méthodes d'analyses

Trois méthodes d'analyse sont mises en œuvre afin de déterminer les concentrations des espèces dans les perméats et les réténats des solutions d'étude. Il s'agit de :

- Mesures de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) des échantillons prélevés.
- La chromatographie ionique pour les dosages des cations et des anions dans le PFS et des mélanges ternaires.
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) pour les dosages des sucres présents dans le PFS.

L'analyse du glucose est réalisée au moyen d'un test (de gamme de concentration de 0 à 150 et 0 à 1500 mg.L⁻¹, Chemetrics) prêt à l'emploi de mesure de la Demande Chimique en Oxygène par la méthode photométrique (appareil Nanocolor 300 D MN).

Les anions et les cations contenus dans les mélanges ternaires composés de NaCl/CaCl₂ ainsi que dans le produit fermenté de soja (PFS) sont dosés par chromatographie ionique.

L'appareil utilisé est un DIONEX (DX 500). Cet appareil est piloté par le logiciel Chroméleon permettant l'acquisition des chromatogrammes. La séparation des cations est réalisée avec une colonne cationique CS12 (Dionex) en mode isochratique. La phase mobile (éluant) est constituée d'une solution d'acide chlorhydrique à 23 mM. La colonne anionique AS11 (Dionex) est utilisée pour l'analyse des anions. Celle-ci est menée en mode isochratique avec comme éluant une solution de soude à 25 mM.

Les sucres contenus dans le produit fermenté de soja (PFS) sont dosés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) au sein du laboratoire d'analyse de la société NUTRINOV.

Les caractéristiques des différentes solutions utilisées pour la préparation des solutions étalons de la chromatographie ionique dont la concentration varie de 20 mg.L⁻¹ à 100 mg.L⁻¹ sont regroupées dans le tableau 7.

Solutions	Fabricants	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
KCl	Fisher Scientific	74,56	99
NaCl	Acros organics	58,44	99,5
CaCl ₂	Merck	147,02	99,5
H ₂ SO ₄	Fisher Scientific	98,079	95
H ₃ Cl	Acros organics	192,13	99
HCl	Fisher Scientific	36,46	37 (pour analyse)
NaOH	Fisher Scientific	40	99,5 (pour analyse)
MgCl ₂	Prolabo	203,30	98 (pour analyse)

Tableau 7 : Propriétés des produits utilisés pour la préparation des étalons en chromatographie ionique.

4. Nanofiltration

Lors des essais de filtration, deux membranes de nanofiltration ont été utilisées dans le cadre de l'étude de transfert des solutions modèles (mélanges de deux sels) et du produit fermenté de soja (PFS) (coproduit de l'industrie agroalimentaire). Il s'agit des membranes organiques du commerce la NF270 et la DESAL DL dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2 du paragraphe 1 de ce chapitre.

4.1 Description du pilote de filtration

Le pilote (Figure 21) de filtration tangentielle utilisé dans ce travail résulte de l'assemblage d'un appareil Millipore Proscale et d'un module plan de filtration SEPA CF II (Osmonics). Ce pilote est constitué de :

- un réservoir d'une capacité de 12 L.
- un échangeur thermique.
- une pompe et un capteur de température.
- deux capteurs de pressions placés à l'entrée et à la sortie du module de filtration permettant de mesurer la pression transmembranaire.
- une vanne de contre-pression.
- une vanne de recirculation.
- deux vannes de purges permettant d'évacuer la solution d'alimentation.

- un module plan avec une surface efficace de membrane de 138 cm² espacé :
 - côté rétentat de deux cales de 2 mil et 10 mil (épaisseur respective $\approx 0,05$ mm et $\approx 0,25$ mm) et un promoteur de turbulence de 47 mil (épaisseur $\approx 1,2$ mm).
 - côté perméat de deux espaceurs de 3 mil (épaisseur $\approx 0,08$ mm).

La membrane est insérée dans le module plan. Les espaceurs et le promoteur de turbulence (de référence GE Osmonics) sont placés de part et d'autre de la membrane pour améliorer les conditions d'écoulement côté rétentat et permettre une collecte uniforme côté perméat. La température est régulée manuellement avec l'eau réfrigérée ($T = 14^{\circ}\text{C}$) du réseau universitaire.

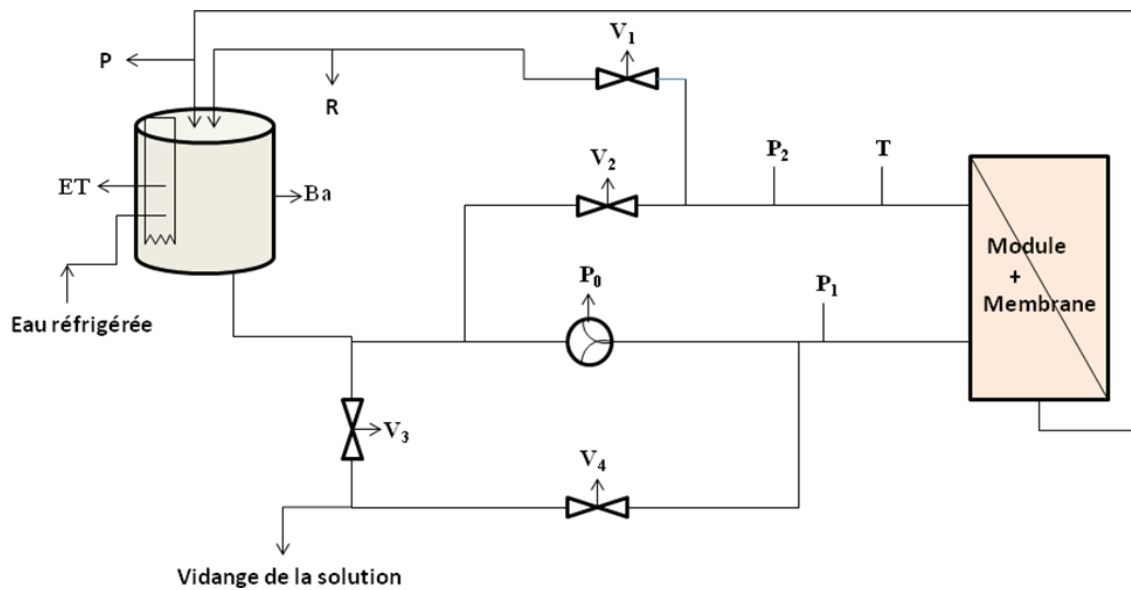


Figure 21: Représentation schématique du pilote de filtration : **Ba** : bac d'alimentation, **R** : rétentat, **P** : perméat, **V₃**, **V₄** : vanne de purge, **V₂** : vanne contre-pression, **V₁** : vanne de régulation de la pression, **P₁**, **P₂** : capteurs de pressions, **T** : capteur de température, **P₀** : pompe, **ET** : échangeur thermique.

4.2 Conditions opératoires

4.2.1 Paramètres expérimentaux

Pour la filtration du PFS, toutes les expériences ont été réalisées à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et une différence de pression transmembranaire égale à 20 bar.

Pour l'étude des mélanges ternaires NaCl/CaCl₂, la température a été fixée à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ et la différence de pression a été variée de 8 à 20 bar.

4 L de solution d'alimentation sont introduits dans le bac d'alimentation. La solution est ensuite mise en recirculation dans le pilote 2 min avant d'appliquer la pression afin d'homogénéiser sa composition (très légère dilution compte tenu du volume mort du pilote ($V_m = 250 \text{ mL}$)) et de chasser les bulles d'air présentes dans le circuit.

Pour toutes les expériences de filtration (mélanges ternaires et PFS), le débit volumique d'alimentation, dont la mesure est effectuée manuellement, a été fixé à 340 L.h^{-1} et déterminé selon :

$$D_v = \frac{m}{\Delta t \rho} \quad (48)$$

avec ρ la masse volumique (en g.L^{-1}) et Δt le temps (en s) nécessaire pour récupérer une masse m de solvant (en g).

La vitesse tangentielle à la membrane v_t dépend du débit de rétentat D_v et de la géométrie de la cellule mais aussi du type d'espaceur utilisé La vitesse d'écoulement tangentielle a été fixée à $0,52 \text{ m.s}^{-1}$ et déterminée selon l'équation suivante :

$$v_t = \frac{D_v}{S} = \frac{D_v}{L_v \cdot V_l} \quad (49)$$

avec D_v le débit volumique en L.h^{-1} et $S (=L_v \cdot V_l)$ la section d'écoulement tangentielle de la veine liquide (L_v largeur de la veine liquide et V_l épaisseur de la veine liquide) en m^2 . La largeur de la veine liquide (L_v) est 95 mm et l'épaisseur de la veine liquide (V_l) est de 1,9 mm.

La différence de pression transmembranaire est déterminée selon :

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (50)$$

avec P_1 la pression l'entrée du module plan, P_2 la pression à la sortie du module plan et ΔP la pression transmembranaire.

Différents paramètres sont étudiés lors de la NF des solutions tel que :

- Le taux de rétention observé :

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \quad (51)$$

avec C_p concentration dans le perméat, C_f concentration dans la solution alimentation et R le taux de rejet observé des espèces nanofiltrées.

- Le flux de perméat J_p (en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) dont la mesure est effectuée manuellement.
- La perméabilité à l'eau (L_p en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) des différentes membranes déterminée à partir des mesures de flux à l'eau.
- Le facteur de réduction volumique (FRV) :

$$FRV = \frac{V_{init}}{(V_{init} - V_p)} \quad (52)$$

avec V_{init} le volume initial de la solution d'alimentation et V_p le volume du perméat.

Des échantillons de perméat et de rétentat sont prélevés (volume d'un échantillon = 30 mL) à chaque pression d'étude et après stabilisation des fluides du perméat (30 minutes pour les mélanges ternaires et une heure pour le PFS).

4.2.2 Nettoyage des membranes

4.2.2.1 Nettoyage des membranes après nanofiltration des mélanges ternaires

Après chaque expérience réalisée avec de faibles concentrations (1 mM), les membranes ont été rincées quatre fois pendant 10 minutes avec de l'eau dé-ionisée jusqu'à l'obtention de la conductivité de l'eau dé-ionisée dans le compartiment perméat.

Pour les solutions de concentration plus élevées en chlorure de calcium (10 et 100 mM), une étape de nettoyage acido-basique a été effectuée comme suit :

- Dans un premier temps, deux rinçages rapides à l'eau dé-ionisée sans pression d'une durée de 2 minutes chacun
- Dans un deuxième temps, les membranes ont été lavées avec une solution de soude à pH = 10 sous une pression de 2,5 bar pendant 20 minutes, puis rincées une fois avec de l'eau dé-ionisée.
- Un deuxième nettoyage a été réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique à pH = 2 sous une pression de 2,5 bar pendant 20 minutes, puis la membrane a été rincée plusieurs fois à l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention de la conductivité de l'eau dé-ionisée.

4.2.2.2 Nettoyage des membranes après la NF du Produit Fermenté de Soja (PFS)

La méthode de nettoyage des membranes utilisée après chaque expérience est la suivante :

- Deux rinçages rapides à l'eau du réseau sans pression d'une durée de 2 minutes chacun.
- Un lavage avec du P3-Ultrasil 10 avec une pression de 2,5 bar pendant 15 minutes.
- Un rinçage à l'eau du réseau sans pression pendant 2 minutes.
- Un rinçage à l'eau du réseau à une pression de 2,5 bar pendant 5 minutes.
- Trois rinçages à l'eau dé-ionisée sous une pression de 2,5 bar avec une durée de 5 minutes chacun.

A la fin du nettoyage, les conductivités du perméat et du rétentat doivent correspondre à celle de l'eau dé-ionisée. Une mesure de flux à l'eau est effectuée après chaque filtration pour vérifier la perméabilité des membranes.

4.2.3 Conservation des membranes

A la fin de chaque expérience de nanofiltration, les membranes sont démontées et conservées dans une solution de métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) à 5 g/L (tableau 8) si elles ne sont pas utilisées dans les 24h (sinon elles sont conservées dans de l'eau dé-ionisée). Du fait de ce stockage, un rinçage à l'eau dé-ionisée est nécessaire avant tout essai de filtration afin d'éliminer le métabisulfite.

L'intégrité des membranes est régulièrement contrôlée au cours des essais de filtration en comparant leur perméabilité à l'eau à celle mesurée lors de leur première mise en service.

Solutions	Fabricants	Masse moléculaire (g.mol^{-1})	Pureté (%)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Acros organics	190,10	97

Tableau 8 : Propriétés du produit de conservation des membranes.

4.2.4 Détermination des paramètres structuraux de membranes utilisées

4.2.4.1 Estimation de la perméabilité hydraulique

Avant tout essai de filtration, les membranes neuves (la NF270 et la DESAL DL) ont été conditionnées selon les protocoles définis dans le paragraphe 4.2.2.1 pour éliminer les produits de conservation. Un compactage a été effectué pendant une heure afin de limiter le gonflement des membranes en augmentant progressivement la pression transmembranaire.

Le flux à l'eau (J_w) est ensuite mesuré en fonction de la différence de pression transmembranaire (ΔP) afin de déterminer la perméabilité à l'eau de la membrane (L_p).

Le flux à l'eau est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$J_w = \frac{m}{\Delta t \rho S} \quad (53)$$

avec ρ la masse volumique en (g.L⁻¹), S la surface de la membrane (en m²) et Δt le temps (en s) nécessaire pour récupérer une masse m de solvant (en g).

Le flux à l'eau (J_w) croît linéairement lorsque la pression transmembranaire augmente (Figure 22) et suit la loi de Darcy (équation 1). La perméabilité à l'eau (L_p) des deux membranes (NF270 et DESAL DL) a été déduite de la pente des droites de la figure 22 et a pour valeur respective $13,5 \pm 0,2$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ et $8,8 \pm 0,2$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹.

Ces valeurs de L_p sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [Tanninen et al., 2006, Mänttari et al., 2006, Luo et al., 2009].

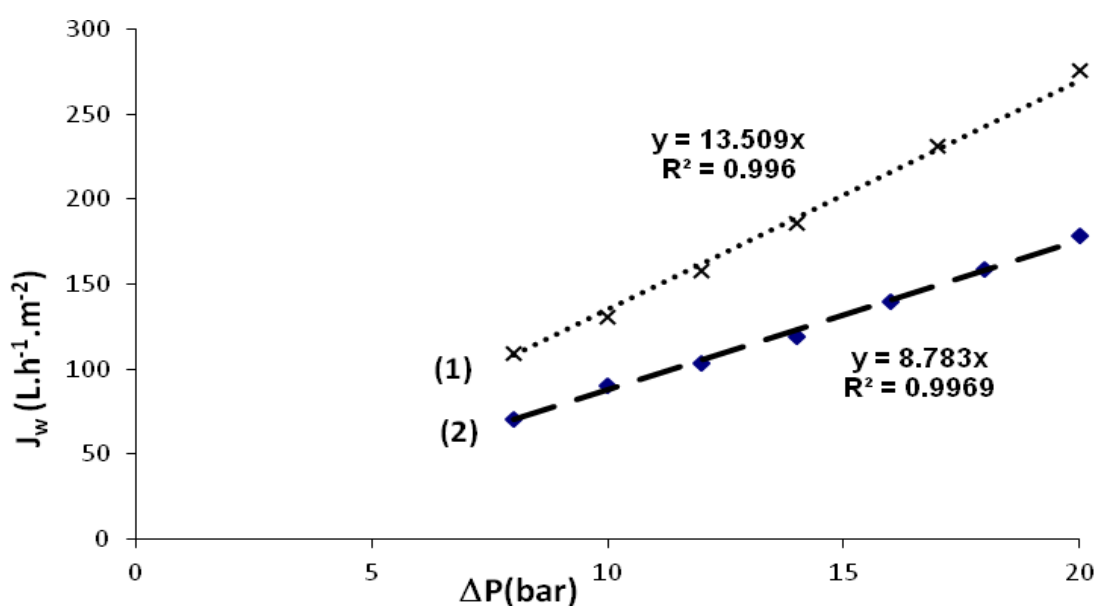


Figure 22: Variation du flux à l'eau (J_w) en fonction de la pression transmembranaire (ΔP) : (1) de la membrane NF270 et (2) la DESAL DL.

Lorsque le solvant est remplacé par la solution à traiter, il arrive que le flux observé soit plus faible. Ceci est dû à l'apparition d'une différence pression osmotique ($\Delta\pi$) qui s'oppose à la différence de pression appliquée en amont et en aval du module.

Le flux de perméat (solvant + solutés) découle de la loi de Darcy modifiée et s'écrit dans ce cas :

$$J_v = L_s (\Delta P - \Delta\pi) \quad (54)$$

avec L_s étant le perméabilité à la solution d'étude (en $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$).

Les figures 23 et 24 représentent la variation du flux perméat des mélanges ternaires et du PFS en fonction de la différence de pression transmembranaire en tenant compte de la correction de la différence de pression osmotique (équation 54). Les flux perméat des mélanges ternaires et du PFS restent linéaires en fonction de la différence de pression transmembranaire. On n'observe donc pas d'apparition de flux limites à pressions élevées lors de la filtration des différentes solutions avec variation du pH du milieu. L'écart observé entre les différentes droites est dû à l'accumulation des espèces à la surface de la membrane (phénomènes de polarisation de concentration). Ce phénomène devient très important avec l'augmentation de la concentration des solutions d'études.

La figure 25 représente les perméabilités à l'eau de différents coupons de membranes utilisées en fonction des nombres d'expériences. On remarque que les perméabilités à l'eau de ces membranes n'évoluent que très légèrement au cours des essais de nanofiltration des mélanges ternaires et du PFS. Ces résultats obtenus et l'absence de flux limite (linéarité des flux de perméat de différentes solutions) suggèrent que le colmatage à la surface de membranes est réversible. Toutefois, après la nanofiltration des solutions très concentrées (telles que le PFS et le mélange ternaire contenant CaCl_2 à 10 et 100 mM), un nettoyage a été effectué afin de retrouver les conditions initiales (flux à l'eau de référence). Les différents protocoles de nettoyage mis en place dans ce travail ont permis d'éliminer cette fine couche qui s'est formée lors du transfert des espèces à travers la membrane.

Une membrane présentant un dommage apparent (trou, déchirure,...) ou une perméabilité à l'eau anormale (différence de +/- 20% entre deux expériences) a aussitôt été remplacée par

une neuve. Six coupons de membranes ont été utilisées dans ce travail, notée DL 1, 2 et 3 (pour la membrane DESAL DL) et NF270 1, 2 et 3 (pour la membrane NF270). On remarque que le coupon DL 1 de la membrane DESAL DL possède une L_p très inférieure à celle des autres coupons (DL 2 et 3). Dans la littérature, il a été rapporté une certaine variabilité de L_p pour une même membrane (Tableau 2 du paragraphe 1 du chapitre III).

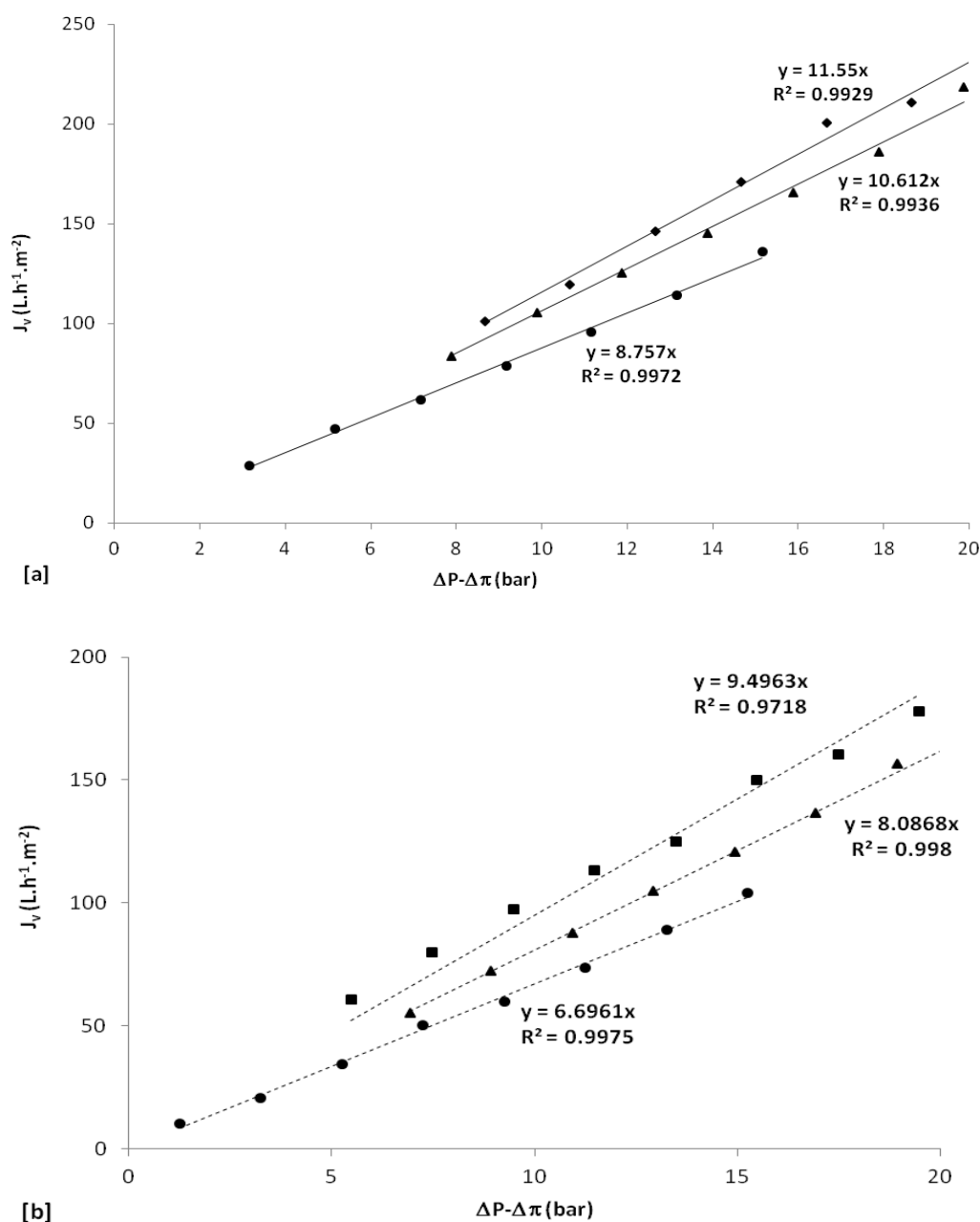
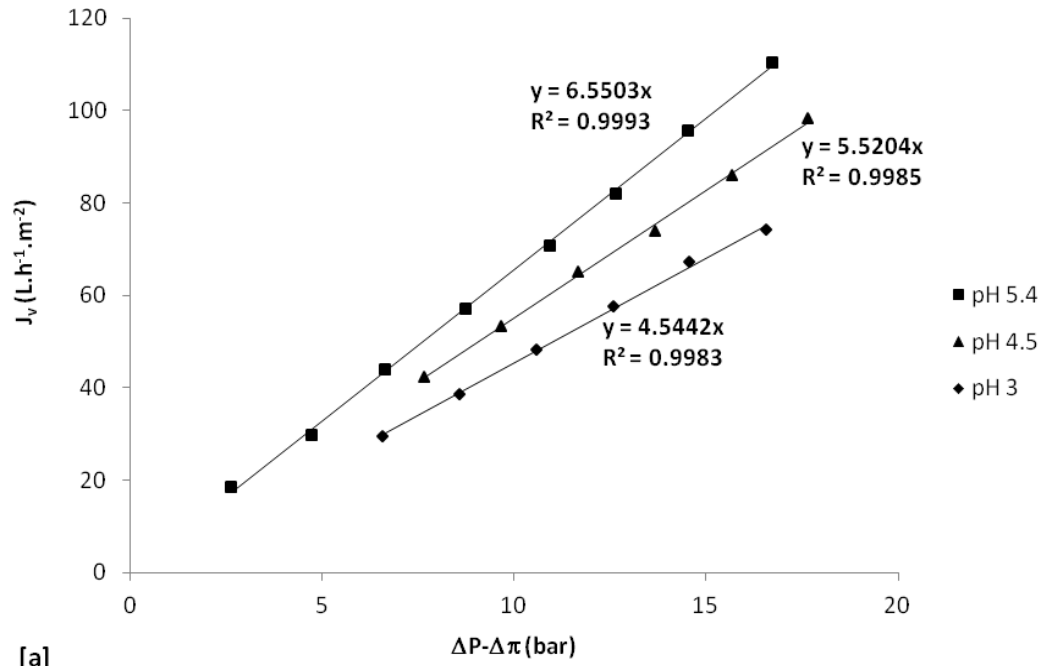
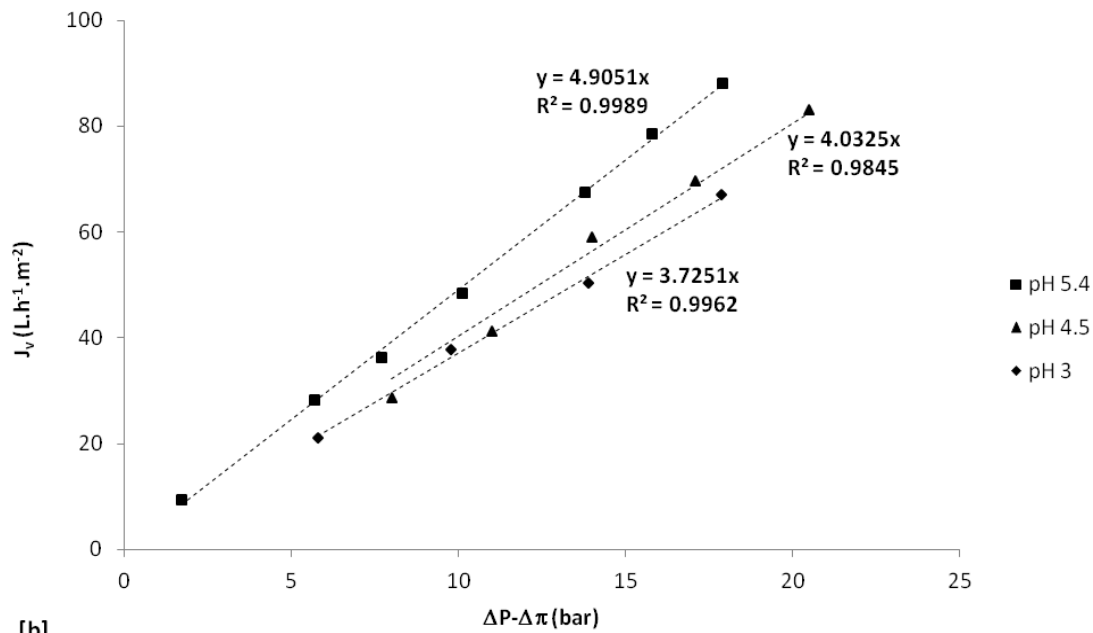


Figure 23: Variation du flux perméat des mélanges en fonction de la différence de pression : (■) mélange NaCl (1 mM) + CaCl₂ (1 mM), (▲) mélange NaCl (1 mM) + CaCl₂ (10 mM) (●) mélange NaCl (1 mM) + CaCl₂ (100 mM) ; [a] membrane NF270 et [b] membrane DESAL DL.



[a]



[b]

Figure 24: Variation du flux perméat du PFS en fonction de la différence de pression : (■) PFS à pH 5,4, (▲) PFS à pH 4,5, (●) PFS à pH3 ; [a] membrane NF270 et [b] membrane DESAL DL.

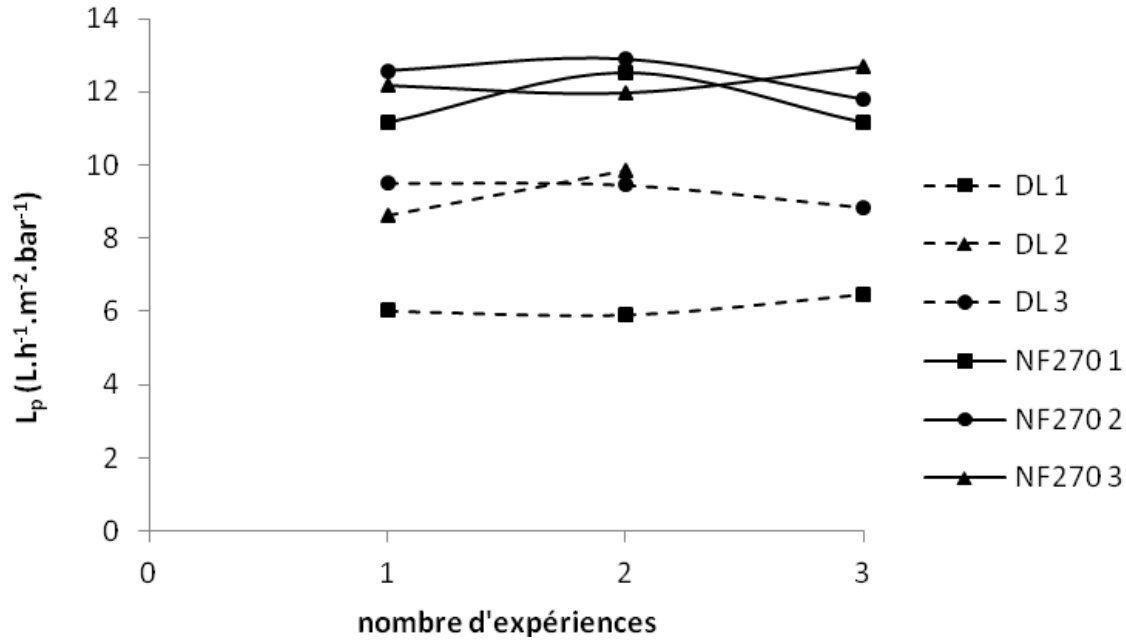


Figure 25: Variation de la perméabilité à l'eau (L_p) des différents coupons de membranes utilisées en fonction du nombre d'expériences.

4.2.4.2 Taille moyenne de pores

La taille moyenne des pores (r_p) de deux membranes a été estimée à partir des mesures de taux de rejet d'un soluté neutre, le glucose, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 9.

Le modèle SEDE a été utilisé pour estimer la valeur du rayon de pores (r_p) des deux membranes à partir du taux de rejet limite R_{lim} qui est lié au coefficient de partage (ϕ_i) et au coefficient hydrodynamique $K_{i,c}$ par l'expression suivante :

$$R_{lim} = (1 - \phi_i K_{i,c}) \quad (55)$$

En effet, pour un soluté donné, ϕ_i et $K_{i,c}$ ne dépendent que de r_p et sont donnés respectivement par les équations (27-29) et de (38-40) du chapitre II.

La figure 26 représente le taux de rejet du glucose par les membranes NF270 et DESAL DL (le phénomène de polarisation de concentration a été pris en compte en utilisant la méthode

présentée dans le paragraphe 2.6.1 du chapitre I). Une concentration massique de 500 mg.L⁻¹ a été utilisée pour les mesures de taux de rejet.

Le rayon moyen de pore estimé est de 0,37 nm pour les deux membranes. Luo et al. ont rapporté des rayons de pores supérieurs pour la NF270 de 0,43 nm et de 0,50 nm pour la DESAL DL [Luo et al., 2011]. Ces auteurs ont effectué les essais de filtration en mode frontal « dead-end ». Richards a rapporté une valeur de 0,38 nm pour le rayon de pore de la membrane NF270, ce qui est très proche de la valeur déterminée dans ce travail [Richards, 2012]. Bargeman et al. ont rapporté pour la membrane DESAL DL une taille de pore de 0,45 nm qui est supérieure à celle déterminée dans ce travail [Bargeman et al., 2005]. Richards et Bargeman et al. ont effectués les essais de filtration en mode tangentiel (« cross flow »).

Ces différences pourraient s'expliquer selon le mode filtration utilisé (mode frontal ou tangentiel) et des disparités entre les échantillons de membranes. Le rapport épaisseur des membranes sur la porosité ($\Delta x/A_k$) qui a été déduit des flux à l'eau et de l'équation (2), est égal à 0,51 μm pour la membrane NF270 et à 0,78 μm pour la membrane DESAL DL.

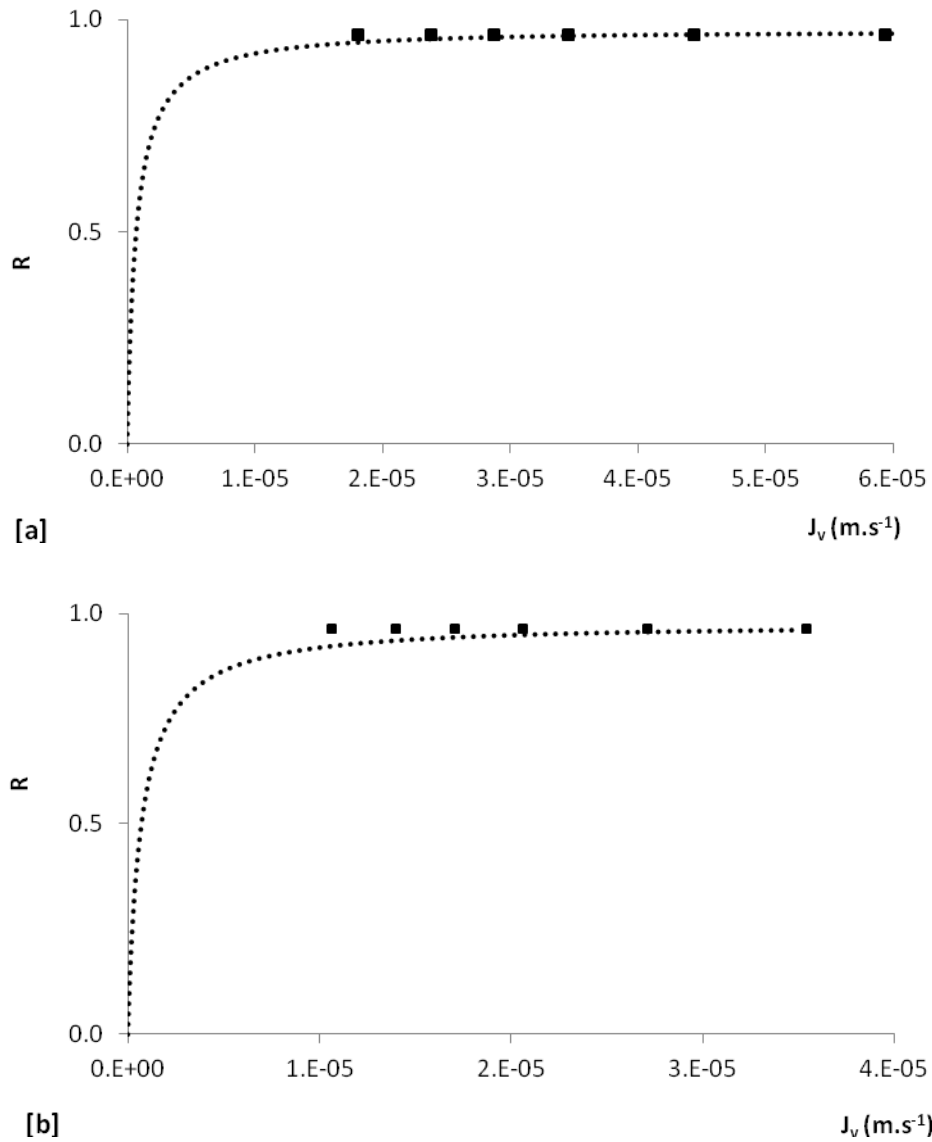


Figure 26: Variation du taux de rejet du glucose en fonction du flux volumique : (♦) taux de rejet intrinsèque du glucose et (...) ajustement avec le modèle SEDE : [a] la membrane NF270 et [b] la membrane DESAL DL.

Produits	Fabricants	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Coefficient de diffusion (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)	Rayon de Stokes (en nm)
Glucose	Fisher Scientific	180	0,69	0,365

Tableau 9 : Propriétés du soluté neutre utilisé pour la détermination de la taille de pore des membranes NF270 et DESAL DL [Luo et al., 2011].

Chapitre IV : Résultats et discussion

Dans un premier temps, notre étude a porté sur la caractérisation électrocinétique de membranes de NF et d'OI (commerciales ou fabriquées en laboratoire) afin de mettre en évidence la présence d'une couche de post-traitement à la surface de certaines membranes. En effet, certains fournisseurs modifient la composition de la couche de surfaces des membranes en déposant une très fine couche d'un autre polymère (post-traitement) afin d'améliorer les performances de séparation de ces dernières, notamment afin de réduire les phénomènes de colmatages.

Les effets de charges de surface sont en partie responsables de la sélectivité ionique des membranes de NF et d'OI. Dans la seconde partie de ce travail, nous nous sommes intéressés aux rétentions ioniques des membranes de NF dans le cas de mélanges ternaires (c'est-à-dire constitués de deux électrolytes binaires possédant un ion en commun). La majeure partie des études rapportées dans la littérature traitent le cas de mélange possédant deux co-ions différents (tel que le ion chlorure et l'ion sulfate) et un contre-ion en commun (le plus souvent l'ion sodium). Nous nous sommes intéressés ici au cas beaucoup moins étudié de mélanges contenant deux contre-ions différents (l'ion sodium et l'ion calcium) et un co-ion en commun (l'ion chlorure). Un travail de modélisation des taux de rejet ioniques et des mesures de charges ont été réalisés afin d'apporter certains éléments d'explications au comportement des membranes vis-à-vis de ce type de mélange.

Enfin, la dernière partie a été consacrée à l'application de la NF à la valorisation d'un co-produit alimentaire fourni par la société Nutrinov. Plus précisément la demande du partenaire industriel était d'étudier la faisabilité du dessalement du produit fermenté de soja (PFS) riche en sels (35% en masse) par la nanofiltration tout en retenant un maximum des sucres présents dans le PFS. Les conclusions tirées du travail de modélisation réalisées dans la partie précédente ont permis d'optimiser le procédé en jouant sur le rapport charge-concentration du système.

1. Caractérisation physico-chimique de membranes de NF et d'OI : mise en évidence d'une couche polymère de post-traitement.

Actuellement la majorité des membranes commercialisées de NF et de RO sont des matériaux composites (« thin film composite (TFC) ») constituée de trois couches distinctes, à savoir une couche support en polyester non tissé, une couche intermédiaire en polysulfone et une fine couche active en polyamide obtenue par polymérisation interfaciale. Malheureusement, les fournisseurs ne donnent aucun détail sur les procédés de synthèses de leurs membranes, ce qui limite grandement l'interprétation des performances de filtration de ces membranes.

En outre, la surface de certaines de ces membranes peut être modifiée lors d'une étape de post-traitement, telle que l'application d'une couche de revêtement de polymère hydrophile afin d'améliorer les performances de la membrane en termes de perméabilité, de taux de rejet ou de colmatage [Kimura et al., 2003, Tang et al., 2007 et 2009, Sagle et al., 2009, Widjaya et al., 2012, Dražević et al., 2013,]. Pour comprendre et optimiser les performances de séparations des membranes, il est très important de connaître leurs caractéristiques physico-chimiques de surface.

1.1 Caractérisation des groupements fonctionnels de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR)

Dans une étude préliminaire, des mesures infrarouges ont été effectuées sur quatre membranes de type polyamide totalement aromatique, trois membranes d'osmose inverse (BW30, SW30HR et BW30LE) et une de nanofiltration (NF90) (Figure 27).

Les résultats obtenus montrent, pour des nombres d'onde compris entre 650 et $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 27.a), que les quatre spectres de membranes sont similaires. Les bandes attribuées au polyamide totalement aromatique et celles assignées au polysulfone de la couche intermédiaire sont regroupées dans le tableau 10. Ces spectres représentent l'empreinte chimique des couches intermédiaires en polysulfone et des couches actives en polyamide.

Nombre d'onde compris entre 600 à 3800 cm^{-1}		Nombre d'onde compris entre 2600 à 3800 cm^{-1}	
Bandes (polyamide)	Bandes (polysulfone)	Bande d'élongation N-H	Bande d'élongation O-H
1541 cm^{-1} 1609 cm^{-1} 1641 cm^{-1}	1145-1180 cm^{-1} 1235 cm^{-1} 1280-1350 cm^{-1} 1385 cm^{-1} 1488 et 1587 cm^{-1}	3470 cm^{-1}	3300 cm^{-1}

Tableau 10 : Bandes d'élongation et de vibration de la couche de polyamide et de la sous-couche en polysulfone rapportées dans la littérature [Tang et al., 2009].

En zoomant sur la région correspondant aux nombres d'ondes supérieurs à 2600 cm^{-1} , il apparaît de légères différences sur les spectres des quatre membranes (Figure 27.b). Pour les deux membranes NF90 et BW30LE, la bande large centrée sur 3300 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation des liaisons O-H des fonctions acides carboxyliques et résultant de la réticulation incomplète du polyamide de la couche active des membranes, présente un épaulement. Celui-ci situé vers 3470 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons N-H des groupements amides. On peut noter sur la figure 27.b que cette légère déformation de la bande large centrée sur 3300 cm^{-1} est absente sur les spectres des deux membranes BW30 et SW30HR.

Tang et al. ont attribué l'absence d'épaulement à la présence d'une couche de revêtement riche en fonctions alcools tel que le polyvinyle alcool (PVA) résultant de l'étape de post-traitement des membranes [Tang et al., 2007]. Les résultats obtenus (Figure 27.b) suggèrent donc que les membranes BW30 et SW30HR sont post-traitées alors que les membranes NF90 et BW30LE ne les sont pas.

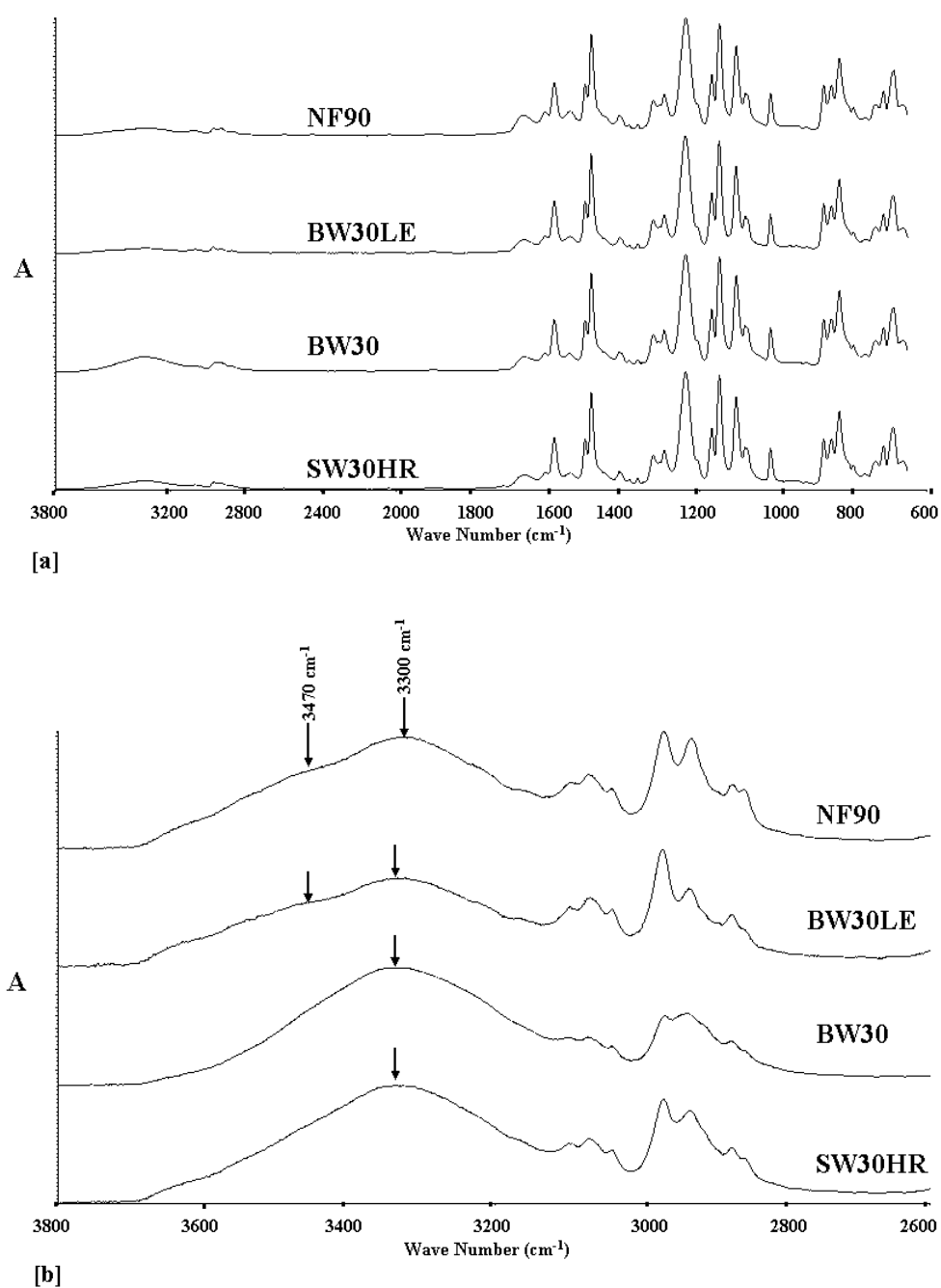


Figure 27: [a] Spectres infrarouges complets, [b] Zoom des spectres infrarouges dans la gamme de 2600-3800 cm^{-1} des membranes NF 90, BW30LE, BW30 et SW30HR.

1.2. Caractérisation des propriétés électrocinétiques de surface

La figure 28 représente la variation du potentiel zêta des membranes NF90, BW30LE, BW30 et SW30HR en fonction du pH avec une solution de KCL à 10^{-3} mol/L sous atmosphère contrôlée. Le point isoélectrique (pie) des membranes NF90 et SW30HR est de 4 et de 4,5 pour les membranes BW30LE et BW30. Pour des pH supérieurs au pie, les membranes sont chargées négativement. Cette charge négative provient de l'ionisation des groupements acides carboxylique ($-\text{COOH}$) de la couche active.

Le potentiel zêta des membranes NF 90 et BW30LE augmente nettement en valeur absolue avec le pH. Au-delà de $\text{pH} \approx 8$, un pseudo plateau est atteint, dû à la déprotonation quasi totale des groupements $-\text{COOH}$ de surface.

Le comportement électrocinétique des membranes BW30 et SW30HR est différent de celui des membranes NF90 et BW30LE. En effet une variation importante du potentiel zêta est observée pour des valeurs de pH supérieur au pie puis un pseudo plateau se dessine mais .au-delà de $\text{pH} \approx 9$ le potentiel de zêta diminue de nouveau, traduisant une augmentation de la densité de charge négative de ces membranes. Cette brusque augmentation est due à l'ionisation de groupements fonctionnels de très faible acidité tels que les fonctions alcools. Le pKa du polyvinyle alcool (PVA) rapporté par Hosny et al. est de 10,6 [Hosny et al., 2013]. Nos résultats sont compatibles avec la présence d'une couche de PVA à la surface des membranes BW30 et SW30HR et corroborent donc les conclusions suggérées par les spectres infrarouges.

On constate par ailleurs que la valeur absolue du potentiel zêta de la membrane BW30 est inférieure à celle de la membrane BW30LE possédant pourtant le même pie. Cette différence s'explique par le revêtement partiel à la surface de la couche active en polyamide de la membrane BW30 par une couche de PVA qui est neutre sur une large gamme de pH ($\text{pKa}_{\text{PVA}} = 10,6$).

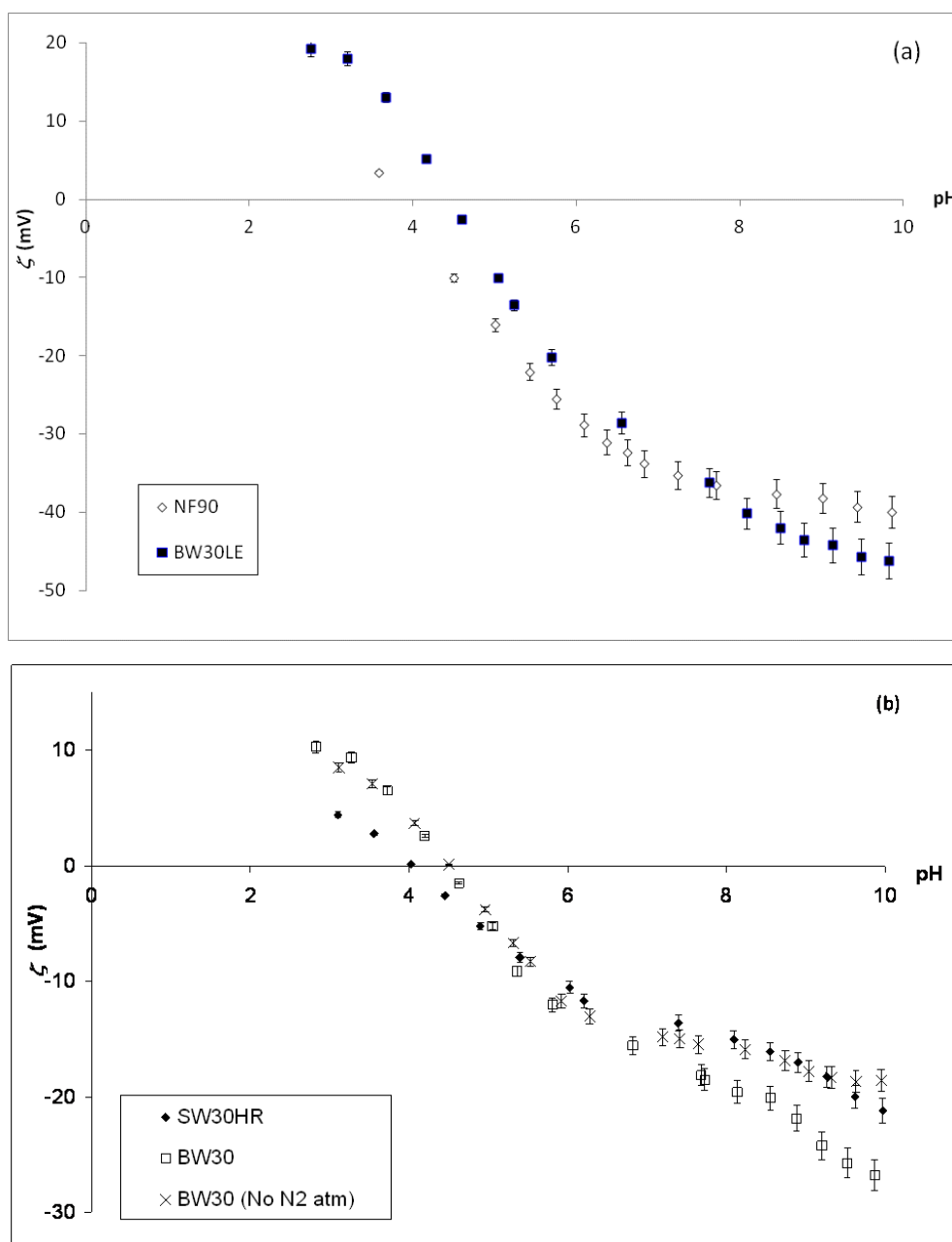


Figure 28: Variation du potentiel zêta des membranes NF 90, BW30LE (a), BW30 et SW30HR (b) en fonction du pH d'une solution de KCl à 10^{-3} mol/L sous atmosphère contrôlée (N_2) et à l'air libre (pour la membrane BW30 seulement).

Il est à noter que la mise en évidence des couches de post-traitement à partir de mesures électrocinétiques n'a jamais été réalisée auparavant. Ces travaux ont été publiés dans la revue « Journal of Membrane Science » [Idil Mouhoumed et al., 2014]. Il est recommandé d'effectuer ces mesures expérimentales sous atmosphère contrôlée (barbotage de N_2) car la dissolution du dioxyde de carbone est susceptible de masquer l'ionisation des fonctions de très faible acidité telles que les fonctions alcools du PVA. En effet lorsque les mesures sont effectuées à l'air ambiant, la dissolution du dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant rend le pH instable en milieu alcalin et le pH doit être réajusté fréquemment par ajout de base. Ceci conduit à l'augmentation progressive de la conductivité électrique de la solution de mesure (par rapport à des mesures effectuées sous atmosphère contrôlée pour lesquelles le pH reste stable) qui influe sur les mesures électrocinétiques. En effet, le potentiel zêta diminue en valeur absolue à mesure que la conductivité de la solution d'étude augmente. La figure 27.b montre une comparaison entre le potentiel zêta de la membrane de BW30 obtenue avec ou sans atmosphère contrôlée. L'ionisation de la couche de revêtement en PVA est beaucoup plus marquée lorsque les mesures électrocinétiques sont effectuées en chassant le dioxyde de carbone par barbotage de N_2 .

La figure 29 montre aussi la variation du potentiel zêta en fonction du pH pour trois membranes de NF, TFC-SR2, TFC-SR3 et NF270, qui possèdent toutes une couche active en polyamide semi-aromatique. Les mesures électrocinétiques montrent que la membrane TFC-SR2 est traitée par une couche contenant des groupements possédant des fonctions de très faible acidité (ceux-ci s'ionisent à partir de $pH \approx 8$) tandis que la NF270 et la TFC-SR3 ne sont pas traitées. Contrairement à ce qui a été observé pour les membranes BW30 et BW30LE, les membranes TFC-SR2 et TFC-SR3 présentent des pI différents (4,8 et 4,2 respectivement) mais des valeurs de potentiels zêta très proches. Cela suggère que le processus de synthèse de la couche active en polyamide est différent pour la TFC-SR2 et la TFC-SR3 alors que la membrane BW30 semble seulement différer de la BW30LE par le post-traitement de la couche active.

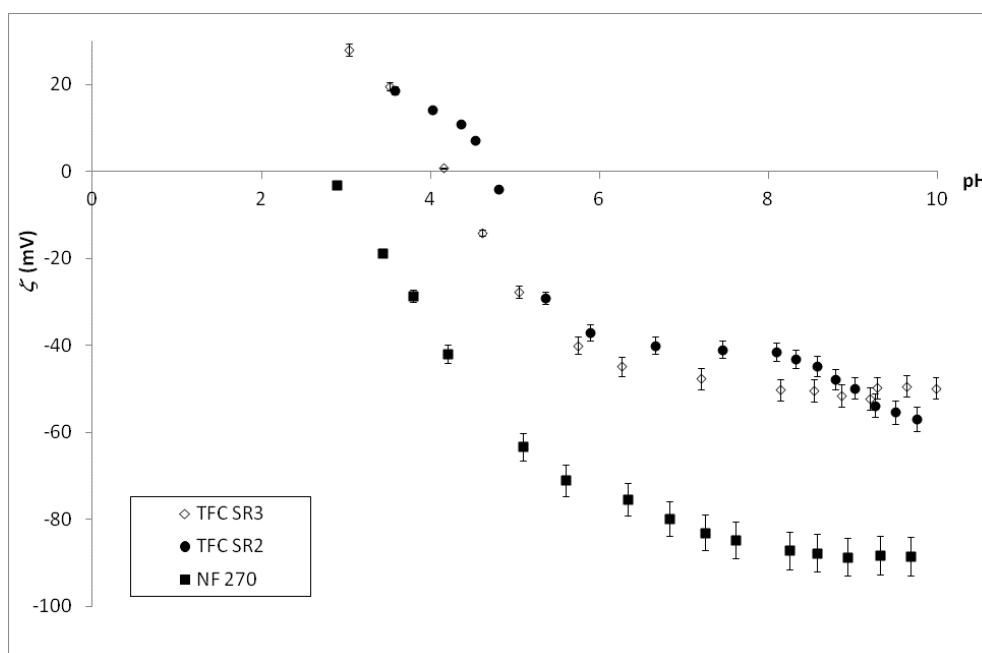


Figure 29: Variation du potentiel zêta des membranes TFC SR3, TFC SR2 et NF270 en fonction du pH dans une solution de KCl à 10^{-3} mol/L sous atmosphère contrôlée.

Les résultats montrés précédemment, les spectres infrarouges et les mesures électrocinétiques conduisent aux mêmes conclusions. Mais les mesures électrocinétiques sont préférables car la méthode est beaucoup plus sensible. Ce type de mesures électrocinétiques a aussi été utilisé pour la caractérisation de surface de deux membranes d'osmose inverse i-phobe 2 et ESPA4.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 30 et 31. La figure 30 montre les résultats des spectres infrarouges de deux membranes d'osmose inverse dans la gamme de nombre d'onde $2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$. Pour les deux membranes i-phobe 2 et ESPA4, la bande large centrée sur 3300 cm^{-1} présente un épaulement. Ce résultat suggère que les groupements fonctionnels de la couche active de ces deux membranes ne contiennent pas de fonctions alcools. Les mesures électrocinétiques effectuées sur la membrane ESPA4 sont en accord avec les résultats obtenus sur la figure 30 (apparition d'un plateau pour des pH supérieurs à 6 environ, ce qui traduit l'ionisation complète des fonctions acides carboxyliques). Mais pour la membrane i-phobe 2, les mesures électrocinétiques rapportées sur la figure 31 montrent clairement la présence des fonctions hexafluoroalcools présentes à la surface de la membrane i-phobe 2. En effet, le potentiel zêta de la membrane i-phobe 2 diminue fortement pour des pH supérieurs à 9 en raison de la dissociation des fonctions hexafluoroalcools (celles-ci possèdent un pK_a voisin de 10 [Zazouli et al., 2009, La et al., 2010]).

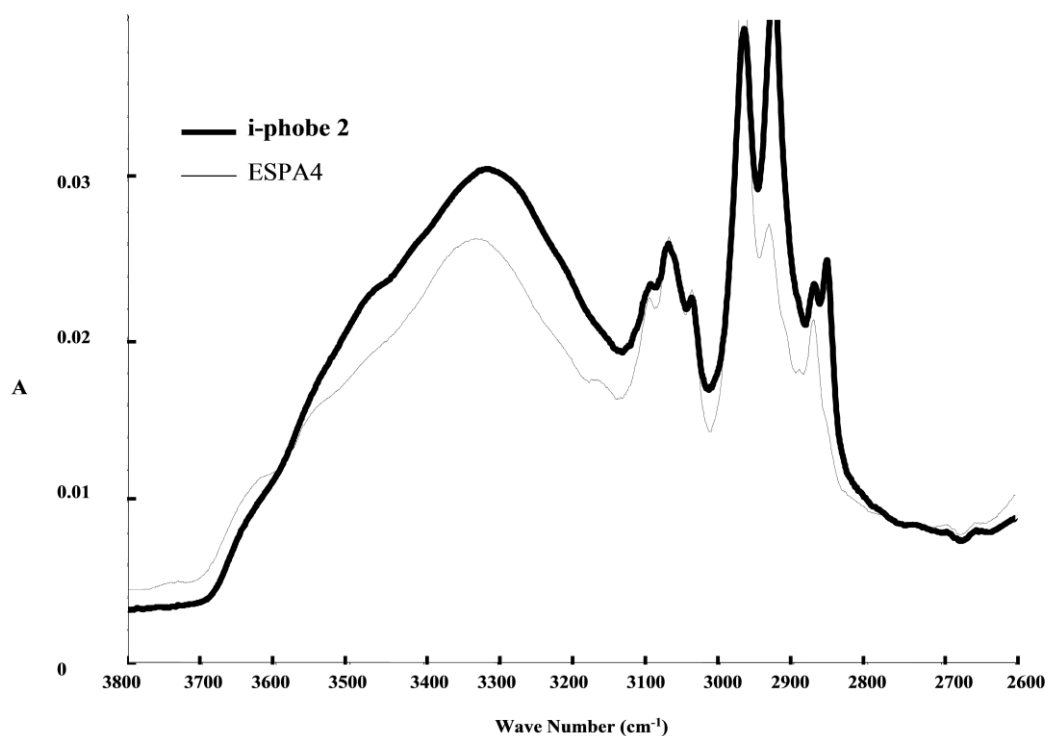


Figure 30: Spectres ATR-FTIR des membranes d'OI i-phobe 2 et ESPA 4.

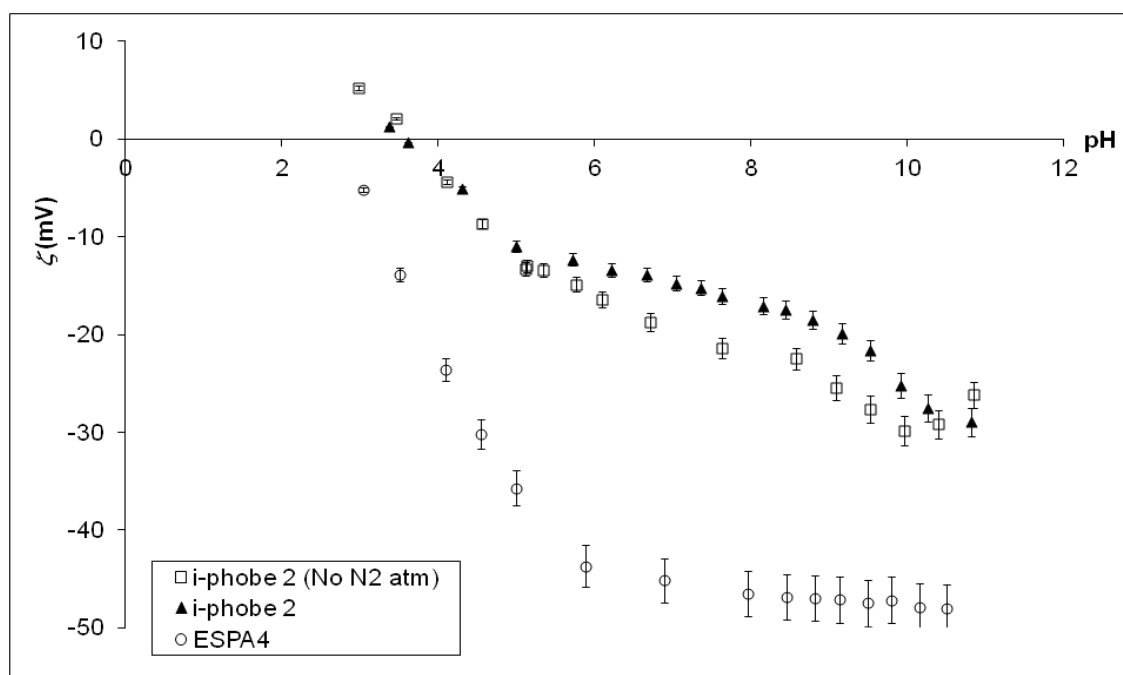


Figure 31: Variation du potentiel zêta membranes OI i-phobe 2 et ESPA 4 en fonction du pH des dans une solution KCl à 10^{-3} mol/L.

La figure 31 montre également une comparaison du potentiel zêta de la membrane i-phobe 2 calculé à partir des mesures de courant d'écoulement effectuées sans et sous atmosphère contrôlée. Il faut noter que la plupart des mesures électrocinétiques sur des membranes rapportés dans la littérature ont été réalisées dans des conditions atmosphériques [Hunter, 1996, Fievet et al., 2003, Nghiem et al., 2006, Tang et al., 2007, Cavaco Morão et al., 2008, Simon et al., 2009, Zazouli et al., 2009, La et al., 2010, Richards et al., 2010, Buksek et al., 2010, Yaroshchuk et al., 2010, Tu et al., 2011, Déon et al., 2012, Hosny et al., 2013, Fargues et al., 2013, Kezia et al., 2013, Lee et al., 2013, De Munari et al., 2013]. À notre connaissance, un seul auteur rapporte avoir réalisé les mesures électrocinétiques (potentiel d'écoulement) avec une solution d'électrolyte dégazée [Wang et al., 2013]. Il est également important de mentionner que certaines mesures électrocinétiques sont faites avec une solution d'électrolyte mise en circulation au moyen d'un gaz sous pression [Yaroshchuk et al., 2002, Kimura et al., 2003, Szymczyk et al., 2013]. Cependant, de tels systèmes ne permettent pas d'éliminer efficacement le dioxyde de carbone dissous dans la solution de mesure puisque cette dernière doit être remise périodiquement à la pression atmosphérique à chaque fois que le sens de circulation de la solution d'étude est inversé [Fievet et al., 2003, Cavaco Morão et al., 2008, Déon et al., 2012]. Comme le montre la figure 30, les valeurs du potentiel zêta sont indépendantes du protocole expérimental (air ambiant ou atmosphère contrôlée) pour les pH inférieurs à environ 5, c'est à dire dans la gamme de pH pour laquelle la quantité des ions bicarbonate et carbonate est négligeable ($pK_a(H_2CO_3 / HCO_3^-) = 6,35$ et $pK_a(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,33$). Par contre, des différences importantes apparaissent à pH élevé, ce qui peut être attribué à la présence d'ions HCO_3^- et CO_3^{2-} résultant de la dissolution du dioxyde de carbone de l'air ambiant dans la solution d'électrolyte. À pH élevé, la conductivité électrique de la solution mesurée à l'air ambiant est plus élevée que celle faite sous atmosphère contrôlée (voir Figure 32). Cette augmentation de la conductivité tend à diminuer le potentiel zêta (en valeur absolue) comme observé sur la Figure 28b pour la membrane BW30. Cependant sur la figure 31, le potentiel zêta de la membrane i-phobe 2 est nettement plus négatif lorsqu'il est mesuré à l'air ambiant (sans barbotage de diazote) malgré l'effet de conductivité. Ce résultat suggère que les anions HCO_3^- et CO_3^{2-} s'adsorbent sensiblement à la surface de la membrane i-phobe 2 de telle sorte que l'augmentation de la densité de charge négative résultant de l'adsorption d'anions compense l'effet de la conductivité électrique. On peut noter que pour un pH supérieur à 10 l'augmentation de la conductivité mesurée à l'air ambiant est si élevée (Figure 32) que l'effet de conductivité sur le potentiel zêta devient plus important que l'adsorption des anions carbonates. Il est à noter que l'adsorption spécifique des ions bicarbonates et

carbonates a également été mis en évidence récemment sur la surface de nanoparticules d'oxyde de métal [Wang *et al.*, 2013]. Enfin, étant donné que la conductivité électrique de la solution et l'adsorption des anions provenant de la dissolution de dioxyde de carbone ont des effets opposés sur le potentiel zêta, il convient de souligner que les résultats présentés sur la Figure 28b ne permettent pas de conclure sur l'adsorption possible des ions bicarbonate et / ou carbonates sur la membrane BW30 (par exemple, l'adsorption peut se produire, mais l'impact sur le potentiel zêta pourrait être "masqué" par un effet dominant de la conductivité électrique de la solution).

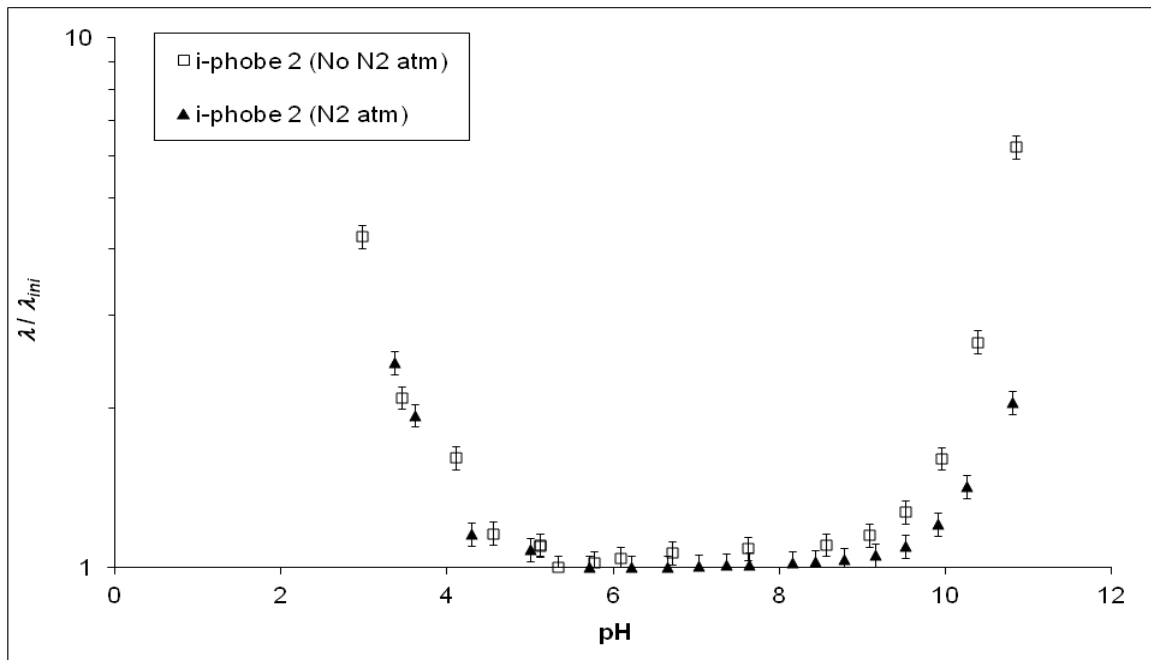


Figure 32: Variation de la conductivité électrique de la solution (rapportée à la conductivité de la solution au pH naturel) en fonction du pH de la membrane i-phobe 2 avec ou sans atmosphère contrôlée.

2. Etude du transport de mélanges d'électrolytes en NF

Les performances de séparation d'une membrane de NF vis-à-vis d'un mélange de plusieurs électrolytes (solution multi-ionique) dépendent notamment de la concentration des différents ions présents dans le mélange, de leur valence, de leur taille mais également de leur mobilité à l'intérieur des pores [Wang et al., 2006, Tanninen et al., 2006].

Dans la littérature, l'étude de la rétention de mélanges d'ions a été rapportée dans plusieurs études. Cependant, ces études considèrent pour la plupart des mélanges contenant plusieurs anions différents (Cl^- et SO_4^{2-} par exemple) mais un seul type de cations, commun aux différents électrolytes présents dans le mélange [Tsuru et al., 1990, Garcia-Aleman et al., 2004, Szymczyk et al., 2006, Tanninen et al., 2006, Yaroshchuk et al., 2011, Pérez-González et al., 2015].

Les études de modélisation portant sur des mélanges contenant un seul type d'anions et différents cations restent quant à elles très limitées car la physique sous-jacente au transport sous gradient de pression de systèmes ioniques contenant plusieurs contre-ions (les membranes de NF étant pour la plupart chargées négativement sur une large gamme de pH comme montré dans la partie précédente) étant beaucoup plus complexe [Yaroshchuk et Vovkogon, 1994, Szymczyk, 2013]. Dans cette partie du travail nous avons étudié le transport de ce type de systèmes multi-ioniques en combinant des mesures électrocinétiques telles que celles développées dans la première partie de cette étude à un travail de modélisation afin de tenter d'expliquer le comportement des membranes de NF vis-à-vis de mélanges contenant plusieurs types de cations. Pour cela des mélanges ternaires contenant les ions Ca^{2+} , Na^+ et Cl^- dans différentes proportions ont été considérés.

2.1 Rétentions ioniques expérimentales pour des mélanges $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$

Des mesures expérimentales de taux de rejet ont été effectuées avec les membranes DESAL DL et NF270 et trois mélanges ioniques ($\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$) dans des proportions différentes. Dans tous les cas étudiés, la concentration de NaCl a été fixée à 1 mM tandis que la concentration de CaCl_2 a été variée (1, 10 et 100 mM). Les figures 33 à 38 montrent les taux de rejet intrinsèques des ions Ca^{2+} , Na^+ et Cl^- en fonction du flux volumique de perméat pour les deux membranes et les différents mélanges (le phénomène de polarisation de concentration a été pris en compte en utilisant la méthode présentée dans le paragraphe 2.6.1 du chapitre I).

Les résultats obtenus montrent une forte rétention des ions Ca^{2+} (comprise entre 70% et 99%) pour les deux membranes. La rétention des cations monovalents (Na^+) est quant à elle beaucoup plus faible et diminue fortement avec l'augmentation de la concentration des cations divalents dans le mélange. La rétention des anions Cl^- augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Ca^{2+} en solution pour les deux membranes mais reste toujours intermédiaire entre celle des ions Ca^{2+} et Na^+ (afin d'assurer l'électroneutralité dans le perméat et dans le rétentat).

Pour les mélanges contenant 10 mM et 100 mM de CaCl_2 , la rétention des ions Na^+ est négative (ce qui correspond à une concentration plus élevée dans le perméat que dans le rétentat) aux faibles flux volumiques puis redevient positive aux flux volumiques plus élevés (mais en restant toujours très inférieure à la rétention des ions Ca^{2+}). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature pour différents types de membranes de NF [Szoke *et al.*, 2002, Garcia-Aleman *et al.*, 2004, Ouyang *et al.*, 2008, Déon *et al.*, 2009, Yaroshchuk *et al.*, 2011, Déon *et al.*, 2012].

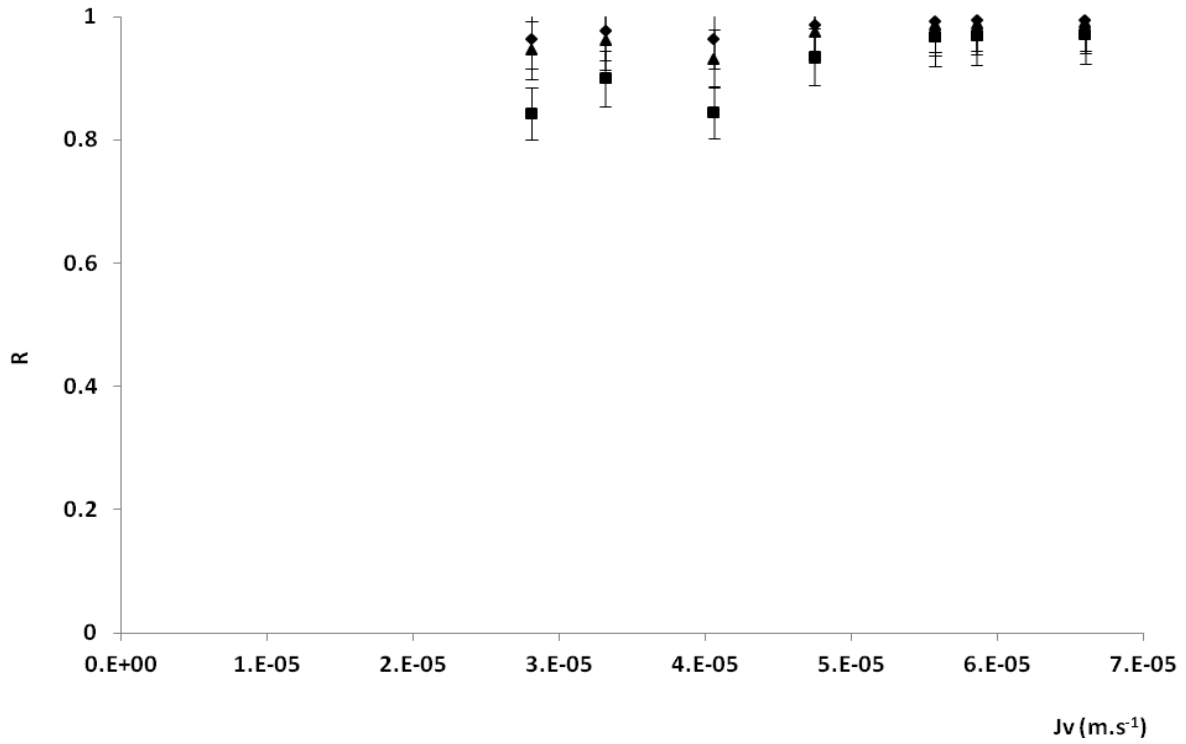


Figure 33: Taux de rejet intrinsèque des ions ($\blacksquare$) Na^+ , ($\blacktriangle$) Cl^- , et ($\blacklozenge$) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange $CaCl_2$ (1 mM) + $NaCl$ (1 mM) de la membrane NF270.

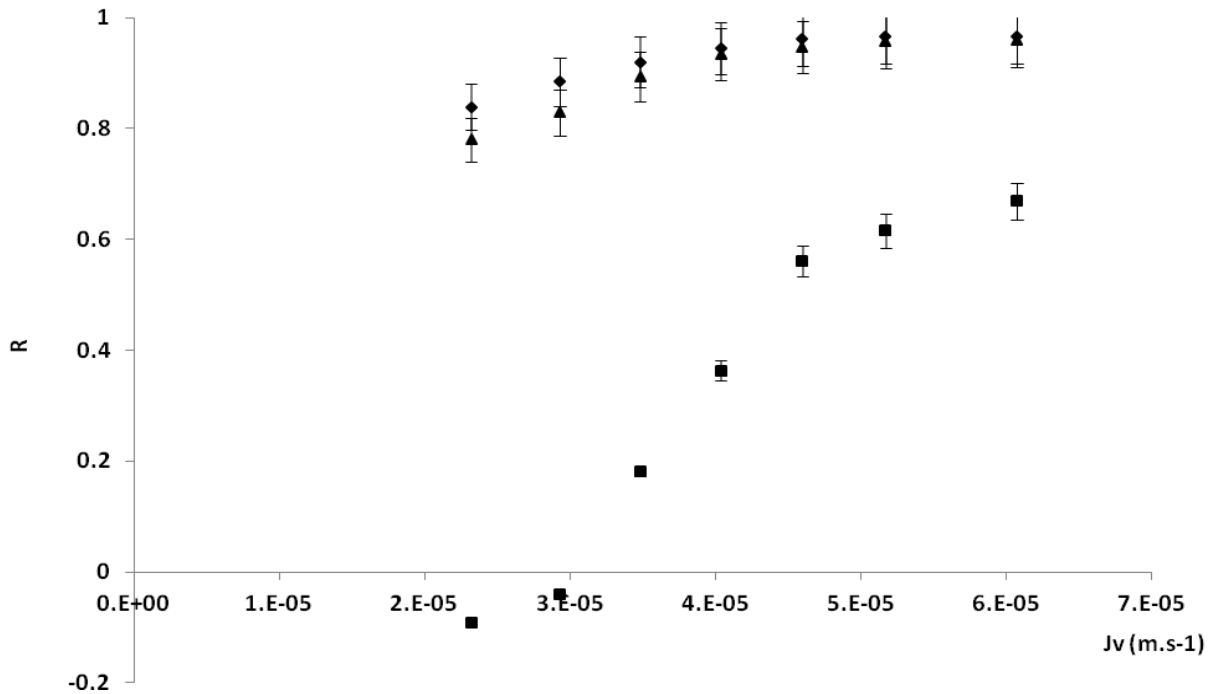


Figure 34: Taux de rejet intrinsèque des ions ($\blacksquare$) Na^+ , ($\blacktriangle$) Cl^- , et ($\blacklozenge$) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange $CaCl_2$ (10 mM) + $NaCl$ (1 mM) de la membrane NF270.

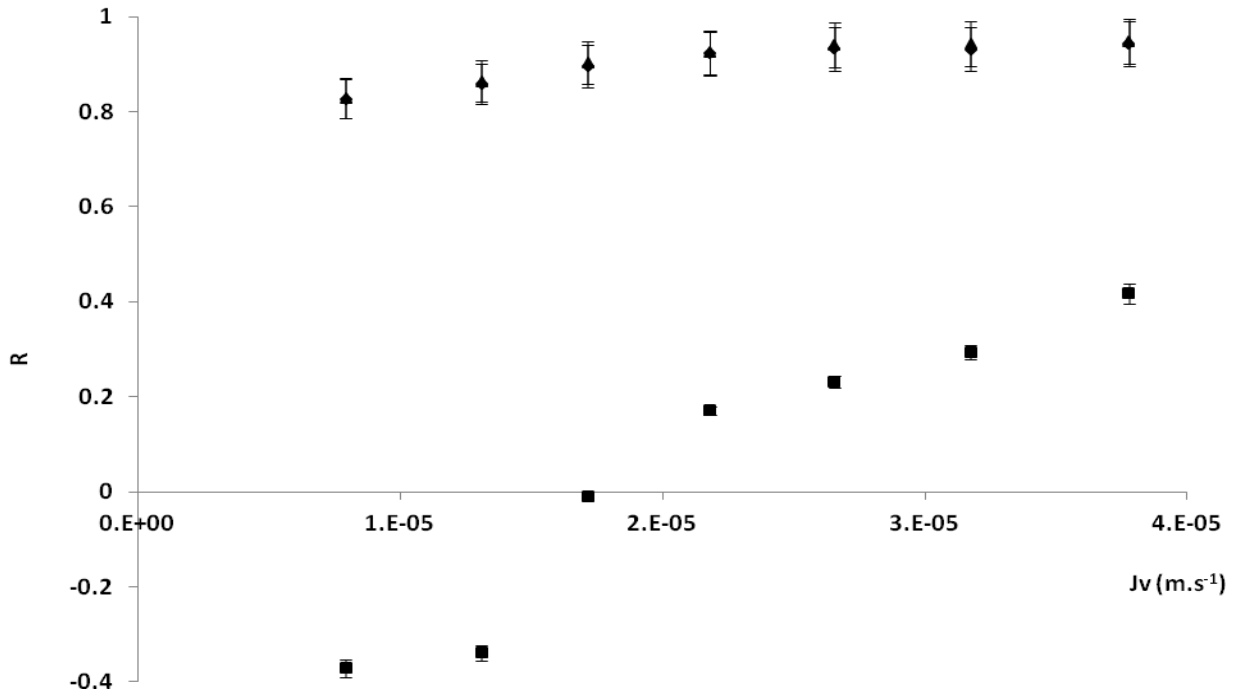


Figure 35: Taux de rejet intrinsèque des ions (■)Na⁺, (▲)Cl⁻, et (◆)Ca²⁺ en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl₂ (100 mM) + NaCl (1 mM) de la membrane NF270.

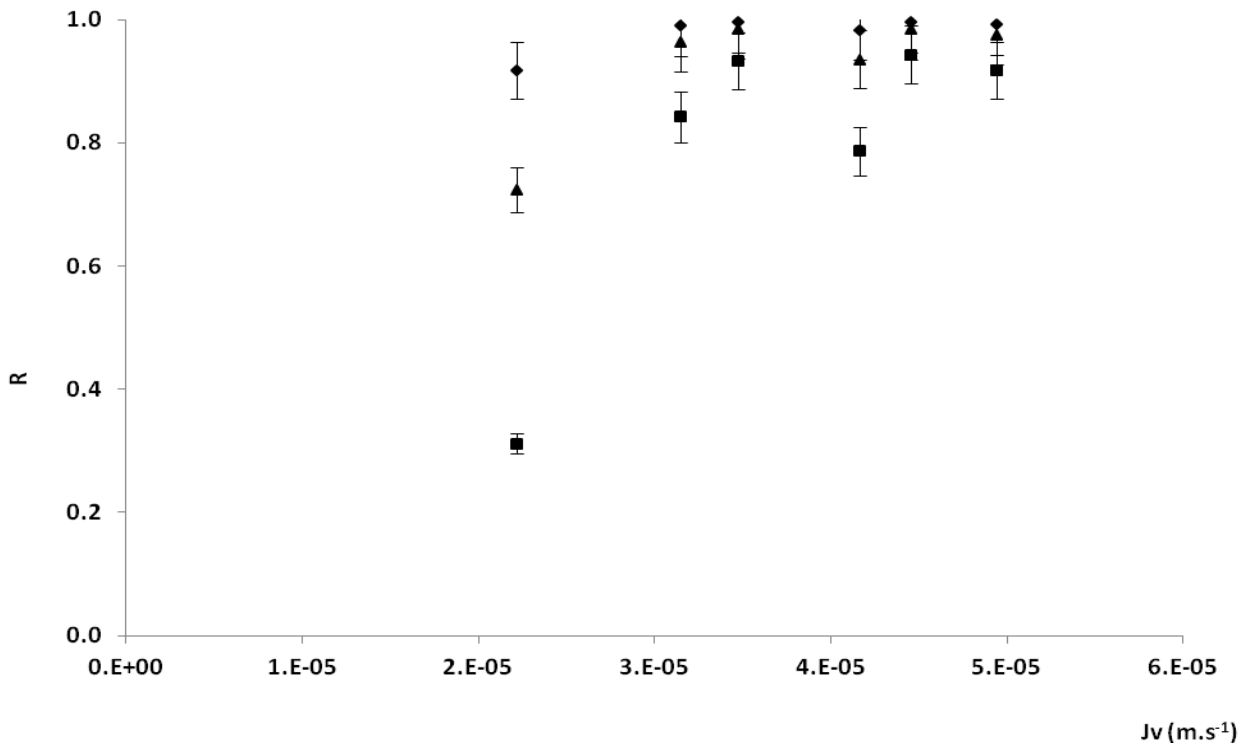


Figure 36: Taux de rejet intrinsèque des ions (■)Na⁺, (▲)Cl⁻, et (◆)Ca²⁺ en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl₂ (1 mM) + NaCl (1 mM) de la membrane DESAL DL.

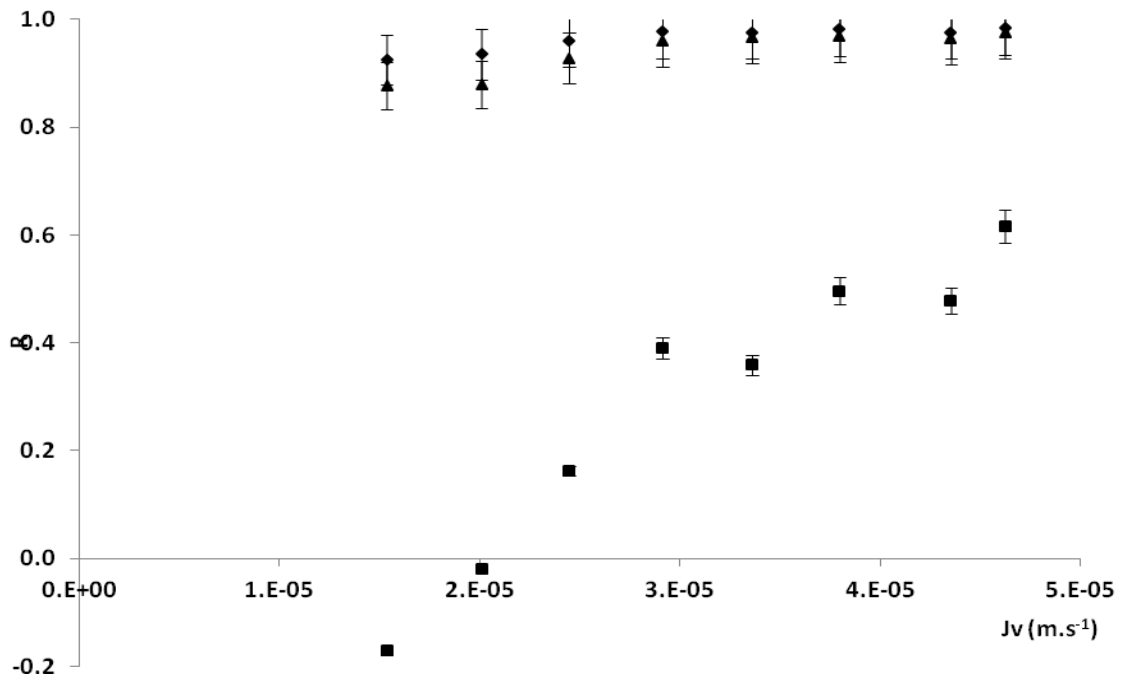


Figure 37: Taux de rejet intrinsèque des ions (■)Na⁺, (▲)Cl⁻, et (◆)Ca²⁺ en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl₂ (10 mM) + NaCl (1 mM) de la membrane DESAL DL.

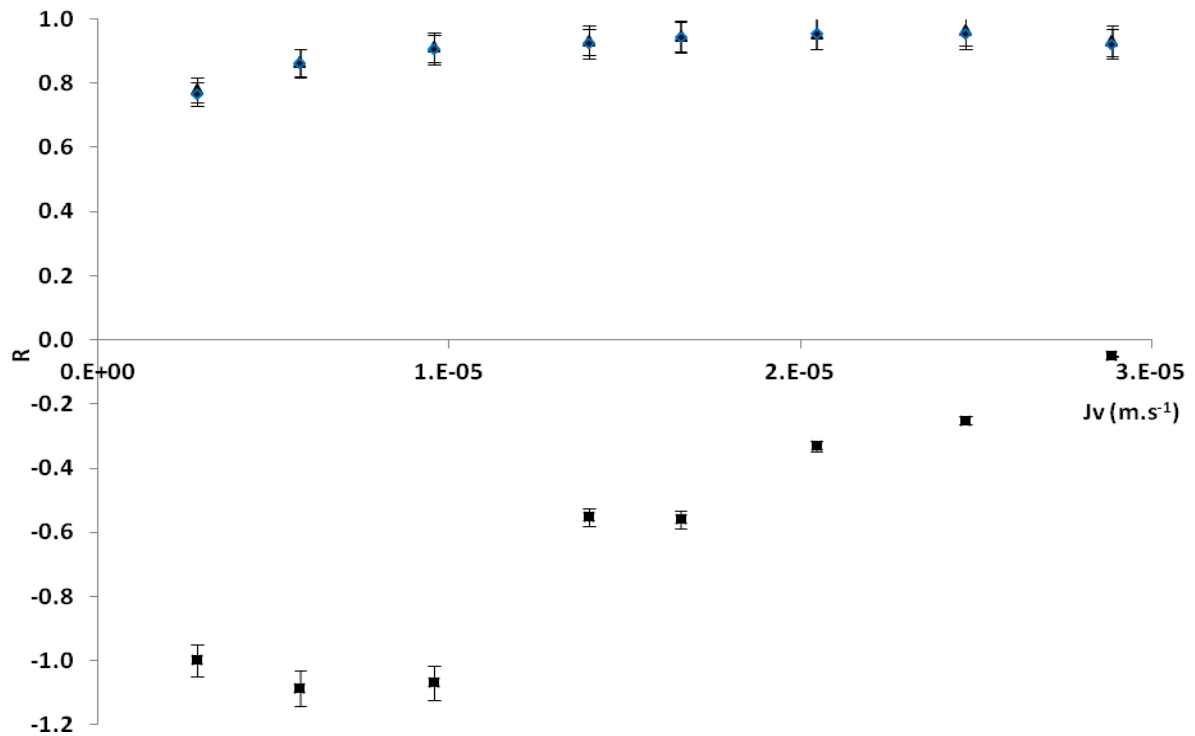


Figure 38: Taux de rejet intrinsèque des ions (■)Na⁺, (▲)Cl⁻, et (◆)Ca²⁺ en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl₂ (100 mM) + NaCl (1 mM) de la membrane DESAL DL.

Il est intéressant de noter que le phénomène de rétention négative d'ions monovalents observé aux faibles flux volumiques de perméat en présence d'ions divalents de même signe est un phénomène bien connu lorsque ces deux ions sont de même signe que la densité de charge de surface de la membrane [Yaroshchuk, 1995]. Une illustration de ce phénomène est donnée sur la figure 39.

Les membranes polymériques de NF étant généralement chargées négativement sur une large gamme de pH, plusieurs auteurs [Peeters et al., 1999, Afonso et de Pinho, 2000, Tay et al., 2002, Jiang et al., 2003, Teixeira et al., 2005, Mänttari et al., 2006] ont évoqué pour expliquer les résultats de rétention avec les mélanges d'électrolytes 1 :1 et 2 :1, la possibilité d'une adsorption spécifique des cations divalents sur la surface des membranes de NF, dans des proportions telles que la densité de charge effective des membranes deviendrait positive (on parle dans ce cas d'adsorption super-équivalente). Afin de vérifier la pertinence de cette affirmation nous avons étudié les propriétés électriques de surface des membranes DESAL DL et NF 270 en présence d'ions Ca^{2+} à partir de mesures de courant d'écoulement tangentiel et du protocole expérimental décrit précédemment.

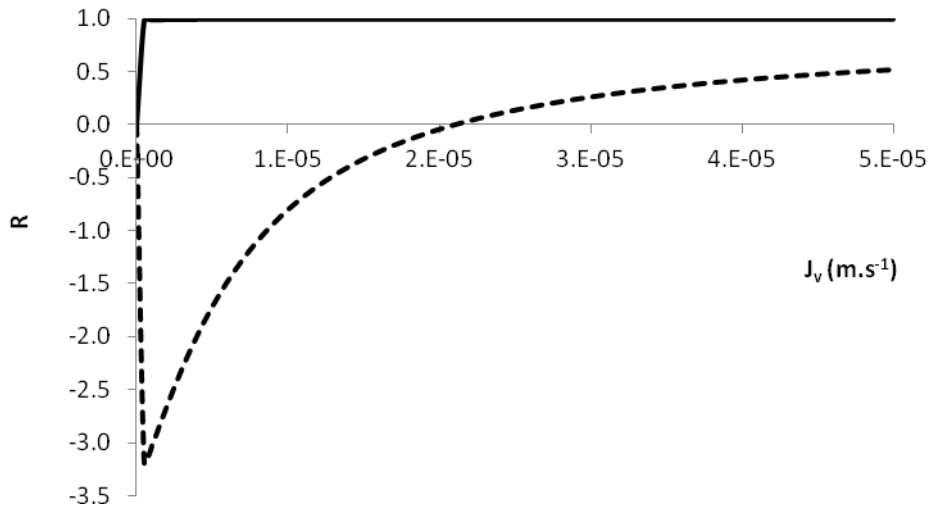


Figure 39: Taux de rejet intrinsèque des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl_2 (10 mM) + NaCl (1 mM). Les caractéristiques de la membrane utilisée pour la simulation : $r_p = 0,4 \text{ nm}$; $\Delta x/A_k = 1 \text{ } \mu\text{m}$; $X = 10 \text{ mol.m}^{-3}$; $\varepsilon_p = 58$.

2.2 Caractérisation électrocinétique des membranes en présence des ions Ca^{2+}

Les figures 40 et 41 représentent la variation du potentiel zêta (obtenu à partir de mesures de courant d'écoulement tangentiel) des membranes NF270 et DESAL DL en fonction du pH pour des solutions de NaCl et de CaCl_2 à 1 mM ainsi que pour les mélanges NaCl (1 mM) + CaCl_2 (1 mM) et NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM). Les signaux électrocinétiques étant écrantés lorsque la force ionique du milieu augmente, il n'a pas été possible de mesurer le potentiel zêta des membranes dans le cas du mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (100 mM).

Quelle que soit la solution d'étude la membrane NF270 se révèle être plus chargée que la membrane DESAL DL. Dans une solution de NaCl 1 mM, les points isoélectriques (pie) des membranes NF270 et DESAL DL sont respectivement égaux à 3,5 et à 4,2. Pour des pH supérieurs à leur pie, les deux membranes sont chargées négativement en raison de l'ionisation des fonctions acides carboxyliques présentes à leur surface. Les potentiels zêta observés pour des pH inférieurs au pie proviennent de l'ionisation des fonctions amines résiduelles sur les chaînes de polyamide (une adsorption spécifique de protons à la surface des membranes peut également contribuer à la densité de charge positive mesurée à bas pH).

Lorsque des ions Ca^{2+} sont introduits dans la solution de mesure, aucune modification du point isoélectrique des membranes NF270 et DESAL DL n'est observée même dans le cas du mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM). Ce résultat indique une absence d'adsorption spécifique significative des ions Ca^{2+} à la surface des membranes NF270 et DESAL DL et exclut donc la possibilité d'une inversion de la densité de charge effective de la membrane lors de la filtration des mélanges NaCl + CaCl_2 (figures 33 à 38). Les potentiels zêta plus faibles (en valeur absolue) mesurés en présence de chlorure de calcium (Figures 39 et 40) sont liés au phénomène de compression de double couche [Hunter, 1981] dû à l'augmentation de la force ionique du milieu en présence de CaCl_2 .

Afin de tenter d'apporter une explication aux séquences expérimentales de rétentions montrées sur les figures 33 à 38 et aux performances des deux membranes vis-à-vis des ions Na^+ nous avons complété cette partie de l'étude par un travail de modélisation en utilisant le modèle SEDE présenté dans le chapitre II de ce manuscrit comme un modèle de compréhension.

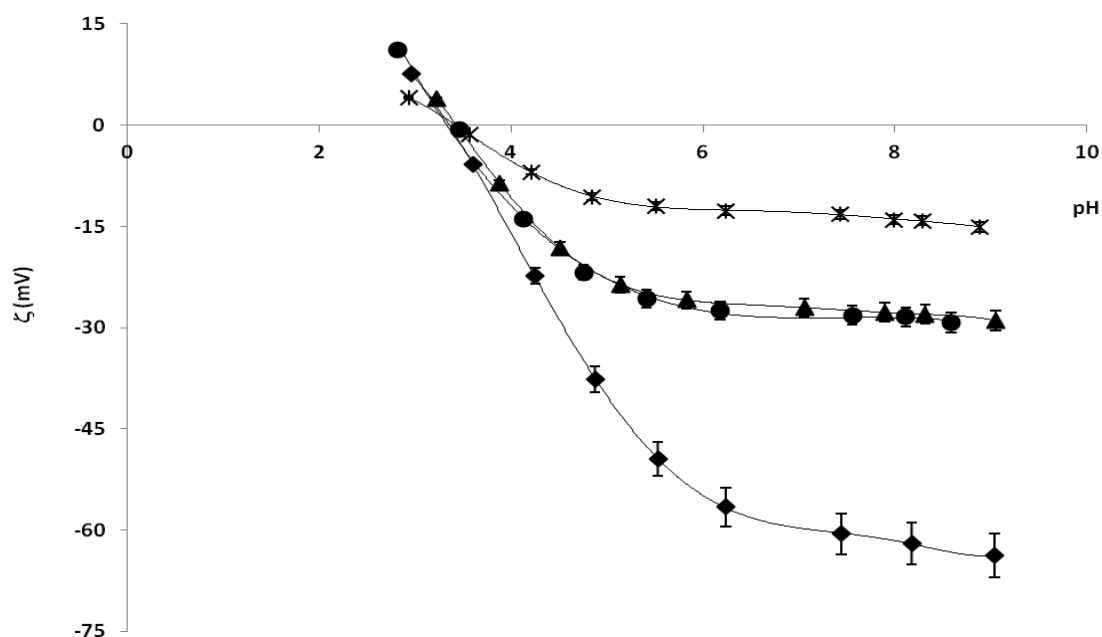


Figure 40: Variation du potentiel zeta de la membrane NF270 en fonction du pH de différentes solutions ; ($\blacklozenge$) NaCl (1mM), ($\bullet$) CaCl₂ (1 mM), ($\blacktriangle$) NaCl (1 mM) + CaCl₂ (1 mM), ($*$) NaCl (1 mM) + CaCl₂ (10 mM).

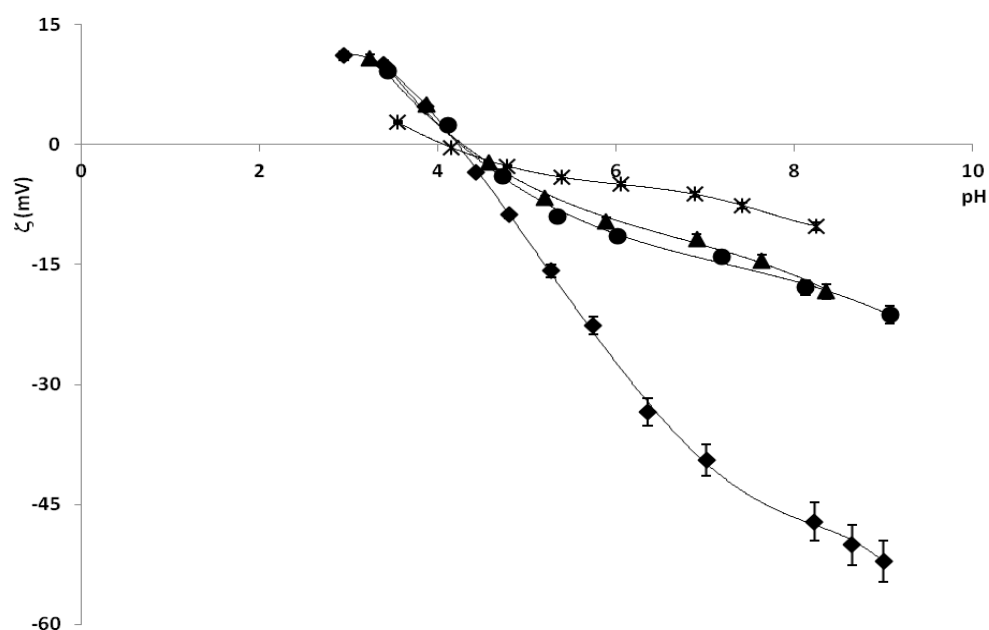


Figure 41: Variation du potentiel zeta de la membrane DESAL DL en fonction du pH de différentes solutions ; ($\blacklozenge$) NaCl (1 mM), ($\bullet$) CaCl₂ (1 mM), ($\blacktriangle$) NaCl (1 mM) + CaCl₂ (1 mM), ($*$) NaCl (1 mM) + CaCl₂ (10 mM).

2.3 Modélisation du transport de mélanges d'électrolytes

Sauf mention contraire, les caractéristiques structurales de la membrane utilisée pour les simulations sont : $r_p = 0,37 \text{ nm}$, $\Delta x/A_k = 0,78 \text{ }\mu\text{m}$ (ce qui correspond aux caractéristiques structurales déterminées précédemment pour la membrane DESAL DL). Les coefficients de diffusion et les rayons de Stokes des ions sont données dans le tableau 5 du chapitre III. Pour plus de clarté, seuls les taux de rejets des cations sont montrés sur les figures. Les différents effets (électriques, stériques et diélectriques) seront étudiés séparément afin d'estimer l'importance de chacun.

2.3.1 Influence des effets électriques

La figure 42 représente la rétention des ions Na^+ et Ca^{2+} pour des valeurs de la densité de charge volumique de -10 et de -200 mol.m^{-3} pour le mélange à 10 mM de CaCl_2 . Pour des faibles densités de charge volumique, les ions Na^+ sont plus retenus que les ions Ca^{2+} et leurs retentions restent positives à faibles flux. Ces résultats ne correspondent pas aux séquences obtenues expérimentalement. En augmentant la densité de charge volumique (en valeur absolue), les séquences de rétentions théoriques s'inversent et les ions Ca^{2+} sont plus retenus que les ions Na^+ . Cette inversion des séquences est obtenue pour des densités de charges volumiques de -100, -200 et de -2000 mol.m^{-3} respectivement pour les mélanges à 1, 10 et 100 mM de CaCl_2 . Il faut signaler qu'une valeur de -2000 mol.m^{-3} pour la densité de charge volumique n'est pas possible pour des membranes de NF mais correspond plus à l'ordre de grandeur de la capacité d'échange des membranes échangeuses d'ions [Pismenskaya et al., 2008, Ghalloussi et al., 2014]. De plus les rétentions théoriques sont très largement inférieures à celles obtenues expérimentalement.

On conclut donc que les effets électriques (résultant de l'exclusion de Donnan) ne permettent pas à eux seuls d'expliquer les rétentions expérimentales observées sur les figures 33 à 38.

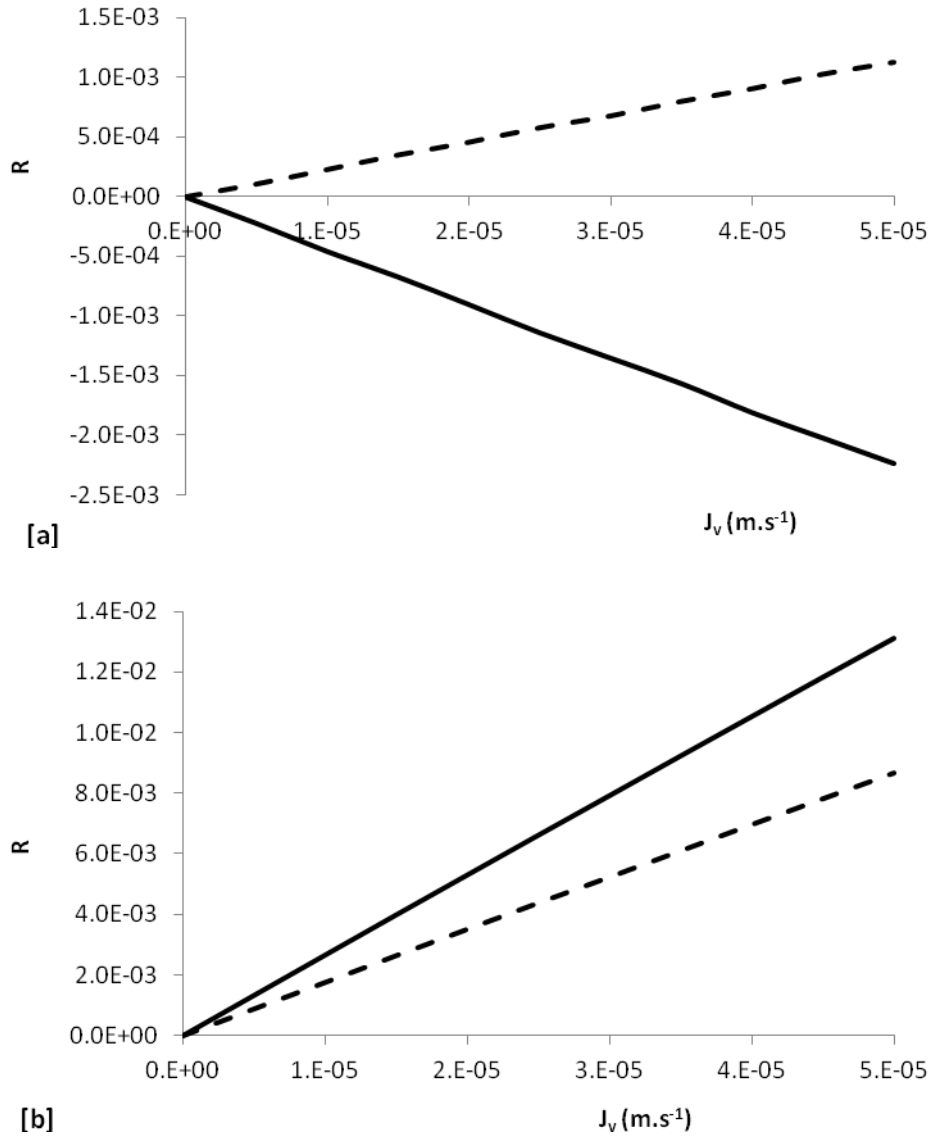


Figure 42: Taux de rejet des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat du mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM) : [a] $X = -10 \text{ mol.m}^{-3}$, [b] $X = -200 \text{ mol.m}^{-3}$.

2.3.2 Influence des effets stériques

La figure 43 représente la rétention des ions Na^+ et Ca^{2+} (pour le mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM)) par des membranes non chargées avec des rayons de pores de 1, 0,5 et 0,37 nm. En diminuant le rayon de pore, on observe une forte rétention des ions Ca^{2+} par rapport à celle des ions Na^+ , le rayon de Stokes des ions Ca^{2+} étant significativement plus grand que celui des ions Na^+ . La rétention des ions Na^+ reste négative quel que soit le flux (Figure 42). Ces mêmes résultats sont obtenus avec les mélanges à 1 et 100 mM de CaCl_2 . Or expérimentalement les retentions des ions Na^+ sont positives à flux élevés (Figure 33 à 38). Des simulations complémentaires indiquent que les retentions des ions Na^+ ne deviennent positives que pour des valeurs de flux de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (correspondant à une différence de pression transmembranaire de 2000 bar environ), ce qui est irréaliste par rapport aux flux expérimentaux (entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $6 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ pour une différence de pression de 20 bar).

L'ion Ca^{2+} possède un rayon de Stokes environ deux fois supérieur à celui de Na^+ ($r_{\text{Ca}^{2+}} (0,310 \text{ nm}) > r_{\text{Na}^+} (0,184 \text{ nm})$). La rétention des ions est fortement influencée par les effets stériques (liés au rapport de taille des ions et du pore). Dans le cas des membranes de NF, les effets stériques jouent un rôle très important dans la séparation des ions en solution mais à eux seuls ils n'expliquent pas les retentions expérimentales positives des ions Na^+ observées à flux élevés.

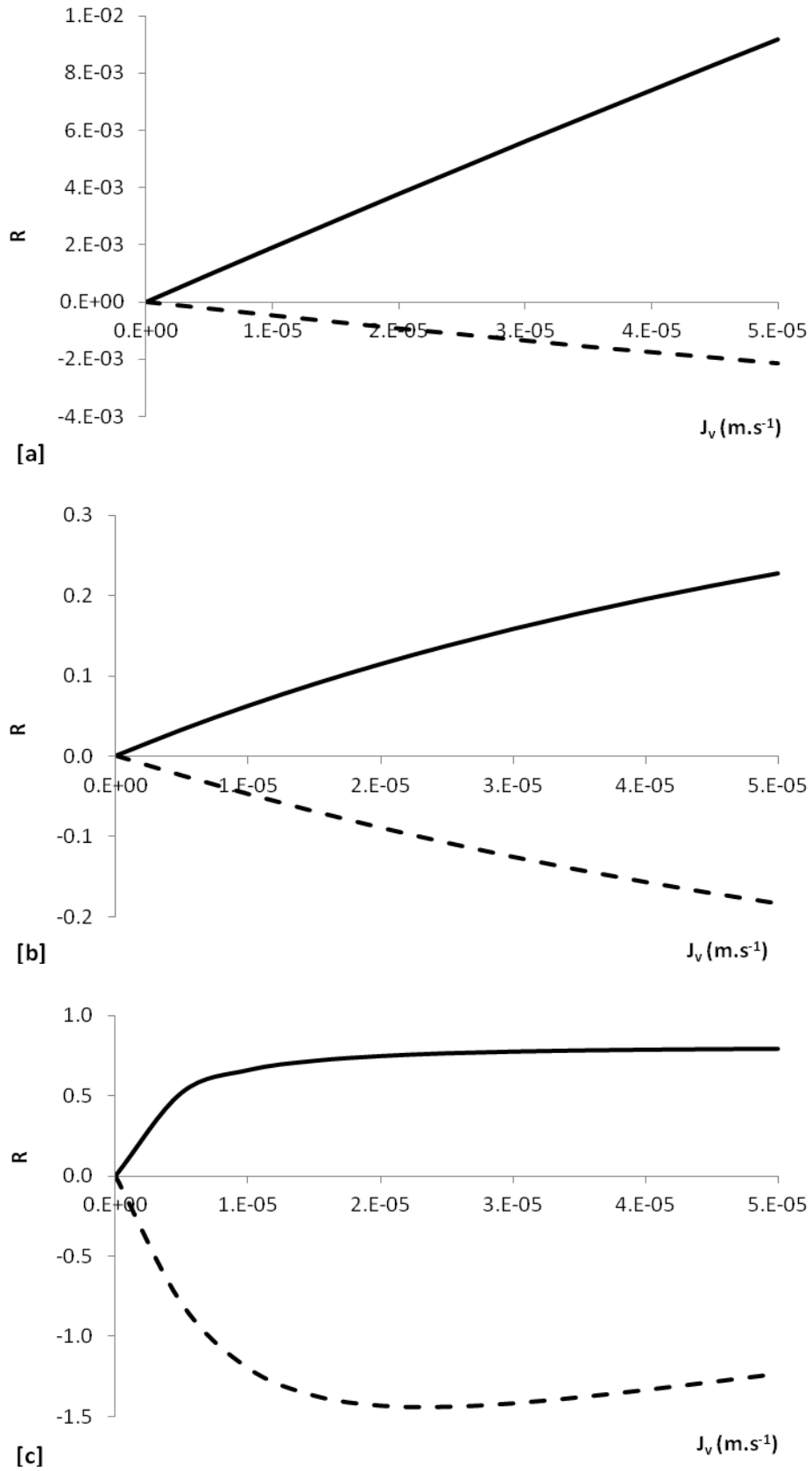


Figure 43: Taux de rejet des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat du mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM) : [a] $r_p = 1 \text{ nm}$, [b] $r_p = 0,5 \text{ nm}$ et [c] $r_p = 0,37 \text{ nm}$.

2.1.3 Influence des effets diélectriques

La figure 44 représente la rétention des ions Na^+ et Ca^{2+} pour différentes constantes diélectriques (58 et 40) pour le mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM). Les ions Ca^{2+} sont plus fortement retenus lorsque la constante diélectrique à l'intérieur des pores diminue alors que la rétention des ions Na^+ est négative pour tous les flux. Les effets diélectriques sont plus importants pour les cations divalents (puisque les effets diélectriques varient avec le carré de la valence (voir équation (31))). Des simulations complémentaires indiquent que les rétentions des ions Na^+ ne deviennent positives que pour des valeurs de flux de l'ordre de $5.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (correspondant à une différence de pression transmembranaire de 1200 bar), ce qui est irréaliste par rapport aux flux expérimentaux (correspondant à une différence de pression maximale voisine de 20 bar).

On conclut donc que les effets diélectriques ne permettent pas à eux seuls d'expliquer les rétentions expérimentales montrées sur les figures 33 à 38.

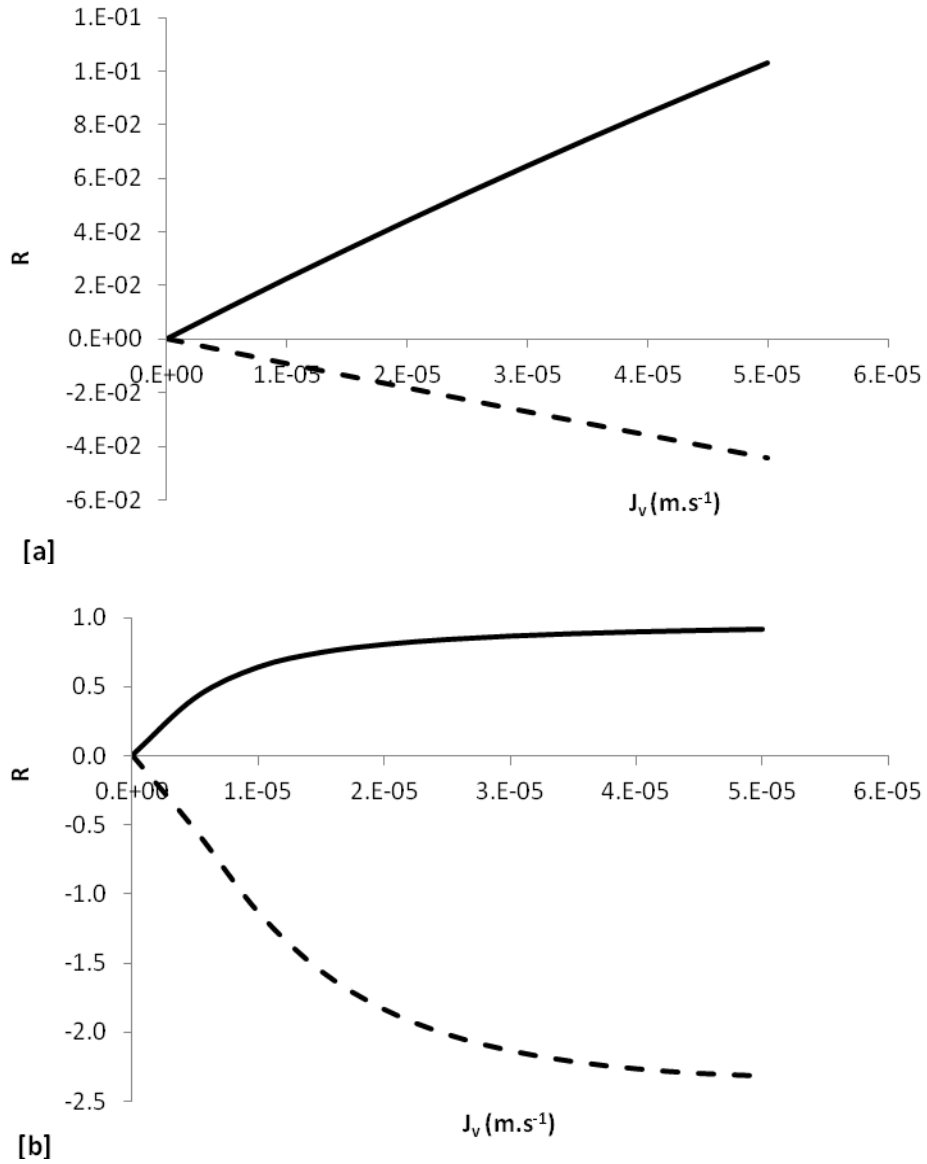


Figure 44: Taux de rejet des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat du mélange NaCl (1 mM) + CaCl_2 (10 mM) ; [a] $\epsilon_p = 58$, [b] $\epsilon_p = 40$.

2.1.4 Combinaison des différents effets

Les effets d'exclusions électriques / stériques mais aussi diélectriques n'expliquent pas les rétentions obtenus expérimentalement lorsqu'ils sont pris en compte séparément pour les différents mélanges à 1, 10 et 100 mM de CaCl_2 .

En combinant les effets électriques / stériques et avec des densités de charge volumiques élevées, les ions Na^+ sont plus retenus que les ions Ca^{2+} . La rétention des ions Na^+ reste positive par rapport à celle de Ca^{2+} (négative) sur tous les flux (Figure 45a). Les mêmes résultats sont obtenus pour le mélange à 1 mM de CaCl_2 quelle que soit la valeur de densité de charge volumique. En diminuant la densité de charge volumique, les séquences s'inversent et les ions Ca^{2+} sont plus retenus que les Na^+ . La rétention de Na^+ est positive à flux élevés ce qui correspond aux séquences expérimentales mais les rétentions sont très faibles par rapport à celles obtenues expérimentalement (Figure 45b). Pour de très faibles densités de charge volumiques, la rétention des Na^+ reste négative sur tout les flux (Figure 45c). Mais les rétentions des ions Na^+ ne deviennent positives que pour des valeurs de flux correspondant à une différence de pression transmembranaire d'environ 200 bar, ce qui n'est pas compatible avec nos expériences. Les mêmes résultats sont obtenus avec le mélange à 100 mM de CaCl_2 pour des faibles densités de charges volumiques.

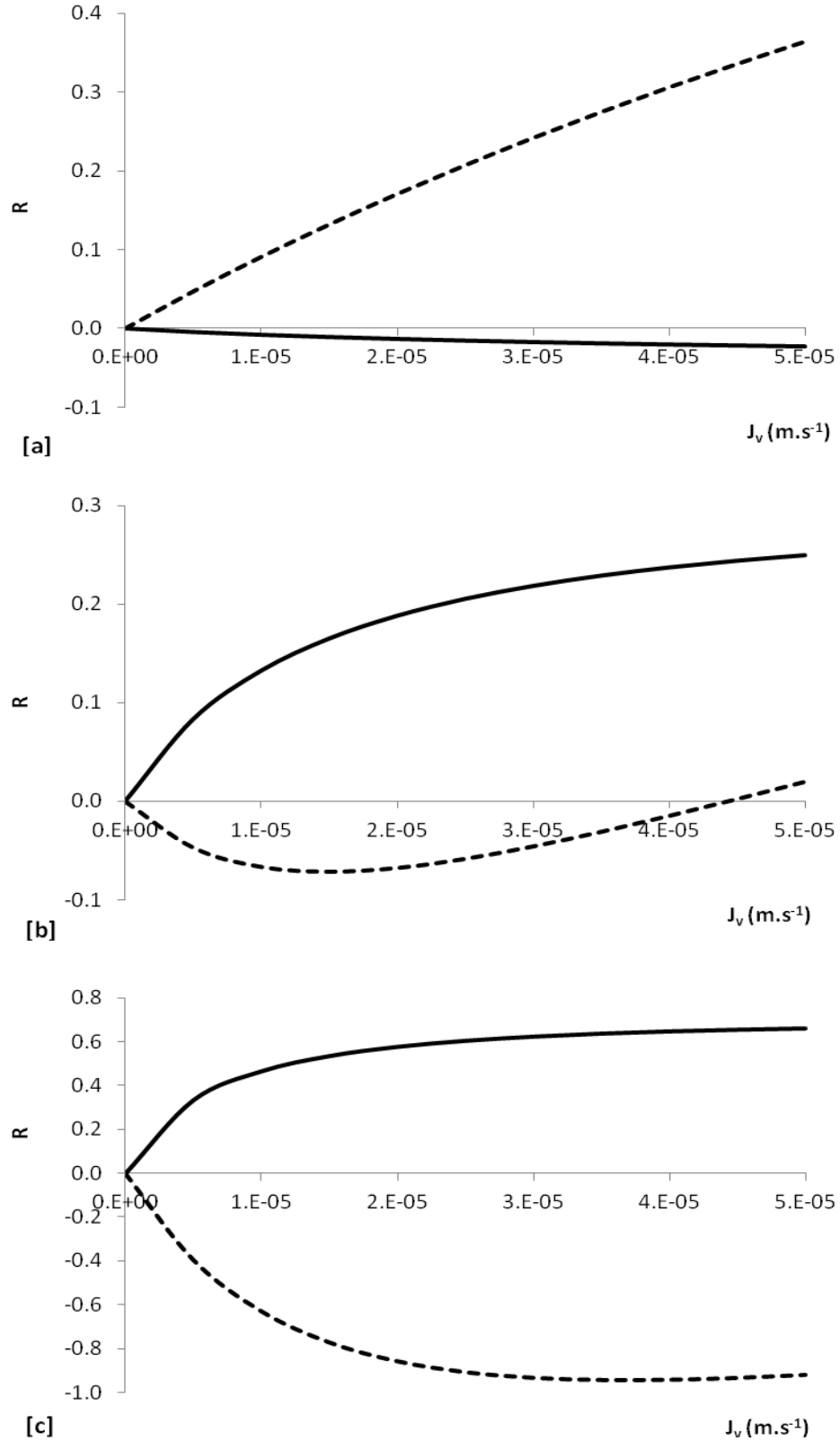


Figure 45: Taux de rejet intrinsèque des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl_2 (10 mM) + NaCl (1 mM). Caractéristiques de la membrane utilisées pour la simulation : $r_p = 0,37 \text{ nm}$; $\Delta x/A_k = 0,78 \text{ } \mu\text{m}$; [a] $X = -20 \text{ mol.m}^{-3}$, [b] $X = -12 \text{ mol.m}^{-3}$ et [c] $X = -3 \text{ mol.m}^{-3}$.

En tenant compte en plus des effets diélectriques, on obtient les mêmes séquences que pour les rétentions expérimentales pour les mélanges à 1, 10 et 100 mM de CaCl_2 . Ces séquences de rétentions sont obtenues avec des faibles densités de charge volumiques et de constantes diélectriques (Figure 46). La rétention des ions par des membranes de NF dépend donc de la contribution des tous ces effets (stériques / électriques / diélectriques) dont l'importance relative dépend de la charge de la membrane et de la composition de la solution multi-ionique.

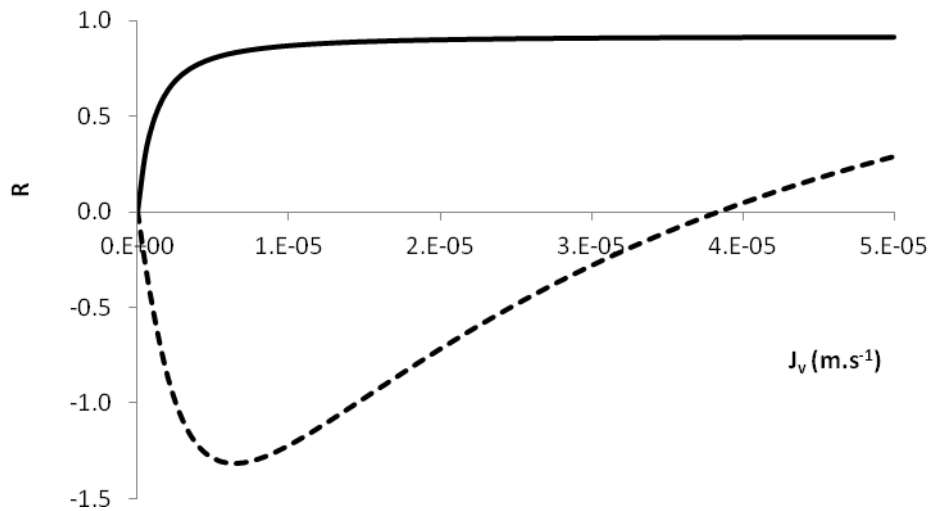


Figure 46: Taux de rejet intrinsèque des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl_2 (10 mM) + NaCl (1 mM). Caractéristiques de la membrane utilisées pour la simulation : $r_p = 0,37\text{nm}$; $\Delta x/A_k = 1\text{ }\mu\text{m}$; $X = -3\text{ mol.m}^{-3}$; $\varepsilon_p = 50$.

2.1.5 Influence de la distribution hétérogène de la charge de surface

La couche active des membranes de NF en polyamide est formée sur un support macroporeux selon le procédé de polymérisation interfaciale. Cette technique, décrite dans le paragraphe 3.1 du chapitre I, conduit à des membranes possédant à la surface de leur couche active des charges fixes provenant d'une fraction d'amines et de chlorures d'acide (par la suite hydrolysés) n'ayant pas réagi. La densité de charge du film de polyamide est donc susceptible d'être distribuée de manière hétérogène puisqu'au départ les monomères sont dissous dans des solvants non miscibles [Freger, 2003, Chilcott et al., 2015]. Il semble donc raisonnable d'envisager que la zone « externe » de la couche active présente un excès de

charges négatives tandis que la zone plus en profondeur possède une charge globalement positive. Nous avons pris en compte cette possibilité dans le modèle SEDE en considérant une distribution hétérogène de la densité de charge volumique dans la couche active décrite par la fonction suivante :

$$X_{loc}(\bar{x}) = -X_{max} \left(-1 + \frac{a}{1 + \exp(b(\bar{x} - \bar{x}_0))} \right) \quad (56)$$

où X_{max} représente la valeur maximale de la densité de charge locale (X_{loc}) dans la couche active, la valeur du paramètre a fixe le degré d'asymétrie des densités de charge positive et négative (les valeurs asymptotiques des densités de charge positive et négative sont les mêmes pour $a = 2$; voir figure 47), le paramètre b contrôle la pente de X_{loc} au niveau de la transition entre les régions positives et négatives de la couche active, $\bar{x} = x/L$ et la valeur $\bar{x}_0$ permet de modifier l'étendue respective des zones positives et négatives à travers la couche active.

La figure 47 suivante montre une des fonctions de la distribution hétérogène de la densité de charge volumique utilisée dans ce travail.

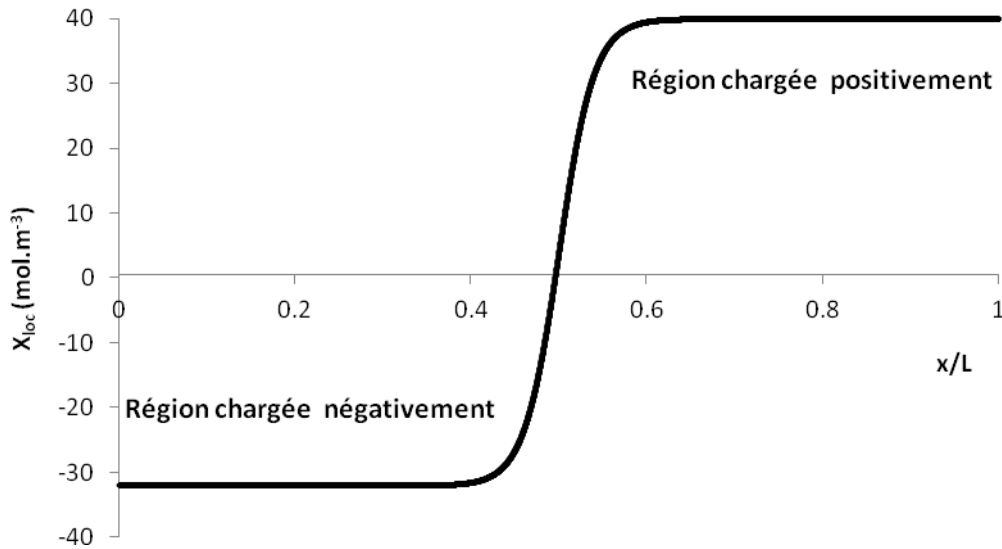


Figure 47: Représentation de la fonction de distribution de la densité de charge volumique

utilisée dans les simulations : $X(\bar{x}) = -40 \left(-1 + \frac{1.8}{1 + \exp(50(\bar{x} - 0.5))} \right)$.

La figure 48 représente la rétention des ions Na^+ et Ca^{2+} pour une distribution hétérogène de la densité de charge volumique. En considérant seulement la distribution hétérogène de la charge de surface (Figure 47), la rétention des ions Na^+ reste toujours négative même à flux élevés alors que les ions Ca^{2+} sont fortement retenus. Des simulations complémentaires montrent que la rétention des ions Na^+ ne devient positive que pour des valeurs de flux correspondant à une différence de pression transmembranaire d'environ 200 bar, ce qui n'est pas compatible avec nos expériences (voir figures 33-38).

On conclut donc qu'une distribution hétérogène de la densité de charge volumique ne permet pas à elle seule d'expliquer les retentions expérimentales montrées sur les figures 33 à 38.

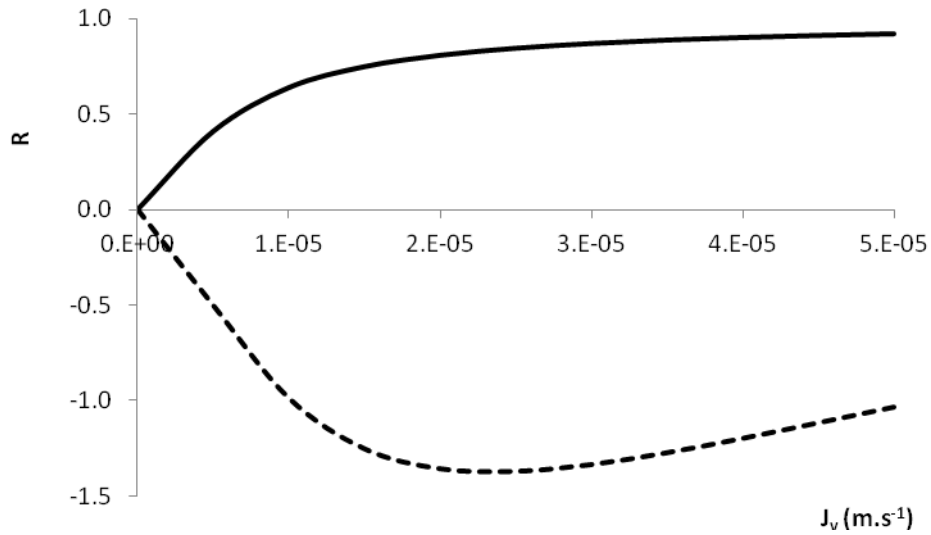


Figure 48: Taux de rejet des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange CaCl_2 (10 mM) + NaCl (1 mM) pour une distribution hétérogène de

charge de surface $X(\bar{x}) = -500 \left(-1 + \frac{1.8}{1 + \exp(50(\bar{x} - 0.5))} \right)$.

La figure 49 représente la rétention des ions Na^+ et Ca^{2+} pour une distribution hétérogène de la densité de charge volumique avec prise en compte des effets stériques. On observe une forte rétention des ions Ca^{2+} par rapport à celle des ions Na^+ qui reste négative à faibles flux et positive à flux élevés. Cette séquence de rétention correspond à celle observée expérimentalement (Figure 33 à 38). Des simulations supplémentaires montrent que les effets

diélectriques ne sont pas nécessaires pour décrire l'expérience (ce qui ne veut pas dire que ces effets n'existent pas) dans le cas d'une distribution hétérogène de la densité de charge volumique avec prise en compte des effets stériques.

On conclut donc qu'avec des densités de charge volumique fixe ou hétérogènes les séquences expérimentales peuvent être décrites.

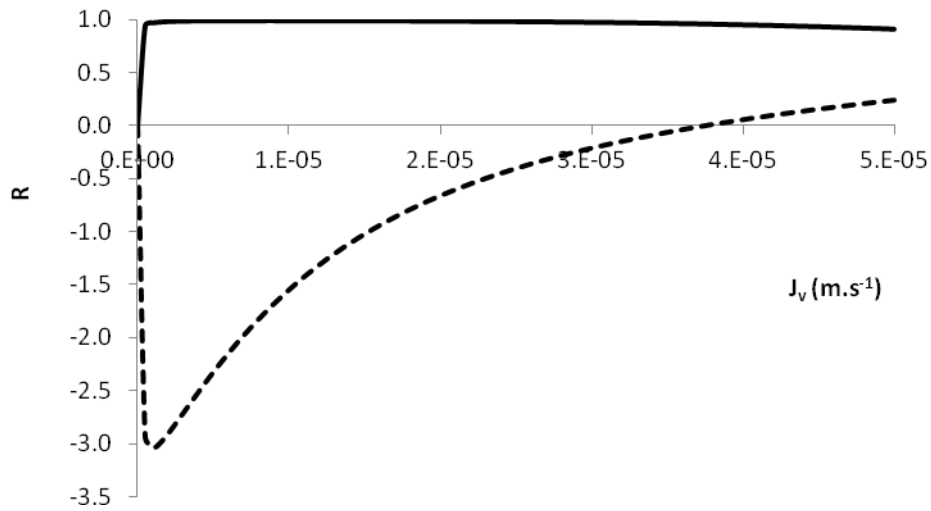


Figure 49: Taux de rejet des ions (---) Na^+ et (—) Ca^{2+} en fonction du flux volumique de perméat pour le mélange $CaCl_2$ (10 mM) + $NaCl$ (1 mM) pour une distribution hétérogène

de charge de surface ; $X(\bar{x}) = -40 \left(-1 + \frac{1.8}{1 + \exp(50(\bar{x} - 0.5))} \right)$.

3. Application de la NF à la valorisation d'un coproduit de l'industrie alimentaire

Le produit fermenté de soja (PFS), fourni par la société Nutrinov, a été obtenu à partir de graines de soja. Le PFS a montré des propriétés anti-oxydantes et potentiellement anti-inflammatoires permettant de le valoriser dans le domaine "nutraceutique" notamment (Brevet Nutrinov 2 897 239). Ces propriétés sont détenues par des sucres contenus dans le produit. Mais la société Nutrinov se trouve face à une problématique d'extraction et de purification de ces molécules du produit fermenté de soja. En effet, le PFS contient une teneur élevée en sels (35 % en masse) ce qui constitue un frein à l'utilisation directe du produit comme complément alimentaire. Afin de réduire la teneur en sels, la société Nutrinov envisage une étape de dessalement du PFS en espérant une perte minimale des sucres d'intérêt dans le produit final. De nombreux ions sont présents mais les espèces dont la teneur serait à réduire très fortement sont de types monovalents (sodium, potassium).

Dans la littérature, l'étude de la NF de sucres en présence d'électrolytes concerne majoritairement l'influence d'un sel inorganique sur la rétention d'un soluté neutre dans des milieux souvent plus dilués que celui du PFS. Wang et al. ont montré que la nanofiltration est un procédé efficace pour séparer des disaccharides et des sels [Wang et al., 2002]. Plus récemment, Zhang et al. ont également utilisé la nanofiltration pour purifier un sirop de lactulose (disaccharide) en éliminant plus de 96 % de sels (NaCl et H₃BO₃) [Zhang et al., 2011].

Néanmoins, les performances de la nanofiltration sont difficilement prévisibles car elles sont tributaires à la fois de la composition et de la concentration de la solution à traiter, de la membrane et des conditions opératoires. Quelques études ont en effet montré que la rétention d'un sucre donné était étroitement liée à la membrane [Mohammad et al., 2010], à la température [Goulas et al., 2002], au pH [Freger et al., 2000], à la concentration des sels en solution [Wang et al., 2002, Bouranène et al., 2007, Escoda et al., 2010] et à la nature des sels en solution [Mandale et Jones, 2002, Bouranène et al., 2007, Escoda et al., 2010]. Les performances du procédé restent donc difficiles à prévoir précisément pour une application donnée.

Une étude préliminaire a été réalisée en amont de celle dont les résultats sont présentés dans cette partie. Il s'est agi dans ce premier travail (Annexe I) de tester le potentiel de quatre membranes (DESAL DL, DESAL GE, NF270, NTR 7450) en considérant l'effet de la pression (10, 12, 15 et 20 bar) et de la dilution du produit (brut, dilué deux fois, dilué quatre fois) sur leurs performances. Cette première étude sur le produit fermenté de soja a permis de retenir la membrane DESAL DL. En effet, elle s'avère être la plus pertinente en termes de rétention des sucres et de transfert des cations monovalents. La membrane NF 270 a également été retenue pour la suite de l'étude du fait de son flux de perméat relativement élevé et de son excellente rétention des sucres. Elle présente néanmoins une très forte rétention des ions sodium et potassium. L'objectif a donc été de trouver des conditions opératoires permettant d'améliorer ce dernier point.

Dans cette étude, le PFS de référence est le produit brut dilué 2 fois. Pour toutes les expériences, la pression, la vitesse de recirculation et la température ont été fixées respectivement à 20 bar, $0,52 \text{ m.s}^{-1}$ et $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans des conditions identiques pour les deux membranes, nous avons étudié l'effet de la composition de ce milieu de référence sur la rétention des différents ions présents, l'objectif étant de diminuer la rétention des ions monovalents sans réduire la rétention des sucres d'intérêt. Dans un premier temps, le pH du milieu a été modifié afin de favoriser le transfert d'une partie des ions citrate du PFS. Ensuite, une microfiltration préalable du produit visant à éliminer les insolubles a également été entreprise. Son impact sur la rétention des ions en fonction du pH et du FRV a également été évalué avec les deux membranes. Pour finir, la composition du produit a été modifiée par ajout de CaCl_2 , un additif compatible avec un usage agro-alimentaire. L'impact de cette dernière modification de composition a été testé sur la membrane NF270 exclusivement.

Le but de cette partie du travail est ici d'évaluer directement les performances de la nanofiltration dans des conditions réelles de fonctionnement, et donc, de polarisation de concentration. Ces performances seront par conséquent évaluées à partir des rétentions observées du produit fermenté de soja.

3.1 Transfert des ions du PFS au pH naturel

Les premiers résultats concernent ceux obtenus avec le PFS de référence, sans modification de pH ou de composition ionique, ni microfiltration. La composition ionique (principales espèces) de ce produit est rappelée dans le tableau 11. Il faut noter que selon les lots de flacons de poudre de PFS fourni, le PFS contient parfois des traces d'ions nitrate et phosphate qui sont détectés lors de l'analyse par chromatographie ionique.

Cations (mM)				Anions (mM)			Sucres (%)	
Calcium	Sodium	Potassium	Magnésium	Chlorure	Sulfate	Citrate	Sucre 1	Sucre 2
2,2 ± 1%	80,6 ± 1%	101,6 ± 1%	14 ± 1%	66,5 ± 1%	17,5 ± 1%	36 ± 1%	3	14

Tableau 11 : Composition du PFS (ions et sucres).

Pour des raisons de confidentialité souhaitées par la société Nutrinov avec laquelle a été réalisée cette partie du travail, la nature des sucres ne sera pas dévoilée dans ce document. Les sucres concernés dans cette étude sont nommés le sucre 1 et le sucre 2. Ces deux molécules ont une masse molaire de 360 et 540 g.mol⁻¹ respectivement.

La figure 50 représente la rétention des ions obtenus avec la membrane DESAL DL et NF270 sur le PFS de référence à pH 5,4 (pH naturel du PFS) et à 20 bar.

Les résultats obtenus montrent une rétention très élevée de tous les ions avec la membrane NF270. Les chlorures ont une rétention de l'ordre de 80% et le sodium et le potassium de l'ordre de 98 % tous les deux.

En ce qui concerne la membrane DESAL DL, la rétention des ions multivalents est également très élevée (>95%), les ions citrate étant retenus intégralement. Le transfert des ions monovalents est en revanche plus important avec cette membrane. Les cations monovalents (sodium et potassium) ont en effet une rétention de 60 et 70% respectivement alors que les chlorures, uniques anions monovalents de la solution, présentent une forte rétention négative (-60%).

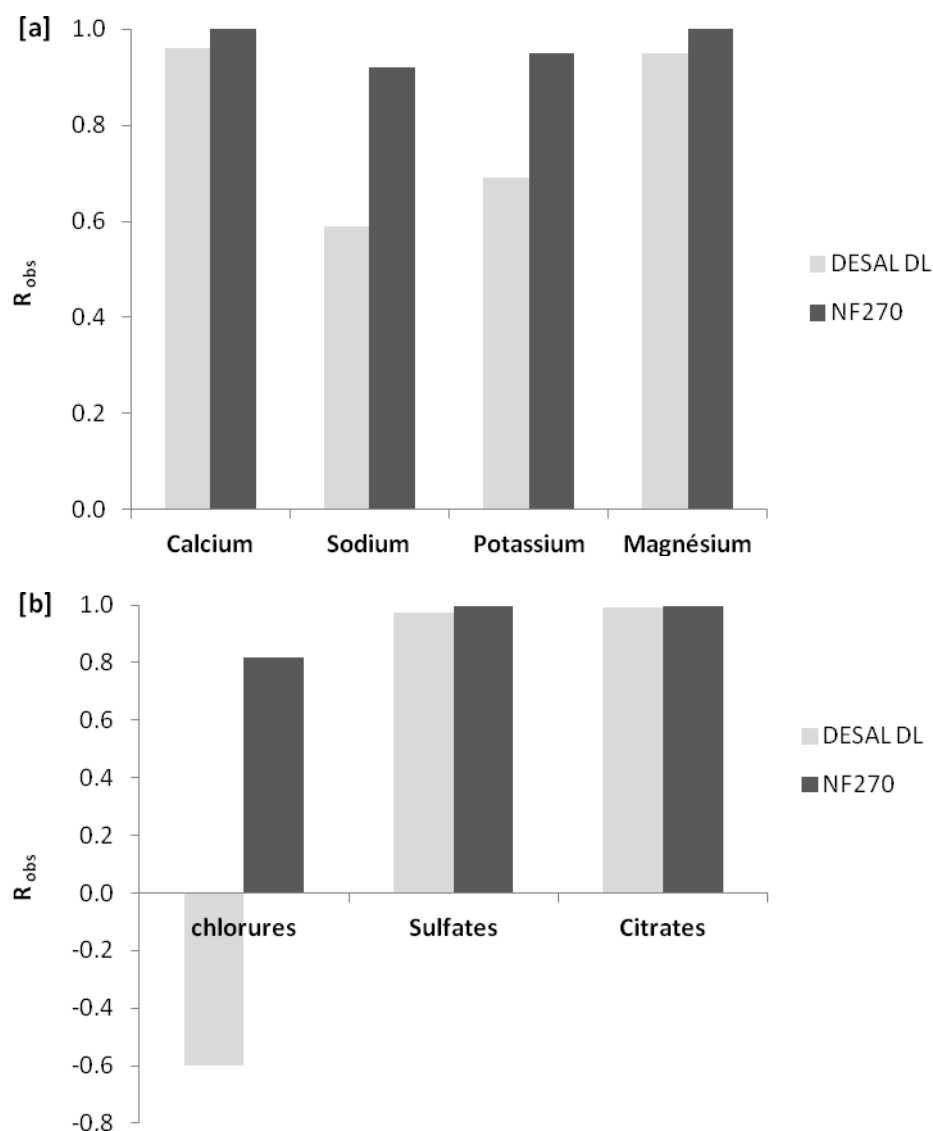


Figure 50 : Rétention observée des ions à pH 5,4 (pH naturel) et $\Delta P = 20$ bar par les membranes DESAL DL et NF270: **[a]** cations, **[b]** anions.

Les ions citrate, sulfate, calcium et magnésium sont très retenus par les membranes du fait de leur rayon de Stokes important (tableau 5) et de leur valence (-3, -2 et +2) dans le milieu à ce pH. Avec la membrane DESAL DL, le transfert des ions monovalents est possible. Le passage des chlorures est fortement accentué par les interactions électrostatiques avec les anions multivalents. Ce sont en effet les chlorures, seuls anions monovalents du produit, qui vont accompagner le transfert des cations à travers la membrane afin d'assurer l'électroneutralité.

Dans la littérature, la forte rétention des ions multivalents en nanofiltration a été souvent rapportée. Wang et al. ont aussi obtenu des résultats très similaires sur des membranes de NF avec des solutions plus diluées dont la compositions ionique est très proche de celle du PFS [Wang et al., 2006]. Ces auteurs ont observés des rétentions très élevées (>95%) des ions multivalents (tel que les ions calcium, magnésium et sulfate). Lors de la filtration du lait écrémé, Balannec et al. ont aussi obtenu des retentions de cette ordre pour les ions multivalents (ions citrate, phosphate, calcium et magnésium) alors que celles des cations monovalents varient de 50-80% avec la membrane DESAL DL [Balannec et al., 2002]. Sur cette même membrane, Cuartas-Uribe et al. ont obtenus des fortes rétentions des ions multivalents (>80%) et une rétention des cations monovalents de l'ordre de 40% lors de la filtration du lactosérum [Cuartas-Uribe et al., 2009].

La rétention négative des anions monovalents est également un phénomène couramment observé en NF pour des membranes chargées négativement avec des solutions standards et rapporté par de nombreux auteurs [Tsuru et al., 1990, Tsuru et al., 1991, Bowen et al., 1996, Hagmeyer et Gimbel, 1998, Yaroshchuk, 2001, Yaroshchuk et al., 2011]. Il apparaît quand les ions monovalents sont en solution avec des ions multivalents, de même signe, par exemple les ions chlorure en présence d'ions sulfate en solution. Des rétentions négatives des ions chlorure ont également été rapportées lors de la filtration de solutions complexes (contenant de nombreux ions). Il s'agit dans le cas de la filtration du lait écrémé [Balannec et al., 2002], du lactosérum [Bouchoux, 2004, Vourch et al., 2005, Suárez et al., 2009, Cuartas-Uribe et al., 2009], du dessalement des effluents de l'industrie textile [Shu et al., 2005].

En utilisant le modèle SEDE, qualitativement comme modèle de compréhension, les tendances de taux de rejets expérimentaux peuvent être obtenues. Pour cela, il faut considérer de faibles densités de charges volumiques et constantes diélectriques (Figure 51). Le milieu PFS étant très chargé en ions, la charge de surface de la membrane est écrantée. Le transfert des espèces à travers la membrane serait donc essentiellement dû aux mécanismes d'exclusion stérique / diélectrique, qui sont très importants pour les ions multivalents (taille et valence élevées) et aussi aux phénomènes de compétition dus aux mobilités différentes des ions (phénomène de transport).

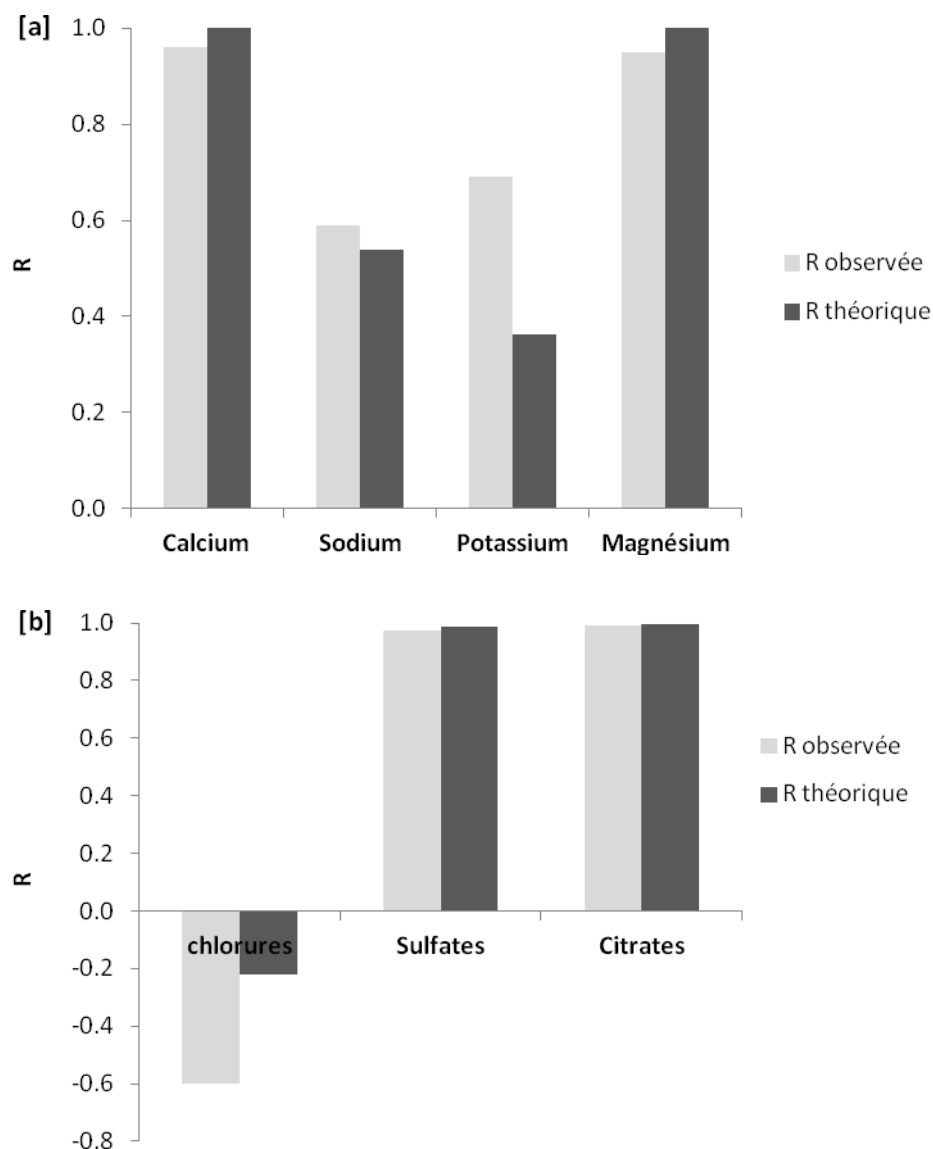


Figure 51 : Taux de rejet théorique des ions du PFS à pH 5,4 par la membrane DESAL DL (paramètres considérés dans le calcul : $r_p = 0,37 \text{ nm}$; $\Delta x/A_k = 0,78 \text{ } \mu\text{m}$; $X = -1 \text{ mol.m}^{-3}$; $\varepsilon_p = 50$: **[a]** cations, **[b]** anions.

Le PFS est très riche en ion citrate et contient peu d'anions monovalents et de cations multivalents. Cette spécificité du PFS est identifiée comme une contrainte pour le dessalement du produit. En effet, les anions multivalents, majoritaires, sont très fortement retenus ainsi qu'une partie des cations (multivalents et monovalents) qui assure l'électroneutralité dans le rétentat. Afin d'augmenter le transfert des cations monovalents, il a tout d'abord été envisagé de modifier la composition ionique du PFS en modifiant son pH afin de réduire la valence des citrates.

3.2 Séparation des sucres et des ions du PFS acidifié

3.2.1 PFS acidifié sans microfiltration

La concentration importante en anions multivalents et la trop faible (comparativement) teneur en anions monovalents semblent être un obstacle pour améliorer le transfert des cations monovalents (sodium, potassium) à travers la membrane. L'objectif de cette partie de l'étude consiste à modifier le pH du PFS en l'acidifiant de façon à réduire la valence des citrates et ainsi espérer diminuer leur rétention et/ou réduire la quantité de cations monovalents (sodium et potassium) nécessaire pour assurer l'électroneutralité et de ce fait, favoriser le transfert de ces derniers. Ainsi le pH a été réduit à 4,5 puis 3 par ajout d'acide chlorhydrique. Cet acide a été choisi car il est compatible avec un procédé agro-alimentaire et qu'il apporte potentiellement à la solution des anions chlorures qui n'auront pas un impact négatif sur le transfert des cations monovalents.

Les pKa des couples impliquant les différentes formes des ions citrates sont 3,13, 4,76 et 6,4. À pH 4.5, les ions citrates sont à 60% monovalents et à 40% divalents. À pH 3, les citrates sont à 60% non chargés (sous forme acide citrique) et à 40% monovalents (Figure 52). La réduction de la valence des citrates en acidifiant permettrait de favoriser leur transfert. Les compositions, ci-dessus en fonction du pH, sont obtenues pour des citrates seuls en solution. Avec le PFS des complexes entre les ions citrate et calcium pourraient également être présents et modifier ces équilibres.

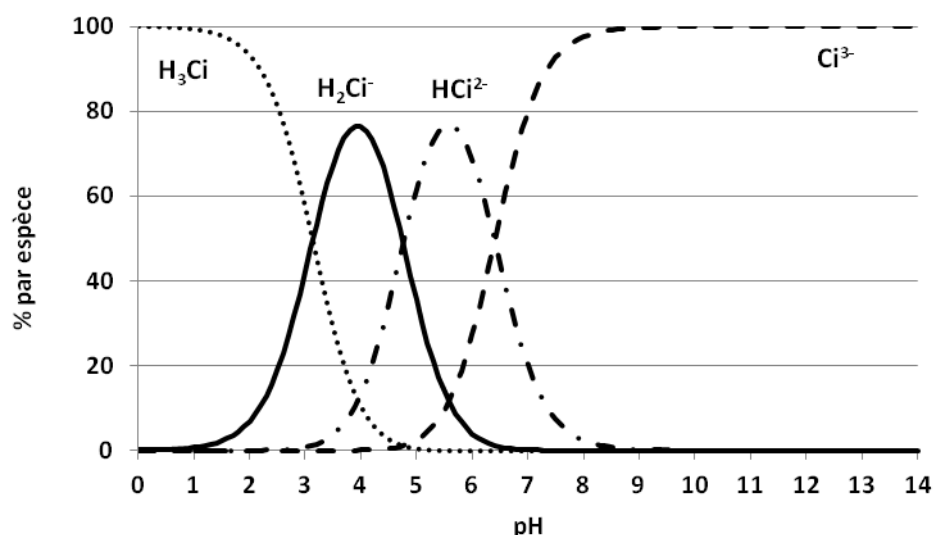


Figure 52: Diagramme de prédominance des ions citrate.

Lors de la modification du pH du milieu, la quantité des ions chlorure dans le milieu a été modifiée. La concentration en ions chlorures apportées à pH 4,5 et 3 est de 10 mM et 42 mM respectivement (concentrations élevées dues à l'effet tampon du milieu).

Des résultats encourageants sont obtenus avec la membrane DESAL DL (Figure 53) alors qu'avec la membrane NF270 tous les ions de la solution sont fortement retenus (>80%) (Annexe II). De ce fait, nous développerons dans cette partie uniquement les résultats obtenus avec la membrane DESAL DL.

Avec la membrane DESAL DL, les ions multivalents (citrate, sulfate, calcium et magnésium) sont très fortement retenus (>95% ; résultat non montré) quel que soit le pH de la solution alors que la rétention des ions monovalents dépend du pH du milieu. En effet, à pH 4,5, la moitié des ions sodium et potassium du PFS est transférée à travers la membrane DESAL DL ($R_{Na^+, K^+} \approx 52\%$) alors que la rétention est de l'ordre de 60 et 70% à pH 5,4 et 3 respectivement.

La rétention des ions chlorure devient positive et augmente en diminuant le pH. Ceci peut-être mis en lien avec l'augmentation de la teneur en ions chlorure lors de l'acidification du milieu. Le transfert des ions chlorure suit celui des ions sodium et potassium et assure l'électroneutralité dans le perméat.

La modification du pH réduit la valence des citrates mais n'a aucun effet significatif sur leur rétention qui reste toujours très élevée (>96%). C'est également le cas des autres ions multivalents. Leur rétention serait due à leur taille (effets stériques) et aux effets diélectriques (comme montré par le modèle SEDE dans le paragraphe précédent dans le cas de mélanges ternaires).

À pH 4,5, les citrates sont donc toujours bien retenus mais leur valence étant plus faible, moins de cations sont nécessaires pour assurer l'électroneutralité. Ceci est favorable au transfert des cations monovalents ($R_{Na^+, K^+} \approx 52\%$). Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en ions chlorure du milieu est également favorable à ce transfert (même si les interactions électrostatiques citrate/chlorure sont moins fortes).

La rétention des citrates est élevée bien qu'ils sont exclusivement monovalents à pH 3. Les interactions électrostatiques citrate/chlorure sont alors très réduites. Et malgré les teneurs élevées en ions chlorure, la rétention des cations monovalents ne diminue pas et au contraire augmente de 20%. À ce pH, il pourrait également exister une compétition dans le transfert des ions oxonium et des cations monovalents (ion sodium et potassium), les ions oxonium étant par exemple environ sept fois plus mobiles que les cations Na^+ .

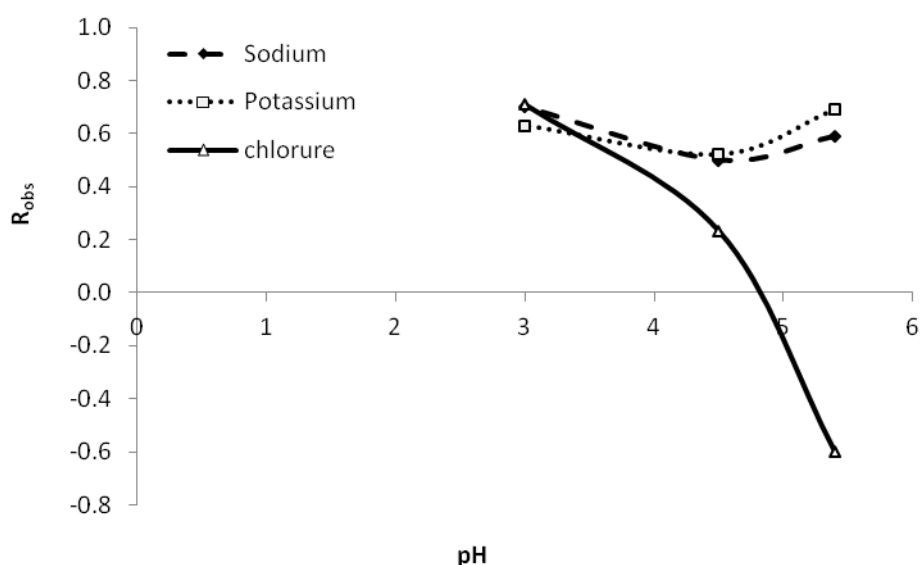


Figure 53 : Rétention observée des ions monovalents du PFS en fonction du pH à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane la DESAL DL.

Sur la figure 54 est donnée la rétention observée des deux sucres en fonction du pH avec du PFS sans microfiltration à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL. La rétention des sucres est quasi-totale quelle que soit le pH du milieu. Les mêmes résultats sont obtenus avec la membrane NF270 (Annexe II). L'acidification du milieu n'a aucun effet sur la rétention des sucres.

Afin de vérifier si les flux de perméat et la rétention des ions sont impactés par la partie insoluble que l'on observe dans le PFS, une microfiltration a été envisagée avant l'étape de NF.

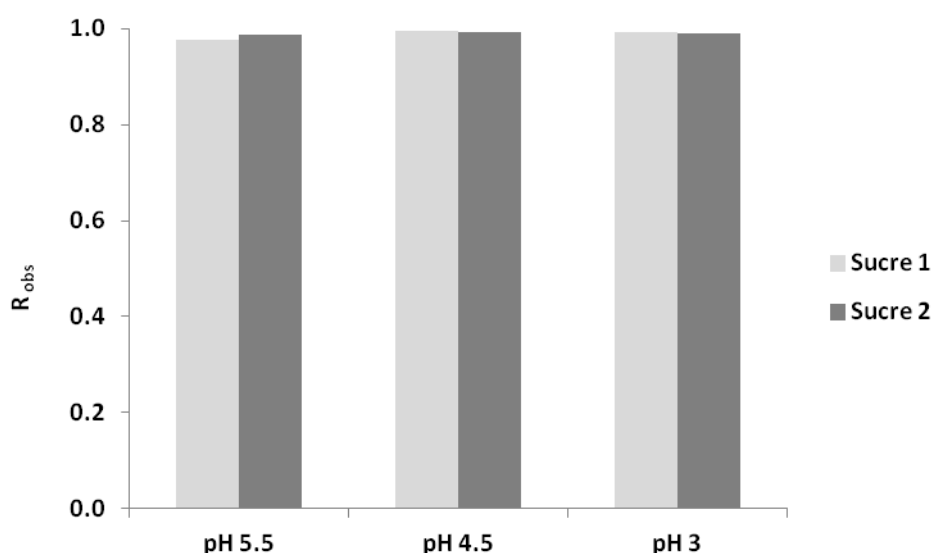


Figure 54 : Rétention observée des sucres du PFS en fonction du pH à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane la DESAL DL.

3.2.2 Impact d'une microfiltration sur du PFS acidifié

Dans l'idée d'augmenter les débits et de diminuer la rétention des sels sans perdre en rétention de sucres, la solution de PFS a été microfiltrée (mode frontal, membrane de $0.45 \mu m$) avant l'étape de NF. En effet le produit présente un trouble qui témoigne de la présence d'espèces insolubles. La solution obtenue après microfiltration est limpide (Figure 55). Les flux volumique du perméat augmentent également de 15 à 45% selon le pH d'étude (Figure 56). La microfiltration permet de limiter la formation d'un dépôt à la surface de la membrane (colmatage réversible paragraphe 4.2.4.1 du chapitre III).

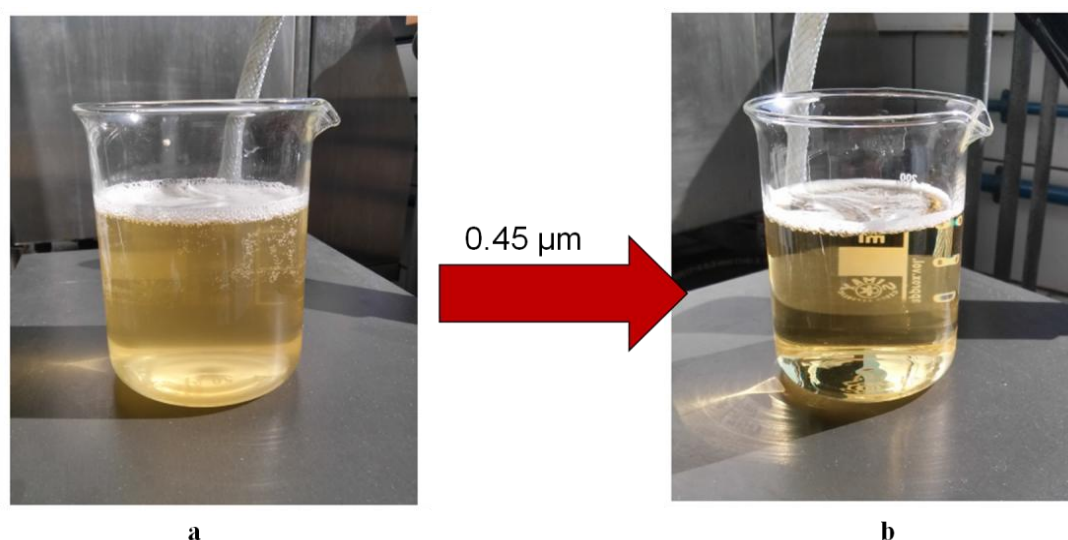


Figure 55: PFS sans microfiltration (a) et PFS microfiltré sur une membrane de 0,45 μ m (b).

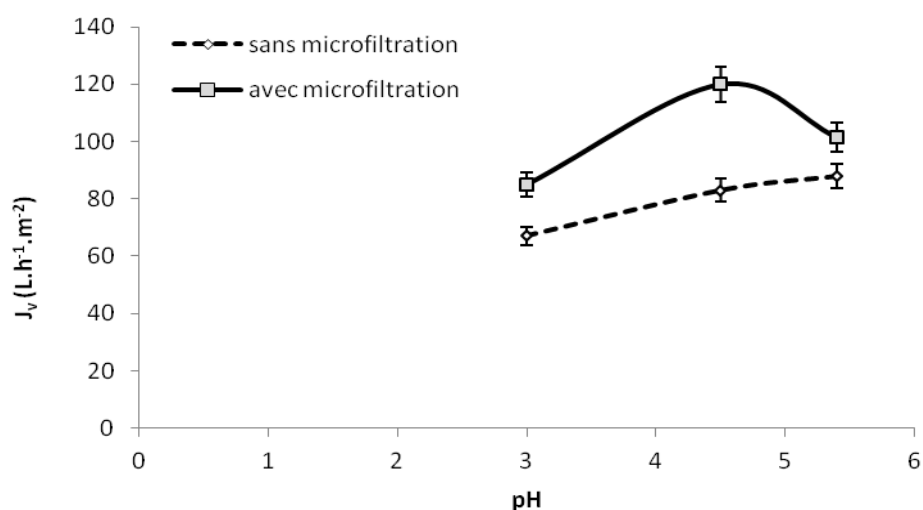


Figure 56: Variation du flux volumique du perméat du PFS sans microfiltration et avec microfiltration avec une membrane de 0,45 μ m en fonction du pH pour la membrane DESAL DL.

La figure 57 représente la rétention des ions monovalents et multivalents contenus dans le PFS acidifié et microfiltré. À pH 5,4 et 4,5, la rétention des cations monovalents (sodium et potassium) est quasi identique ($R \approx 62\%$). Ces valeurs sont très proches de celles obtenues sans microfiltration préalable du PFS. A pH 3 en revanche, l'effet de la microfiltration est très important sur le transfert des ions monovalents ($R < 50\%$). Le taux de rejet des ions multivalents diminue globalement en fonction du pH. Les ions calcium présentent la plus

faible rétention ($R < 35\%$) ce qui n'était pas observé sans microfiltration du produit ($R_{Ca^{2+}} > 98\%$). L'élimination de la partie insoluble a permis de faciliter aussi le transfert des ions multivalents.

Sur la figure 58 est donnée la rétention observée des deux sucres en fonction du pH avec du PFS microfiltré à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL. La rétention des sucres diminue quel que soit le pH du milieu. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus avec du PFS sans microfiltration (Figure 54).

Pour la membrane NF270, l'étape de la microfiltration n'a aucun effet sur la rétention des ions ($R > 80\%$) et des sucres (quasi-totale) (Annexe III).

La rétention de tous les ions diminue généralement ainsi que celle des deux sucres présents dans le produit. L'élimination du trouble réduit le colmatage réversible de la membrane de telle sorte que le transfert des solutés (neutres ou chargés) deviendrait plus favorable.

Pour autant, ces sucres sont fortement retenus par la membrane DESAL DL lorsqu'ils sont seuls en solutions ($R > 98\%$). Le calcium en mélange ternaire est également fortement retenu même à forte concentration (figure 38). La réduction du colmatage réversible ne permet pas à elle seule d'expliquer les résultats obtenus. Il semble important de préciser que l'intégrité de la membrane a bien été vérifiée à la suite de ces expériences et que cette chute des rétentions n'est pas à mettre en relation avec une détérioration de la membrane.

Dans la littérature, certains auteurs [Zhuo et al., 2000, Wang et al., 2002, Yucheng et al., 2002, Bouchoux et al., 2005, Bargeman et al., 2005, Jiang et al., 2004, Hey et., 2005, Escoda et al., 2010, Luo et Wan, 2011] ont envisagé deux hypothèses pour apporter une explication à la diminution de la rétention des solutés neutres en présence des différents sels. La première hypothèse avancée suggère que la présence d'un sel affecterait les propriétés du soluté non chargé et conduirait à une diminution de sa taille apparente. La diminution de la rétention des solutés neutres en présence de sel(s) pourrait s'expliquer par une légère déshydratation des espèces neutres (modification de la couche d'hydratation, phénomène s'apparentant à un effet de « salting-out ») qui dépend de la nature et de la teneur des ions présents dans le milieu. La seconde hypothèse est une augmentation de la taille de pores de la membrane en présence d'ions (phénomène de gonflement de pores « pore swelling ») qui résulterait d'une augmentation de la charge de surface des pores en leur présence. Ces deux phénomènes, la

déshydratation des solutés neutres et le gonflement des pores, ont été rapportées avec des solutions standards moins complexes que le PFS (un soluté neutre (le plus souvent le glucose ou le poly(éthylène glycol) (PEG) avec un électrolyte (NaCl ou CaCl₂...)).

Dans le PFS, milieu plus complexe (très chargé en ions et contenant deux types de sucres), on observe une diminution de la rétention des deux sucres et de celle des ions en fonction du pH. La forte concentration des ions dans le PFS pourrait conduire à une déshydratation des sucres (phénomène de « salting-out »). Cette hypothèse serait corroborée par la chute de rétention des sucres en fonction du pH (Figure 58), cette diminution étant d'autant plus forte que la concentration des ions est importante (à pH 3 une teneur supplémentaire en ions chlorure est apportée au milieu). Pour autant, cette hypothèse explique moins bien la faible rétention des ions multivalents, qui traduirait plus un phénomène de gonflement du polymère qui s'accroîtrait également avec le pH et qui pourrait également expliquer la baisse de rétention des sucres qui est du même ordre.

L'élimination du trouble induite par la microfiltration réduit l'épaisseur de la couche colmatante. Les phénomènes évoqués ci-dessus seraient alors notables. Sans microfiltration préalable, le colmatage réversible régirait la filtration et conduirait à une taille de pore effective globalement plus faible qui masquerait les effets observés avec microfiltration et conduirait aux fortes rétentions des sucres et des multivalents observées dans le paragraphe 3.2.1.

L'épaisseur de cette couche colmatante semble être un point clé du transfert des ions à travers la membrane DESAL DL.

Dans la partie suivante, l'influence du facteur de concentration (FRV) sur le transfert de différentes espèces a été étudiée.

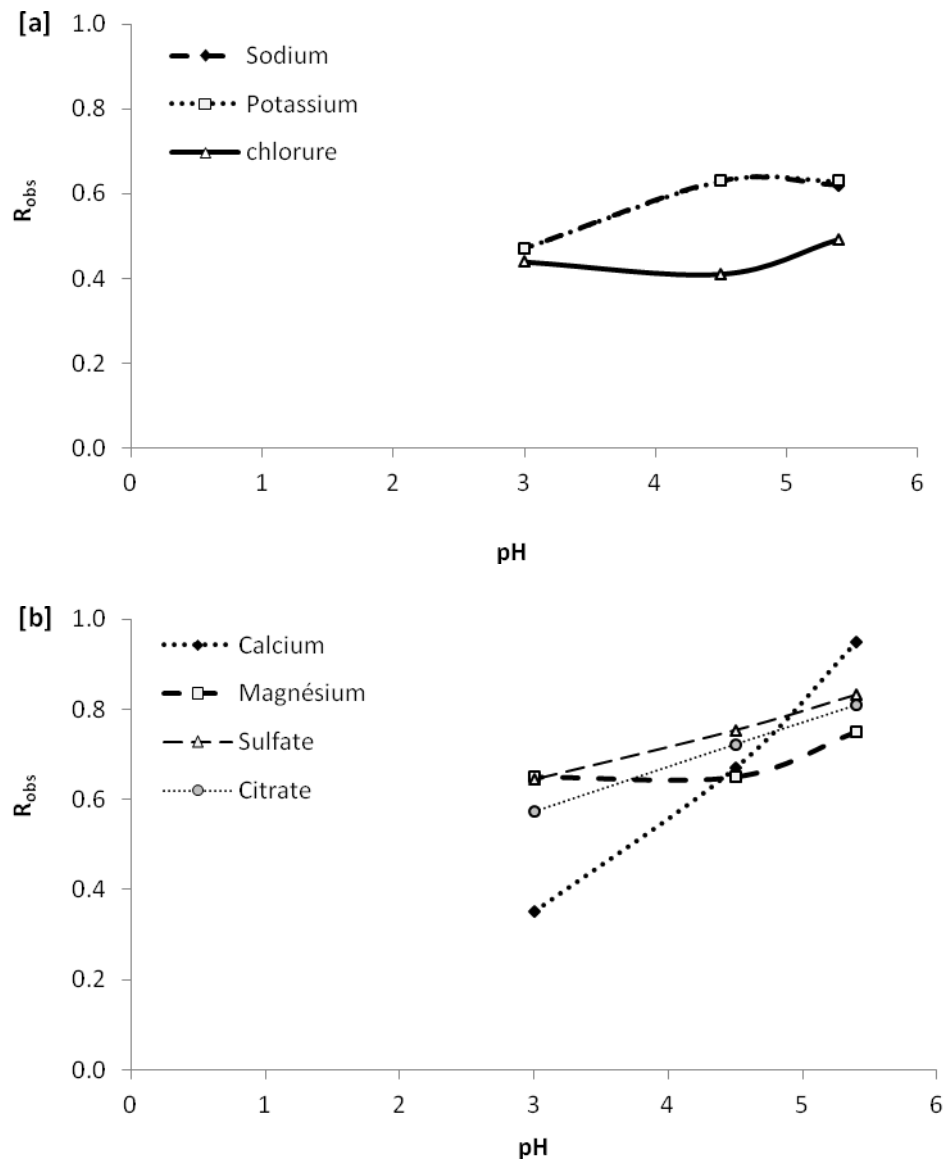


Figure 57 : Rétenion observée des cations et anions du PFS acidifié et microfiltré en fonction du pH à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL : **[a]** ions monovalents et **[b]** ions multivalents.

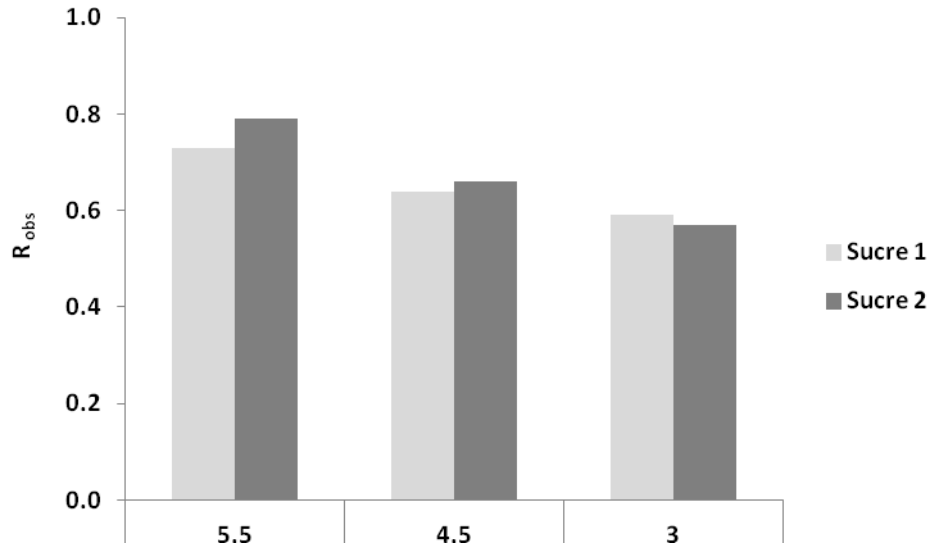


Figure 58 : Rétention observée des sucres du PFS microfiltré en fonction du pH à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane la DESAL DL.

3.2.3 Influence du facteur de réduction volumique (FRV) sur du PFS acidifié

Cette étude a été réalisée sur du PFS acidifié et microfiltré avant l'étape de NF à une pression transmembranaire de 20 bar. La variation du flux volumique de perméat du PFS microfiltré en fonction du FRV et du pH est donnée sur la figure 59. Les flux volumiques de perméat diminuent généralement en fonction du FRV quel que soit le pH du milieu.

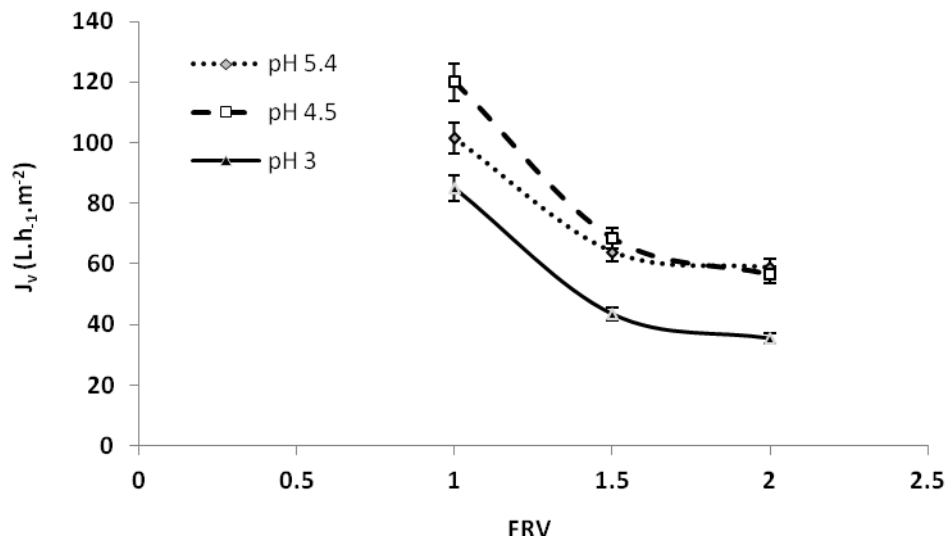


Figure 59: Variation du flux volumique du perméat du PFS microfiltré avec une membrane de $0,45\mu m$ en fonction du FRV et du pH pour la membrane DESAL DL.

La figure 60 représente la rétention observée des ions du PFS en fonction du pH et du FRV de la membrane DESAL DL. Les résultats obtenus montrent que la rétention des ions augmente fortement à FRV 2 ($R > 70\%$ pour les monovalents, $>98\%$ pour les multivalents). Cette forte augmentation de la rétention avec la concentration n'était pas observée sur le produit non microfiltré (Annexe IV). Par ailleurs à FRV 2, la rétention n'est plus minimale à pH 3 comme à FRV1. La rétention des cations monovalents présente ses valeurs les plus faibles à pH 4,5 comme pour le produit non microfiltré.

La figure 61 représente la rétention observée des deux sucres en fonction du pH et du FRV contenus dans le PFS microfiltré à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL. La rétention des deux sucres diminue avec le pH à FRV 1. Une concentration d'un facteur de 2 du produit permet de retrouver des rétentions très élevées ($>98\%$) quasi identiques à celles obtenues avec du PFS sans microfiltration.

Avec l'augmentation du FRV, les séquences des rétentions ioniques et le niveau de rétention des sucres sont quasi identiques à celles obtenues avec du PFS sans microfiltration. En concentrant, certaines espèces précipiteraient à nouveau au niveau de la membrane (là où la concentration est la plus élevée) et réduirait à priori la taille de pore effective de la membrane par la formation d'un dépôt, conduisant à un transfert défavorable des ions. Ce dépôt colmatant est à priori structuré différemment de celui obtenu sans microfiltration car les rétentions des ions sont toutes plus élevées que celles obtenues avec le produit non microfiltré à FRV2 (Annexe IV).

Que ce soit pour le transfert trop important des sucres à FRV1 ou la trop forte rétention des monovalents en concentrant, la microfiltration préalable du PFS ne semble pas être une bonne voie pour améliorer le dessalement du produit avec la DESAL DL.

En ce qui concerne la membrane NF270, la rétention observée des ions et des sucres n'est affectée ni par le FRV ni par la microfiltration (Annexe III). La rétention des sucres est toujours totale mais la rétention des cations monovalents reste également toujours élevée ($R > 80\%$). Cette membrane présenterait un matériau globalement plus réticulé qui la rendrait moins sensible aux phénomènes observés avec la DESAL DL. Toutefois, cette membrane présente un flux de perméat plus important que la DESAL DL au pH naturel du PFS (J_v

(NF270) = $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $J_v \text{ (DL)} = 88 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Afin de tenter d'améliorer le transfert des cations monovalents à travers la membrane de NF270, nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un sel asymétrique (2 :1) sur la base de simulations réalisées avec le modèle SEDE.

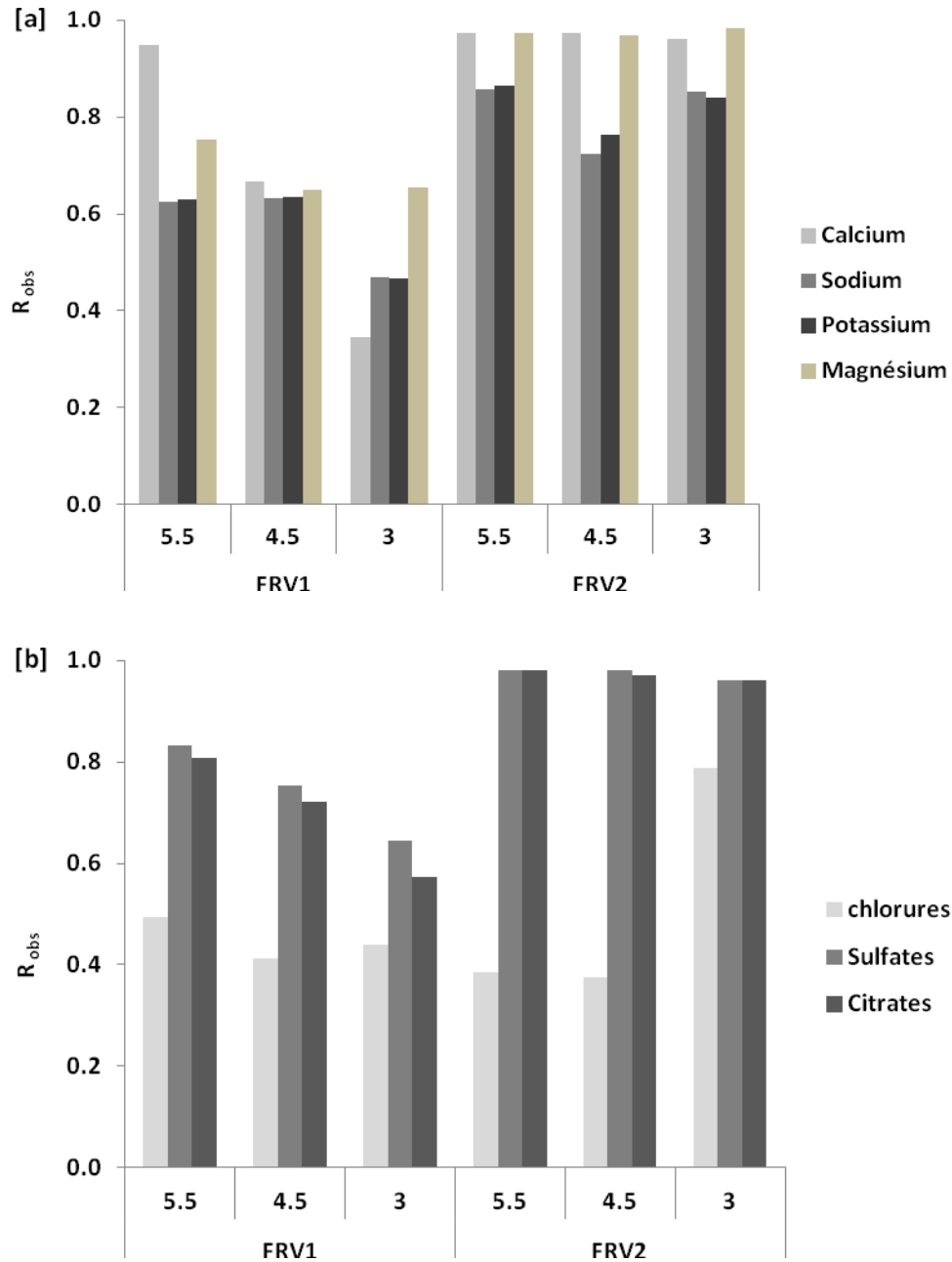


Figure 60 : Rétention observée des ions du PFS acidifié et microfiltré en fonction du pH et du FRV à $\Delta P = 20 \text{ bar}$ pour la membrane DESAL DL : **[a]** cations et **[b]** anions.

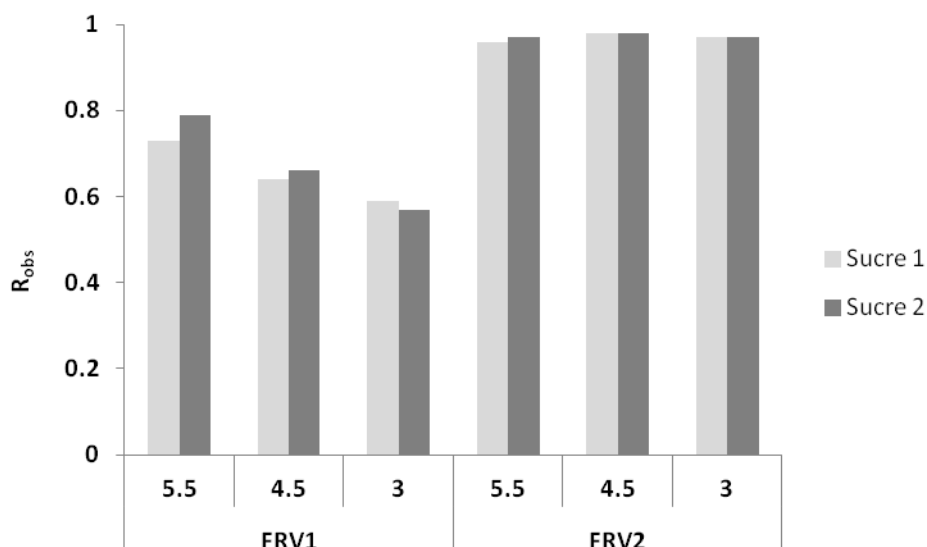


Figure 61 : Rétention des sucres du PFS microfiltré en fonction du pH et du FRV à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL.

3.3 Influence de l'ajout des ions calcium sur le transfert des ions

Cette étude a été effectuée exclusivement sur la membrane NF270. Aucune modification du pH du milieu n'a été effectuée dans cette partie. La composition ionique du PFS, possédant une faible concentration en ion calcium, a été modifiée par l'ajout de chlorure de calcium. Ce sel est un additif alimentaire connu sous le nom « **E509** » et est très utilisé en industrie agro-alimentaire. Les concentrations utilisées pour la supplémentation en ions calcium ont été de 12,5 et 50 mM (correspondant respectivement à 0,5 et 2 g.L⁻¹). Cet ajout apporte aussi des ions chlorures au milieu.

Le modèle SEDE a été utilisé, comme modèle de compréhension afin d'évaluer l'influence de la supplémentation en ion calcium. La figure 62 représente la rétention théorique des cations monovalents en fonction de la concentration des ions calcium dans la solution du PFS. On observe que la rétention des deux cations (sodium et potassium) diminue avec l'augmentation de la concentration en ion calcium. Dans la partie 2 de ce chapitre, nous avons déjà observé expérimentalement avec des solutions moins complexes que le PFS que l'augmentation de la concentration en calcium favorise le transfert des ions sodium. Le modèle SEDE nous suggère

que cela devrait rester vrai dans un milieu aussi complexe que le PFS (contenant sept types d'ions différents).

L'étude de l'influence de l'ajout des ions calcium a été réalisée avec du PFS à pH 5,4. La figure 63 représente la variation du flux volumique de perméat en fonction de la concentration des ions calcium. Le flux volumique diminue avec l'augmentation de la concentration des ions calcium.

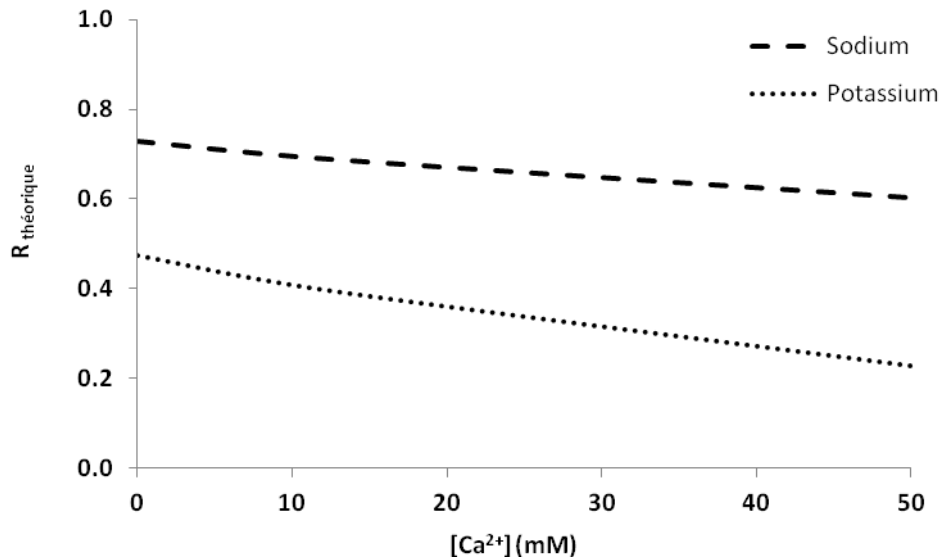


Figure 62: Rétention théorique des cations monovalents du PFS en fonction de la concentration des ions calcium à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane NF270 : (paramètres d'entrée utilisés dans les simulations, $r_p = 0,37$ nm ; $\Delta x/A_k = 2,78$ μ m ; $X = -1$ mol.m⁻³ ; $\varepsilon_p = 50$).

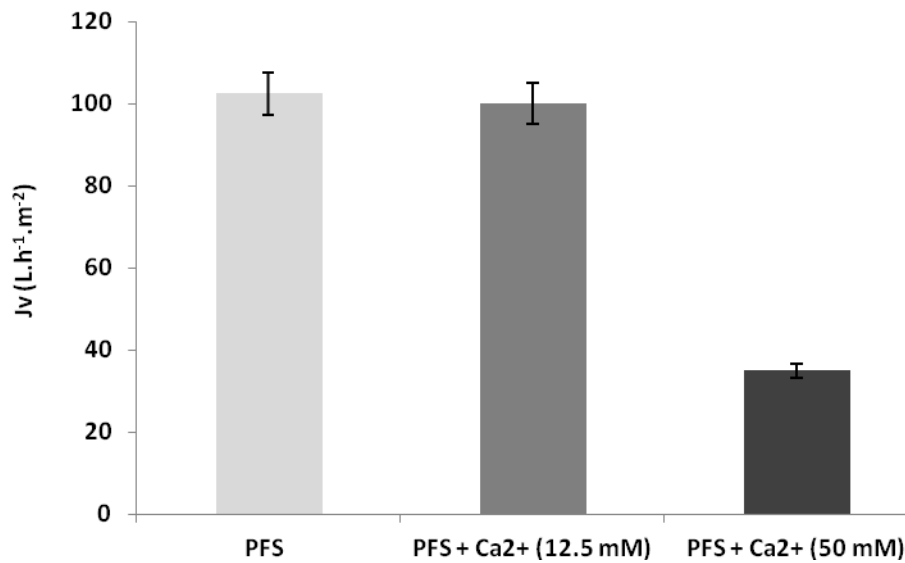


Figure 63: Variation du flux volumique du perméat du PFS en fonction de la concentration des ions calcium pour la membrane NF270.

La figure 64 donne la rétention des ions monovalents en fonction de la concentration des ions calcium pour la membrane NF270 à pH 5,4 et à $\Delta P = 20$ bar. La rétention des anions et des cations multivalents n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration des ions calcium ($R > 95\%$; résultats non présentés). En revanche, la rétention des cations monovalents est réduite de 97% à 60% lorsque la teneur en ion calcium augmente. L'augmentation de la teneur en calcium dans le PFS conduit à une nette amélioration du transfert des cations monovalents. Ceci est en accord avec les tendances prédites par le modèle SEDE. La rétention des ions sodium et potassium restent relativement proches quelle que soit la concentration des ions calcium.

La supplémentation en CaCl_2 a permis le transfert des cations monovalents d'environ 40% sur une membrane qui initialement les retenait à 97%. Ce résultat est très proche de celui obtenu avec la membrane DESAL DL à pH 4,5 sans microfiltration préalable du PFS et à pH 3 avec microfiltration.

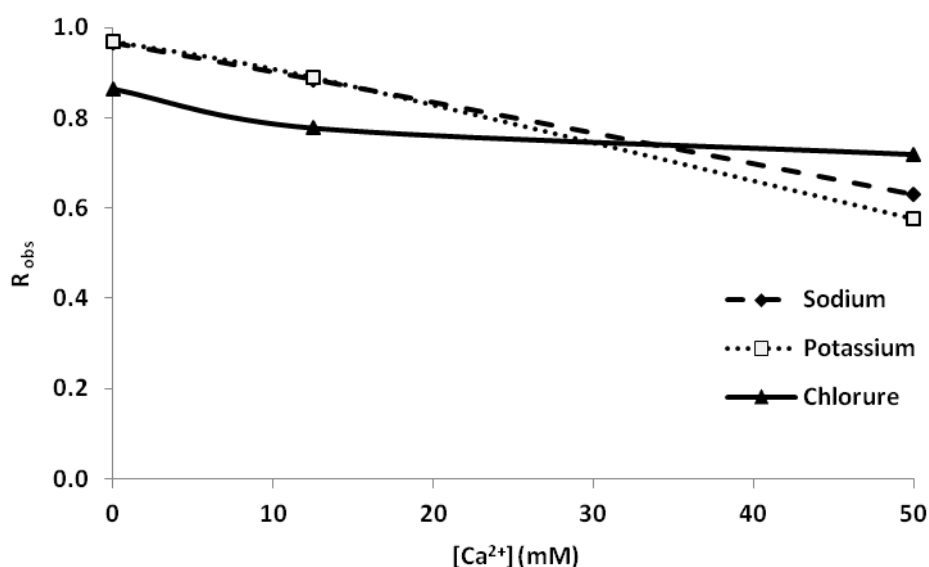


Figure 64 : Rétention observée des ions monovalents du PFS en fonction de la concentration des ions calcium à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane NF270

Conclusion générale

La caractérisation des propriétés électriques à l'interface membrane-solution par des mesures électrocinétiques constitue sans aucun doute un point important dans la compréhension et la maîtrise de la sélectivité d'une membrane. En effet, les performances de filtration d'une membrane ne sont en général pas régies par les seules caractéristiques géométriques de la membrane mais sont également affectées par les interactions électrostatiques ayant lieu entre les espèces chargées présentes en solution et la surface de la membrane. La détermination du potentiel zêta, paramètre représentatif de l'état de charge de surface, est essentielle pour comprendre les performances de séparation de membranes.

Ce travail de thèse a porté d'une part sur l'étude des propriétés de charge de surfaces des membranes de NF/OI à partir des mesures électrocinétiques et d'autre part sur les mécanismes de transport à travers de membranes de NF au moyen des mesures de taux de rejet.

Dans la première partie de ce travail, nous avons développé une technique rigoureuse de mesure du potentiel zêta de la couche active de matériaux membranaires. La méthode consiste à effectuer des mesures de courant d'écoulement tangentiel sous atmosphère contrôlée (barbotage de N_2 dans la solution d'étude). Cette procédure a permis de travailler à des pH constants en milieu alcalin contrairement aux mesures électrocinétiques rapportées jusqu'à présent dans la littérature.

Certaines membranes commerciales subissent un post-traitement qui consiste à déposer une fine couche de polymère hydrophile (comme le PVA) à la surface de couche active. Ce post-traitement améliore les performances de filtration de ces membranes (notamment en limitant le colmatage par la matière organique). Des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) ont été effectuées et ont mis en évidence la présence des groupements fonctionnels de surfaces tels que des fonctions alcools à la surface de la couche active de certaines membranes organiques de NF/OI. La spectroscopie infrarouge s'est néanmoins montrée incapable de mettre en évidence les fonctions hexafluoroalcools à la surface de la membrane i-phobe2 à l'inverse des mesures de courant d'écoulement tangentiel réalisées sous atmosphère inerte. Pour les membranes non traitées (NF270, NF90, BW30LE, TFC-SR3 et ESPA4) le potentiel zêta décroît fortement quand le pH augmente puis atteint un plateau traduisant l'ionisation complète des groupements acides carboxyliques. Dans le cas de membranes post-traitées (i-phobe 2, SW30HR, BW30 et TFC-SR2), le potentiel zêta atteint un pseudo-plateau lorsque le pH augmente puis se met à décroître de nouveau au-delà d'un certain pH. Ceci est la signature

électrocinétique de fonctions ayant des propriétés d'acides très faibles (les pKa des fonctions alcools présentes sur les différentes membranes qui ont été considérées dans cette étude sont compris entre 10 et 11 environ). En outre, des expériences réalisées avec et sans la présence de dioxyde de carbone dissous ont révélé l'adsorption spécifique des ions bicarbonate et carbonate sur la surface de membranes en polyamide contenant des fonctions hexafluoroalcools.

Cette étude a montré qu'il est préférable d'effectuer les mesures électrocinétiques sous atmosphère contrôlée. En effet, si les mesures sont réalisées à l'air ambiant, l'augmentation de la force ionique due aux ajouts répétés de base pour tenter de maintenir le pH constant lors de mesures effectuées en milieu alcalin est susceptible de masquer l'ionisation des fonctions de très faible acidité telles que les fonctions alcools du PVA. Les mesures réalisées au cours de ce travail ont également montré que la technique de courant d'écoulement tangentiel est plus sensible que la spectroscopie FTIR-ATR pour la détection de groupements de surface ionisables à la surface des matériaux membranaires.

La seconde partie de l'étude a été consacrée à la compréhension des mécanismes de transport des solutés chargés à travers une membrane de nanofiltration. Pour cela des mesures de taux de rejet ont été réalisées sur des membranes organiques de NF (NF270 et DESAL DL) en polyamide avec des mélanges ternaires contenant deux cations différents (Na^+ et Ca^{2+}) avec un anion commun (Cl^-). Les résultats obtenus montrent que les séquences des retentions des ions sont similaires à celles d'une membrane chargée positivement. Les ions Ca^{2+} sont fortement retenus alors qu'une rétention négative des ions Na^+ peut être observée pour certains mélanges à faible flux volumiques.

Contrairement à une hypothèse répandue dans la littérature, nous avons tout d'abord montré à l'aide de mesures de courant d'écoulement tangentiel que les deux membranes considérées restaient bien chargées négativement même en présence d'ions Ca^{2+} et donc que les séquences expérimentales de taux de rejet ne pouvaient pas s'expliquer par une inversion du signe de la densité de charge effective des membranes par adsorption spécifique des ions Ca^{2+} .

En utilisant le modèle SEDE comme modèle de compréhension, il a ensuite été montré que les effets stériques (liés à la différence de taille entre les pores et les solutés), électriques (liés à la charge de la membrane et des solutés) et diélectriques (liés à la différence entre la constante diélectrique de la solution confinée dans la membrane et celle de la solution

externe), pris individuellement, ne pouvaient pas permettre de décrire les résultats expérimentaux. Les différentes séquences expérimentales de taux de rejet ont pu être décrites soit en combinant les effets stériques, diélectriques et électriques (avec une faible densité de charge membranaire) soit en combinant les effets stériques et les effets électriques en considérant une distribution de charge bipolaire à travers la couche active des membranes polyamide. Dans le cas d'une distribution de charge bipolaire, les effets diélectriques ne sont pas nécessaires pour décrire l'expérience (ce qui ne veut pas dire que ces effets n'existent pas).

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la nanofiltration d'un coproduit de l'industrie agro-alimentaire, le produit fermenté de soja (PFS). Les performances de filtration de deux membranes organiques (DESAL DL et NF270) ont été évaluées pour le dessalement du PFS. Ce produit contient de fortes teneurs en sels ainsi que des sucres résiduels d'intérêt. L'objectif était de réduire la teneur en sels (surtout la concentration en cations monovalents Na^+ et K^+) avec une perte minimale des sucres d'intérêt dans le produit final. La nanofiltration du PFS a été effectuée dans différents environnements physico-chimiques (PFS au pH naturel, PFS acidifié, du PFS acidifié et microfiltré). Une étude en fonction du FRV ainsi qu'une supplémentation du milieu par ajout d'un électrolyte 2 :1 ont également été réalisées.

Comme il est couramment rapporté en nanofiltration, une rétention importante des espèces ioniques multivalentes a été obtenue avec le PFS au pH naturel et acidifié. Compte-tenu de la force ionique très importante du PFS conduisant à l'écrantage des charges de la membrane, ce résultat s'explique vraisemblablement par la taille effective relativement importante de ces composés. Des rétentions négatives en ion chlorure, phénomène classiquement observé lors de la nanofiltration de solutions complexes comportant de nombreux composés chargés, ont également été observées au pH naturel. L'acidification du milieu n'a aucun effet sur les rétentions des sucres d'intérêt. En revanche les cations monovalents présentent de plus faibles rétentions à pH 4,5.

Le PFS présente un trouble apparent au pH naturel du milieu. Une étape de microfiltration a permis d'éliminer le trouble apparent du produit. Dans ces conditions, la rétention des ions et des sucres diminue avec le pH du milieu pour la membrane DESAL DL. L'élimination de la partie insoluble a favorisé le transfert des ions et des sucres. Le transfert des sucres est notamment plus élevé que celui qu'on peut obtenir avec une solution simple. La taille

effective des pores de la membrane augmenterait du fait d'un gonflement « pore swelling » et ce phénomène serait notable du fait de la réduction de la couche colmatante à la surface de la membrane. L'augmentation du facteur de concentration sur ce produit microfiltré conduit à des valeurs de rétentions des sucres quasi-identiques à celles obtenues dans le cas du PFS sans microfiltration et confirmerait l'importance du dépôt colmatant sur la rétention. En présence d'un dépôt colmatant important les effets de gonflement sont masqués.

Par ailleurs l'influence du pH sur la rétention des cations monovalents montre les mêmes séquences sur le produit non microfiltré à FRV1 et le produit microfiltré à FRV2. Les conditions les plus intéressantes obtenues avec la membrane DESAL DL, permettant de concentrer par la suite le produit, l'ont été à PH 4,5 sur du produit non microfiltré. Si les choix de l'industriel se portent sur une diafiltration directe du produit, les conditions obtenues après microfiltration à pH 3 peuvent également convenir (mais nécessitent une étape supplémentaire)

Le transfert des cations monovalents n'a, dans un premier temps, pas été intéressant avec la membrane NF270 ($R > 98\%$). L'application du modèle SEDE a permis de prévoir qualitativement qu'une supplémentation en ions calcium favorise le transfert des ions monovalents ($R < 63\%$) à travers la membrane.

En résumé, cette étude a montré que la nanofiltration est vraisemblablement adaptée pour le dessalement du PFS. Dans des conditions expérimentales différentes, les deux membranes (DESAL DL et la NF270) ont montré leur potentiel à réduire la teneur en cations monovalents sans perte des sucres d'intérêt.

En perspective

Certains travaux complémentaires demeurent nécessaires afin d'envisager l'intégration effective de la nanofiltration au sein du procédé de dessalement du PFS.

En effet une étude expérimentale complémentaire à ce travail devrait être réalisée avec la membrane DESAL DL en effectuant une supplémentation en ions calcium. Une seconde étape sera d'effectuer la nanofiltration du PFS couplée avec une diafiltration dans les mêmes conditions expérimentales et avec les deux membranes utilisées lors de ce travail.

Le modèle SEDE, dans sa forme actuelle, ne considère pas la dissociation d'électrolytes faibles dans le milieu. Sa prise en compte constituerait une amélioration significative pour le modèle SEDE.

Références Bibliographiques

- Afonso** M.D., de Pinho M.N., Transport of MgSO_4 , MgCl_2 , and Na_2SO_4 across an amphoteric nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 137.
- Alonso** A.M., Crespo J.G., *Green Separation Processes*, Wiley-VCH, 2005.
- Alzahrani** S., Mohammad A.W., Abdullah P., Jaafar O., Potential tertiary treatment of produced water using highly hydrophilic nanofiltration and reverse osmosis membranes *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 1341–1349.
- Anderson** J.L., Quinn J.A., Restricted transport in small pores: A model for steric exclusion and hindered particle motion, *Biophys. J.*, 14, pages 130-150, 1974.
- Baker** R.W., *Membrane technology and applications*, John Wiley and Sons, Chichester, 2004.
- Balannec** B., Gesan-Guiziou G., Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Daufin G., Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, *Desalination* 147, 89-94, (2002).
- Bargeman** G., Vollenbroek J.M., Straatsma J., Schroën C.G.P.H., Boom R.M., Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 11–20.
- Bason** S., Freger V., Phenomenological analysis of transport of mono- and divalent ions in nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 389-396.
- Born** M., Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Z. Physik. Chem*, 1, page 45, 1920.
- Bouchoux** A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de doctorat de l'Université de Paul Sabatier, Toulouse III, 2004.
- Bouchoux** A., Roux de Balmann H., Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., Lutin F., Etude des Mécanismes de Sélectivité en Nanofiltration en vue de l'Intensification des Procédés, Colloque Prosetia 2004 - Toulouse (2004).
- Bouchoux** A., R.-d.Balman H., Lutin F., Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 123.
- Bouranene** S., Szymczyk A., Fievet P., Vidonne A., Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, *J. Membr. Sci.* 290 216–221 (2007).
- Bowen** W.R., Mukhtar H., Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 112, 263-274, (1996).

- Bowen** W.R., Mohammad A. W., Hilal N., Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science* 126, 91-105, (1997).
- Bowen** W.R., Welfoot J. S., Modelling of membrane nanofiltration--pore size distribution effects, *Chemical Engineering Science* 57, 1393-1407, (2002).
- Bowen** W.R., Welfoot J. S., Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science* 57, 1121-1137, (2002).
- Braeken**, L., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C.,. Regeneration of brewery waste water using nanofiltration. *Water Res.* 38, 3075–3082, 2004.
- Buksek** H., Luxbacher T., Petrinic I., Zeta potential determination of polymeric materials using two differently designed measuring cells of an electrokinetic analyzer, *Acta Chim. Slov.* 57 (2010) 700-706.
- Bungay** P.M., Brenner H., Pressure-drop due to motion of a sphere near wall bounding a Poiseuille flow, *J. Fluid Mech.* 60 (1973) 81
- Cavaco Morão** A.I., Szymczyk A., Fievet P., Brites Alves A. M., Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process *J. Membr. Sci.* 322 (2008) 320-330.
- Costa**, A.R., **de Pinho**, M.N., Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. *Desalination* 196, 55–65, 2006.
- Chilcott** T C., Cen J., Kavanagh J M., In situ characterization of compaction, ionic barrier and hydrodynamics of polyamide reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science* 477 (2015) 25–40.
- Childress** A.E., Elimelech M., Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 119 (1996) 253.
- Cuartas-Uribe** B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano-Costa E., Mendoza-Roca J.A, Iborra-Clar M.I., Lora-Garcia J., A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration, *Desalination*, 241 (2009) 244-255.
- Cwirko** E.H., Carbonell R.G., *J. Colloid Interf. Sci.* (1989), 129,513.
- Deen** W. M., Satvat B., Theoretical model for glomerular filtration of charged solutes Jamieson, *Am. J. Physiol.*, 238, p 126-139,1980.
- Deen** W. M., Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores, *AIChE Journal* 33, 1409-1425, (1987).

- De Munari A.**, Correia Semiao A.J., Antizar-Ladislao B., Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: Influence of organic matter-pesticide complexation and solute-membrane interactions, *Water Research* 47 (2013) 3484-3496.
- Déon S.**, Dutournié P., Limousy L., Bourseau P., Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions, *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 225–233.
- Déon S.**, Escoda A., Fievet P., Dutournié P., Bourseau P., How to use a multi-ionic transport model to fully predict rejection of mineral salts by nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Journal* 189– 190 (2012) 24– 31.
- Déon S.**, Fievet P., Osman Doubad C., Tangential streaming potential/current measurements for the characterization of composite membranes, *J. Membr. Sci* 423-424 (2012) 413-421.
- Donnan F.G.**, *Z.Electrochem.* 1911, 17, 572.
- Dražević E.**, Košutić K., Dananić V., Mutavdžić Pavlović D., Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 530-539.
- Dresner L.**, Some Remarks on the Integration of the Extended Nernst-Planck Equations in the Hyperfiltration of Multicomponent Solutions, *Desalination* 10, 27-46, (1972).
- Efligenir A.**, Fievet P., Déon S., Salut R., Characterization of the isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science* 477 (2015) 172–182.
- Elimelech M.**, Chen W.H, Wapya J.J., Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyser, *Desalination*, 95 (1994) 269.
- Escoda A.**, Fievet P., Lakard S., Szymczyk A, Deon S.. Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: pore swelling and salting-out effect. *Journal of Membrane Science* 347 (2010) 174-182.
- Fair J.C** and Osterle J.F., Reverse electrodialysis in charged capillary membranes *J.Chem. Phys.*, 54 (1971) 3307.
- Fargues C.**, Sagne C., Szymczyk A., Fievet P., Lamelloise M.L., Adsorption of small organic solutes from beet distillery condensates on reverse-osmosis membranes: consequences on the process performances, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 132-144.
- Ferry J. D.**, Ultrafilter Membranes and Ultrafiltrations, *Chemical Reviews* 18, 373, (1936).
- Fievet P.**, Szymczyk A., Caractérisation des propriétés des parois de pores d’une membrane, *Comptes Rendus Chimie*, 5 (2002) 493-505.

- Fievet** P., Sbaï M., Szymczyk A., Vidonne A., Determining the z-potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance, *J. Membr. Sci.*, 226 (2003) 227-236.
- Fievet** P., Sbaï M., Szymczyk A., Analysis of the pressure-induced potential arising across selective multilayer membranes, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 1–12.
- Freger** V., Arnot T.C., Howell J.A., Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 178 (2000) 185 -193.
- Freger**, V., Pihlajamäki, A., Gilron, J., Distribution of fixed charge functional groups in the polyamide composite membranes. In: *Proceedings of the ICOM'02 (supplementary book of abstracts)*. Toulouse, France, 2002.
- Freger** V., Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization, *Langmuir* 19 (2003) 4791.
- Garcia-Aleman** J., Dickson J., Mathematical modeling of nanofiltration membranes with mixed electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science* 235 (2004) 1–13.
- Garcia-Aleman** J., Dickson J., Permeation of mixed-salt solutions with commercial and pore-filled nanofiltration membranes: membrane charge inversion phenomenon, *Journal of Membrane Science* 239 (2004) 163–172.
- Ghalloussi** R., Chaabane L., Larchet C., Dammak L., Grande D., Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis for food industry, *Separation and Purification Technology* 123 (2014) 229–234.
- Goulas** A.K., Kapasakalidis P.G., Sinclair H.R., Ratsall R.A., Grandison A.S., Purification of oligosaccharides by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 321-335.
- Gross** R.J. and Osterle J.F., Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 228.
- Hagmeyer** G., Gimbel R., Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination* 117, 247-256, (1998).
- Hanafi** Y., Szymczyk A., Rabiller-Baudry M., Baddari K., Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations, *Environmental Science & Technology* 48 (2014) 13419-13426.
- Hey** M J., Jackson D P., Yan H., The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly(ethylene glycol) *Polymer* 46 (2005) 2567–2572.

- Hilal**, N., Al-Zoubi, H., Mohammad, A.W., Darwish, N.A., Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. *Desalination* 184, 315–326, 2005.
- Hoffer** E., Kedem O., Hyperfiltration in charged membranes: the fixed charge model, *Desalination*, 2 (1967) 25-39.
- Hosny** W.M., Khalaf-Alaa P.A., Potentiometric Study and Biological Activity of Some Metal Ion Complexes of Polyvinyl Alcohol (PVA), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 1520-1533.
- Hunter** R.J., Zeta potential in colloid science. Principles and applications, Academic Press, 1981.
- Hunter** R.J., Introduction to modern colloid science, Oxford University Press Inc, New-York, 1996.
- Idil Mouhoumed** E., Szymczyk A., Schäfer A., Paugam L., La Y.H., Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: Insight from streaming current measurements, *Journal of Membrane Science* 461 (2014) 130–138.
- Jiang** Y., Hu M., Wang J., Zhuo K., Xia S., Volumetric properties and volumetric interaction parameters for the CsCl-monosaccharide (-galactose, -xylose and -arabinose) water systems at T=298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36, (2004) 671-676.
- Jacobasch** H.L, and Schurz J., Characterization of polymer surfaces by means of electrokinetic measurements, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 77 (1988) 40.
- Jiang** W., Childs R.F., Mika A.M., Dickson J.M., Pore-filled membranes capable of selective negative rejections, *Nat. Sci.* 1 (2003) 21–26.
- Jirratananon** R., Sungpet A., Lungsovan P.. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination* 130 (2000) 177-183.
- Jitsura** I., Kimura S., *J. Chem. Eng. Jap.* (1983), 16, 394.
- Jolivet** J.P., De la solution à l'oxyde, InterEdition/ CNRS Editions, 1994.
- Kedem** O. and Katchalsky A., Permeability of composite membranes, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1918.
- Kezia** K., Lee J., Hill A.J., Kentish S.E., Convective transport of boron through a brackish water reverse osmosis membrane, *J. Membr. Sci.* 445(2013)160–169.
- Kimura** K., Amy G., Drewes J.E., Heberer T., Kim T.U., Watanabe Y., Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes, *J. Membr. Sci.* 227 (2003) 113.

- La Y-H.**, Sooriyakumaran R., Miller D.C., Fujiwara M., Terui Y., Yamanaka K., McCloskey B.D., Freeman B.D., Allen R.D., Novel thin film composite membrane containing ionizable hydrophobes: pH-dependent reverse osmosis behavior and improved chlorine resistance, *J. Mater. Chem*, 2010, 20, 4615-4620.
- La Y-H.**, Diep J., Al-Rasheed R., Miller D., Krupp L., Geise G.M., Vora A., Davis B., Nassar M., Freeman B.D., McNeil M., Dubois G., Enhanced desalination performance of polyamide bi-layer membranes prepared by sequential interfacial polymerization, *J. Membr. Sci* 437 (2013) 33-39.
- La Y-H.**, Diep J., Al-Rasheed R., Nassar M., Idil Mouhoumed E., Szymczyk A., Dubois G., The effect of cross-contamination in the sequential interfacial polymerization on the RO performance of polyamide bilayer membranes, *Journal of membranes Science* 466 (2014) 348-356.
- Lanteri Y.** Transfert à travers des membranes de nanofiltration, caractérisation des propriétés électriques et diélectriques .Thèse de doctorat/Université de Franche-Comte ,2009.
- Latimer W.M.**, Pitzer K.S., Slansky C.M., The free Energy of Hydration of Gaseous Ions, and the Absolute Potential of the Normal Calomel Electrode, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 108-111.
- Lau W.J.**, Ismail A.F., Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment : Preparation, performance evaluation, transport modeling, and fouling control- a review, *Desalination*, 245 (2009) 321-348.
- Lee J.**, Hill A.J., Kentish S.E., Formation of a thick aromatic polyamide membrane by interfacial polymerisation, *Sep. Purif. Technol.* 104 (2013) 276–283.
- Lhassani, A.**, Rumeau, M., Benjelloun, D., Pontie, M., Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water. *Water Res.* 35, 3260–3264 2001.
- Li Q.**, Pan X., Hou C., Jin Y., Dai H., Wang H., Zhao X., Liu X., Exploring the dependence of bulk properties on surface chemistries and microstructures of commercially composite RO membranes by novel characterization approaches, *Desalination* 292 (2012) 9-18.
- Lin Y.L.**, Chiang P.C., Chang E.E., Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 20–29.
- Luo J.**, Ding L., Chen X., Wan Y.. Desalination of soy sauce by nanofiltration. *Separation and Purification Technologie* 66 (2009) 429-437.

- Luo J.**, Wan Y., Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes, *J. Membr. Sci* 372 (2011) 145-153.
- Luo J.**, Wan Y., Effects of pH and salt on nanofiltration —a critical review, *Journal of Membrane Science* 438 (2013) 18–28.
- Luxbacher**, T., Electrokinetic characterization of flat sheet membranes by streaming current measurements, *Desalination*, 199 (2006) 376-377.
- Lyklema J.**, Water at interfaces: a colloid-chemical approach *J. Colloid Interface Sci.*, 58 (1977) 242.
- Lyklema J.**, Fundamentals of interface and colloid science, vol. II, Academic Press, 1995.
- Mandale S.** and Jones M., Interactin of electrolytes and non-electrolytes in nanofiltration. *Desalination* 219 (2008) 262-271.
- Mänttari M.**, Pihlajamäki A., Nyström M., Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 311.
- Maurel A.** Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques. *Technique de l'ingénieur*, référence J2790 , 2010 .
- Meyer K.H.**, Sievers J.F., *Helv.Chim. Acta* (1936), 19, 649, 665, 987.
- Möckel D.**, Staude E., Dal-Cin M., Darcovich K., Guiver M., Tangential flow streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, *J. Membr. Sci.* 145 (1998) 211–222.
- Mohammad A.W.**, Kadir Basha R., Leo C.P., Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention. *Journal of Food Engineering* 97 (2010) 510-518.
- Morrison F.A** and Osterle J.F., Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2111.
- Murthy**, Z.V.P., Chaudhari,L.B., Rejection behavior of nickel ions from synthetic wastewater containing Na₂SO₄, NiSO₄, MgCl₂ and CaCl₂ salts by nanofiltration and characterization of the membrane. *Desalination* 247(2009) 610–622.
- Nakao S.**, Kimura S., *J. Chem. Eng.Japan* (1982), 15, 200.
- Nghiem L.D.**, Schäfer A.I., Elimelech M., Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 52–59.

- Nguyen** C N., Shiao-Shing C., Hung-Te H., Chi-Wang L., Separation of three divalent cations (Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) by NF membranes from pHs 3 to 5, *Desalination* 328 (2013) 51–57.
- Ouyang** L., Malaisamy R., Bruening M L., Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 76–84.
- Palmeri** J., Sandeaux J., Sandeaux R., Lefebvre X., David R., Guizard C., Amblard P., Diaz J.-E., Lamaze B., Modeling of multi-electrolyte transport in charged ceramic and organic nanofilters using the computer simulation program NanoFlux, *Desalination* 147 (2002) 231–236.
- Paugam** L., contribution à l'étude de l'élimination des ions nitrates par nanofiltration, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 2002.
- Peeters** J.M.M., Mulder M.H.V., Strathmann H., Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 150 (1999) 247.
- Pérez-González** A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A., Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines, *Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16–27.
- Pismenskaya** N.D., Belova E. I., Nikonenko V. V., Larchet C., Electrical Conductivity of Cation- and Anion-Exchange Membranes in Ampholyte Solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, Vol. 44, No. 11, pp. 1285–1291.
- Pontié** M., Effect of aging on UF membranes by a streaming potential (SP) method, *J. Membr. Sci.*, 157 (1999) 213.
- Pouliot** Y. Membrane Processes in dairy technology – from a simple idea to worldwide panacea. *International Dairy Journal* 18 (2008) 735–740.
- Rashin** A.A., Honig B., Reevaluation of the Born model of ionic hydration, *J.Phys.Chem.* 89 (1985) 5588–5593.
- Rice** G., Barber A R., O'Connor A J., Pihlajamäki A., Nystrom M., Stevens G W., Kentish S E., The influence of dairy salts on nanofiltration membrane charge, *Journal of Food Engineering* 107 (2011) 164–172.
- Richards** L.A., Vuachère M, Schäfer., A.I., Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis, *Desalination* 261 (2010) 331–337.

- Richards** L.A, The removal of inorganic contaminants using nanofiltration and reverse osmosis, 2012, thèse de doctorat (En Anglais), Heriot-Watt University, United Kingdom.
- Robinson** R.A., Stokes R.H., Electrolyte solution, Second revised Edition, Dover Publications, 2002.
- Sagle** A.C., Van Wagner E.M., Ju H., Mcloskey B.D., PEG-coated reverse osmosis membranes: Desalination properties and fouling resistance, J. Membr. Sci. 340 (2009) 92-108.
- Santafé-Moros** A., Gozávez-Zafrilla J.M, Lora-Garcia J., Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane, desalination 204 (2007) 63-71.
- Sbaï** M., Szymczyk A., Fievet P., Sorin A., Vidonne A., Pellet-Rostaing S., Favre-Reguillon A., Lemaire M., Influence of the membrane pore conductance on tangential streaming potential, Langmuir 19 (21) (2003) 8867–8871.
- Schaep** J., Vandecasteele C., Evaluating the charge of nanofiltration membranes, J. Membr. Sci. 188 (2001) 129.
- Schaep**.J., Vandecasteele.C., Mohammad.A.Wa.,W. Bowen.R. Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes.Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 169-179.
- Schlögl** R., Stofftransport durch membranen, Verlag Dr. Steinkopff, Darmstadt, (1964).
- Schweiss** R., Welzel P.B., Werner C., Knoll W., Langmuir 2001, 17, 4304.
- Shu** L., Waite T.D., Blss P.J., Fane A., Jegatheesan V., Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent, Desalination, 173 (2005) 235-243.
- Silva** V., Geraldés V., Brites Alves A.M., Palacio L., Prádanos P., Hernández A., Multi-ionic nanofiltration of highly concentrated salt mixtures in the seawater range, Desalination 277 (2011) 29–39.
- Simon** A., Nghiem L.D., Le-Clec P., Khan S.J., Drewes J.E., Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes, J. Membr. Sci. 340 (2009) 16–25.
- Spiegler** K. S., Kedem O., Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, Desalination 1, 311-326, (1966).
- Staverman** A.J., The theory of measurement of osmotic pressure. Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 70 (1952) 344.

- Suárez E.**, Lobo A., Alvarez S., Riera F.A., Álvarez R., Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration, *Desalination*, 241 (2009) 272-280.
- Sutzkover I.**, Hasson D., Semiat R., Simple technique for measurements the concentration polarization level in a reverse osmosis system, *Desalination*, 131 (2000) 117-127.
- Su M.**, Wang D.X., Wang X.L., Ando M., Shintani T., Rejection of ions by NF membranes for binary electrolyte solutions of NaCl, NaNO₃, CaCl₂ and Ca(NO₃)₂, *Desalination* 191 (2006) 303–308.
- Szoke S.**, Patzay G., Weiser L.Characteristics of thin-film nanofiltration membranes at various pH-values.*Desalination* 151 (2002) 123-129.
- Szymczyk A.**, Fievet P., Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science*, 252 (2005) 77-88.
- Szymczyk A.**, Sbaï M., Fievet P., Analysis of the pressure-induced potential arising through composite membranes with selective surface layers, *Langmuir* 21 (2005) 1818–1826.
- Szymczyk A.**, Sbaï M., Fievet P., Vidonne A., Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter, *Langmuir* 22 (2006) 3910–3919.
- Szymczyk A.**, Fatin-Rouge N., Fievet P., Ramseyer C., Vidonne A., Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 102.
- Szymczyk A.**, Zhu H., Balannec B., Ion Rejection Properties of Nanopores with Bipolar Fixed Charge Distributions, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 10143–10150.
- Szymczyk A.**, Ibrahim Dirir Y., Picot M., Nicolas I., Barrière F., Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes, *J. Membr. Sci* 429 (2013) 44-51.
- Szymczyk A.**, Mechanistic modelling of transport in NF, in: E.M. Hoek, V.V. Tarabara (Eds.) *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 2013, pp. 77-105.2013.
- Tanninen J.**, Mänttari M., Nyström M., Effects of salts mixture concentration on fractionation with NF membranes, *J. Membr. Sci* 283 (2006) 57-64.
- Tang C.Y.**, Kwon Y-N., Leckie J.O., Probing the nano-and micro-scales of reverse osmosis membranes- A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 146-156.
- Tang C.Y.**, Kwon Y-N., Leckie J.O., Characterization of humic acid fouled reverse osmosis and nanofiltration membranes by transmission electron microscopy and streaming potential measurements, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 942-949.

- Tang** C.Y., Kwon Y-N., Leckie J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers, *Desalination* 242 (2009) 168-182.
- Tay** J.H., Liu J., Delai Sun D., Effect of solution physico-chemistry on the charge property of nanofiltration membranes, *Water Res.* 36 (2002) 585.
- Teixeira** M.R., Rosa M.J., Nystrom M. The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membranes Science* 265 (2005) 160-166.
- Theorell** T., *Proc. Soc. Exptl. Biol.* (1935), 33, 282.
- Tu** K.L., Nghiem L.D., Chivas A.R., Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 700–706.
- Tsuru** T., Nakao S.-H., Kimura S., Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24, 511-517, (1991).
- Tsuru** T., Urairi M., Nakao S.-H., Kimura S., Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes : experiment and analysis, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24, 518-524, (1991).
- Tsuru** T., Urairi M., Nakao S.-I., Kimura S., Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono- and divalent ion mixtures, *Desalination* 81, 219-227, (1991). [Tsuru et al., 1990,
- Van der Bruggen** B., Vandecasteele C., Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration, *Water Research* 36, 1360-1368, (2002).
- Van der Bruggen**, B., Vandecasteele, C., Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut.* 122 (2003) 435–445.
- Vezzani** D., Bandini S., Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination*, 149 (2002) 477-483.
- Vourch** M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse, *Desalination*, 172 (2005) 245-256.
- Walker** S.L., Bhattacharjee S., Hoek E.M.V., Elimelech M., *Langmuir* 2002, 18, 2193.

- Wang** X.L., Zhang C., Ouyang P.. The possibility of separating saccharides from NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode. *Journal of Membrane Science* 204 (2002) 271 -281.
- Wang** X.L., Tsuru T., Toghom M., Nakao S.I., Kimura S. Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 28 (2) (1995) 186-192.
- Wang** D-X., Wu L., Liao Z-D, Wang X-L., Tomib Y., Ando M., Shintani T., Modeling the separation performance of nanofiltration membranes for the mixed salts solution with Mg^{2+} and Ca^{2+} , *Journal of Membrane Science* 284 (2006) 384–392.
- Wang** N., Hsu C., Zhu L., Tseng S., Hsu J.P., Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 22-28.
- Widjaya** A., Hoang T., Stevens G.W., Kentish S.E., A comparison of commercial reverse osmosis membrane characteristics and performance under alginate fouling conditions, *Sep. Purif. Technol.* 89 (2012) 270-281.
- Yaroshchuk** A.E and Vovkogan Y.A., Pressure-driven transport of ternary electrolyte solutions with a common coion through charged membranes. Numerical analysis, *J. Membr. Sci.*, 86 (1994) 19-27.
- Yaroshchuk** A.E., Osmosis and reverse osmosis in fine-porous charged diaphragms and membranes, *Adv. Colloid Interface. Sci.*, 60 (1995) 1.
- Yaroshchuk** A. E., Dielectric exclusion of ions from membranes, *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000) 193-230,.
- Yaroshchuk** A. E., Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 143-158,
- Yaroshchuk** A.E, Ribitsch V., Role of channel wall conductance in the determination of z-potential from electrokinetic measurements, *Langmuir* 18 (2002) 2036-2038.
- Yaroshchuk** A., Luxbacher T., Interpretation of Electrokinetic Measurements with porous Films: Role of Electric Conductance and Streaming Current within porous Structure, *Langmuir* 2010, 26(13), 10882-10889.
- Yaroshchuk** A., Luxbacher T., Interpretation of electrokinetic measurements with porous films: role of electric conductance and streaming current within porous structure, *Langmuir* 26 (13) (2010) 10882–10889.
- Yaroshchuk** A., Martínez-Lladó X., Llenas L., Rovira M., de Pablo J., Solution-diffusion-film model for the description of pressure-driven trans-membrane transfer of electrolyte

mixtures: One dominant salt and trace ions, *Journal of Membrane Science* 368 (2011) 192–201.

Yaroshchuk A., Licón Bernal E.E., Luxbacher T., Electrokinetics in undeveloped flows, *J. Colloid Interface Sci.* 410 (2013) 195-201.

Yucheng J., Shiyang G., Shuping X., Jianji W., Kelei Z., Mancheng H., Thermodynamic parameters of the interaction of CsCl with monosaccharide (-glucose, -galactose, -xylose, and -arabinose) in water at T=298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34, 1959 1973, (2002).

Zazouli M.A., Susanto H., Nasser S., Ulbricht M., Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration, *Water Research* 43 (2009) 3270-3280.

Zhang Z., Yang R., Zhang S., Zhao H., Hua X.. Purification of lactulose syrup by using nanofiltration in diafiltration mode. *Journal of food Engineering* 105 (2011) 112-118.

Zhao K., Jia J., Dielectric analysis of multi-layer structure of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: Ion penetrability, selectivity, and influence of pH, *Journal of Colloid and Interface Science* 386 (2012) 16–27.

Zhuo K., Wang J., Yue Y., Wang H., Volumetric properties for the monosaccharide (-xylose, -arabinose, -glucose, -galactose)-NaCl-water systems at 298.15 K, *Carbohydrate Research* 328, 383-391, (2000).

Zimmermann R., Dukhin S., Werner C., *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8544.

Nomenclature

Lettres romaines

A_k	porosité de la membrane (m).
CC	Couche compacte.
CD	Couche diffuse.
C_i	Concentration de l'ion i (mol.m^{-3}).
C_p	Concentration du perméat (mol.m^{-3}).
C_f	Concentration de la solution d'alimentation (mol.m^{-3}).
C_m	Concentration en soluté à la surface de la membrane (mol.m^{-3}).
Δx	épaisseur de la membrane (m).
Δx	Longueur du pore membranaire (m).
D_∞	Coefficient de diffusion de l'ion i à dilution infinie ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).
e	Charge élémentaire.
F	Constante de Faraday (= 96485 C.mol ⁻¹).
FRV	Facteur de Réduction Volumique.
G_{cell}	Conductance électrique totale (S).
h_{ch}	Hauteur du canal d'écoulement (m).
$h_{\text{mb}}^{\text{eff}}$	Épaisseur effective de la sous-couche (m).
I	Force ionique de la solution (mol.m^{-3}).
I_s	Courant d'écoulement (A).
I_s^{tot}	Courant d'écoulement total (A).
I_s^{ch}	Courant d'écoulement à travers le canal d'écoulement (A).
I_s^{mb}	Courant d'écoulement à travers la sous-couche poreuse (A).
J_v	Flux volumique du solvant ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).
J_s	Flux molaire du soluté ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).
J_w	Flux volumique du solvant pur ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).
k	Coefficient de transfert de matière.
k_B	Constante de Boltzmann (J.K^{-1}).
$K_{i,d}$	Coefficient hydrodynamique de convection.
$K_{i,c}$	Coefficient hydrodynamique de diffusion.
L	Longueur du canal d'écoulement (m).
L_p	Perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).
L_s	Perméabilité à la solution d'étude ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).
pie	point isoélectrique de la membrane.

P	Pression (Pa).
PHE	Plan d'Helmholtz Externe.
PHI	Plan d'Helmholtz Interne.
ΔP	Différence de pression (Pa).
Q	Débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).
$r_{i,\text{cav}}$	rayon de cavité de l'ion i (m).
$r_{i,\text{Stokes}}$	Rayon de Stokes de l'ion i (m).
r_p	rayon de pore (m).
R	Constante de Gaz Parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).
R_m	Resistance hydraulique de la membrane (m^{-1}).
R_{int}	Rétention intrinsèque.
R_{obs}	Rétention observée.
T	Température (K).
v_z	Vitesse locale du fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).
W	Largeur du canal d'écoulement (m).
W_i	Energie libre d'interaction (J).
X	densité de charge volumique de la membrane ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).
z	valence de l'ion i.

Lettres grecques

$\Delta \psi_D$	Potentiel de Donnan (V).
Ψ_0	Potentiel de surface (V).
Ψ_β	Potentiel au PHI (V).
Ψ_d	Potentiel au PHE (V).
$\Delta \pi$	Différence de pression osmotique (Pa).
δ	Épaisseur de la couche de polarisation.
ε_p	Constante diélectrique dans le pore.
ε_r	Constante diélectrique du solvant (79,8).
ε_0	Permittivité du vide ($=8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)
ϕ_i	Coefficient de partage stérique.

γ_i	Variation du coefficient d'activité ionique.
η	Viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).
κ^{-1}	Longueur de Debye.
λ_0	Conductivité électrique de la solution dans la sous couche poreuse (S.m^{-1}).
λ_{mb}	Conductivité électrique de la solution de cœur (S.m^{-1}).
λ_i	Rapport entre le rayon du soluté et le rayon des pores.
μ	Viscosité dynamique (1 mPa.s à $T = 293\text{K}$)
μ_i^0	Potentiel chimique standard de l'ion i (J).
$\tilde{\mu}$	Potentiel électrostatique (J).
ρ	Densité de charge volumique (C.m^{-3}).
ζ	Potentiel zêta (V).
ζ_{surf}	Potentiel zêta de la surface de la membrane (V).
ζ_{mb}	Potentiel zêta dans les sous-couches poreuses (V).

Annexes

Annexe I : Résultats préliminaires du PFS

Plusieurs membranes commerciales ont été choisies pour cette étude. La réponse de ces membranes en termes de rétention (%) de sucres et de sels a été analysée en fonction de la pression, du niveau de dilution du produit brut et du flux de perméat des membranes afin d'affiner la sélection et proposer les conditions de démarrage d'une séquence de NF.

La figure 1 représente le flux volumique du perméat en fonction de la pression transmembranaire d'étude de trois membranes de nanofiltration (DESAL DL, NF270 et NTR7450) et d'une membrane de basse ultrafiltration (DESAL GE). La composition de la solution d'étude (PFS brut) est de 50 g/L dans toutes les expériences quelle que soit la membrane utilisée. Le pH naturel de la solution d'étude est de 5,5 et la température d'étude est de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

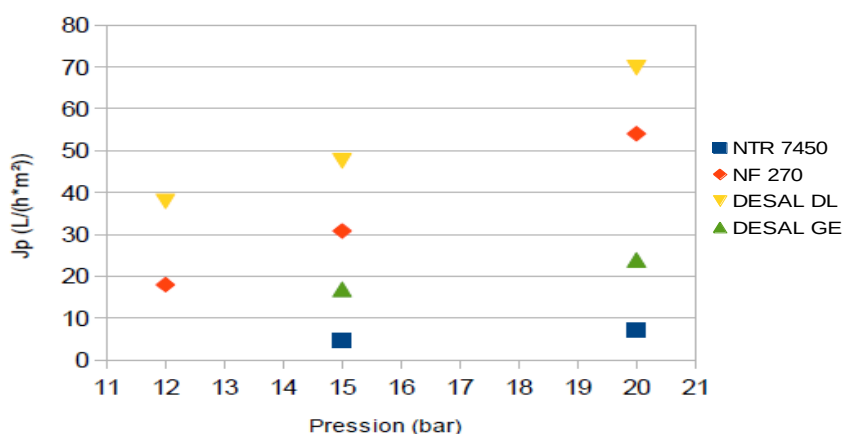


Figure 1: Flux volumique du perméat du PFS brut en fonction de la pression transmembranaire de 4 membranes. (NTR 7450, NF270, DESAL DL et DESAL GE)

Le tableau 1 regroupe les valeurs de rétentions des sucres et des cations monovalents (sodium et potassium) du PFS brut par ces 4 membranes (DESAL DL, NF270, DESAL GE et la NTR 7450) à une pression d'étude de 15 bar.

	Rétention (%)		Rétention (%)	
	Na	K	Sucre 1	Sucre 2
NTR7450	86	86	89	90
NF270	89	91	100	100
DESAL DL	65	68	97	98
DESAL GE	44	51	74	88

Tableau 1 : Rétention (en %) des sucres et des sels des quatre membranes (DESAL DL, NF270, DESAL GE et NTR 7450).

Le tableau 2 représente le flux de perméat du PFS en fonction de la pression transmembranaire et de la dilution de deux membranes (la DESAL DL et la NF270). On remarque que les flux de perméat sont meilleurs dans le cas d'une dilution au ½ (teneur de la solution 25 g/L) quelle que soit la pression et en particulier pour la NF270, où ceux-ci font plus que doubler.

	Solution (g/L)	Flux Jp (L/(h*m²))		
		12bar	15bar	20bar
DESAL DL	50	37,9	47,6	69,8
	25	61,9	74,0	102,7
NF 270	50	18,0	30,8	54,0
	25	68,5	88,8	122,3

Tableau 2 : Flux de perméat en fonction de la dilution et de la pression de deux membranes (la DESAL DL et la NF270).

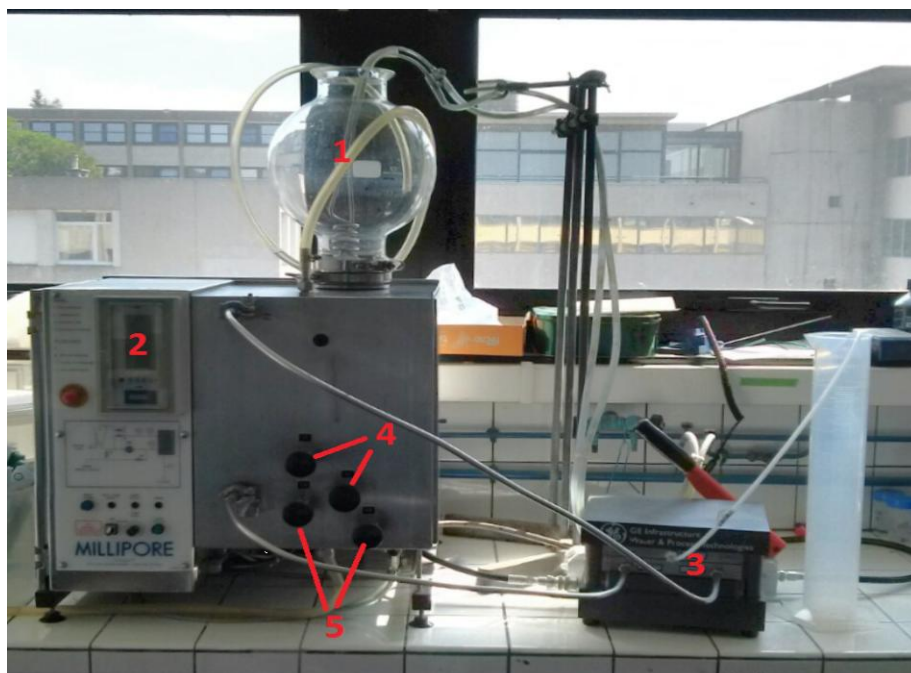


Photo 1 : Pilote Millipore équipé d'un module plan Osmonics : (1.Bac d'alimentation, 2. Afficheur de température et de pression, 3. Module plan, 4.Vannes de contre-pression, 5. Vannes d'évacuation).

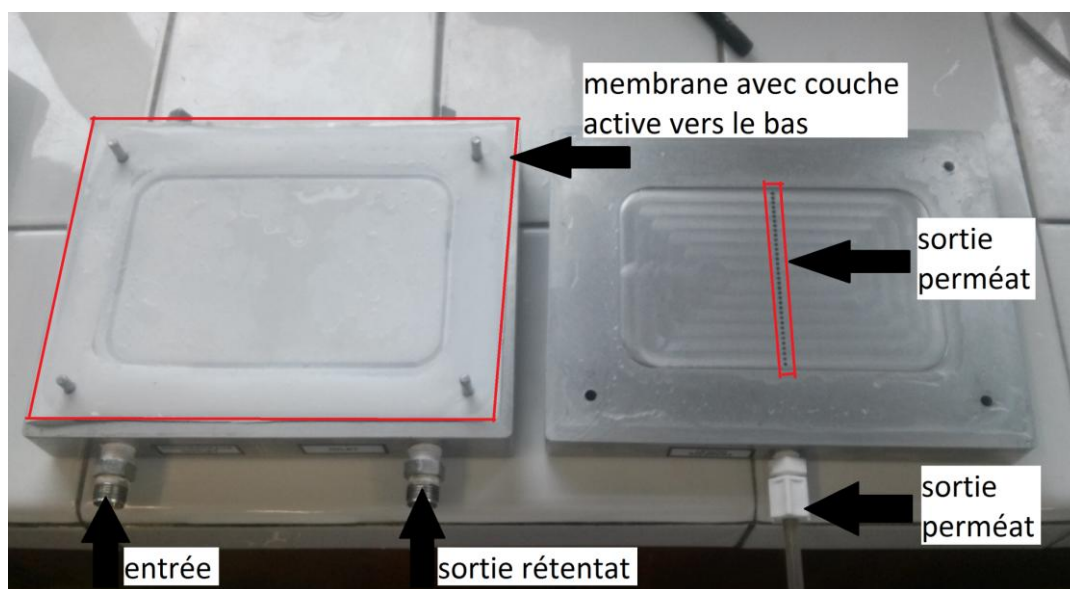


Photo 2 : Module plan Osmonics : Carter rigide contenant une membrane plane de NF

Annexe II : Résultats du PFS acidifié de la membrane NF270

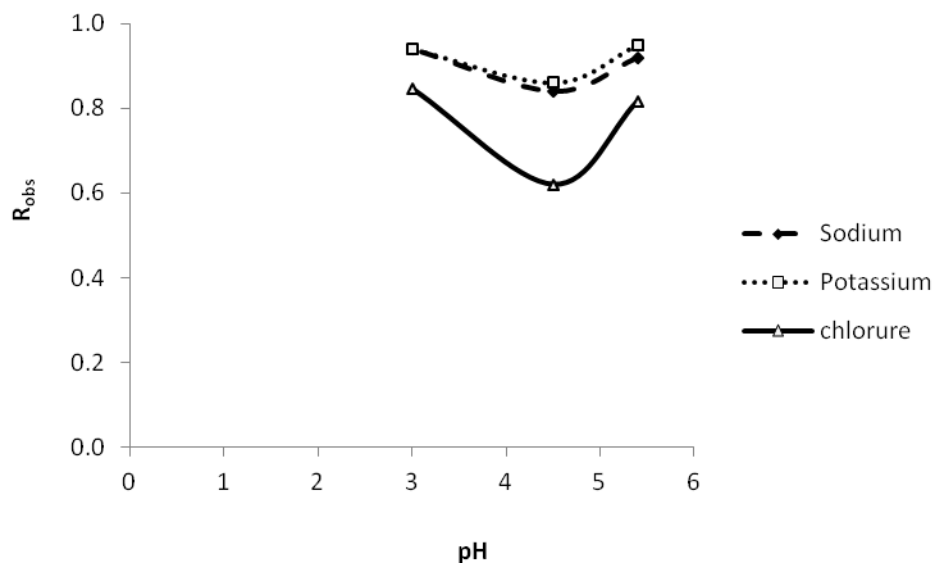


Figure 1 : Rétention observée des ions monovalents du PFS en fonction du pH à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane la NF270.

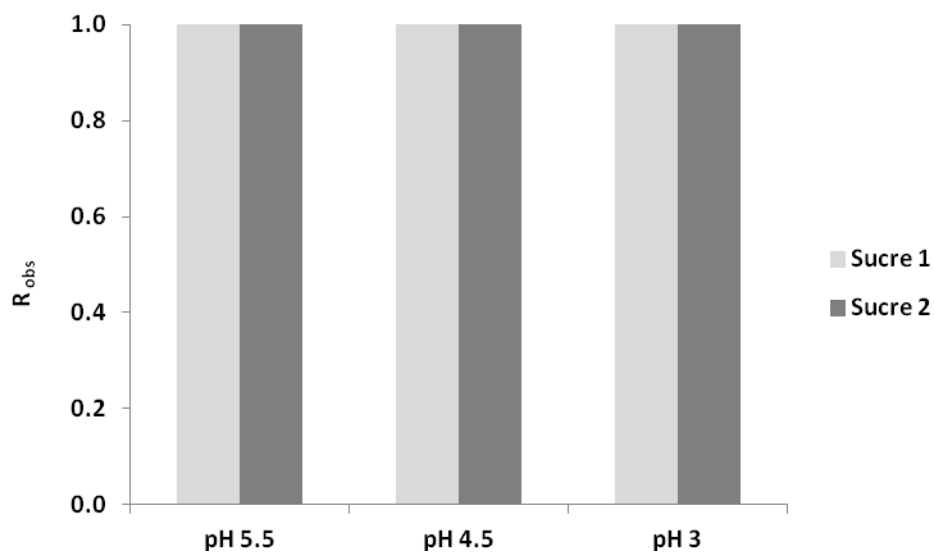


Figure 2 : Rétention observée des sucres du PFS en fonction du pH à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane la NF270.

Annexes III : Résultats du PFS acidifié et microfiltré de la membrane NF270

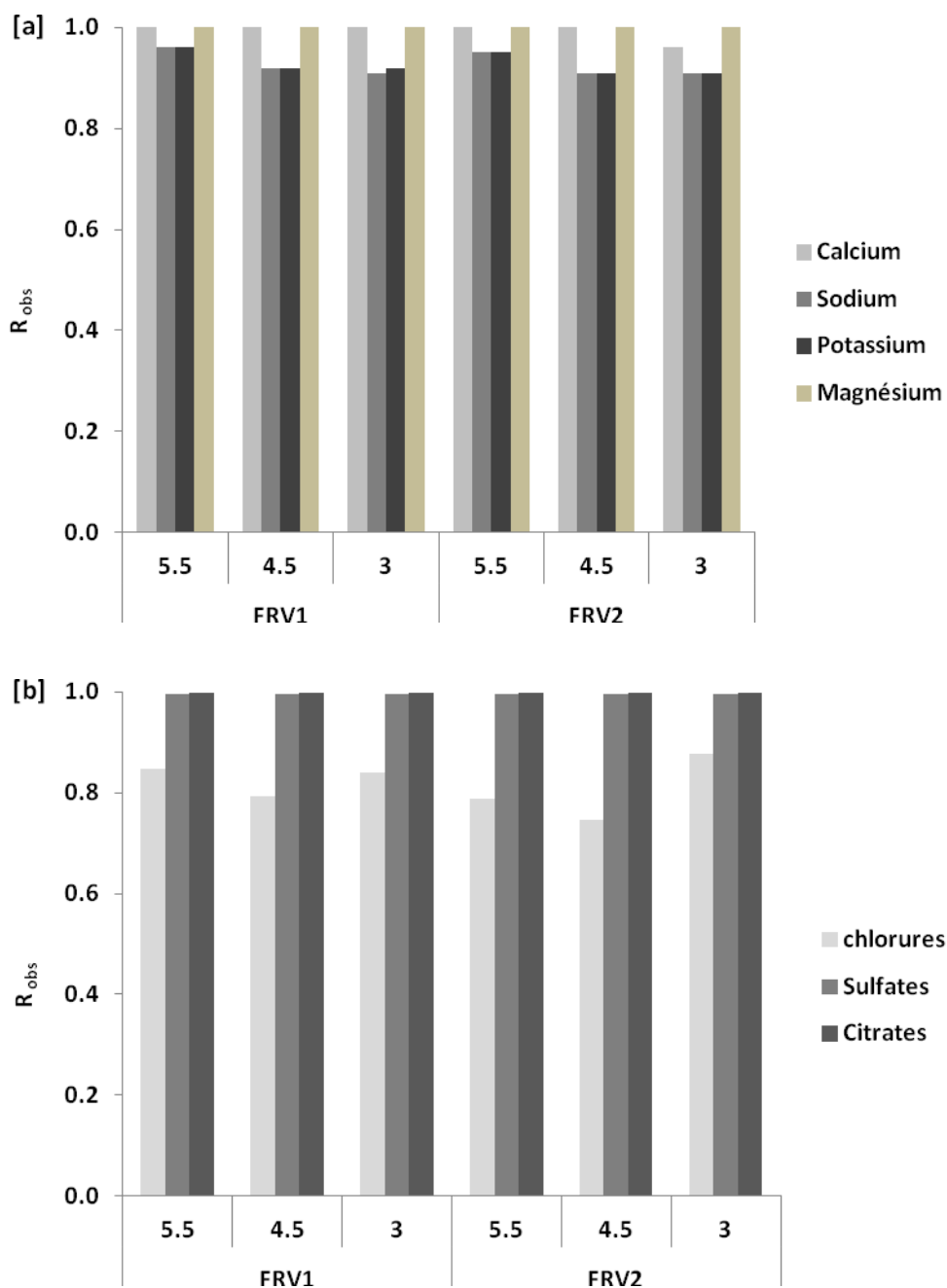


Figure 1 : Rétention observée des ions du PFS acidifié et microfiltré en fonction du pH et du FRV à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane NF270 : **[a]** cations et **[b]** anions.

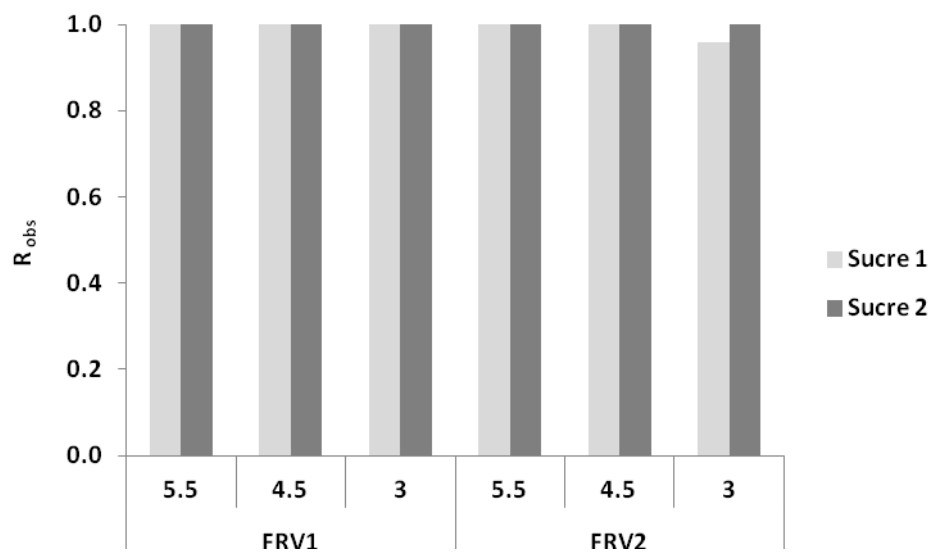


Figure 2 : Rétention des sucres du PFS microfiltré en fonction du pH et du FRV à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane NF270.

Annexe IV : Résultats du PFS acidifié non microfiltré de la membrane DESAL DL

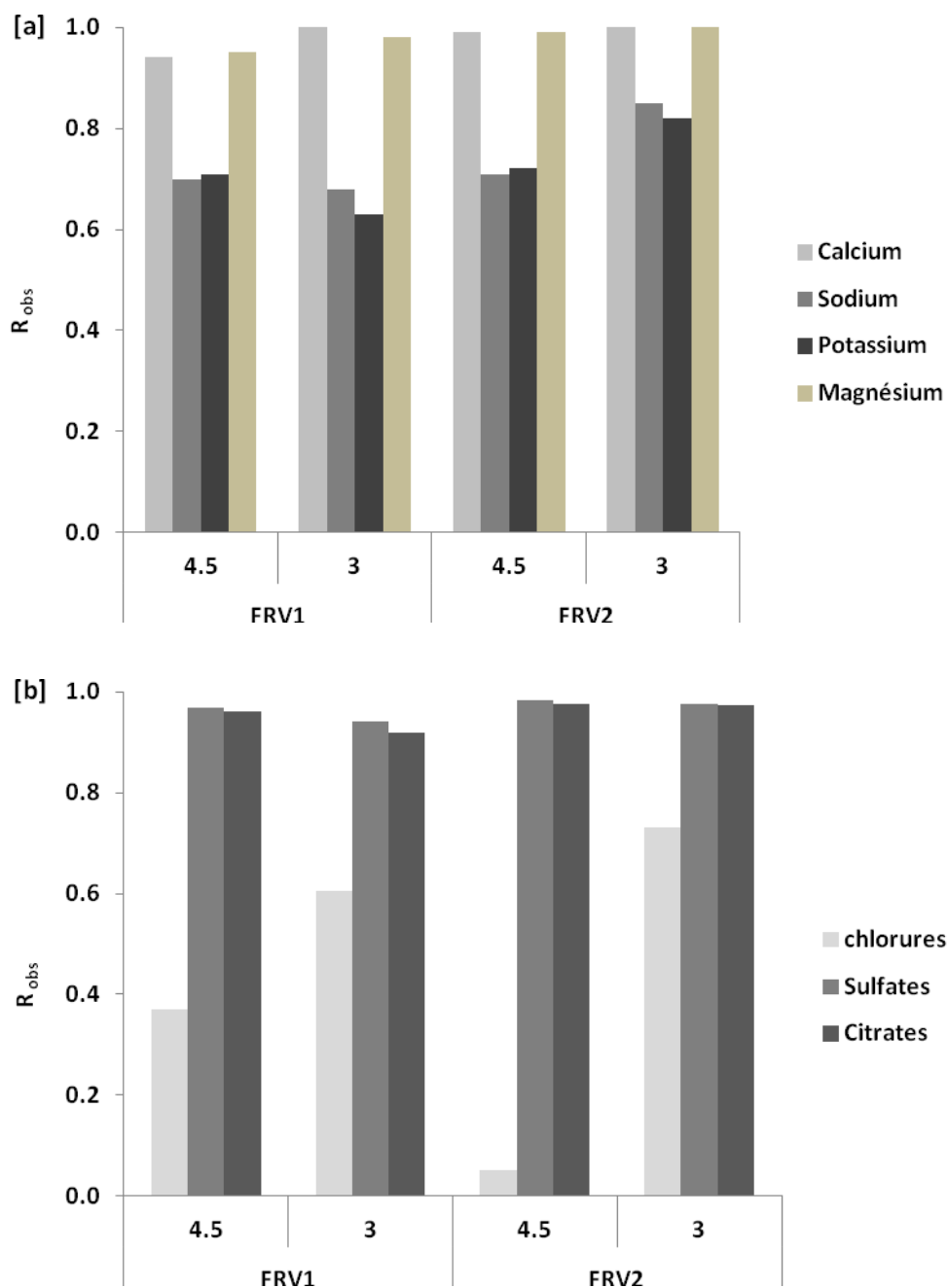


Figure 1 : Rétenion observée des ions du PFS acidifié et non microfiltré en fonction du pH et du FRV à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL : **[a]** cations et **[b]** anions.

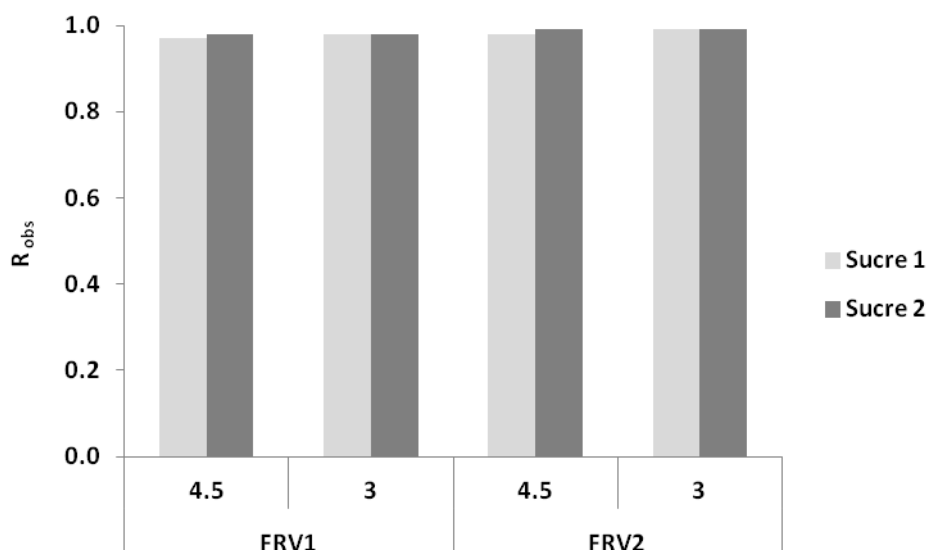


Figure 2 : Rétention des sucres du PFS non microfiltré en fonction du pH et du FRV à $\Delta P = 20$ bar pour la membrane DESAL DL.

À propos de l'AUTEURE

FORMATION ET DIPLOMES

2012-2016 : DOCTORAT mention Chimie, Université de Rennes 1, France.

2007-2009 : MASTER « réactivités moléculaires et matériaux »
Spécialité chimie (chimie physique des interfaces), UFR ST de
Besançon, France.

2003- 2007 : LICENCE mention **physique-chimie**, UFR ST de Besançon,
France.

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

■ **2012-2016 : Doctorante**, Université de Rennes 1, Rennes.
Sujet de Thèse : Études des propriétés de charge et de
transport de membranes de nanofiltration.

■ **2011- ACTUELLEMENT : Professeur assistant de chimie**, Université de
Djibouti, Djibouti.
Responsable de cours, Travaux Dirigés, Travaux
Pratiques.

■ **STAGE MASTER 2 (JANVIER à JUIN 2009)**

Sujet : « Etude de la sélectivité d'une **membrane de nanofiltration** :
Détermination des propriétés électrocinétiques et modélisation du transport ».

Objectifs : Déterminer les caractéristiques hydrodynamiques d'une
membrane organique de filtration de type "Desal GH" au moyen
de deux techniques de mesures : mesures de rétention et de
potentiel de membrane.
Modéliser le transport des espèces **à travers la membrane**
organique de filtration.

Labo : « Institut UTINAM, équipe NCM », Université de Franche-Comté.

Compétences : Interfaces **membranaires**, mesures de potentiel de membrane, modélisation du **transport membranaire**, mesure du taux de rejet, **nanofiltration**, mesure de la DCO.

■ **STAGE MASTER 1 (AVRIL A JUIN 2008)**

Sujet : « *caractérisation des propriétés électriques de surface de membranes de filtration* ».

Objectif : Déterminer les propriétés électriques de surface (potentiel zêta, point isoélectrique...) de **membranes organiques de filtration** constituées de deux types de polymères en proportions variables.

Labo : « Institut UTINAM, équipe NCM », Université de Franche-Comté.

Compétences : Propriétés électriques des surfaces des **membranes**, modèles de la double-couche électrique, potentiel zêta, point isoélectrique, mesure de potentiel d'écoulement.

LISTE DES PUBLICATIONS

- E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, A. Schäfer, L. Paugam, Y.H. La, Physico-chemical characterization of polyamide NF / RO membranes: insight from streaming current measurements, J.Membr.Sci 461 (2014) 130-138.
- Y.H. La, J. Diep, R. Al-Rasheed, M. Nassar, , E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, G. Dubois, The Effect of Cross-contamination in the Sequential Interfacial Polymerization on the RO performance of Polyamide Bi-layer Membranes, J.Membr.Sci 466 (2014) 348-356.

LISTE DES COMMUNICATIONS

- **8th CQMF conference (12-13 novembre 2015, Sherbrooke, Canada) - Communication orale**, Water and ion transport through polymer Membranes: a multiscale issue, M. Ding, H. Zhu, E. Idil Mouhoumed, A. Ghoufi, L. Paugam, A. Szymczyk
- **Membrane operations for innovation in industrial processes (19-21 Octobre 2015, Weihai, Chine) - Communication orale**, Physico-chemical characterization of membranes: insight from electrokinetic techniques, Y. Hanafi, E. Idil Mouhoumed, Y. Sedkaoui, P. Loulergue, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, A. Szymczyk
- **Euromembrane (6-10 Octobre 2015, Aachen, Allemagne) - Communication orale**, Physico-chemical modification of food solution rich in

citrate to increase its desalination (K^+ , Na^+) by nanofiltration, E. Idil Mouhoumed, A. Aubrée, L. Paugam, A. Szymczyk.

- **Euromembrane (6-10 Octobre 2015, Aachen, Allemagne) – Communication par poster**, Influence of fixed-charge distribution on transport of salt-mixtures through nanofiltration membranes, E. Idil Mouhoumed, L. Paugam, A. Szymczyk.
- **3^{ème} Journées Scientifiques (11-13 Février 2014, Université de Djibouti (CRUD), Djibouti)- Communication orale**, Physico-Chemical characterization of polyamide nanofiltration and reverse osmosis membrane, E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, L. Paugam.
- **Journée des doctorants (JDD) de Rennes le 15/01/2014 - Communication par poster**, Electrokinetic analysis of membrane surfaces from streaming current measurements, E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, Y.H. La.
- **8th International Membrane Science and Technology Conference (25-29 Novembre, 2013 Melbourne, Australie) - Communication par poster**, Advanced electrokinetic characterization of membranes, A. Szymczyk, E. Idil Mouhoumed and Y.H. La.
- **IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (17-22 Octobre 2013, Shanghai, Chine) – Communication orale**. Electrokinetic characterization of polymer membranes, A. Szymczyk, Y. Hanafi, E. Idil Mouhoumed, Y.H. La, L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, H. Zhu.
- **Engineering With Membranes 2013 (3-7 Septembre 2013 Saint-Pierre d'Oléron, France) Communication par poster**, Electrokinetic analysis of membrane surfaces from streaming current measurements, E. Idil Mouhoumed, A. Szymczyk, Y.H. La.

