

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle

Option : Génie des Procédés

**ÉTUDE DE MÉCANISMES DE TRANSFERT DES ORTHOPHOSPHATES
À TRAVERS UNE MEMBRANE DE NANOFILTRATION EN MODE BATCH.
EFFET DE LA MATRICE EXPÉRIMENTALE SUR LA SÉLECTIVITÉ
ET MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE.**

Présentée par :

Abdenabi ABIDI

Soutenue publiquement le **08 Mai 2014**

Devant le jury composé de :

Dr. Djamel BARKAT	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Abdelouahad Chala	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Tidjani BOUCHAMI	Professeur	Examineur	Université de Annaba
Dr. Ramdane SALHI	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Salah BELAIDI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Mokhtar SAIDI	Professeur	Examineur	Université de Ouargla

Introduction Générale.

Les analyses physico-chimiques effectuées sur les eaux résiduaires urbaines et industrielles dans la région méditerranéenne de l'Est algérien (Annaba), ont révélées la présence d'espèces phosphatées en forte teneur [1]. La norme algérienne préconisée est souvent dépassée en particulier dans les eaux de rejet industrielles du complexe des engrais phosphatés FERTIAL [2]. Si la réponse à ce problème réside dans le traitement à l'origine des sources responsables de cette émission excessives, il apparaît nécessaire de mettre en place, dans le même contexte, des actions curatives à des fins écologiques efficaces.

La demande croissante de l'utilisation des phosphates fait que celle-ci devient une ressource naturelle rare [3] et plusieurs études de recherche ont été menées pour explorer sur le plan pratique et économique la récupération de ces espèces à partir des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates de façon à générer un produit utilisable [4][5]. En outre, l'eau déversée devrait respecter les directives environnementales, et selon les directives algériennes, la concentration du phosphate dans l'eau déversée devrait être de moins de 0.15 mg/l [6].

Le développement des techniques de séparations en génie des procédés a mis en compétition plusieurs voies de récupérations des phosphates qui visent globalement le rendement et le coût économique. La littérature disponible sur le traitement des phosphates des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates met en examen les performances et l'efficacité des procédés d'élimination afin de satisfaire aux strictes exigences réglementaires. Les deux grandes voies de traitements d'élimination les plus couramment utilisés sont la déphosphatation physico-chimique et la déphosphatation biologique [7][8].

Face aux méthodes de traitements conventionnelles, les procédés à membranes pourraient présenter une alternative intéressante, présentant trois principaux avantages : ce sont des procédés propres, compatibles avec le développement durable, sobres car peu énergivores (quelques kWh m⁻²), et sûrs, dès lors que le nettoyage et la désinfection sont maîtrisés. Les techniques séparatives à membranes se développent considérablement depuis quelques années. Grâce à la mise en œuvre de nouveaux matériaux, les membranes sont de plus en plus performantes et remplacent progressivement les domaines réservés de la distillation, de

Introduction Générale

l'adsorption, de l'échange d'ions ou des traitements chimiques. Contrairement aux procédés concurrents, les techniques à membranes permettent un fonctionnement continu, sans passage par une phase intermédiaire [9].

La diversité croissante des techniques membranaires nécessite de cibler et d'adapter les membranes et les procédés de séparation à chaque demande spécifique. C'est pourquoi nous fournissons dans cette thèse une étude sur la séparation par membranes appliquée à la valorisation et à la dépollution d'effluents spécifiques chargés en phosphates présents dans les eaux résiduaires urbaines et industrielles.

La technique la plus récente, la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre reste la nanofiltration (NF). Cette dernière offre des possibilités beaucoup plus vaste au niveau de la séparation des différents solutés dans la mesure où elle fait appel à deux mécanismes de transfert, dont les sélectivités sont très différentes : (i) l'un convectif comme en ultrafiltration (UF) et (ii) l'autre diffusif, comme en osmose inverse (OI).

La nanofiltration est un procédé de séparation membranaire à l'échelle moléculaire. Ses possibilités résident dans sa capacité à séparer sélectivement des espèces de petites taille électriquement chargées et/ou des espèces moléculaires neutres. Elle a déjà montré son efficacité dans l'élimination d'une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute (pesticides, herbicides, dérivés organiques halogénés) [10], et inorganiques (les fluorures [11], les nitrates [12], le bicarbonate [13], le nickel [14]). Elle présente de nombreux avantages dont celui d'opérer dans une gamme de pressions inférieure à celle de l'osmose inverse réduisant ainsi les dépenses énergétiques.

Les membranes organiques de nanofiltration sont caractérisées par une taille des pores de l'ordre du nanomètre et possèdent le plus souvent en surface des groupements chargés. La très grande sélectivité des membranes de nanofiltration est donc basée à la fois sur l'exclusion par la taille et des mécanismes basés sur l'exclusion électrostatiques des espèces chargées de signe opposé à la membrane (mécanisme de Donnan).

L'étude présentée dans cette thèse a pour objectif de contribuer à une identification et à une meilleure compréhension du mécanisme de transfert des anions orthophosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} par nanofiltration, qui présentent la particularité d'être des espèces de charges

Introduction Générale

variables en fonction du pH et dont les formes sont interdépendantes à travers les constantes d'acidité de l'acide phosphorique: $pK_{a1}=2.1$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.4$. Les travaux décrits dans cette thèse font l'objet de 05 chapitres.

Une étude bibliographique (chapitre 1) a été réalisée sur :

Les principes de base de la filtration membranaire à gradient de pression.

Les différents mécanismes de transfert de matière en nanofiltration.

Le chapitre 2 s'attache à présenter le contexte général de l'étude par un état des lieux et prévention de la contamination par les phosphates des eaux naturelles de la région d'Annaba.

Le chapitre 3 présente les matériels (pilote de filtration, membrane, solutés) et méthodes mis en œuvre au cours de cette étude, notamment les techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser les interfaces de la membrane et les taux de rejet des espèces examinés : analyse au MEB-EDX, Chromatographie ionique, COT mètre.

Dans le chapitre 4, nous avons testé la capacité de rétention de la membrane envers les ions orthophosphates en mode d'écoulement discontinu, l'effet des paramètres opératoires tels que la pression, la concentration, la force ionique, le pH ainsi que la présence d'espèces ioniques compétitives a été investigué.

Le chapitre 5 porte sur la modélisation phénoménologique du transfert des orthophosphates à travers la membrane Nanomax-50 par la détermination des paramètres de transport qui traduit les caractéristiques de la membrane Nanomax-50 et explicite le comportement des ions cibles en fonction des conditions opératoires.

I.1 Introduction.

Dans ce premier chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baromembranaires d'une manière générale. Ensuite, nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage) les flux de perméats en nanofiltration. Nous étudierons ensuite les interactions solutés-membranes qui gouvernent les propriétés de séparation des composés organiques et nous ferons un bilan des modèles décrivant le transfert de matière au sein des membranes de nanofiltration.

I.2 Généralités sur les membranes : Procédés et Matériaux.

I.2.1 Définition de la membrane.

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...). Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le rétentat, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane. Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane. A l'inverse, les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%. Le SC (seuil de coupure) est

relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure I-1). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

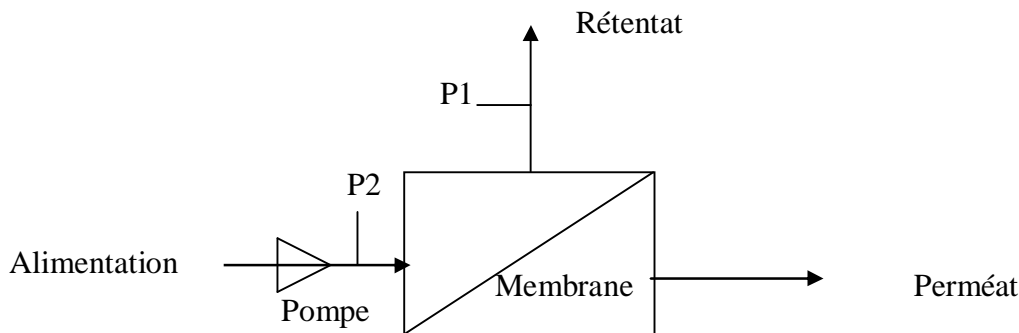


Figure I-1 : Procédé de séparation membranaire tangentielle.

I.2.2 Classification des membranes : Matériaux membranaires

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Il existe différents types de membranes :

I.2.2.1 Les membranes minérales (ou inorganique).

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur

résistance mécanique, chimique et thermique [16] [17] (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=1-14$). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux "agressifs" et/ou non aqueux [18]. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

I.2.2.2 Les membranes organiques.

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose [19] ou à partir de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyimides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés [16] possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane (*Figure I-2*). La gamme de polymères disponibles permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires [20][21].

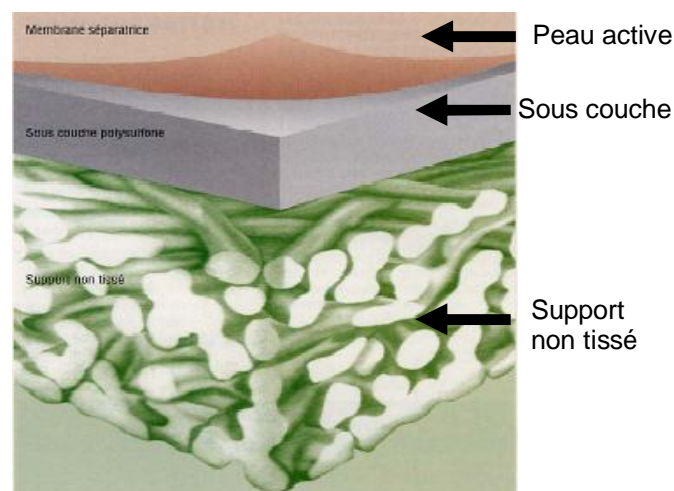


Figure I-2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

Chapitre I

La préparation des membranes organiques se fait par deux procédés: l'inversion de phase et la polymérisation interfaciale :

- l'inversion de phase est utilisée pour la fabrication des membranes de MF et d'UF. Elle consiste à déposer sur un support macroporeux (textile, tissé) ($< 100 \mu\text{m}$) une fine couche (0,3 à $3 \mu\text{m}$) de polymère en solution concentrée (collodion), que l'on fait précipiter par immersion dans un bain de non solvant, généralement de l'eau ;
- la polymérisation interfaciale, est utilisée pour la réalisation de la peau active des membranes de NF et d'OI. Une réticulation augmente la résistance mécanique et chimique de la membrane formée.

L'utilisation de polymères fonctionnels confère des propriétés plus spécifiques aux membranes. Dans le cas de la filtration de fluides non aqueux tels que des solvants organiques ou des acides concentrés qui posent des problèmes de résistances chimiques, de nouveaux matériaux ont été proposés récemment en nanofiltration, le Tableau OI-1 et le Tableau I-2 présentent des polymères et des solvants fréquemment utilisés.

Les polymères sont caractérisés entre autres par le nombre de répétition de leur motif unitaire, et par conséquent, leur masse molaire. On retrouve :

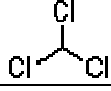
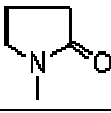
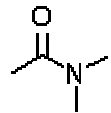
- Les membranes composites : Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

- Les membranes échangeuses d'ions (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions).

Tableau I-1: Nom, abréviations et formule chimique de différents polymères constitutifs de membranes organiques.

Nom	Abréviations	Formule chimique
Polyethersulfone	PES	
Polysulfone	PSU	
Polyvinylpyrrolidone	PVP	
Polystyrène	PS	
Polyéthylène glycol	PEG	
Polyamide aromatique	PA	
Acétate de cellulose	CA	

Tableau I-2: Nom, abréviations et formule chimique de différents solvants utilisés dans les collodions.

Nom	Abréviations	Formule chimique
Chloroforme		
1-Méthyl-2-pyrrolidone	NMP	
N,N-Diméthylacétamide	DMA	

I.2.3 Caractéristiques des membranes.

I.2.3.1 Grandeurs caractéristiques de filtration.

a) Pression transmembranaire : PTM

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Equation I-1 :

$$PTM = (P_{rétenant} - P_{perméat}) \quad \text{I-1}$$

$$\text{Soit } PTM = (P_{rétenant}^{relative} + P_{atmosphérique}) - (P_{perméat}^{relative} + P_{atmosphérique}) \quad \text{I-2}$$

P : pression absolue (Pa, unité usuelle = bar = 10^5 Pa)

$P^{relative}$ est lue au manomètre

A l'exception de la microfiltration, dans la plupart des cas, le compartiment perméat est ouvert à l'air et donc à la pression atmosphérique ($P_{perméat}^{relative} = 0$) l'Equation I-2 se réduit à l'Equation I-3 :

$$PTM = P_{rétenant}^{relative} \quad \text{I-3}$$

En raison des pertes de charges dans les modules, la pression dans le rétentat ($P_{rétenant}$) chute entre l'entrée et la sortie de la membrane.

Il est donc nécessaire d'avoir des capteurs de pression en entrée et en sortie des modules et la pression moyenne du rétentat $P_{ret\ moy}$ est généralement utilisée (Equation I-4) :

$$P_{ret\ moy} = PTM = \frac{P_{entrée} + P_{sortie}}{2} \quad \text{I-4}$$

b) Flux et perméabilité.

c) Flux de perméat J_v et grandeurs associées.

C'est le débit à travers la membrane par unité de surface géométrique. Dans le cas d'une membrane poreuse, il peut être défini par la relation de Poiseuille (Equation I-5) en considérant que la membrane est un réseau de capillaires cylindriques de rayon constant et que l'écoulement y est laminaire.

$$J_v = \frac{Q}{S} = \frac{n_p \cdot \pi \cdot r_p^4}{8 \cdot l \cdot \mu} \cdot \frac{PTM}{\pi \cdot r_p^2} = \frac{n_p \cdot r_p^2}{8 \cdot l \cdot \mu} \cdot PTM \quad \text{I-5}$$

Avec :

J_v : flux ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ unité usuelle : $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$)

Q : débit ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

S : surface géométrique de la membrane (m^2)

n_p : nombre de pores par unité de surface

r_p : rayon des pores (cylindrique) (m)

l : épaisseur de la membrane (m)

μ : viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

PTM : pression transmembranaire (Pa) (unité usuelle = bar)

d) Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p

Afin de ne pas rentrer dans les détails de la structure de la membrane et sous l'action de la PTM , le solvant entraîne sélectivement les solutés à travers la membrane. Le flux de solvant J_v , qui traverse la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire selon la loi de Darcy :

On définit la perméabilité hydraulique L_p (Equation I-6) qui est valable pour toutes les membranes.

$$J_v = L_p * PTM \quad \text{I-6}$$

avec

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ou $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)

PTM : pression transmembranaire (Pa)

Dans le cas de membranes poreuses, l'analogie entre l'Equation I-5 et l'Equation I-6 permet d'explicitier L_p plus précisément.

Chapitre I

La perméabilité hydraulique L_p n'est pas une caractéristique intrinsèque de la membrane car elle dépend du solvant via la viscosité du perméat qui est fonction de la température et du fluide (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide [22]).

$$J = L_p \times PTM = PTM / (\eta \times R) \quad \text{I-7}$$

η : viscosité dynamique du perméat (Pa s)

R : résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

$$R = 1/(\eta \times L_p) \quad \text{I-8}$$

Pour obtenir des valeurs de perméabilité comparable, il est possible d'exprimer la perméabilité pour une température donnée, par exemple à 50°C :

$$L_{p(50^\circ C)} = (\eta(T) / \eta(50^\circ C)) \times L_{p(T)} \quad \text{I-9}$$

La résistance R de la membrane est la résistance que la membrane oppose au solvant. Elle est notée R_m pour la membrane neuve, et est une caractéristique intrinsèque de la membrane contrairement à L_p . La perméabilité (L_p^w) à l'eau d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure.

$$J_w = L_p^w * \Delta P \quad \text{I-10}$$

La perméabilité d'une membrane à l'eau, est déterminée comme la pente de la droite du flux de perméation J_w en fonction de la pression transmembranaire ΔP . Figure (I-3).

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est reliée à sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p^w} \quad \text{I-11}$$

μ est la viscosité du perméat (eau)

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance hydraulique d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire.

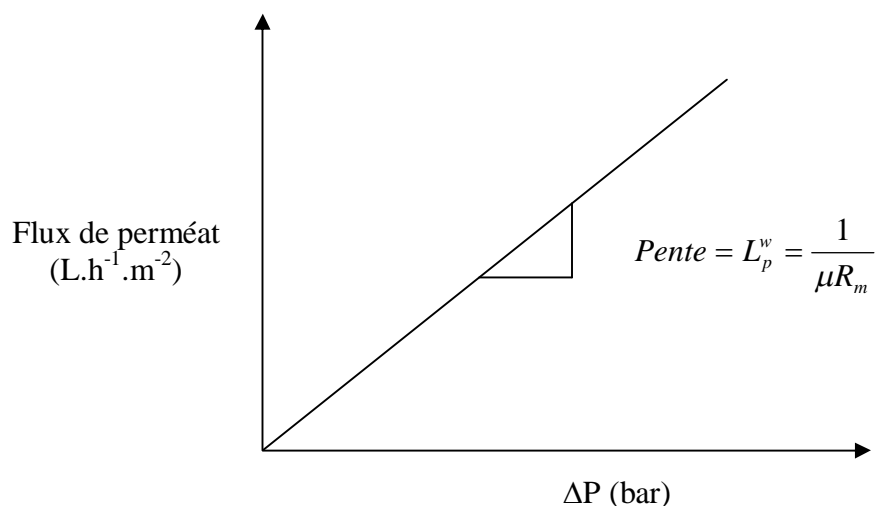


Figure I-3 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

La membrane est caractérisée par le taux de rétention :

- La rétention dite observée qui est calculée à partir des concentrations du rétentat (C_{Ret})

$$Ret_{obs} = 1 - \frac{C_P}{C_{ret}} \quad \text{I-12}$$

- La rétention intrinsèque qui est calculée avec la concentration à la paroi de la membrane (C_m) :

$$Ret_{int} = 1 - \frac{C_P}{C_m} \quad \text{I-13}$$

e) Résistance membranaire et colmatage.

Durant une étape de filtration, la perméabilité diminue du fait du colmatage et de la polarisation de concentration. Une partie de ce colmatage est facilement éliminée par un rinçage à l'eau et est appelé colmatage réversible. Par la suite, le « colmatage » réversible englobera la polarisation de concentration. Ce colmatage réversible est dû au dépôt de matière et au phénomène de polarisation de concentration. La partie du colmatage restant est appelée colmatage irréversible. Elle est due à un dépôt de matière à la surface de la membrane et/ou dans les pores. C'est ce colmatage qui nécessite un nettoyage chimique pour restaurer les performances initiales de la membrane. Si on applique la théorie des résistances en série pour les résistances au transfert de solvant à travers les membranes, on obtient :

$$R_{totale} = R_m + R_{irrev} + R_{rev} \quad \text{I-14}$$

$$R_F = R_{\text{irrev}} + R_{\text{rev}} \quad \text{I-15}$$

avec : R_m : la résistance de la membrane neuve

R_{totale} : la résistance mesurée lors de l'UF

R_{rev} : la résistance due au colmatage réversible (éliminé par un rinçage à l'eau)

R_{irrev} : la résistance due au colmatage irréversible (colmatage persistant après rinçage)

R_F : La résistance due au colmatage total

f) Résistance hydraulique de la membrane : R_m

En regroupant tous les termes qui ne dépendent que des caractéristiques de la membrane, on définit la résistance hydraulique R_m en présence d'un solvant (en général l'eau) de rétention nulle (Equation I-16)

$$R_m = \frac{PTM}{\mu * J_v} \quad \text{I-16}$$

Avec : R_m : résistance hydraulique (m^{-1})

g) Rétention (Rét) - Transmission (Tr) du soluté :

Elles concernent les solutés filtrés et s'expriment généralement en %. Il y a deux types de rétention : la rétention observée et la rétention intrinsèque.

- **la rétention observée** qui tient compte à la fois du rôle de la membrane et du dépôt colmatant. Elle est déterminée expérimentalement par dosage des solutions (Equation I-17).

$$R_{\text{et}}^{\text{obs}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_{\text{rét}}}\right) * 100 \quad \text{I-17}$$

C_p : concentration du perméat (g. L^{-1})

$C_{\text{rét}}$: concentration du rétentat (g. L^{-1})

- **la rétention intrinsèque** qui tient compte du rôle de la membrane. C'est la concentration créée par la concentration de polarisation à la paroi de la membrane

(Equation I-18). Cette concentration ne peut être déterminée expérimentalement ; on a donc recours à des hypothèses et des modèles.

$$\text{Re } t^{\text{int}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right) * 100 \quad \text{I-18}$$

C_m : concentration (g. L⁻¹)

La transmission est la fraction de soluté qui est passée à travers la membrane (Equation I-19). Tout comme la rétention on obtient une transmission observée (Equation I-20) ou intrinsèque (Equation I-21).

$$\text{Tr} = \left(\frac{C_p}{C_{\text{rét}}}\right) * 100 \quad \text{I-19}$$

$$\text{Tr}^{\text{obs}} = 100 - \text{Re } t^{\text{obs}} \quad \text{I-20}$$

par analogie on a :

$$\text{Tr}^{\text{int}} = 100 - \text{Re } t^{\text{int}} \quad \text{I-21}$$

h) Seuil de coupure (MWCO).

Il correspond à la masse molaire du plus petit composé dont la rétention observée est 90 % [23]. Le seuil de coupure s'exprime en Da (usages) ou kDa (1 Da = 1 g. mol⁻¹). C'est une grandeur dont la définition simple cache la difficulté de détermination sans ambiguïté. En effet, la rétention d'un soluté ne dépend pas que de sa taille (voir plus loin : mécanisme de transfert); l'hydrodynamique et l'environnement physico-chimique jouent un rôle important si des solutés chargés sont dans la solution d'alimentation.

I.2.4 Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression.

Les procédés membranaires qui seront explicités sont des procédés baro-membranaires, c'est à dire que la force motrice à l'origine du transfert de la matière à travers la membrane est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Les membranes qui fonctionnent sous cette force motrice sont au nombre de quatre : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. La

pression appliquée est croissante de la microfiltration à l'osmose inverse. Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes :

Les membranes sont appelées membrane de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI) suivant la taille des éléments qu'elles retiennent (*Figure I-4*). La pression transmembranaire (PTM), qui est la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane, permet au fluide de traverser la membrane. La pression nécessaire aux différents domaines de filtration varie inversement à la taille des pores. En microfiltration, la pression est généralement de 0,1 à 2 bar, en UF de 2 à 5 bar, alors qu'en osmose inverse la pression varie entre 20 et 100 bar.

I.2.4.1 Microfiltration (MF).

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide à basse pression. Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm . Les membranes de microfiltration (diamètre de pore de 0,1 à quelques micromètres) permettent de retenir entre autres : les émulsions d'huile, les bactéries, les levures, les plus gros colloïdes, les gros pigments et les gros virus... La microfiltration est le procédé de séparation membranaire le plus utilisé actuellement à l'échelle industrielle (en étape finale ou en pré-traitement). Ses principales applications sont :

- La clarification des eaux [22]
- La séparation d'émulsions eau / huile [24]
- La débactérisation de solutions [25]
- La production d'eau potable (la microfiltration intervient ici comme une étape de pré-traitement)[26]
- Les bioréacteurs à membranes (BAM) [27][28]

I.2.4.2 Ultrafiltration (UF).

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes,

protéines, polymères) sont retenues. Les pressions sont généralement entre 2 et 5 bars elles sont supérieures à celles rencontrées en microfiltration et le seuil de coupure se situe entre 10^3 et 10^6 Dalton ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les membranes d'ultrafiltration (diamètre de pore de 2 à 100 nanomètres) peuvent retenir des colloïdes plus petits, les pigments et les virus non retenus en MF, mais retiennent surtout les protéines et les antibiotiques. Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont les suivantes :

- Le traitement de bains de peinture par électrophorèse [22]
- Le traitement de bains de dégraissage (élimination des matières en suspensions (MES) et d'huile émulsifiée) [29]
- La récupération de cations métalliques par ultrafiltration assistée par complexation [30][31]
- La standardisation protéique du lait [32]
- La concentration des protéines du lactosérum [33]
- Les bioréacteurs à membranes [34][35][36]
- La rétention des ions par ultrafiltration assistée par micellisation [37]

I.2.4.3 Nanofiltration (NF).

La nanofiltration est le procédé de séparation membranaire le plus récent apparu au début des années 90, qui se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bar). Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nanofiltration possèdent une structure moins dense qui permet d'obtenir des flux de perméation supérieurs pour des pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une consommation d'énergie moindre. Comparées aux membranes d'ultrafiltration, les membranes de nanofiltration ont une structure de pores plus resserrée et peuvent, de ce fait, rejeter les petites molécules organiques ayant un poids moléculaire de seulement 200 - 300 Dalton. Ce procédé permettra l'obtention d'un perméat moins polluant dont la Demande Chimique en Oxygène (DCO) sera plus faible, par exemple. Les membranes de nanofiltration possèdent également une sélectivité spécifique vis à vis des espèces ioniques, elles présentent une forte sélectivité entre les ions mono- et multivalents, [38][39] une rétention plus faible des co-ions monovalents que des co-ions divalents et une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration (jusqu'à dilution infinie) (Chaufer et al. 1996, [40] Yaroschuck et al., 1992, [41] 1993, [42] Alami-Younssi et al., 1995[43]). Les membranes de nanofiltration (diamètre de pores inférieur ou égal à 1 nanomètre) retiennent une partie des ions et plus

particulièrement les ions multivalents, en raison du rôle des interactions électrostatiques dans les mécanismes de transfert [44][45] .

Initialement, les membranes de nanofiltration (NF) ont été développées pour l'adoucissement de l'eau. En raison de ses qualités de séparation, elle a été étendue à plusieurs autres domaines :

- Le recyclage d'eau dans les effluents de teinturerie [46]
- La production d'eau potable [47] [48] [49] [50] [51]
- La déminéralisation du lactosérum [9]
- Le traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier (contenant des dérivés organiques halogénés) [9]
- Le recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface [52]
- La concentration d'antibiotiques [53]
- L' élimination de pesticides et d'herbicides [54]

I.2.4.4 Osmose inverse (OI).

L'osmose inverse (OI) est un procédé déjà ancien qui met en œuvre des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion (Wijmans, 1995) [55] : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bar. Les membranes d'osmose inverse (membranes denses) peuvent retenir les ions monovalents par un mécanisme différent qui fait appel à la solubilisation et la diffusion. Celui-ci considère que le taux de transmission d'un soluté à travers une membrane d'osmose inverse résulte d'un processus dans lequel le soluté se solubilise dans la phase membranaire puis diffuse à travers celle-ci pour rejoindre le compartiment perméat. Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont les suivantes :

- Dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres [56][57]
- Élimination de pesticides et d'herbicides [58]
- Production d'eau ultra pure (industrie électronique, pharmaceutique...) [59]
- Concentration d'antibiotiques [60][61]

Chapitre I

Les procédés membranaires s'utilisent en général dans une cascade de procédés de traitement. Ce sont des procédés facilement intégrables et contrôlables ; ils n'altèrent pas la qualité des produits et sont respectueux de l'environnement. Un certain nombre de procédés se révèlent concurrents des procédés membranaires. Ils sont résumés dans *le Tableau I-3*.

Tableau I-3 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.

Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
* Evaporation * Electrodialyse * Echange d'ions	* Echange d'ions * Chromatographie	* Précipitation chimique * Chromato sur gel * Dialyse	* Centrifugation * Filtration sur diatomées * Décantation

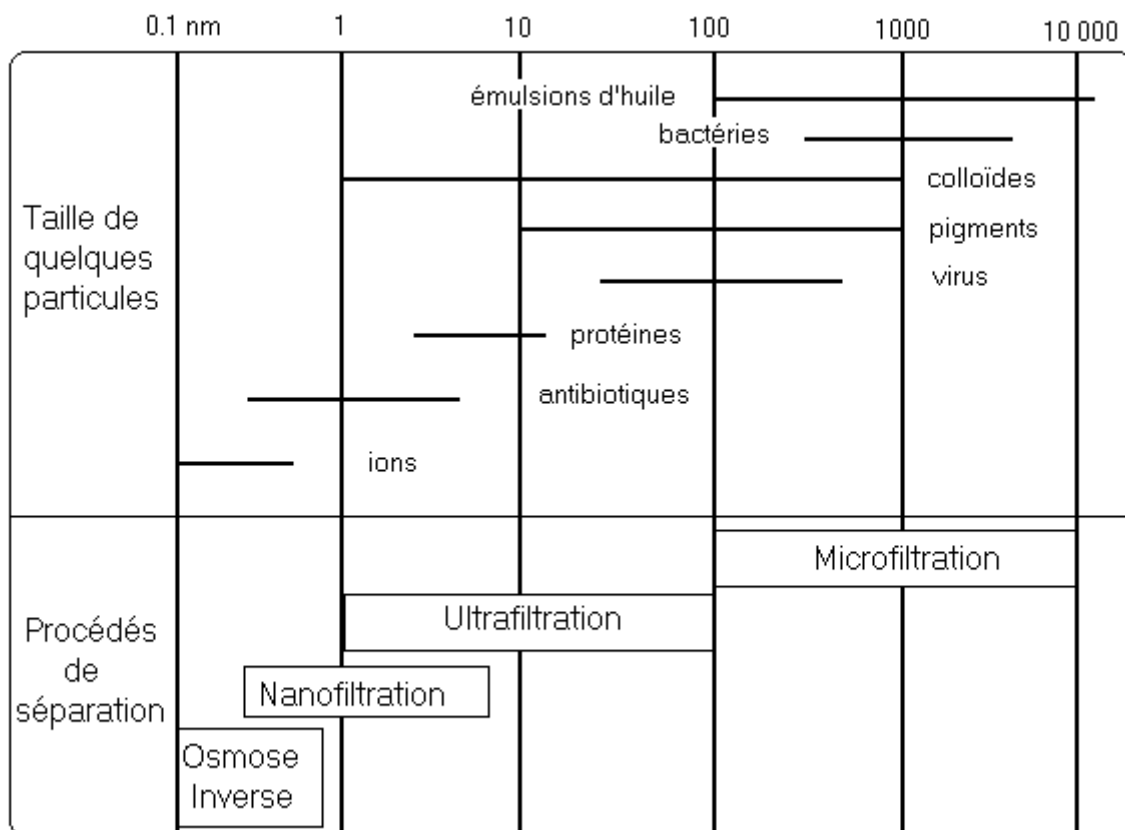


Figure I-4 : Domaines d'application des différentes techniques à membranes.

I.2.5 Mise en œuvre des membranes.

Il existe deux grands types de mise en œuvre des membranes : l'écoulement frontal et l'écoulement tangentiel.

I.2.5.1 Écoulement frontal.

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane (*Figure I-5*). Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux. La filtration frontale est néanmoins utilisée dans des procédés de type filtres-presses (principalement utilisés dans l'industrie pour éliminer les métaux lourds par précipitations des cations métalliques sous forme de boues d'hydroxydes) [62] ainsi que dans les bioréacteurs à membranes immergées [34].

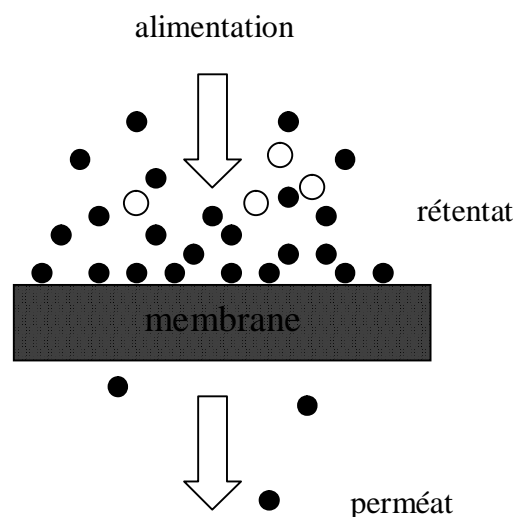


Figure I-5. Schéma de la filtration frontale.

I.2.5.2 Écoulement tangentiel.

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane (*Figure I-6*). Le fonctionnement du système de filtration s'effectue en continu : l'accumulation à la paroi des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante qu'en filtration frontale. La plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilise le mode tangentiel et l'essentiel de notre étude expérimentale concernera ce mode de filtration. Bien que plus coûteuse en énergie, la filtration tangentielle présente l'avantage de limiter la

formation de dépôt sur la membrane grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel du fluide sur la surface de la membrane [22].

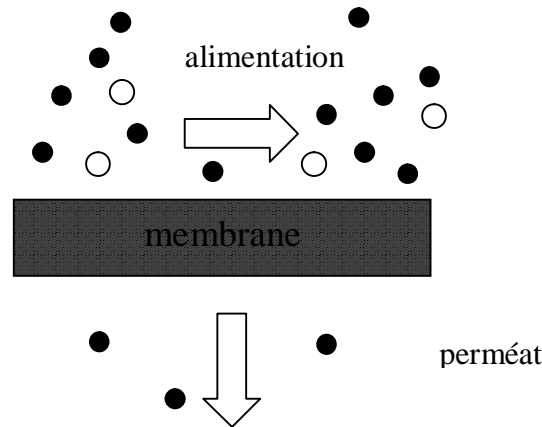


Figure I-6 : Schéma de la filtration tangentielle

I.2.6 Configuration des modules et mise en forme des membranes.

Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Différentes géométries de modules ont été commercialisées: modules spirales, plans, fibres creuses, tubulaires, (*Figures I-7, I-8, I-9, I-10* respectivement). Leur utilisation est fonction de leur application, de leur facilité de montage et de nettoyage, de la maintenance.

I.2.6.1 Module plan.

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Le module plan est un assemblage de type filtre-presses. Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (*Figure I-7*). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes.

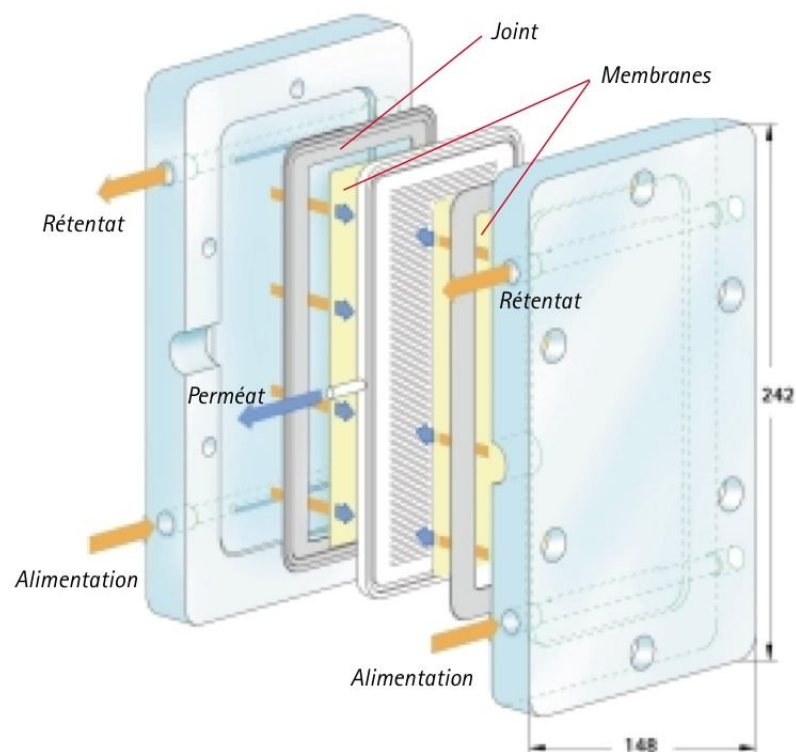


Figure I-7 : Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).

I.2.6.2 Module spiral.

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat. Le module spiral est composé de membranes planes collées dos à dos renfermant un espaceur perméat assurant l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui constitue l'axe central de la membrane. Du côté rétentat, les membranes sont séparées par des espaceurs qui jouent le rôle de promoteur de turbulence et sont enroulées autour du tube collecteur (*Figure I-8*). Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé. Le nombre de membranes collées dos à dos varie suivant les tailles des modules et des fabricants. Un module spiral est beaucoup plus compact qu'un module plan. Ce type de module sera décrit en détail dans le chapitre matériels et méthodes.

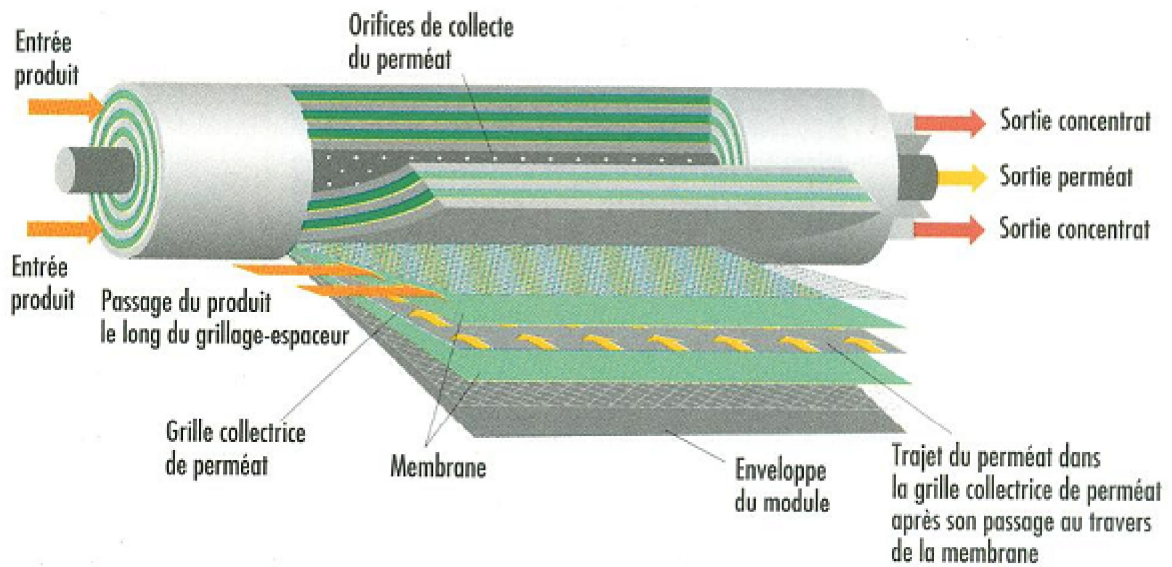


Figure I-8 : Schéma du module spiral.

I.2.6.3 Modules tubulaires.

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle (Figure I-9).

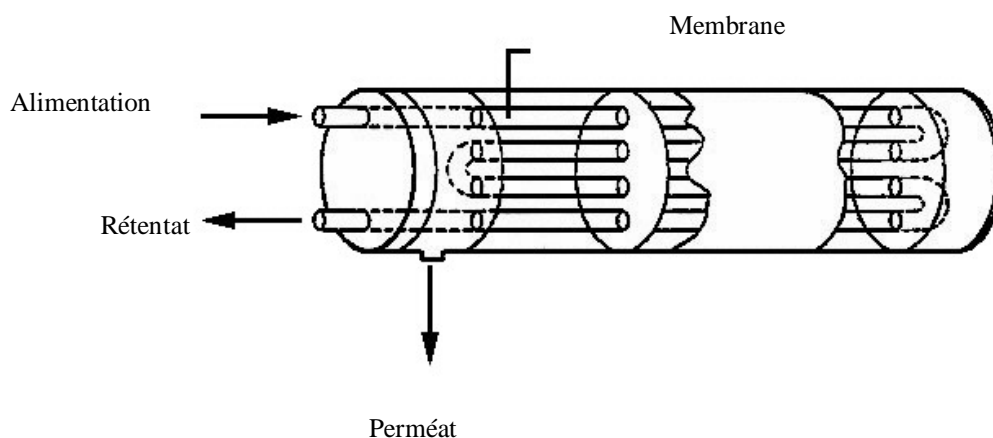


Figure I-9: Module tubulaire ([63]).

I.2.6.4 Modules fibres creuses.

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes (*Figure I-10*).

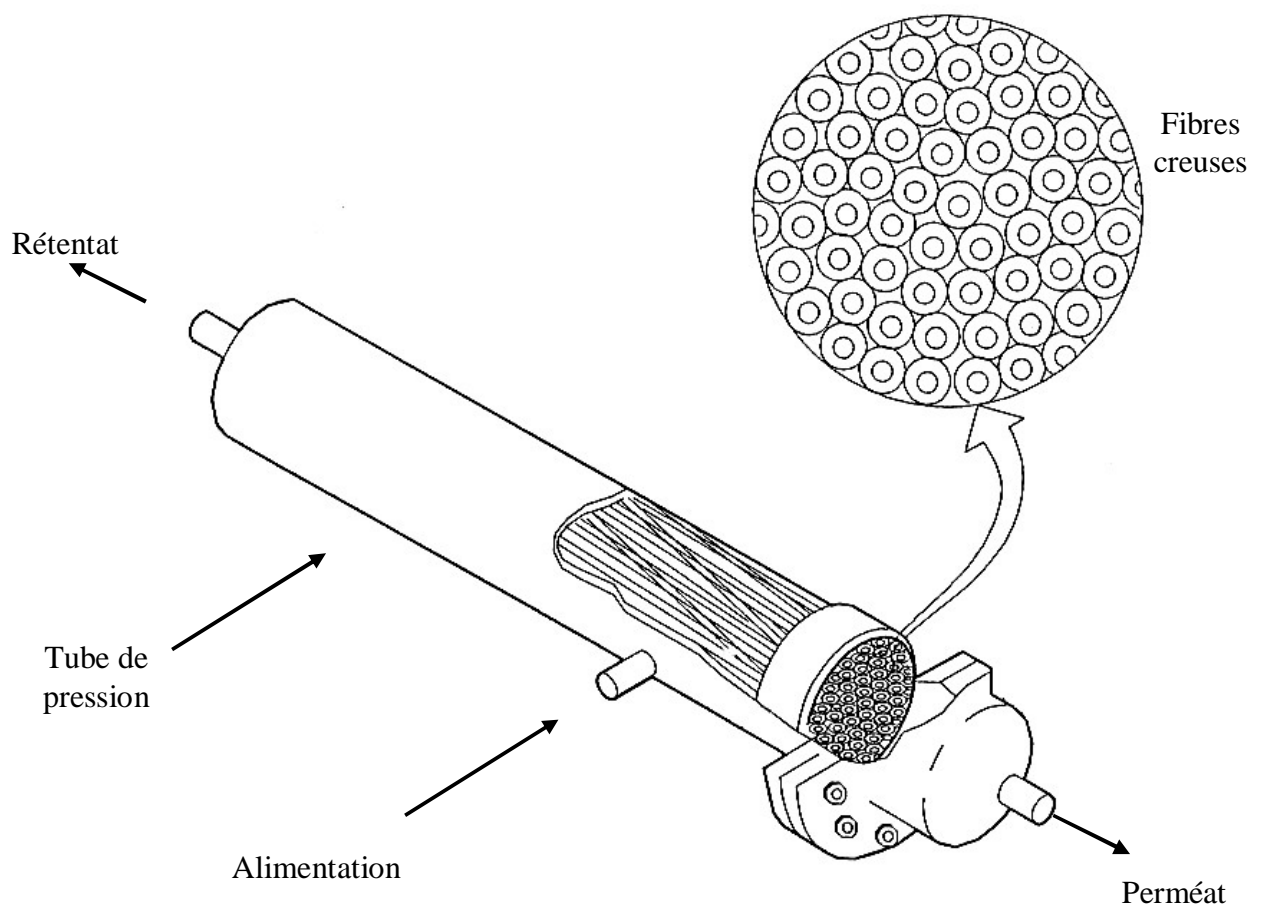


Figure I-10: Module fibres creuses ([63]).

I.2.7 Les mécanismes de transfert de matière en nanofiltration.

L'un des objectifs de cette thèse est l'identification des phénomènes de transport et de sélectivité qui interviennent lors de transfert des orthophosphates en milieux aqueux dans un mélange simple et mélange complexe à travers une membrane de nanofiltration. Le principe de séparation des membranes est fondé sur l'exclusion stérique qui est liée à la taille des solutés (neutres) et un terme supplémentaire dit d'exclusion électrostatique ou effet Donnan lié à la charge et à la mobilité des ions. Nous nous bornons ici à une description des phénomènes et leurs équations de transfert que nous serons amenés à utiliser par la suite.

I.2.7.1 Transport de matière et sélectivité.

a) Mécanismes de transport.

En nanofiltration, la force motrice agissante est due à l'établissement d'un gradient de pression de part et d'autre de la membrane. Le solvant et le soluté sont transportés de la solution vers la membrane par un phénomène de convection. La couche active de la membrane, au contact de la solution d'alimentation, va ensuite déterminer leurs perméabilités respectives. Selon les caractéristiques physiques membranaires, le transfert du soluté peut être régi par convection, diffusion ou migration (*Figure I-11*).

La présence de cette barrière physique provoque une différence de concentration en soluté entre le rétentat et le perméat et une sur-concentration dans le rétentat à l'interface avec la membrane. Afin de rétablir l'équilibre, les solutés sont transportés par diffusion vers les concentrations les plus faibles : cette force est dirigée dans le sens opposé à la convection dans le rétentat et dans le même sens à l'intérieur de la membrane. Si la membrane possède des pores de grande taille comme en ultrafiltration, le transport du fluide peut être uniquement convectif. Si, par contre, il s'agit d'une membrane complètement dense comme en osmose inverse, le mécanisme de transport du soluté sera diffusif. Selon la taille des pores, l'épaisseur, la nature et la structure de la couche active de la membrane de nanofiltration utilisée et la taille et la nature des solutés dissous, leur transport sera plutôt de type convectif ou diffusif ou s'effectuera sous la forme d'un couplage de ces deux mécanismes. Un gradient de potentiel électrique, lié au transfert des solutés chargés, peut également apparaître. Il génère un flux migratif.

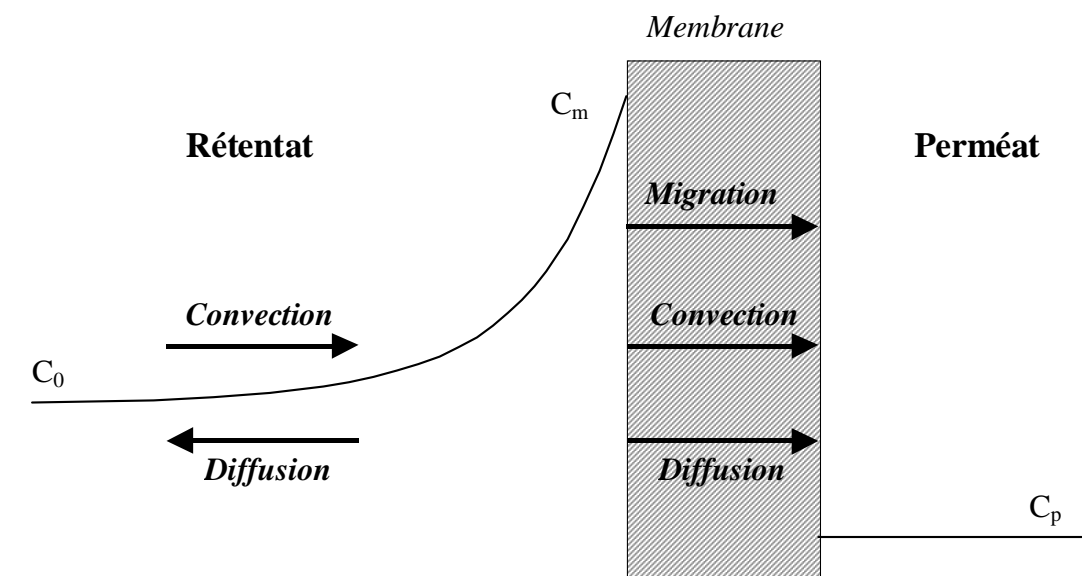


Figure I-11: Représentation des phénomènes de transport dans le rétentat et au travers de la membrane. C_m , C_p et C_0 représentent respectivement la concentration en soluté au niveau de la membrane, au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat.

b) Transfert du solvant et des solutés.

- **Transfert du solvant.**

Généralement la variation du flux de solvant pur J_w en fonction de la différence de pression ΔP est linéaire et suit la loi de Darcy :

$$J_w = L_p \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu R_h} \quad \text{I-22}$$

L_p est la perméabilité hydraulique de la membrane, R_h sa résistance hydraulique au transfert et μ la viscosité dynamique du solvant.

Lorsque le solvant est remplacé par la solution à traiter, il arrive fréquemment que le flux observé soit plus faible. Ceci est dû à l'accumulation de solutés à la surface de la membrane qui conduit à l'apparition d'une pression osmotique $\Delta\pi$:

$$\Delta\pi = RT\Delta C = RT(C_m - C_p) \quad \text{I-23}$$

C_m et C_p étant les concentrations près de la membrane et dans le perméat respectivement. Cette contre-pression osmotique diminue la pression efficace. Le flux de solvant s'écrit alors :

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad \text{I-24}$$

- **Transfert du soluté.**

La rétention d'une membrane de nanofiltration pour un soluté donné est quantifiée expérimentalement par son taux de rejet observé TR:

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad \text{I-25}$$

C_o est la concentration en soluté dans la solution d'alimentation.

I.2.7.2 Mécanismes de sélectivité : effet stérique et effet de charge.

De nombreuses membranes de nanofiltration peuvent être considérées comme chargées et les mécanismes intervenants sont alors plus complexes que ceux relatifs aux membranes neutres. Les différentes forces auxquelles sont soumis les solutés et plus particulièrement les sels dans un tel cas de figure sont les forces diélectriques dues aux répulsions entre ions de même signe dans le matériau membranaire et dans la solution ; les forces coulombiennes dues à l'attraction ou à la répulsion entre les ions et les charges de surface du matériau membranaire et les forces d'hydratation dues aux molécules d'eau solvatant les ions et la surface de la membrane.

a) **L'effet d'exclusion stérique: Modèle du tamis moléculaire (taille)**

Le modèle du tamis moléculaire ou modèle de Ferry [64] proposé pour l'ultrafiltration et utilisé de la microfiltration à la nanofiltration, s'applique dans le cas où le transfert est purement par convection/diffusion. Il ne tient pas compte des interactions électrostatiques entre membrane et soluté et ne concerne que les solutés neutres ou faiblement chargés mais considérés comme neutres (soluté chargé dont on a écranté la charge). Le transfert de solutés

non chargés à travers une membrane de NF est basé sur l'exclusion stérique qui dépend du rapport λ (rayon du soluté de Stokes (r_s) sur rayon du pore (r_p) de la membrane et des conditions hydrodynamiques.

La rétention dans ce cas est définie par l'Equation I-26 :

$$\text{Re } t^{\text{obs}} = [\lambda_i (2 - \lambda_i)]^2 \quad \text{I-26}$$
$$\lambda_i = \frac{r_{s_i}}{r_p}$$

Avec

r_{s_i} : rayon du soluté i (m)

r_p : rayon moyen du pore cylindrique (m)

Par ailleurs, sans formuler d'hypothèse sur la présence ou non de pores, on peut utiliser le modèle du film pour déterminer la concentration à la membrane (C_m) et accéder à la rétention intrinsèque, dans la mesure où les hypothèses du modèle sont vérifiées (absence de charge, colmatage constant...). Seuls les solutés possédant un rayon hydraté inférieur au rayon de la membrane sont susceptibles d'être transférés dans le perméat. La sélectivité dépend de l'encombrement stérique et le mécanisme de transfert est de type convectif (pression force agissante, concentration...).

b) L'effet de charge : Exclusion électrostatique

L'exclusion électrostatique ou effet Donnan a été définie au début du vingtième siècle par Donnan (1911) dans le cas des résines d'échange d'ions. Elle est liée à la charge des solutés en solution et à celle de la résine. Par analogie, on parle de potentiel de Donnan entre la face aval et amont de la membrane. Les membranes de NF sont élaborées par polymérisation interfaciale avec des matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables (sulfonique, carboxylique, amine...) suivant le pH. Elles peuvent être chargées ou non. Les ions de même signe que la membrane chargée sont appelés co-ions et ceux de signe contraire sont appelés contre-ions.

Une caractéristique importante de l'exclusion de Donnan est sa forte dépendance vis-à-vis de la concentration de la solution et donc de la force ionique [45] [65]. En effet, le champ électrique généré par la charge fixe de la membrane est progressivement écranté lorsque la

concentration des ions dans la solution augmente et l'exclusion de Donnan s'en trouve fortement affectée. La rétention d'un sel lors d'une opération de nanofiltration dépend donc des différentes interactions qu'il subit lorsqu'il se trouve à proximité de la membrane. A ce niveau, en effet, la rétention sera soumise à différentes forces dépendant de ses propres caractéristiques et de celles de la membrane mais aussi des conditions opératoires telles que la pression, la concentration ou le pH.

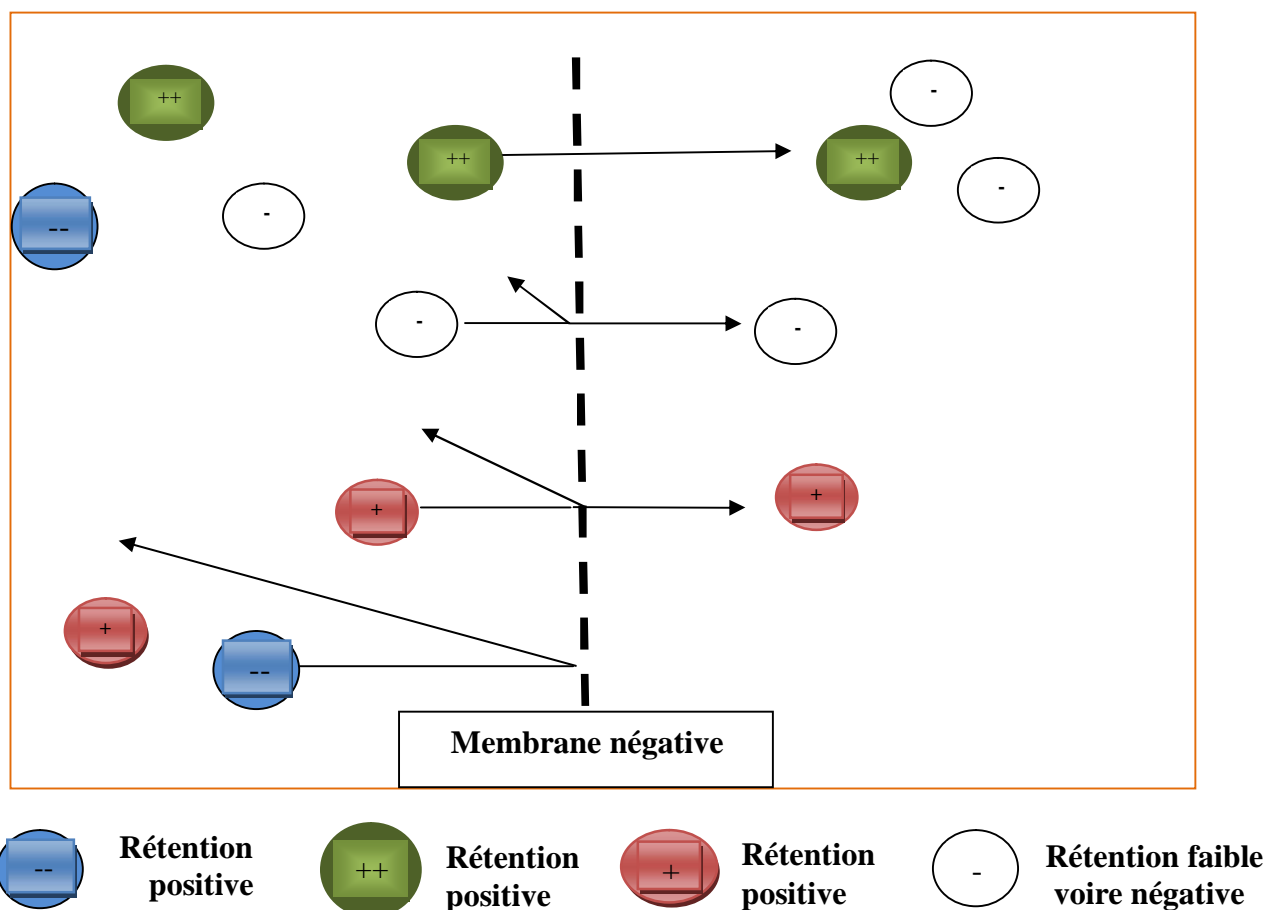


Figure I-12: Mécanisme de transfert à travers une membrane de nanofiltration chargée négativement en milieu aqueux.

L'effet Donnan est un paramètre important dans la sélectivité des membranes de NF. En fait, il tient compte de l'équilibre de charge entre les deux solutions séparées par la membrane (le perméat et le rétentat) et la couche polarisée. Lorsque les ions sont en équilibre sous l'action d'une différence de potentiel et d'une différence de concentration, on observe une diffusion des espèces pour rétablir l'électroneutralité du système. La diffusion des co-ions et contre-ions se poursuit jusqu'à ce que l'électroneutralité du système soit retrouvée, établissant le potentiel de Donnan qui s'opposera au transport des co-ions. D'une manière générale, les

interactions répulsives contrôlent le phénomène de rétention mais le mécanisme est complexe en raison du couplage existant entre les flux molaires des différentes espèces [66]. Par exemple, dans le cas simple d'un électrolyte binaire, les cations et les anions sont transférés en proportion stoechiométrique dans le compartiment perméat de manière à assurer la neutralité électrique du système. Dans le cas d'un mélange d'électrolytes (anions et cations) de valence identique (exemple de NaCl), leur rétention sera identique car il est indispensable de respecter la neutralité électrique de chaque fluide (rétentat et perméat). Par contre, lorsqu'on a un mélange d'ions de valences différentes, les co-ions les plus chargés seront fortement exclus alors que les co-ions les moins chargés passeront avec les contre-ions pour assurer la neutralité électrique de part et d'autre de la membrane. La compétition entre les différentes espèces de même signe peut conduire à des taux de rejet négatifs pour certaines d'entre elles, c'est-à-dire que les espèces en question se concentrent dans le perméat [67] [68] (Figure I-12).

c) L'effet mixte : interactions stériques électrostatiques (Modèle MISE).

Chaufer et al. [69] ont développé un modèle MISE en UF dont l'utilisation est très simple en comparaison des modèles basés sur l'équation de Nernst-Planck : le rayon du soluté chargé décroît avec la force ionique en raison de l'écrantage des charges et la rétention varie en fonction de celle-ci. Il découle des interactions entre la membrane chargée et les solutés si ces derniers sont ioniques. Selon la charge du soluté, ses propriétés d'hydratation, la charge surfacique de la membrane, les interactions physico-chimiques avec la paroi membranaire, etc., certaines membranes verront leurs propriétés expliquées par l'un ou par l'autre de ces mécanismes alors que d'autres adopteront un comportement intermédiaire. Le modèle MISE en UF est une évolution du modèle de Ferry qui tient compte des interactions électrostatiques membrane/soluté : le rôle des interactions électrostatiques est pris en compte à travers la variation du rayon du soluté avec la force ionique I (Equation I-27).

$$r_{s_i, \text{réel}} = r_{s_i} + \left(\alpha * I^{-1/2} \right) \quad \text{I-27}$$

$r_{s_i, \text{réel}}$ = rayon apparent du soluté i (m)

r_{s_i} = rayon du soluté i (m)

α = fraction ajustable

I = force ionique (mol.L^{-1})

Quand I augmente, le rayon du soluté diminue ce qui facilite son transfert. La rétention peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$\text{Ret}^{\text{obs}} = \text{Ret}_{\text{stérique}}^{\text{obs}} + (\alpha * I^{-1/2}) \quad \text{I-28}$$

L'extrapolation à $I^{-1/2}$ qui tend vers zéro conduit à une rétention stérique de type Ferry (Tamis moléculaire). Ce modèle a déjà été appliqué avec succès pour des antibiotiques (co-ion) sur des membranes minérales de nanofiltration [70][40]

I.2.8 Phénomènes limitant le transport de matière.

I.2.8.1 Facteurs limitant le flux de perméat en nanofiltration.

Lors de la filtration d'un solvant pur, la variation du flux J_v en fonction de la différence de pression transmembranaire ΔP est linéaire. Lorsque le solvant est remplacé par une solution contenant des espèces dissoutes ou en suspension, le flux observé est plus faible. Cette diminution qui dépend des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter s'explique principalement par l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane à cause de :

- La polarisation de concentration des espèces dissoutes dans la couche limite qui crée une pression osmotique,
- Un dépôt de matière (colmatage) par des espèces en suspension ou des macromolécules qui forment une couche solide (gâteau) et une couche liquide (gel).

a) Phénomène de polarisation de concentration.

Lors de la filtration, les espèces retenues (ions, macromolécules, colloïdes, particules) s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Il s'établit alors un gradient de concentration entre la surface membranaire et le sein de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif (*Figure I-13*). Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît lors de l'annulation de la pression transmembranaire [73]. La première conséquence de ce

phénomène est l'augmentation de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane. La différence de pression osmotique est en fait la pression minimale qu'il faut dépasser pour qu'il y ait perméation d'eau au travers des pores dans le cas d'une membrane d'OI et des petites molécules (lactose et ions) dans le cas de la nanofiltration.

Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi_m$ due à la polarisation de la concentration, est qu'il faut augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc en une hausse des coûts d'opération. La pression osmotique est spécifique à chaque soluté et elle est d'autant plus forte que la masse molaire du soluté est faible et donc que sa vitesse de diffusion est rapide. Dans le cas des protéines, de masse molaire > 10000 g/mole, les effets osmotiques sont négligeables

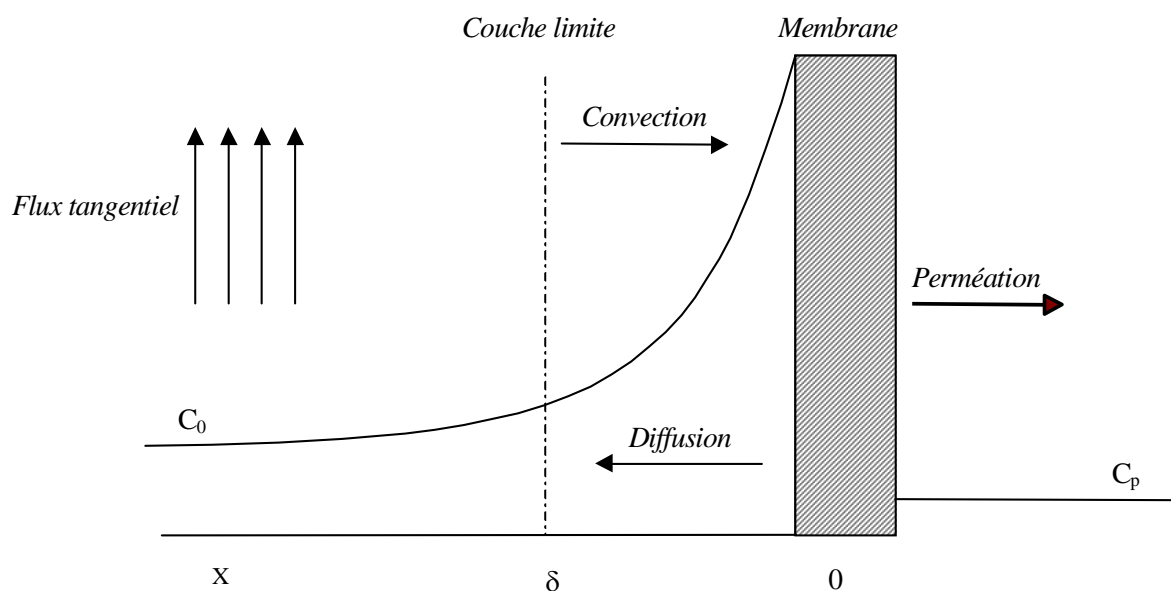


Figure I-13: Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.

Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît si la pression transmembranaire est annulée. Les conséquences de ce phénomène sont :

- Une variation de la sélectivité.

L'augmentation de la concentration près de la membrane peut se traduire par une augmentation du flux de soluté et donc de la concentration dans le perméat ou par une diminution lorsqu'il y a dépôt et que celui-ci joue le rôle d'une seconde membrane.

- Une diminution du flux de solvant par rapport au flux de l'eau pure.

En effet, l'augmentation de la concentration au niveau de la membrane conduit à une augmentation de la pression osmotique $\Delta\pi$ de la solution et à une diminution de la pression efficace ($\Delta P - \Delta\pi$). Le flux de perméat, directement proportionnel à la pression efficace, va donc diminuer. Cette diminution du flux de perméat peut aussi être due à la résistance supplémentaire induite par les dépôts résultant de l'augmentation de la concentration à la surface membranaire (modèle des résistances en série).

$$\text{flux} = \frac{\text{forces de pression}}{\text{viscosité} \times \text{total des résistances}}$$

La concentration de polarisation, comme la formation de gel, l'adsorption et le colmatage est un facteur entraînant une résistance supplémentaire au transport au travers de la membrane.

b) Phénomène de colmatage.

Le colmatage des membranes est un des verrous rencontrés en filtration membranaire. Il s'agit d'un problème majeur lié à l'utilisation des techniques membranaires qu'il convient de maîtriser afin d'optimiser les performances d'un procédé. La stratégie vise à définir les conditions opératoires optimales de filtration qui permettront d'atteindre les objectifs fixés dans le cahier des charges tout en limitant la fréquence ou la durée des cycles de nettoyage des modules membranaires (les trois critères de performance d'un procédé membranaire étant la sélectivité des membranes, les flux pouvant être atteints et la durée de vie des membranes [22]). Le colmatage résulte de l'accumulation de macromolécules à la surface des membranes. A pression transmembranaire constante, la conséquence du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux de perméation dans le temps (de 5 min à 1 h par exemple). D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une

diminution de la durée de vie des membranes avec des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et une production plus élevée d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage. Le colmatage équivaut à une résistance supplémentaire (R_f) à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane dynamique qui se superpose à la membrane originale. L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances colmatantes dans la paroi interne de pores [34] [35]. Des phénomènes physiques, chimiques, biologiques peuvent se produire à l'interface membrane-soluté et conduire à l'obstruction des pores de façon parfois irréversible. Ces effets, entraînent des variations de perméabilité et de sélectivité [74]. Différents mécanismes de colmatage peuvent être différenciés : l'adsorption ; le dépôt de matière par convection ; le dépôt de matière par gélification, dénaturation, agrégation, réaction. (Daufin *et al.*, 1998) [75].

En général, la complexité des solutions à traiter est telle que le colmatage observé est une combinaison des différents mécanismes énoncés ci-dessus [34][35]. Certains auteurs utilisent le concept de flux critique pour déterminer la pression de travail maximale permettant un fonctionnement stabilisé du procédé de filtration : le flux critique est alors défini comme le flux stationnaire maximum au-delà duquel toute augmentation de la pression de travail provoque le début du colmatage, le flux devenant alors une fonction décroissante du temps [76]. Dans la pratique, le contrôle du colmatage d'un procédé en fonctionnement est optimisé en agissant sur l'hydrodynamique du système : filtration tangentielle, vitesse de circulation [77], ajout de promoteurs de turbulence au voisinage de la membrane [78].

I.3 Influence de la matrice expérimentale sur la sélectivité des membranes de nanofiltration

La pression est le paramètre moteur et va déterminer le flux volumique du système. Avec le solvant pur ces deux grandeurs sont proportionnelles (conformément à la loi de Darcy). Lors de la nanofiltration de solutions, cette relation linéaire est respectée aux faibles pressions. Par contre, son augmentation, synonyme d'un entraînement croissant des solutés vers la

membrane, peut conduire à la formation d'un dépôt. Cette résistance hydraulique supplémentaire se traduit par l'éloignement du flux de perméat de la droite du flux de solvant et parfois par l'apparition d'un flux limite. En ce qui concerne le soluté, une augmentation de la rétention est généralement observée lorsque la pression augmente.

La température agit sur la viscosité du fluide et sur les coefficients de diffusion. Son augmentation va généralement dans le sens d'une augmentation du flux de perméat mais peut modifier la sélectivité des membranes dans un sens ou dans l'autre. Les membranes organiques étant faiblement thermorésistantes, ce paramètre doit être contrôlé. Les opérations de nanofiltration s'effectuent le plus souvent à température ambiante dans le souci de limiter les coûts énergétiques (ce qui présente également l'intérêt de respecter la fragilité éventuelle des espèces à filtrer).

L'acidité de la solution à filtrer peut avoir une influence notable sur la sélectivité si elle agit sur les propriétés du soluté ou de la membrane. Yaroshchuk et Staude [79] ont montré que le signe de la charge d'une membrane notamment pouvait être modifié selon que le pH soit supérieur ou inférieur à son potentiel d'ionisation.

L'augmentation de la concentration peut avoir un impact sur les valeurs de rétention des solutés en favorisant des phénomènes tels que l'écrantage ou la polarisation de concentration. L'augmentation de la concentration en contre-ions peut, en effet, conduire à la formation de plus en plus importante d'un écran des charges membranaires et modifier ainsi la sélectivité. La polarisation de concentration, quant à elle, est un facteur limitant de la nanofiltration qui sera détaillée dans le prochain paragraphe.

I.4 La modélisation phénoménologique et le transport dans les membranes de nanofiltration.

La nanofiltration utilise des membranes dont les diamètres de pore moyens n'excèdent pas quelques nanomètres. De ce fait, ces membranes possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des membranes d'ultrafiltration et d'osmose inverse leur conférant des propriétés de transport spécifiques. La complexité des mécanismes de transport en nanofiltration nuit à un développement optimal de ces techniques séparatives sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de développer des outils, suffisamment simples et fiables, permettant de comprendre et de prévoir les propriétés de rétention de ces membranes vis-à-vis de différents solutés.

I.4.1 Historique de la modélisation phénoménologique.

L'intérêt pratique d'un modèle résulte d'un difficile compromis entre sa simplicité et son réalisme. A l'heure actuelle, les propriétés de rétention des membranes de nanofiltration n'ont été étudiées qu'à partir d'approches macroscopiques. Plusieurs approches (macroscopiques) ont été développées pour décrire le transport de matière dans des membranes de nanofiltration. La première est d'ordre phénoménologique et découle directement des lois de la thermodynamique des processus irréversibles. Les modèles résultants considèrent la membrane comme une boîte noire séparant deux compartiments. Leur intérêt majeur réside dans le fait qu'aucune information concernant la structure de la membrane n'est nécessaire, ce qui leur confère un caractère très généraliste.

Pour un système constitué d'un solvant et d'un soluté neutre, Kedem et Katchalsky établirent les relations phénoménologiques du flux volumique et du flux molaire de soluté en fonction de trois coefficients de transport : le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité hydraulique [80]. Ces auteurs étendirent ensuite leur approche au cas d'une solution contenant un électrolyte binaire [81]. L'établissement des équations de flux reposant sur la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles, celles-ci ne sont valables que pour de faibles valeurs du flux volumique et de la différence de concentration transmembranaire. Cette dernière condition n'étant en général pas vérifiée en nanofiltration, Spiegler et Kedem développèrent une approche consistant à découper fictivement la membrane en une succession de tranches élémentaires, chaque tranche séparant deux éléments fictifs de solution (de concentrations virtuelles peu différentes l'une de l'autre) en équilibre thermodynamique avec les faces de la tranche considérée [82] Spiegler et Kedem, 1966]. Les équations établies dans le cadre de la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles restent donc applicables mais prennent alors un caractère local de même que les coefficients de transport. En intégrant ces équations locales 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-Kedem a été appliqué avec succès dans de nombreux cas et est encore très fréquemment utilisé aujourd'hui. Sa principale faiblesse réside dans la procédure d'intégration des équations locales de flux, qui suppose que les coefficients de transport locaux sont indépendants des concentrations virtuelles. Si cette hypothèse simplificatrice est acceptable dans le cas de membranes neutres, elle est plus

critiquable dans le cas de membranes chargées séparant des solutés partiellement ou totalement ionisés sauf dans les cas limites de très faibles et de très grand flux volumiques [83] Lefebvre, 2003]. La notion de charge membranaire étant absente du modèle de Spiegler-Kedem, elle fut ensuite introduite dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté en utilisant la théorie de la charge fixe [84] Hoffer et Kedem, 1967 ; [85] Jitsura et Kimura, 1983]. Nakao et Kimura introduisirent des coefficients hydrodynamiques dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté (modèle SHP) [86]. Nakao et Kimura, 1982) afin de déterminer les paramètres structuraux (rayon de pore et rapport épaisseur sur porosité) des membranes d'ultrafiltration à partir de taux de rejet de solutés neutres.

I.5 Nanofiltration des orthophosphates et point isoélectrique

Selon différents auteurs [87][88], la plupart des membranes commerciales de nanofiltration en milieu aqueux ont un point isoélectrique qui se situe dans la gamme de pH 3-6. Ainsi, les membranes de nanofiltration sont chargées négativement au pH neutre et alcalin et chargées positivement en milieux fortement acides [89]. Gonzalez et al. [90] obtiennent une rétention nulle pour H_3PO_4 2M avec la membrane Desal 5 DL (Osmonics). Khaless [91] a montré que la rétention de H_3PO_4 pur était variable en fonction de sa concentration et de la membrane utilisée ou de la pression transmembranaire (Tableau I-4). Les rétentions en H_3PO_4 sont quasi-nulles à 5,5 M. Elles augmentent légèrement lorsque la pression augmente entre 15 et 40 bar. Il faut également noter que les flux sont d'autant plus faibles à une pression donnée que l'acide est concentré (y compris avec une viscosité corrigée) pour les membranes PES et MPF. Les membranes de nanofiltration en milieu acide concentré sont apparemment moins sélectives pour séparer des cations métalliques que pour des électrolytes simples.

Seulement quelques études ont été réalisées sur l'élimination de sels d'orthophosphates par nanofiltration. Ballet et al [92] en a obtenu une réduction significative en utilisant une membrane NF 200 et en ajoutant des ions chlorures à la solution d'alimentation. Sa méthode repose sur une rétention massive de ces ions par la membrane une accentuation de leur perméation attribuable à l'interaction entre les orthophosphates et les chlorures (effet Donnan).

Tableau I-4 : Abattements de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en nanofiltration en fonction de sa concentration par différentes membranes [19].

Membrane	Seuil de coupure (g. mol ⁻¹)	Abattement H_3PO_4 %		
		$H_3PO_4 = 0,2$ M	$H_3PO_4 = 2$ M	$H_3PO_4 = 5.5$ M
Desal 5 DL (GE-Osmonics)	300	0 – 28 % (20 - 40 bar)	-	-
Desal KH (GE Osmonics)	300	51 – 60 % (25 - 40 bar)	-	3 – 12 % (25 - 40 bar)
MPF34 (Koch)	300	20 – 54 % (15 - 40 bar)	8 - 17 % (15 - 40 bar)	
MPF 36 (Koch)	1000	0 – 8 % (15 - 40 bar)	-	1 – 5 % (15 - 40 bar)
PES10 (Nadir)	1000	-	-	1-2 % (30 bar)

I.6 Conclusion.

Nous nous sommes attachés, dans cette étude bibliographique à poser les bases théoriques de notre travail de façon précise. Les principes de base de la filtration membranaire ont été exposés dans ce chapitre. Les différentes classes de membranes disponibles sur le marché ont tout d'abord été présentées. Nous nous sommes attachés à décrire le principe de différentes techniques de séparation membranaire à gradient de pression et à identifier leur champ d'action. Les quatre procédés de séparation ont été présentés à savoir la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

Chapitre I

Dans un second temps, les différents mécanismes de transfert de matière en nanofiltration ont été explicités de façon précise. Nous avons vu que la nanofiltration a la particularité de présenter une sélectivité gouvernée à la fois par des effets de taille et de charge. Les propriétés particulières relatives aux phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration, responsables de la limitation du transfert de matière dans toute opération de séparation membranaire, ont été abordées.

Une description qualitative du modèle phénoménologique de transport utilisé dans cette thèse pour décrire le transfert de soluté, à travers une membrane de nanofiltration, a ensuite été explicitée. Ces modèles vont s'avérer particulièrement utiles par la suite, lors de la caractérisation de la membrane utilisée (chapitre III) et lors de l'analyse des résultats obtenus à partir de l'étude expérimentale effectuée avec des solutions modèles (chapitre V).

II.1 Introduction

L'objet de ce chapitre entre dans le cadre global de la lutte contre la pollution causée par les effluents spécifiques chargés en phosphates présents dans les eaux résiduaires industrielles rejetés dans le littoral de la région d'Annaba. En effet, les effluents industriels de fabrication d'engrais phosphatés du complexe FERTIAL sont l'une des sources responsables de pollutions chimiques. Le minerai principal pour la fabrication des engrais est le phosphate calcique naturel (fluorapatite phosphocalcique : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ plus ou moins carbonatée) d'une teneur moyenne de 30 à 40 % en P_2O_5 provenant des gisements de Bled El Hadba de Djebel Onk à Bir El Ater-Tebessa.

Ce chapitre se limite à l'étude des propriétés des phosphates et particulièrement les orthophosphates et leurs interactions avec le milieu naturel ainsi que les procédés adoptés pour leurs récupérations. Nous étalerons notre travail sur l'examen de l'impact des rejets des eaux résiduaires industrielles du complexe à travers une approche physico-chimique. La physico-chimie indique les causes de la perturbation relevée au moment des prélèvements. Ces derniers sont souvent ponctuels dans le temps et peuvent donc être faits avant ou après un rejet. En plus, la physico-chimie ne permet pas d'en prédire les effets et se révèle toujours incomplète au vu du nombre de polluants présents dans les rejets. Toutefois, on se propose de caractériser les ERI afin de recommander en amont un traitement adéquat permettant leurs réutilisations, réduisant ainsi les nuisances que subit le milieu récepteur et de remédier aussi à la perte de cette source hydrique en matières valorisables.

II.2 Origine et effets de l'impact environnemental d'un apport excessif des phosphates dans le milieu naturel.

Le phosphore est l'un des éléments strictement indispensables aux organismes vivants et intervient dans la majorité des grands cycles biochimique. En effet, il est indispensable pour le fonctionnement des muscles, des nerfs, et entre dans la composition des os, des dents, et même dans notre matériel génétique (ADN et ARN). Il fait partie intégrante des membranes cellulaires, et joue un rôle important dans notre apport en énergie. Pour les plantes, il est impliqué dans la photosynthèse et c'est l'un des composants essentiel de la paroi des cellules végétales, ce qui explique que l'on ait recours à la fertilisation minérale.

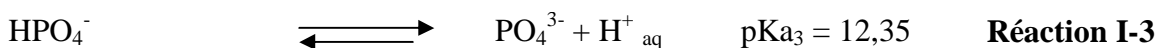
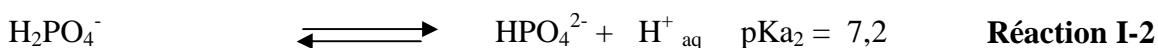
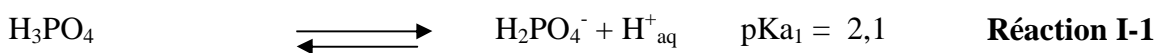
Pour ce qui est des phosphates, ils entrent dans la fabrication d'une grande variété de produits, allant de ceux pharmaceutiques/médicaux (ciments dentaires...) aux engrais, en passant par les

Chapitre II

produits alimentaires (boissons gazeuses, aliments pour animaux domestiques, levures...) et les détergents, même si à présent les normes exigent le remplacement du phosphate, qui engendre une pollution difficile à traiter.

Dans les eaux, le phosphore se trouve principalement sous forme d'orthophosphates ($H_xPO_4^{x-3}$), de polyphosphates (polymères d'acide phosphorique) et de formes organiques du phosphore dérivées du vivant. La forme orthophosphates est la principale, en raison de l'hydrolyse des deux autres (Henze) [93].

En fonction du pH, les orthophosphates peuvent se trouver dans trois états de protonation : $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} , impliqués dans les équilibres acido-basiques suivants:



Les valeurs des pKa sont issues du Handbook of Analytical Instruments [94]. Le diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en milieu aqueux est représenté sur la Figure II-1. Etant donné les valeurs de pH classiquement rencontrées dans le cas des eaux naturelles, les formes principales d'orthophosphates sont $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} . Ces ions ne sont pas tous libres, et sont souvent liés à des cations monovalents, divalents ou trivalents (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ..).

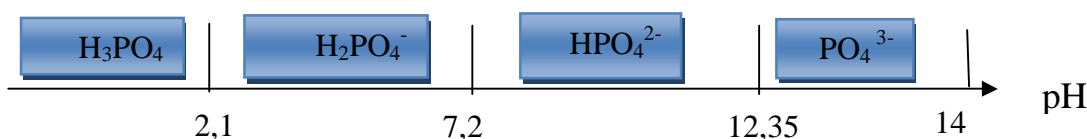


Figure II-1 : Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en fonction du pH en solutions aqueuses.

L'origine des phosphates dans les eaux naturelles est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation. Le phosphore provient du métabolisme humain (un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour). Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau (Deronzier et Choubert) [95] ; des produits lessiviels et de nettoyage (1 à 2 grammes de P par jour et par habitation) ; des rejets industriels (les effluents

d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées). Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées ; les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux naturelles de surfaces. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau.

Les phosphates ne présentent pas que des avantages et n'ont pas un effet toxique direct sur la flore et la faune mais participent (associés aux nitrates) à l'eutrophisation qui constitue l'augmentation de la densité de la population d'algues dans un milieu aquatique aqueux. En effet, la présence des phosphates dans les cours d'eau et les lacs provoque la prolifération anarchique d'algues et une surconsommation de l'oxygène dissous dans l'eau. Celui-ci est alors moins disponible pour les autres espèces vivantes, et notamment pour les poissons. Elles prolifèrent jusqu'à ce qu'elles absorbent la totalité de l'oxygène et des nutriments dissous dans l'eau, entraînant la mort de tous les organismes vivants, et ce phénomène se manifeste, par exemple, de façon indirecte dans les eaux marines du littoral, au travers de la consommation de fruits de mer, qui peuvent devenir toxiques pour l'Homme.

Le rôle du phosphore dans l'eutrophisation des rivières se comprend aisément si on a en mémoire le mécanisme de la photosynthèse. Il s'agit d'un processus au cours duquel les plantes vertes et les algues sont capables d'effectuer la photosynthèse ou le dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en matière organique grâce à l'énergie de la lumière et ce en présence d'azote et de phosphore et de quelques autres éléments traces.

II.3 Traitements d'élimination des phosphates.

La littérature disponible sur le traitement de phosphates des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates met en examen les performances et l'efficacité des procédés d'élimination afin de satisfaire aux strictes exigences réglementaires. Les deux grandes voies de traitements d'élimination les plus couramment utilisés sont: la déphosphatation physico-chimique et la déphosphatation biologique.

II.3.1 La déphosphatation physico-chimique

II.3.1.1 Procédés classiques: Précipitation / décantation et/ou coagulation-floculation / filtration

Les traitements physico-chimiques mettent en œuvre des traitements physiques et/ou chimiques. Parmi les traitements physiques courants citons: la décantation, la flottation et la filtration (Boeglin) [96]. L'élimination des composés phosphorés par traitement chimique comprend des opérations de précipitation et/ou coagulation-floculation. La déphosphatation physico-chimique est la voie d'élimination des phosphates la plus pratiquée. La précipitation consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation. Le principe de cette technique repose sur les propriétés physico-chimiques, notamment la solubilité, des espèces chimiques sous lesquelles les phosphates peuvent être combinés. En effet, l'élimination physico-chimique de phosphates est réalisée au moyen de réactifs qui donnent naissance à des précipités ou des complexes insolubles intégrant des formes phosphorées qui sont ensuite séparés de la phase liquide par filtration ou décantation., La méthode de coagulation-floculation consiste en la coagulation et la floculation des colloïdes (Sigg et al) [95][97]. Les particules en suspension très fines ne décantent pas, il s'agit des colloïdes. L'ajout d'un agent coagulant provoque l'agglomération des colloïdes en détruisant les forces physiques et électriques qui gardent ces particules normalement séparées les unes des autres. La coagulation est ensuite suivie de la floculation qui est une agglomération des particules en plus grosses unités. Les agents chimiques servant de coagulant sont principalement des cations métalliques. Dans le cas d'enlèvement de phosphore, deux agents sont souvent cités: le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique celui-ci étant largement plus utilisé pour son faible coût (FeCl_3) (Sigg et al)[97]. Cependant, la possibilité de récupérer le phosphore sous une forme valorisable suscite depuis quelques années la recherche de nouvelles voies d'élimination. Les voies de recherche les plus développées sont actuellement la précipitation du phosphore sous forme de phosphate de calcium (notamment l'hydroxyapatite) ou de phosphate d'ammonium et magnésium (struvite).

Les quantités de réactifs dépendent de la concentration en phosphate de l'effluent mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (pH, alcalinité, espèces organiques dissoutes, etc.). Des ratios molaires Fe/P compris entre 1 à 7,5 ont été décrits comme optimum. Pour un

rapport molaire donné, le rendement d'élimination du phosphore sera d'autant plus élevé que la concentration initiale est importante (Deronzier et Choubert)[95]. La quantité de fer nécessaire à précipiter le phosphore est supérieure à la quantité d'aluminium. Les recommandations font état d'un rapport molaire Al/P de 2 et Fe/P de 3 pour obtenir un abattement de 95%. Le même abattement est obtenu avec un rapport Al/P de 2,3 dans les travaux de Deronzier et Choubert.

Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore. Les atouts majeurs de la déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en oeuvre aisée (Driver,)[98]. Cependant, elle se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs employés sont introduits en excès) et une production de boues importante. Outre ces opérations, on peut utiliser également l'adsorption sur un support solide (alumine, charbon actif, etc.) pour l'élimination spécifique de certains polluants comme par exemple, l'adsorption des anions, des cations et des matières organiques peu ou pas biodégradables.

II.3.1.2 L'adsorption

L'adsorption des phosphates s'effectue selon deux processus majeurs: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. En adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant s'effectue soit par des forces de Van der Waals soit par des forces dues aux interactions électrostatiques pour les adsorbants ayant une structure ionique. Dans ce cas, l'adsorption se fait par échange ionique où un ion de la solution déplace un autre ion de même signe se trouvant à la surface du solide. L'adsorption physique est un phénomène thermodynamiquement réversible où la régénération du matériau adsorbant et la valorisation de l'adsorbat sont possibles. À titre d'exemple, Ruixia et al.[99] en utilisant des fibres commerciales à base de polyacrylonitrile comme résine échangeuse d'anions pour adsorber le phosphore et en raison de la nature physique de l'adsorption ont pu désorber le phosphore à 100 % avec une solution de NaOH 0.5 M. Pareillement, Deliyanni et al.[100] en utilisant des akaganéites nanocristallins pour adsorber le phosphore et avec une solution de NaOH de pH 12 ont pu, à leur tour, désorber le phosphore à 100 %.

L'adsorption chimique se produit par une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbat. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Das et ses collègues [101], en utilisant des hydroxydes pour adsorber le phosphore, ont trouvé que le maximum de désorption ne dépassait pas 80 %. Dans le même contexte, Biswas et ses collègues [102] en utilisant des adsorbants naturels à base des déchets d'orange pour adsorber le phosphore n'ont pas réussi à désorber le phosphore et ont proposé d'utiliser l'adsorbant chargé en phosphore comme fertilisant.

Deux modes sont souvent utilisés pour l'adsorption des phosphates : le mode d'adsorption discontinu (batch) et le mode d'adsorption continu. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode discontinu est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire. Il permet de mieux comprendre les phénomènes physiques et/ou chimiques mis en jeu. Il est souvent utilisé pour étudier les paramètres opératoires (pH, température, etc.) ainsi que pour modéliser l'équilibre d'adsorption et déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre (Anirudhan et al.) [103].

II.3.2 La déphosphatation biologique

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse basée sur la capacité de certains micro-organismes à accumuler le phosphore au-delà de leur besoin métabolique. Ce métabolisme est connu sous le nom de EBPR, de l'anglais « *Enhanced Biological Phosphate Removal* ». Le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant) [104].

En phase anaérobie, les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution, mais dès qu'elles sont replacées en phases aérobies, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates, cette réabsorption étant plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. L'alternance de phases aérobies et anaérobies strictes est nécessaire au développement des micro-organismes déphosphatants, appelé *phosphorus accumulating organisms* (PAO). En condition anaérobie, les bactéries déphosphatantes sont capables de stocker les substrats biodégradables des eaux usées en tant que réserve de carbone organique, les polyhydroxyalcanoates (PHA). Ainsi par succession de phases anaérobie/aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro-organismes jusqu'à des valeurs

pouvant atteindre 10% de leur poids sec peut être obtenue. D'après les premières études microbiologiques menées en 1975 par Fuhs et Chen [105], les principales bactéries déphosphatantes semblaient appartenir au genre *Acinetobacter*. Le développement des techniques de biologie moléculaire a permis de montrer, depuis, que d'autres genres tels que *Tetrasphaera*, *Micithrix*, *Nostocoida*, *Microlunatus* ou *Lampropedia* pouvaient avoir les mêmes capacités. Tout ce processus conduit à assurer une élimination du phosphore de l'ordre de 50 à 65% dans les eaux à traiter. Cette limite impose d'envisager des solutions complémentaires où la part de phosphore restante sera précipitée par l'ajout d'un réactif. Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactif n'est nécessaire, et que les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel, tout ceci avec un coût de fonctionnement faible. En revanche, cette méthode exige de mettre en place un bassin d'anaérobiose, une gestion rigoureuse des boues afin d'éviter tout relargage intempestif de phosphore et ne permet pas une élimination poussée du phosphore. Le rendement d'élimination du phosphore est très largement lié à la composition des eaux usées : une forte concentration en DCO facilement assimilable étant favorable à la déphosphatation biologique. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites soit par temps de pluie, le rendement de déphosphatation peut descendre à 30-50%. Les avantages et les inconvénients de ces techniques sont rassemblés dans le Tableau **II.1**.

Tableau II.1: Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes d'élimination du phosphore par voie biologique et par voie physico-chimique.

	Voie biologique	Voie physico-chimique
Elimination du Phosphore	Rendement instable : 50-70%	Potentiellement très poussé
Equipement nécessaire	Bassin d'anaérobiose équipé	Système d'injection et de stockage des réactifs
Coût de fonctionnement	Faible	Plus élevé
Production supplémentaire de boues	Négligeable	20% environ
Qualité de la boue	Inchangée	Meilleure décantabilité
Impact sur le traitement des boues	Epaississement par voie mécanique obligatoire	Aucun
Impact de la composition de l'eau sur le rendement	Fort	Faible

II.4 Travaux antérieurs récents sur l'évaluation de la quantité de phosphates rejetés sans traitement dans les eaux littorales de la région d'Annaba.

Les sources ponctuelles de pollution (rejets des eaux résiduaires urbaines et industrielles) sont responsables de la plus grande part des rejets de phosphates dans les eaux de surface. Le complexe industriel de fabrication des engrais phosphatés (FERTIAL) constitue une source importante de pollution chimique des eaux. Ces effluents industriels liquides se déversant dans le littoral d'Annaba sans traitement à raison de 1 Million mètre cube d'eau par jour entraînent d'énormes masses de sels nutritifs en plus des matières organiques. En effet la littérature disponible (Ounissi et al., [106] ; Ounissi et Frehi [107]) rapportent que le secteur

sud-ouest est toute l'année sujet à de fortes eutrophisations. L'exemple le plus frappant provient des données de Gouiez [108] et de Laabed [109]. Ces données impliquent que le littoral d'Annaba reçoit annuellement près de 2000 tonnes de phosphate. Dans ces apports de fertilisants à la côte d'Annaba, l'industrie représente 25% de phosphate. Il est montré aussi que la Seybouse représente la source principale d'apport en phosphate avec un flux moyen de 3t P/j. Les apports des effluents urbains et industriels sont du même ordre (0,48 et 0,62t P/j respectivement). Les extrusions d'eaux urbaines correspondent à un flux spécifique de 6g P/h/j, ces quantités constituent une véritable mine de matières phosphatées. La synergie et la conjugaison de ces matières minérales et organiques devront déclencher de graves pollutions et perturbation du littoral récepteur. Des possibilités de recyclage pour une valorisation environnementale, devront limiter la pollution du littoral et du site sujet au traitement et à l'assainissement par les ces effluents pourtant livrés à l'abandon (Ounissi et al) [110]. L'ensemble de ces polluants entraînés aux eaux continentales ou marines occasionnent de graves problèmes d'environnement : eutrophisation, hypoxie, réduction de la biodiversité, des stocks de pêches, dégradation de la qualité de l'eau, déséquilibre des écosystèmes. Des scénarios extrêmement alarmants ont été rapportés par Béthoux [111] :

'Les apports terrestres de phosphore s'ils se poursuivent au rythme actuel entraîneront la consommation totale de l'oxygène des eaux profondes vers 2020 pour la Méditerranée occidentale et vers 2035 pour la Méditerranée orientale. Au début du 21 siècle la Méditerranée pourrait commencer à présente quelques caractéristiques de la mer Noire et de la mer baltique, c'est-à-dire une anoxie des eaux profonds avec pour conséquences une prochaine disparition de la faune benthique et son remplacement par des organismes anaérobies. Les délais de constitutions de zone anoxique pourraient être repoussées, si l'on parvenant à stabiliser les apports d'origine terrestre après 2020 en limitant la consommation croissante de l'oxygène par la reminéralisation de la matière organique...'

II.5 Caractérisation physico-chimique du rejet de Fertil.

L'apport des effluents industriels en milieu aquatique peut profondément modifier la physico-chimie du milieu récepteur. L'étude de l'impact de ces apports sur le milieu récepteur se fait à travers des approches multiples liées à la complexité des écosystèmes aquatiques. Toutes ces approches présentent des limites et sont par conséquent complémentaires ; d'où l'intérêt de les utiliser conjointement pour pallier certains inconvénients.

Chapitre II

La méthodologie se rapporte au choix des paramètres de suivi de la qualité, à l'échantillonnage et à l'analyse des rejets liquides déversés dans le voisinage du complexe sans traitement. Ce choix est guidé par la nature des effluents qui en majorité sont issus des rejets industriels spécifiques et aux installations opérationnelles du complexe FERTIAL. Les paramètres retenus sont abordés dans les points qui suivent.

II.5.1 Les paramètres physico-chimiques.

Il s'agit de la température, le pH, les matières en suspension et les teneurs en fluors.

II.5.2 Les indicateurs de la pollution organique.

Les paramètres retenus pour ce travail sont la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène, les teneurs en huiles et graisses. Ces paramètres reflètent tant par leur déficit que par leur excès une pollution en milieu aquatique. Ils traduisent d'une part, le processus de dégradation de la matière organique qui s'accompagne d'une consommation en oxygène dissous et, d'autre part, la prolifération des autotrophes qui s'accompagne d'une augmentation en oxygène dissous.

II.5.3 Les nutriments.

Il s'agit des composés azotés sous forme de d'ammonium (NH_4^+), de l'azote Kjeldahl, des composés phosphorés à savoir les orthophosphates (PO_4^{3-}) et du phosphore total (Ptot) dont la présence en excès dans le milieu récepteur peut se traduire entre autres par un développement important du phytoplancton et des macrophytes. Ces paramètres ont été suivis sur l'ensemble des points de rejets répertoriés sur la carte des stations de prélèvement.

II.5.4 Echantillonnage des rejets.

Les échantillonnages des rejets ont été effectués pendant un cycle hebdomadaire. Les prélèvements ont été effectués pendant 3 heures, de 9 heures du matin à midi, afin d'obtenir un échantillon moyen représentatif du type de rejet. Les échantillons ont été prélevés dans deux stations : zone nord et zone sud du complexe et conservés au frais dans des bouteilles en PET. Les dosages au laboratoire ont été effectués sur les prises journalières cumulées. Dans cette étude, nous avons accordé à chaque point de rejets le nom de la zone géographique de la source de pollution la plus proche (*Figure II-2*).

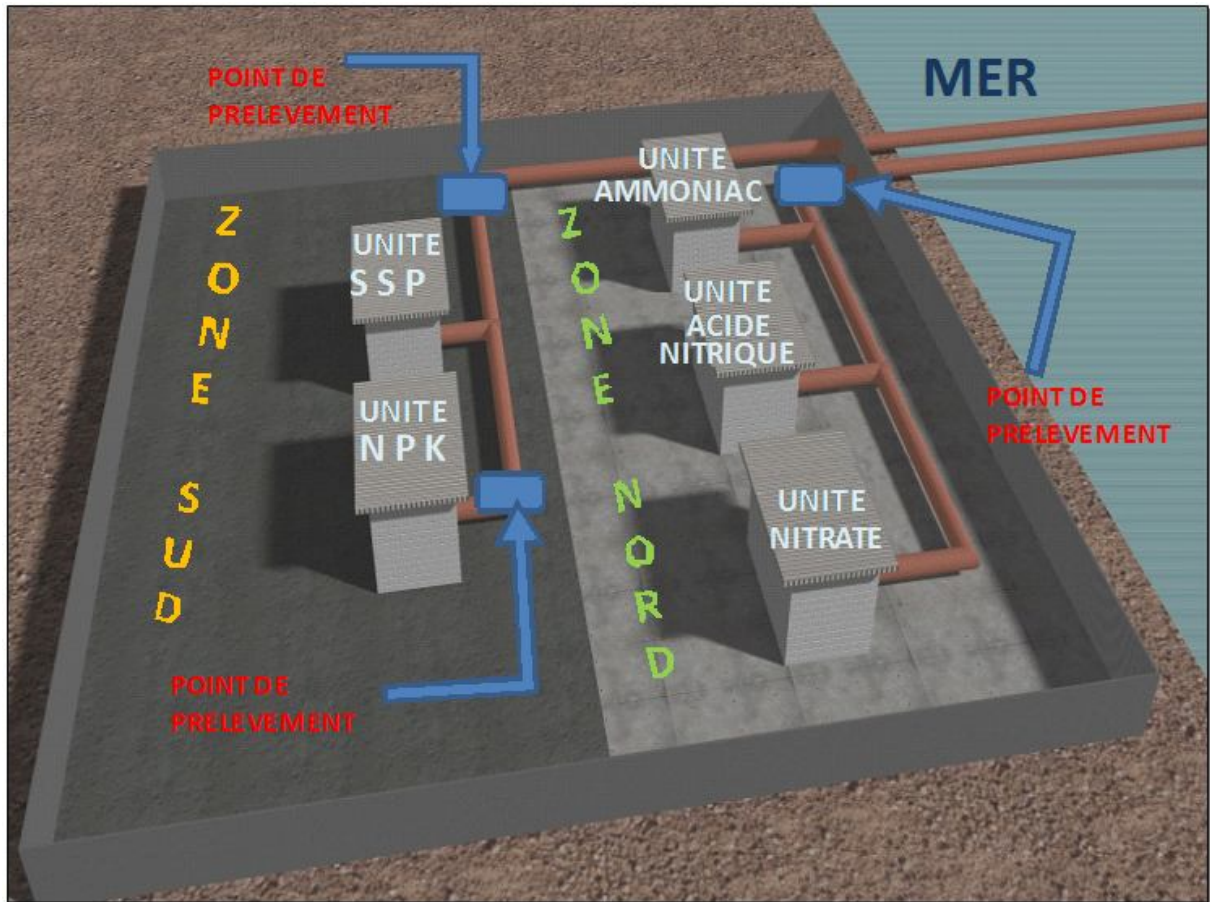


Figure II-2: Carte de localisation des points de rejets et des stations de prélèvements.

II.5.5 Méthodes d'analyse.

Les méthodes d'analyse utilisées pour chaque paramètre sont les suivantes :

- la température et le pH ont été mesurés in situ grâce à un capteur multi-fonctions de type (Endress+Hauser ASP-Station 2000) avec une précision de 0,1°C et 0,1 pour le pH. Les analyses ont été effectuées au laboratoire Agronomique et Technique de Fertil ;
- les matières en suspension sont déterminées par la méthode gravimétrique ;
- les fluors sont déterminés par la méthode spectrophotométrique ;
- les composés azotés (ammonium et azote Kjeldahl) : sont dosés par une méthode volumétrique ;
- les composés phosphorés (phosphore total, orthophosphates) sont dosés par une méthode spectrophotométrique ;
- la demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée grâce à une méthode normalisée qui consiste en l'oxydation par un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide et à l'ébullition ;

Chapitre II

- la demande chimique en oxygène est déterminée par incubation de l'échantillon pendant 5 jours ;
- les huiles et les graisses sont déterminées par méthodes gravimétriques.

Tous les dosages ont été effectués le même jour après le prélèvement à l'exception de quelques paramètres qui ont été dosés en fin de chaque campagne. Dans ce cas, les échantillons sont conservés au laboratoire. Les échantillons ont été filtrés au papier filtre.

II.5.6 Typologie des sources de pollution.

La typologie des différentes sources de pollution de FERTIAL est basée sur les informations déjà existantes, notamment l'étude sur les établissements dangereux, plus des investigations personnelles menées sur le terrain. Cela a permis d'établir une liste des sources de pollution potentielles qui déversent directement leurs effluents dans le littoral et de localiser exactement les points de rejets. Cette typologie donne deux grands groupes (*Figure II-2*):

- zone nord (unité de l'ammoniac, acide nitrique et nitrate d'ammonium)
- zone sud (N.P.K , S.S.P)

II.6 Compilation analytique et statistique des échantillons prélevés sur les stations sélectionnées.

L'évaluation de la pollution d'une eau résiduaire industrielle brute se fait d'après la détermination d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques caractérisant cette eau usée. Les caractéristiques physico-chimiques nous ont permis de faire le point sur les différentes sources de pollution et de calculer les concentrations en polluants des ERI à chaque point de rejet du site d'étude. La compilation analytique et statistique des échantillons prélevés sur les stations sélectionnées a révélé que ce rejet liquide est très chargé en matières en suspensions. La différence de concentration en terme de MES est très marquée entre les différentes périodes d'échantillonnage avec des indices statistiques très élevés pour les stations mises en examen et la concentration en ion ammonium NH_4^+ est en moyenne plus élevée dans la station de la zone sud et la station NPK et relativement faible dans la station de la zone nord. La lecture dans les paramètres statistiques (δ , A) des trois stations sud : ($\delta = \pm 79.119$, $A=0.917$), NPK ($\delta = \pm 53.069$, $A=0.806$) et nord ($\delta = \pm 14,296$, $A= 0.787$) montre le comportement variable des eaux résiduaires chargées en ion ammonium et traduit l'instabilité des points de génération de cette espèce azoté en amont des stations. Pour l'azote

Chapitre II

Kjeldahl toutes les stations examinées présentent une moyenne élevée de la concentration croissante dans le sens suivant : zone nord, zone sud et NPK, la comparaison entre les trois stations montre la richesse de la station NPK en Azote organique. En revanche, le traitement statistique génère des paramètres caractéristiques d'un déséquilibre synonyme d'une décadence dans les points de rejets des unités responsables de cette pollution azotée. La demande chimique en oxygène est plus faible dans la station de la zone nord et plus élevée dans la station de la zone sud. La différence de concentration entre les deux stations est significativement importante. La variance δ et le coefficient de corrélation A des deux stations nord ($\delta = \pm 68,515$, $A = 0.890$) et sud ($\delta = \pm 104,169$, $A = 0.819$) reflètent une forte fluctuation dans la teneur en matière organique oxydable pendant la période d'étude et traduit en conséquence l'instabilité de la source de cette pollution en amont des stations de rejet. D'autre part, la demande biochimique en oxygène présente des concentrations faibles dans les deux stations nord et sud : la variance et le coefficient de corrélation sont très élevés. En effet, ils indiquent la forte altération du rejet en matière organique bio-oxydable avec des valeurs significatives d'une instabilité remarquable : zone nord : ($\delta = \pm 12.512$, $A = 0.877$,) et zone sud ($\delta = \pm 10.148$, $A = 0.865$)

La température connaît une variation significativement différente entre la station nord et la station sud. La température de l'eau de rejets des deux stations n'a pas subi de fluctuations remarquables au cours de la période de l'étude avec des variances et des coefficients de corrélation relativement faibles.

Le pH est légèrement supérieur ou égal à 7 pour la majorité des stations. Une seule station (nord) a un pH supérieur à 8. Elle est donc très significativement différente des autres stations. Pendant la période de l'étude, le pH ne subit pas des fluctuations pour toutes les stations avec une variance très faible et un coefficient de corrélation négligeable. Cette stabilité du pH au cours de la période d'analyse traduit le caractère neutre et légèrement basique des rejets déversés en amont de ces stations par l'Entreprise.

Le point commun entre ces paramètres : Phosphore total, Huiles et graisse, Fluor, est la station de prélèvement : en effet, la zone sud présente des teneurs moyennes caractéristiques de ces espèces. Par contre, les autres stations examinées présentent des concentrations négligeables, les paramètres statistiques calculés pour cette station traduisent d'avantage l'instabilité en matière de rejets de ces espèces.

Les eaux résiduaires industrielles du rejet du complexe FERTIAL présentent des valeurs des paramètres physico-chimiques majeurs de pollution qui dépassent relativement les valeurs limites générales des rejets directs et indirects dans le milieu récepteur, ce qui représente un risque de pollution environnementale pour ce dernier. Au terme de l'évaluation du degré de pollution organique et inorganique, on peut constater que l'ensemble des paramètres étudiés situent les eaux usées analysées dans la tranche de concentration moyenne à élevée. En plus de la matière organique et de l'ammonium, elles contiennent des quantités adéquates d'azote organique pour subvenir aux besoins des microorganismes épurateurs des systèmes biologiques. Cependant, les orthophosphates avec des concentrations élevées peuvent présenter un problème pour le traitement biologique qui s'annonce difficile à réaliser dans le contexte actuel du rejet. En effet, l'examen du rapport DCO/DBO₅ souligne bien le caractère peu ou pas biodégradable des ERI. De plus, cette évaluation ne prend pas en compte la variation des débits des rejets dans le temps par manque de données régulières. Néanmoins, elle permet de se faire une idée de l'ampleur de l'impact des rejets sur le milieu récepteur. Il ressort des résultats de cette compilation qu'aucun point de rejets ne donne entière satisfaction au projet de normes nationales de rejets de déchets liquides, Cela est le signe d'un dysfonctionnement des unités industrielles opérationnelles responsables de cette pollution. Par ailleurs, le traitement de ces eaux usées est nécessaire afin de produire un effluent qui respecte les normes de rejets directs et indirects selon le projet de normes national de rejets d'effluents liquides industriels.

II.7 Conclusion.

Nous fournissons dans ce chapitre un aperçu sur le traitement des phosphates des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates en utilisant des procédés physico-chimiques (précipitation, adsorption) et biologiques. Les rendements obtenus sont supérieurs à 80 % et de l'ordre de 50 à 60 % respectivement. Ces procédés ont une efficacité qui dépend de la concentration en phosphates de l'effluent mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (pH, alcalinité, espèces organiques dissoutes, *etc.*). Ils ne permettent, le plus souvent, que l'élimination ciblée et très sélective d'une impureté, en générant à la fois des sous-produits de réaction qu'il faudra éliminer (*Tableau II.1*).

Chapitre II

La masse des analyses qualitatives et quantitatives menées pour la caractérisation des eaux de plusieurs émissaires des eaux résiduaires industrielles et la synthèse globale des résultats est significatif d'une pollution caractéristique. En effet, l'examen des résultats de la caractérisation physico-chimique dévoile d'énormes quantités de phosphates (*Figure. II-3*). Les teneurs sont très significativement différentes pour les quatre périodes d'échantillonnage (Hiver, printemps, Eté, Automne). Elles sont plus importantes en saison d'été avec un maximum de 13,10 mg l⁻¹ et plus faible en période d'Hiver avec un minimum de 0,5 mg l⁻¹. Les stations sont également significativement différentes. En effet, les stations TS1, TS2 et TS3 présentent des concentrations décroissantes respectivement et croissante en allant vers l'aval du rejet, pour la majorité des analyses réalisées. Cela est dû, d'une part à la concentration des phosphates par effet aditif ou cumulatif et, d'autre part, par le rejet journalier des eaux industrielles de *FERTIAL* fortement chargées en matériaux phosphatés.

Cette situation demeure inquiétante et nécessite des actions préventives afin de remédier à ce phénomène. Toutefois, les méthodes d'élimination des phosphates s'annoncent comme des solutions à moyen terme et ils peuvent être classées en deux groupes : celles qui agissent dans les sites aquatiques (la lutte en aval), et celles qui agissent hors des sites aquatiques, en prévention (la lutte en amont). C'est ce deuxième groupe qui nous intéresse le plus. Les actions préventives mises en place dans la lutte en amont des cours d'eaux consistent soit en une prévention locale par l'assainissement (les effluents sont récupérés puis évacués en aval de la source), soit en une déphosphatation des effluents urbains et industriels sur tout le bassin versant (méthode choisie dans le travail présenté), soit en une lutte contre les apports des rejets industriels à la source, soit en une limitation des utilisations de phosphore, en particulier dans les lessives.

Face aux méthodes de traitement conventionnelles, la nanofiltration pourrait présenter une alternative intéressante. C'est un procédé membranaire qui a, en effet, déjà montré son efficacité dans l'élimination d'une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute et micropolluants). Il présente de nombreux avantages dont celui d'opérer dans une gamme de pressions inférieure à celle de l'osmose inverse réduisant ainsi les dépenses énergétiques.

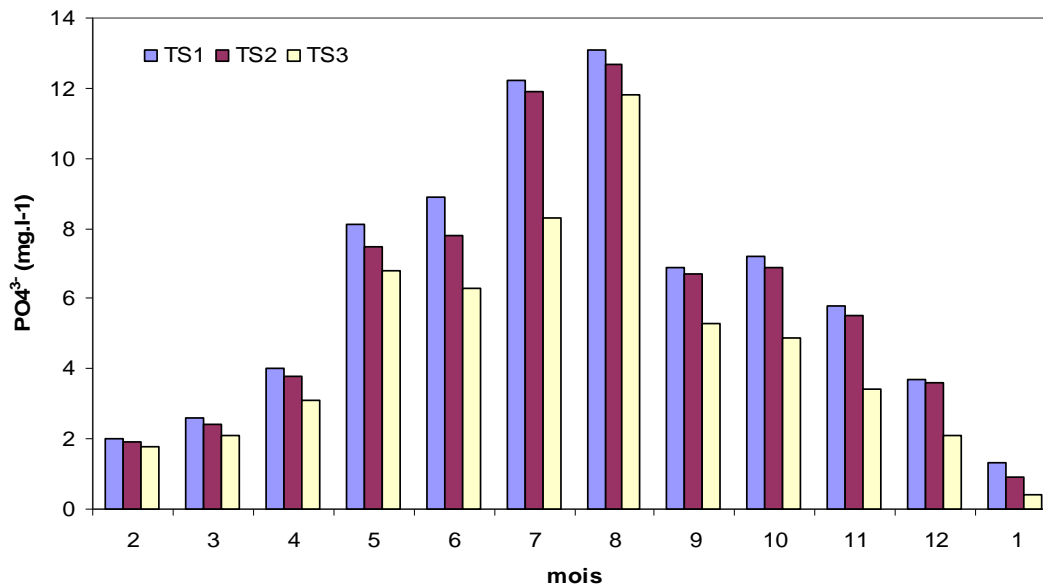


Figure II-3: Concentration en orthophosphates(en mg l⁻¹) des Eaux résiduaires industrielle de Ferial-Annaba à différentes stations de prélèvement de février 2007 à janvier 2008.

III.1 Introduction.

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

III.2 Matériels et méthodes.

III.2.1 Pilote de filtration tangentielle.

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

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



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

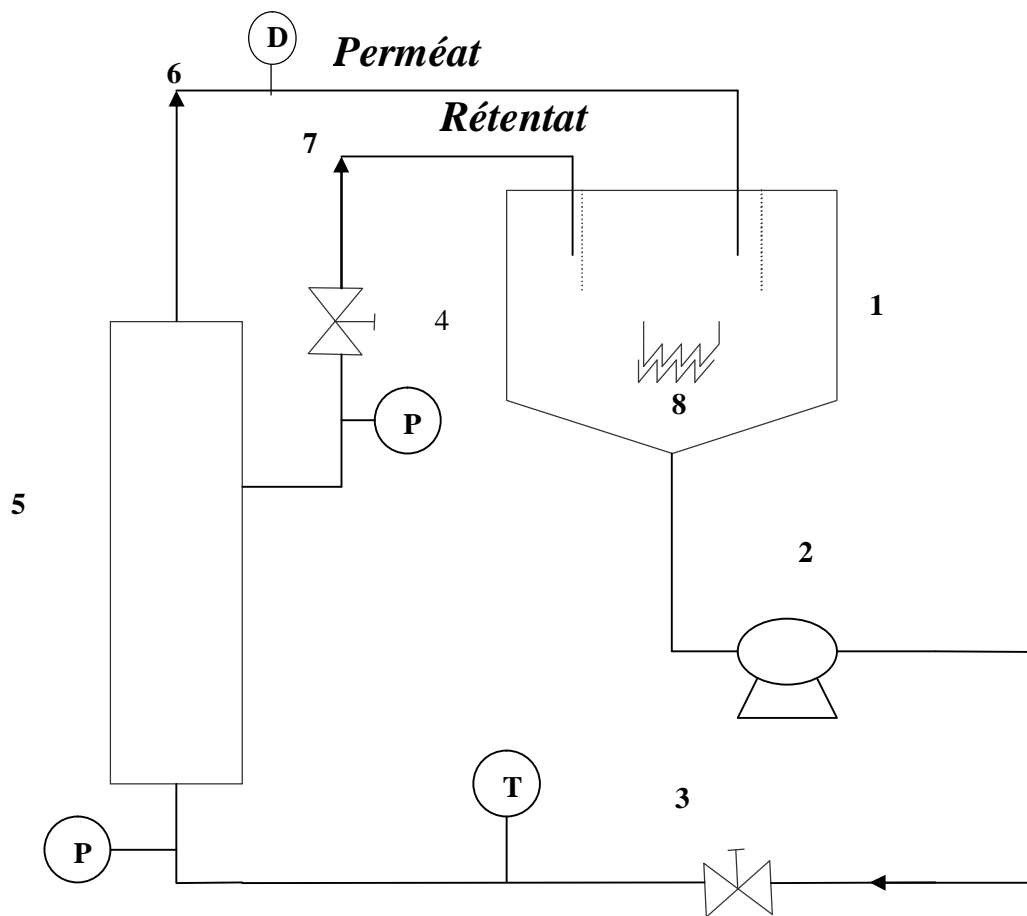


Figure III.2: Schéma synoptique du pilote de nanofiltration.

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

III.2.2 Membrane.

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

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

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

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

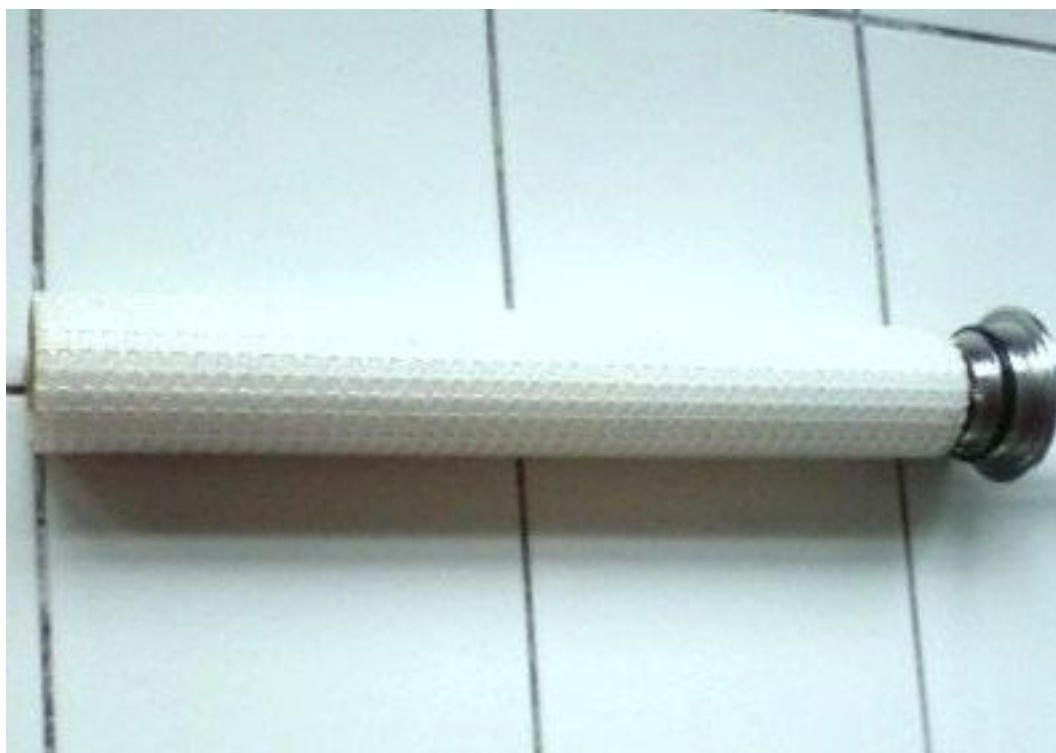


Figure III-3 : Photographie de la membrane Nanomax-50.

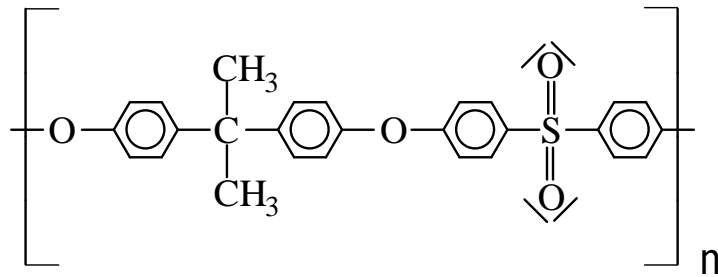


Figure III-4: Structure du support mécanique de la membrane Nanomax-50.

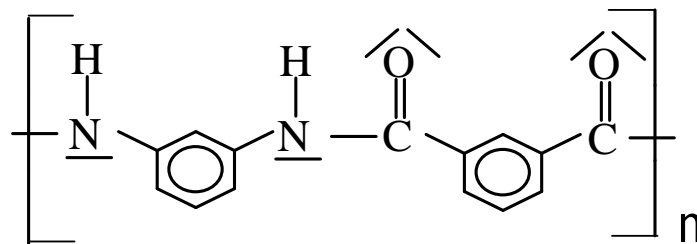


Figure III-5 : Structure de la couche active de la membrane Nanomax-50.

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

III.2.3 Démarche expérimentale.

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

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

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

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

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

dans laquelle S représente la surface de la membrane;

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

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

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

III.2.4 Reproductibilité et incertitude des résultats.

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

III.2.5 Protocole opératoire

III.2.5.1 Préparation des solutions.

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

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

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

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

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

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

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

III.2.5.2 Méthodes physico-chimiques d'analyses.

a) Mesure de pH.

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

b) La conductimétrie.

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

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

c) Analyse au MEB-EDX.

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

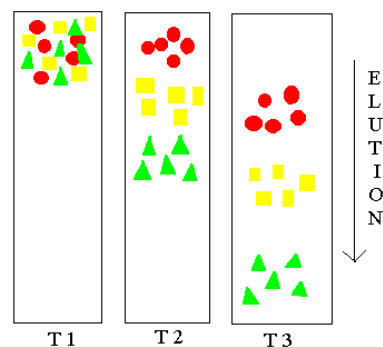
d) Chromatographie ionique.

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

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

Chapitre III

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



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

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

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

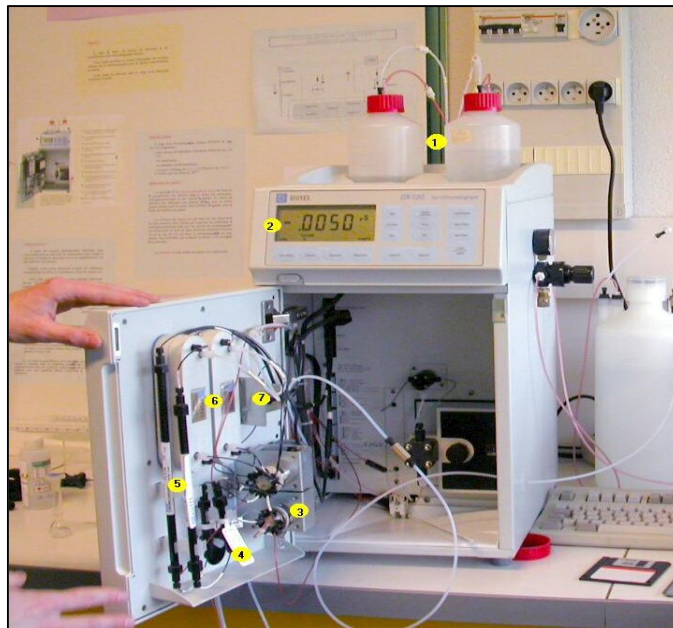


Figure III-6 : Photographie du chaîne de chromatographie ionique (DIONEX).

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

e) COT mètre.

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

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

III.3 Caractérisation de la membrane Nanomax-50.

III.3.1 Perméabilité de la membrane Nanomax-50.

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

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

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

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

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

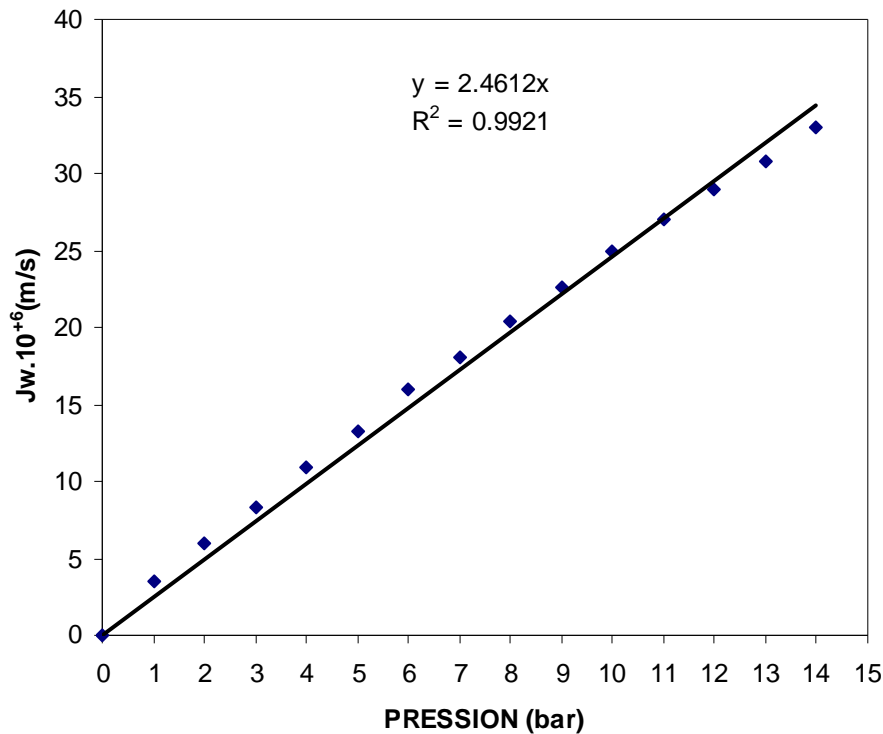


Figure III-7 : Evolution du flux de l'eau en fonction de la pression.

III.3.2 Caractérisation par Microscopie électronique à balayage.

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

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

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

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

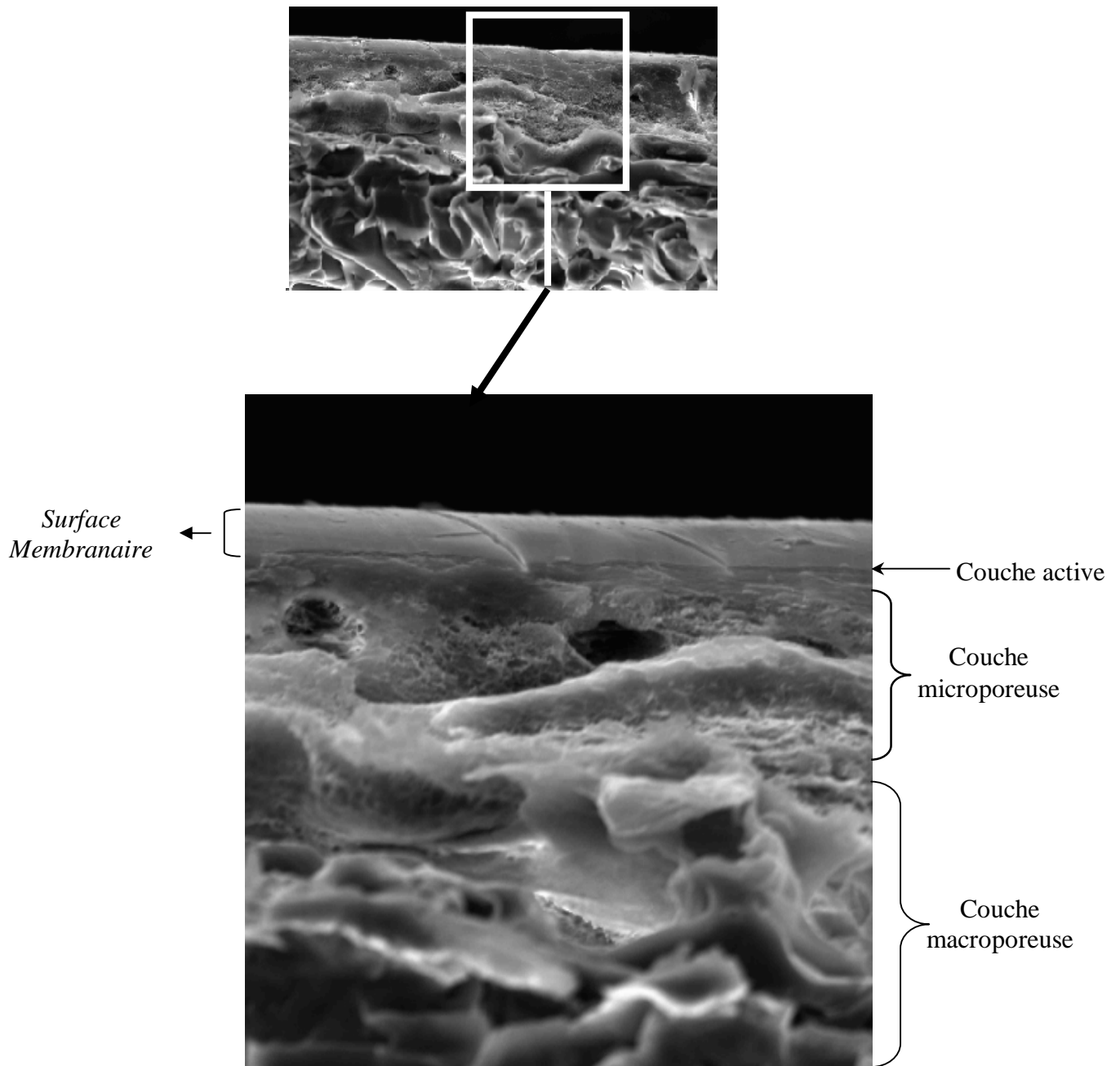


Figure III-8 : Photographies du coupe transversale de la membrane Nanomax-50 à deux agrandissements.

1 cm = 45 μ m et 1 cm = 13 μ m.

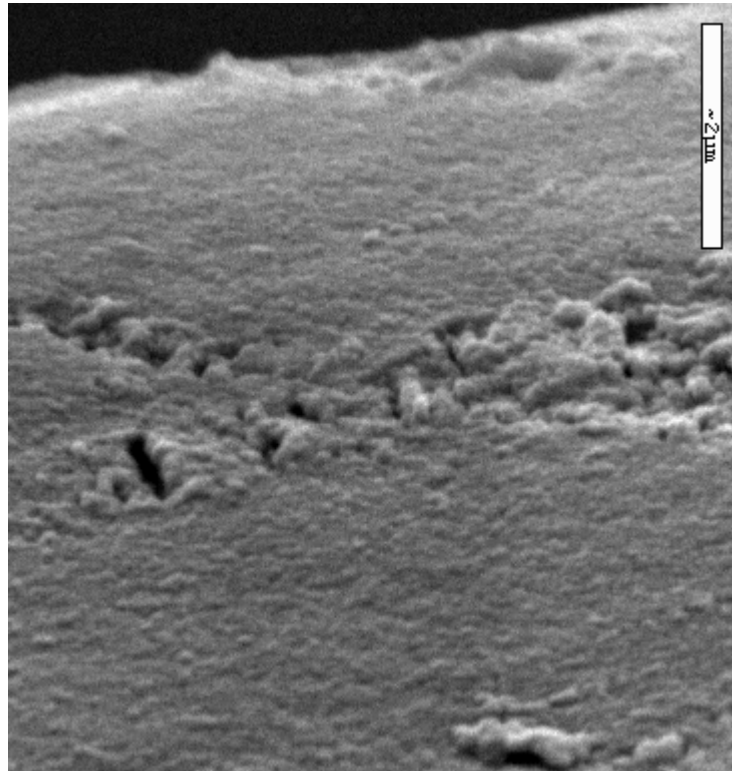


Figure III-9 : Photographie de vue superficielle de la couche active de la membrane Nanomax-50.

III.3.3 Evaluation de la taille de pore.

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

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

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

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

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

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

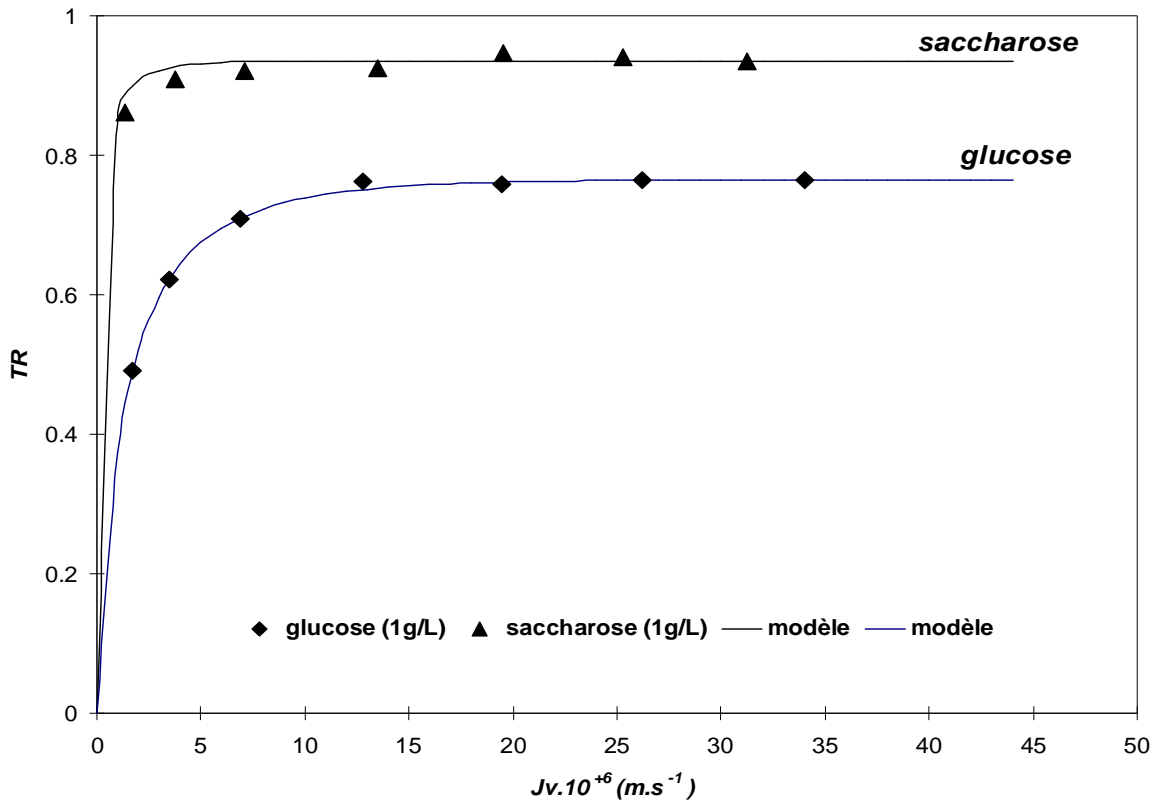


Figure III-10 : Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

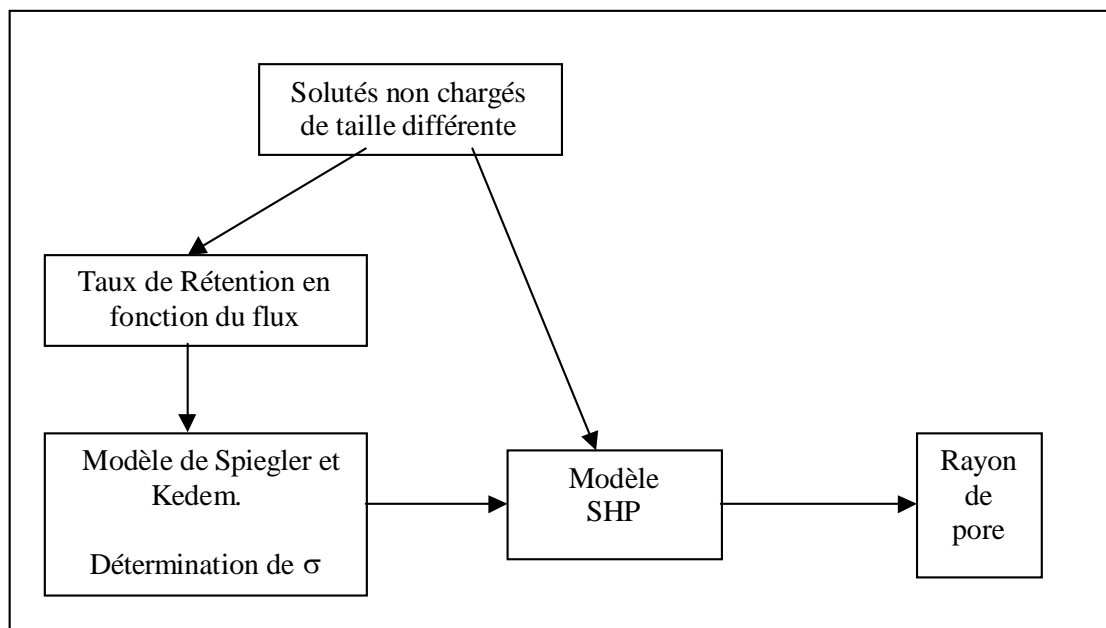


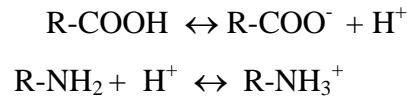
Figure III-11 : Récapitulatif des différentes étapes suivies dans la détermination de la taille de pore d'une membrane selon la méthode proposée par Shaep et al.(1998). [122].

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

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

III.3.4 Détermination du Potentiel d'Ionisation pI.

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



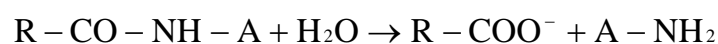
En partant de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption des co-ions de l'électrolyte est négligeable par rapport à l'ionisation des sites R-COOH et R-NH₂. On cherche à expliciter la densité de charges fixes totale de la couche active :

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

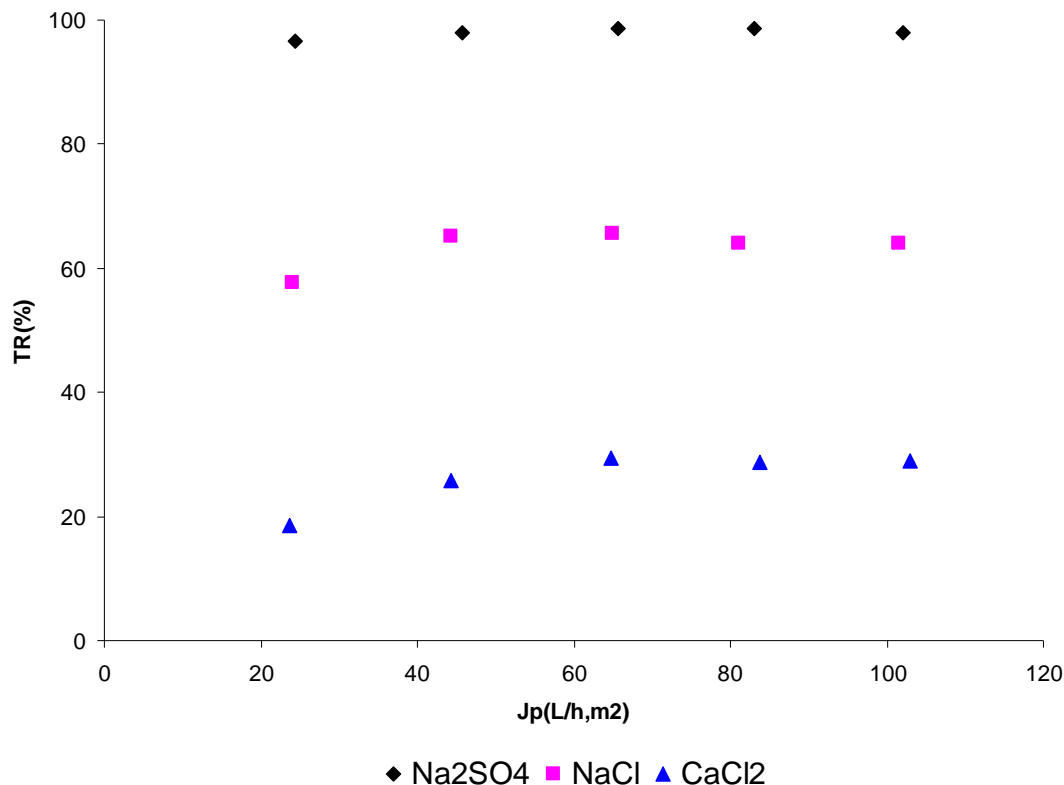


Figure III-12 : Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5).

III.4 Conclusion.

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

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

IV.1 Introduction.

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

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

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

Ce chapitre sera divisé en deux parties:

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

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

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

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

Chapitre IV

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

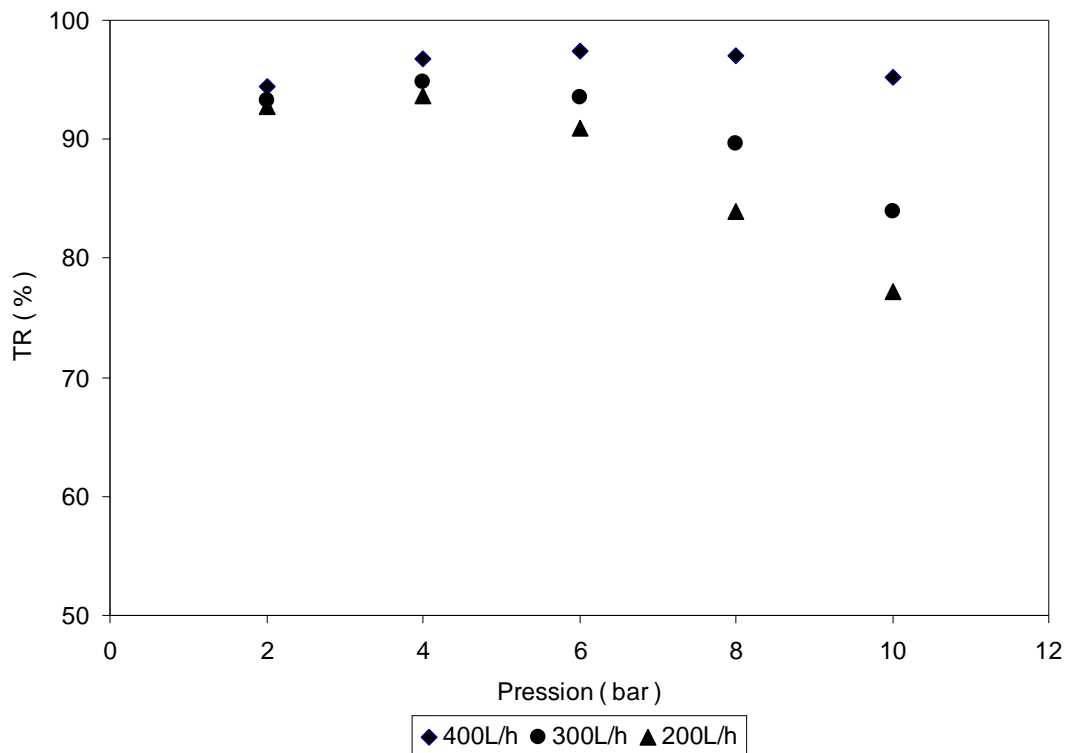


Figure IV-1: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le taux de rétention d'une solution de Na₂HPO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

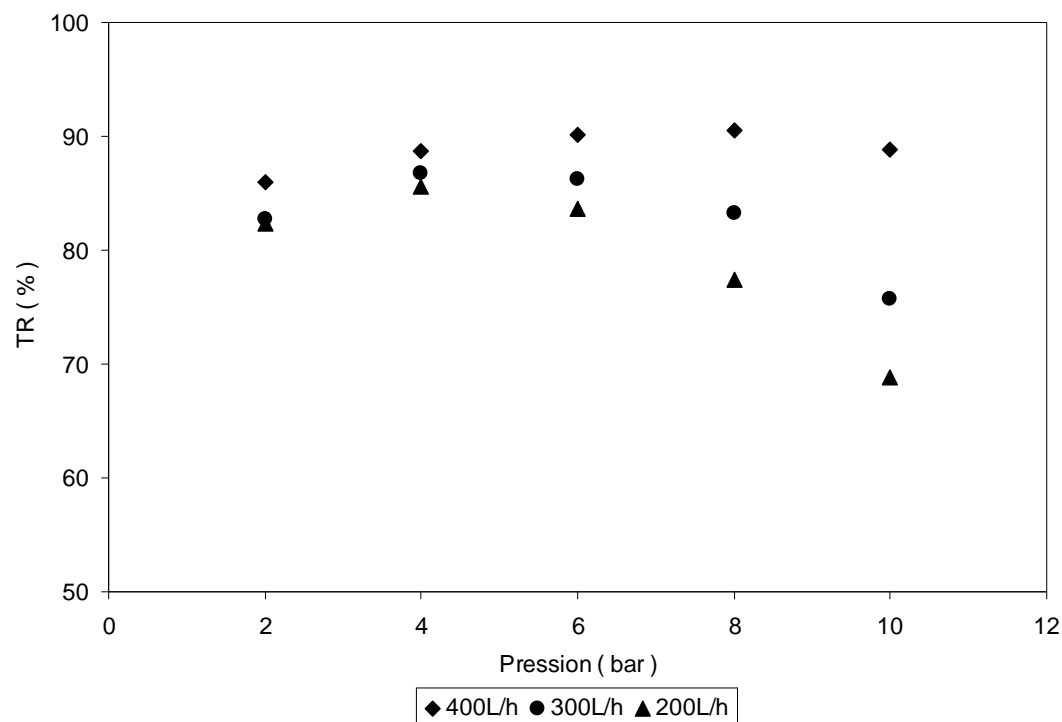


Figure IV-2: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le taux de rétention d'une solution de NaH₂PO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

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

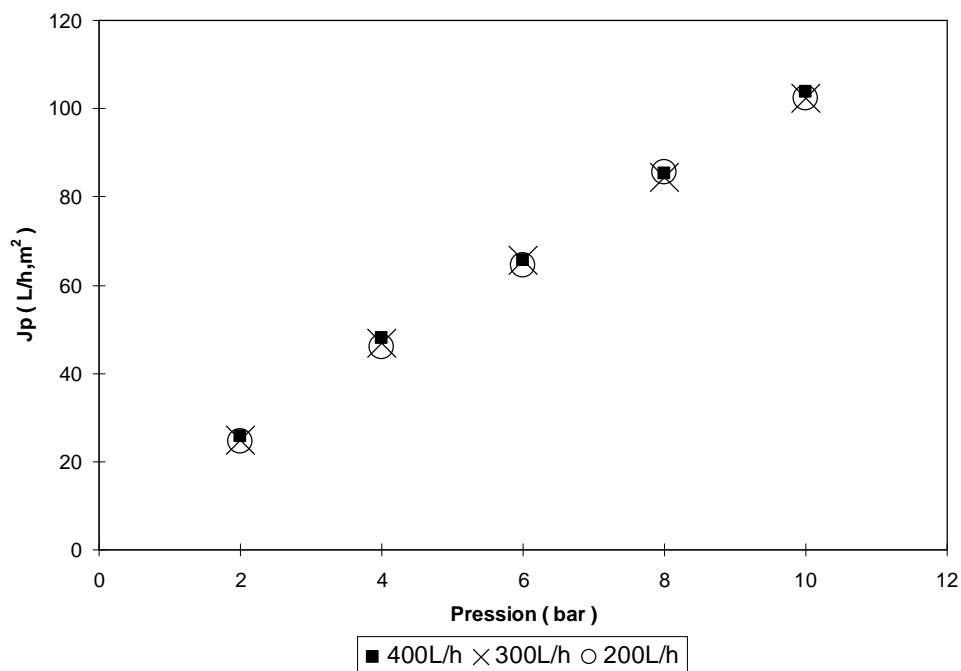


Figure. IV-3: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le flux du perméat d'une solution de NaH₂PO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

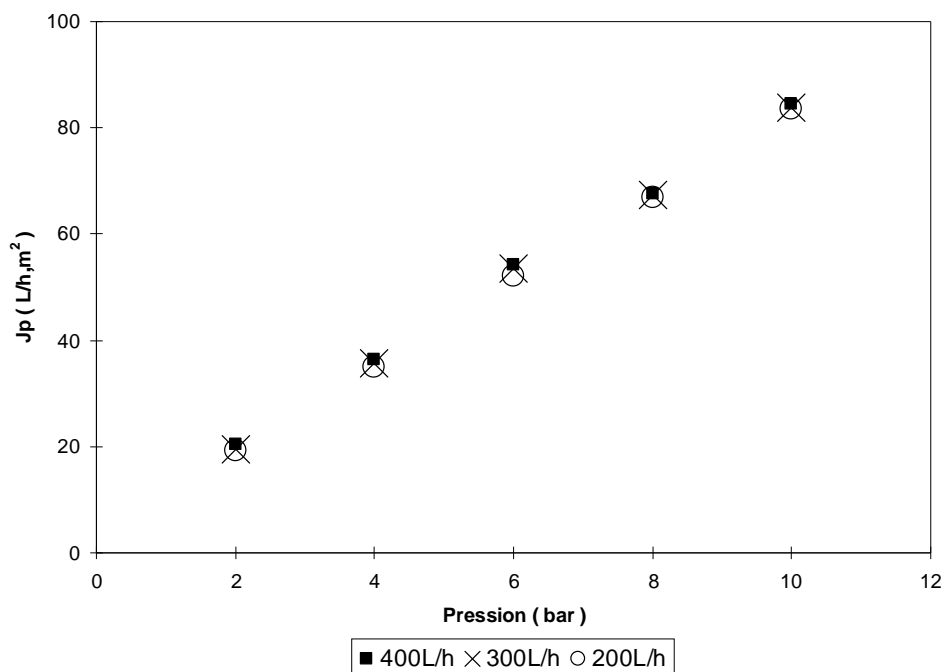


Figure. IV-4: Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h⁻¹) sur le flux du perméat d'une solution de Na₂HPO₄ (100 mg (PO₄³⁻).L⁻¹).

IV.2.2 Effet de la pression.

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

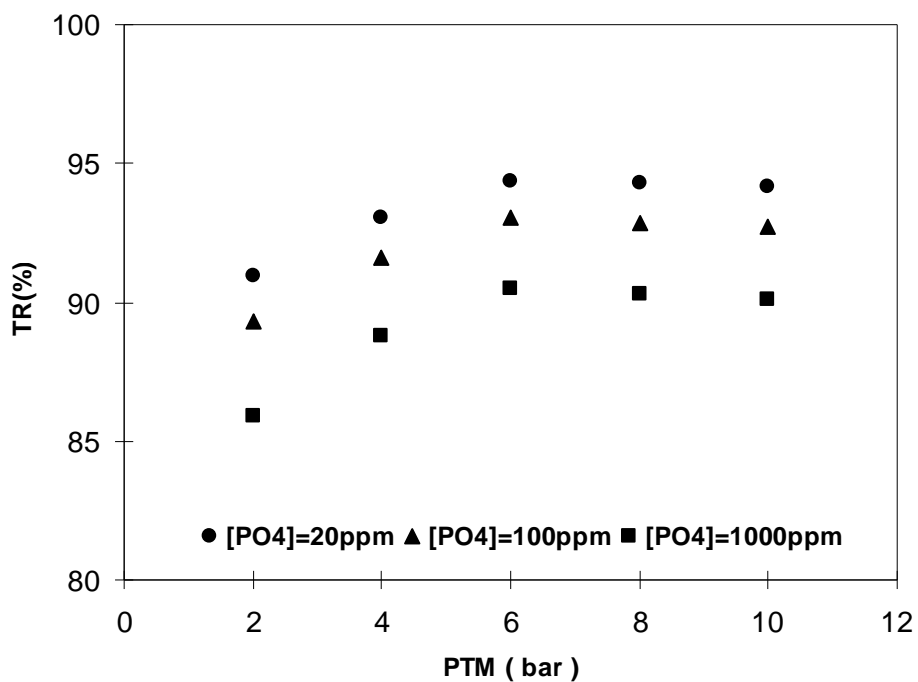


Figure. IV-5: Taux de rétention des anions orthophosphates $H_2PO_4^-$ à différentes concentrations. Effet de la pression.

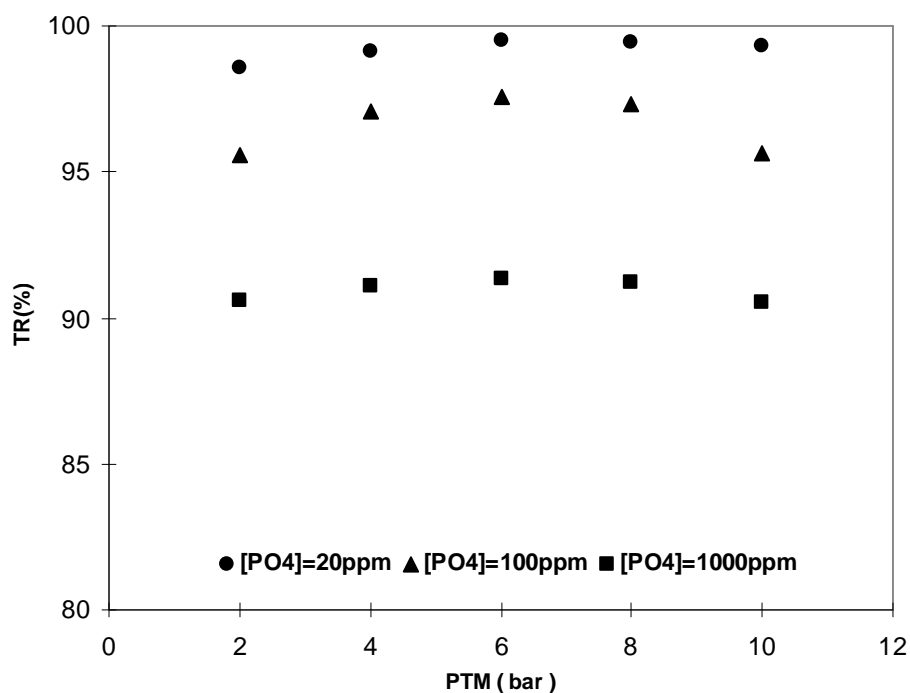


Figure. IV-6: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} à différentes concentrations. Effet de la pression.

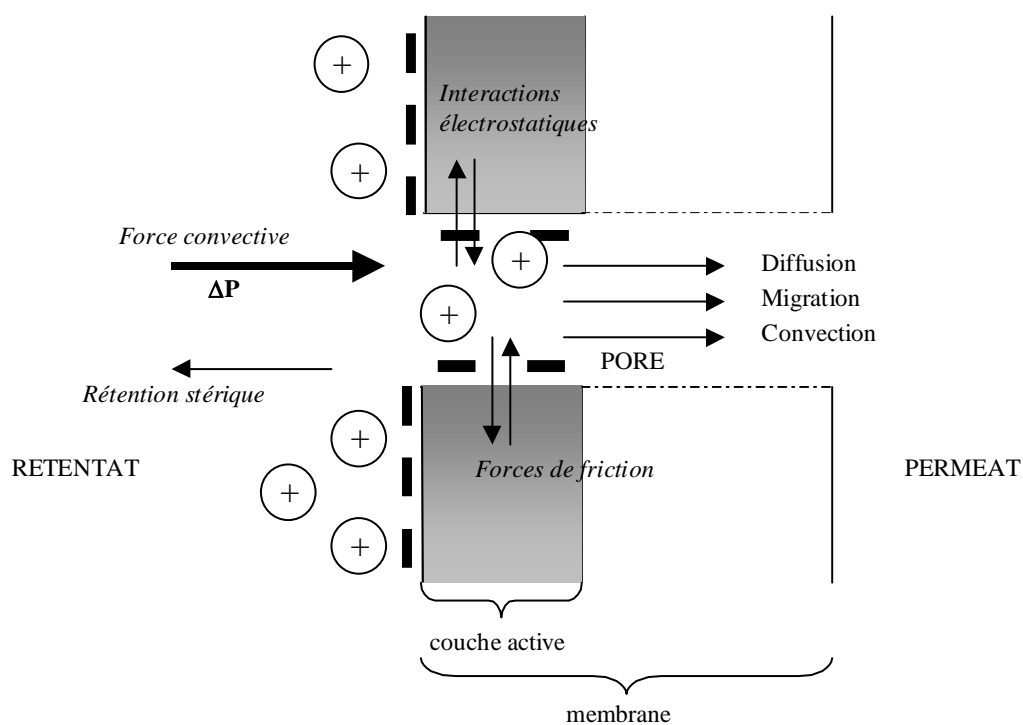


Figure IV-7: Représentation schématique de quelques forces expliquant l'influence de la pression sur la rétention d'un sel d'orthophosphate par la membrane Nanomax-50.

IV.2.3 Effet de la concentration.

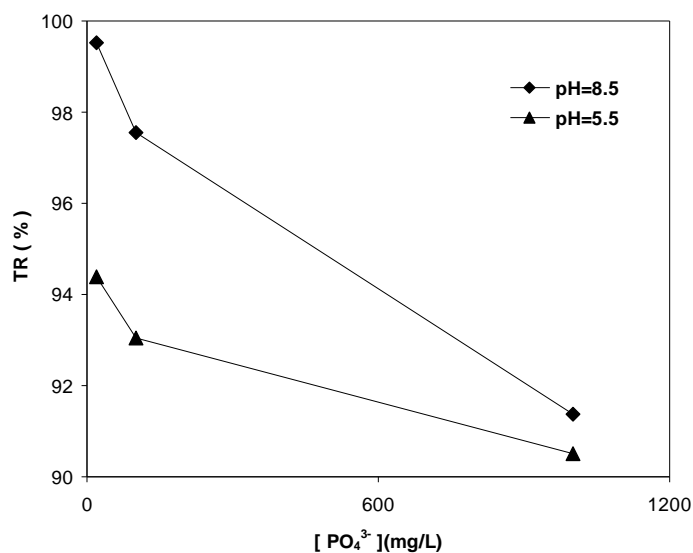


Figure. IV-8: Effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates.

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

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

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

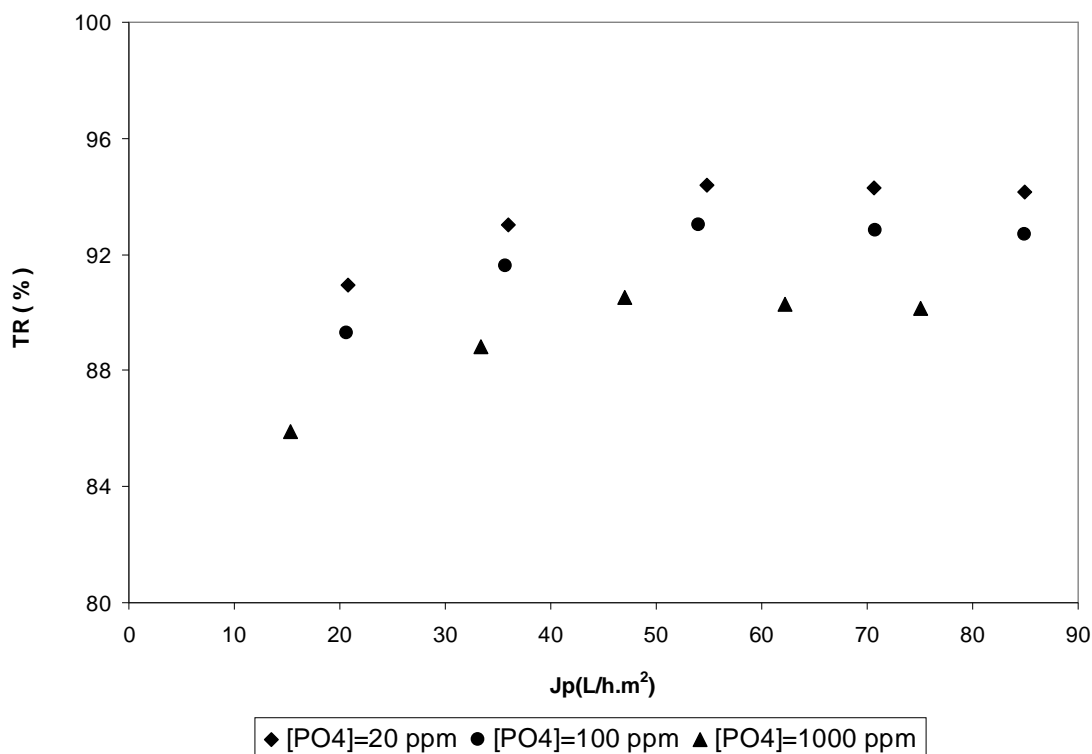


Figure. IV-9: Variation du taux de rétention des ions $H_2PO_4^-$ en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-} .

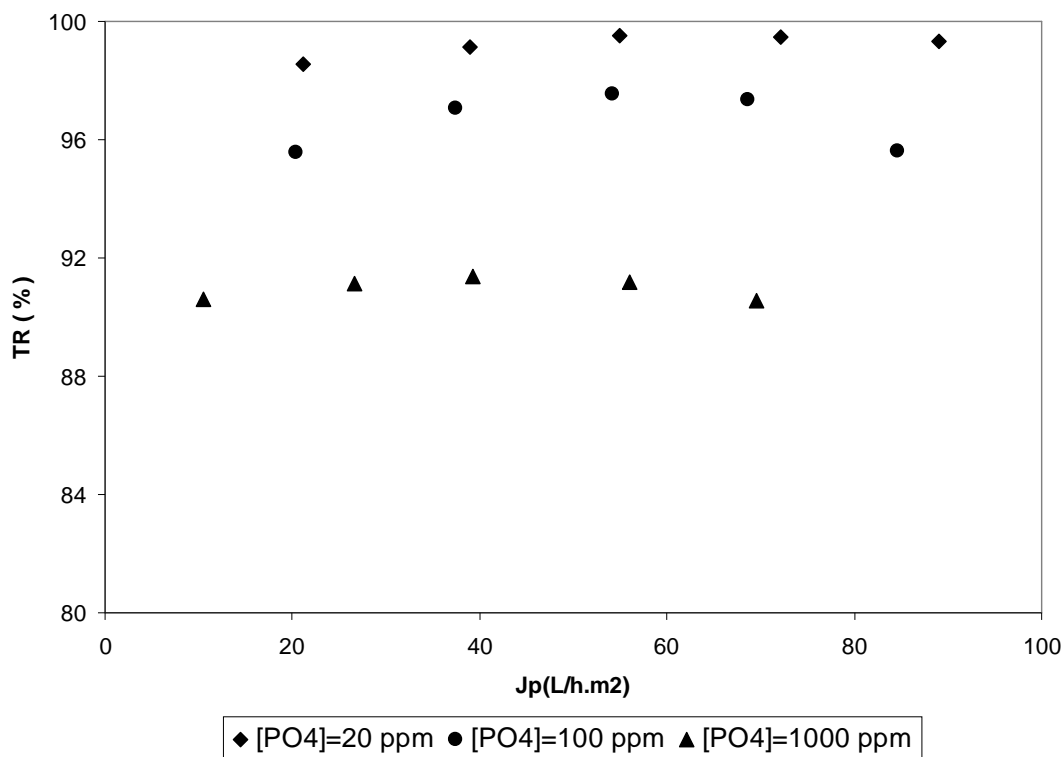
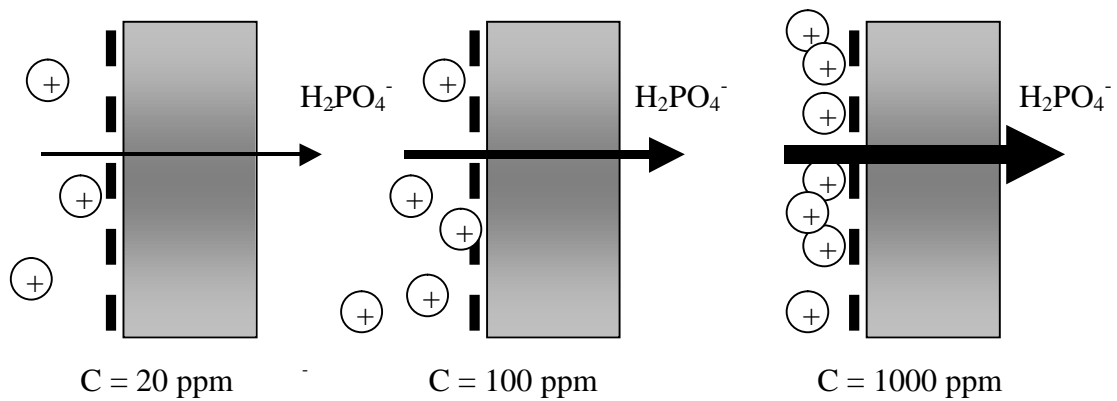


Figure IV-10: Variation du taux de rétention des ions HPO_4^{2-} en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-} .



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

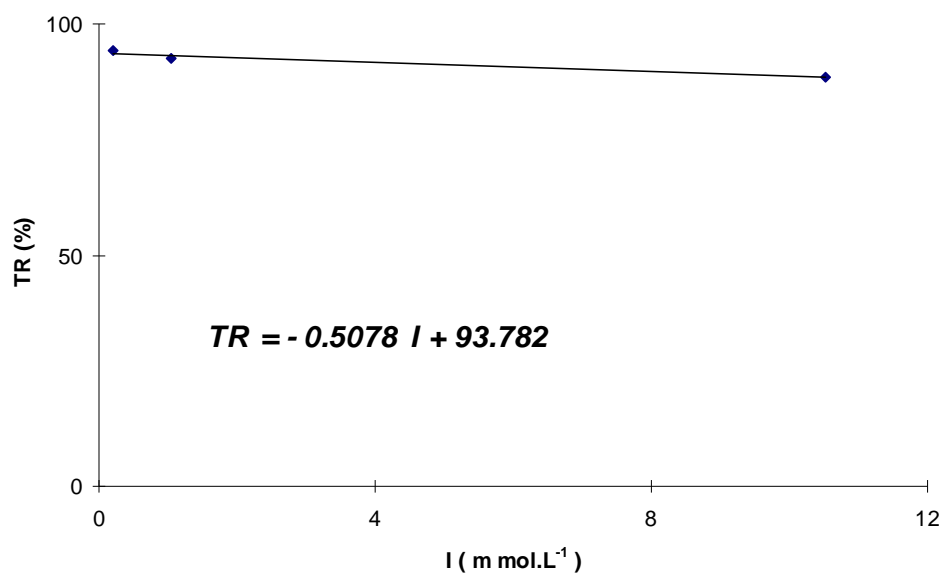
Figure IV-11: Représentation schématique du phénomène d'écranage qui explique l'influence de la concentration sur la rétention d'un sel d'orthophosphate par la membrane Nanomax-50.

IV.2.4 Effet de la force ionique.

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

Chapitre IV

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



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

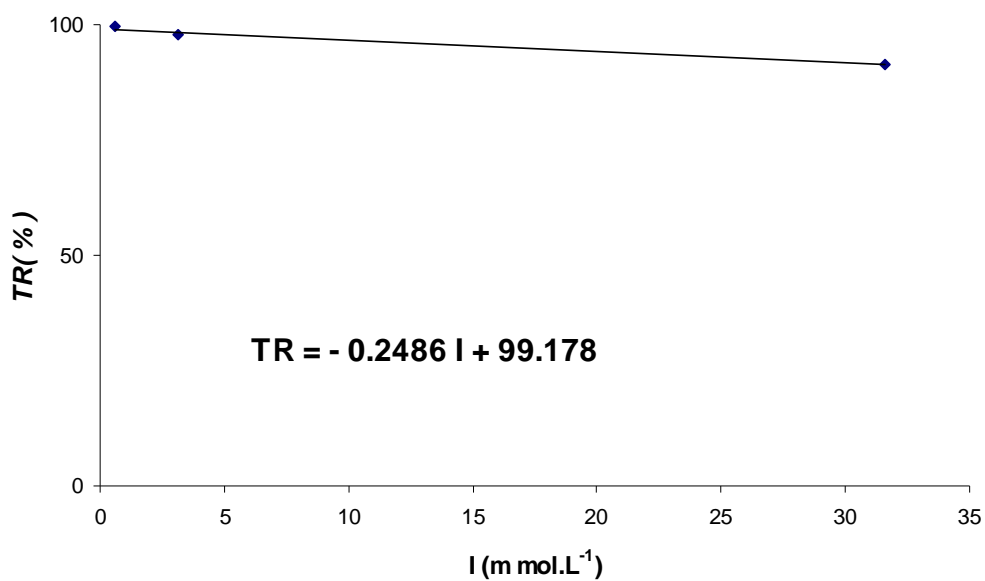


Figure. IV-13: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} . Effet de la force ionique.

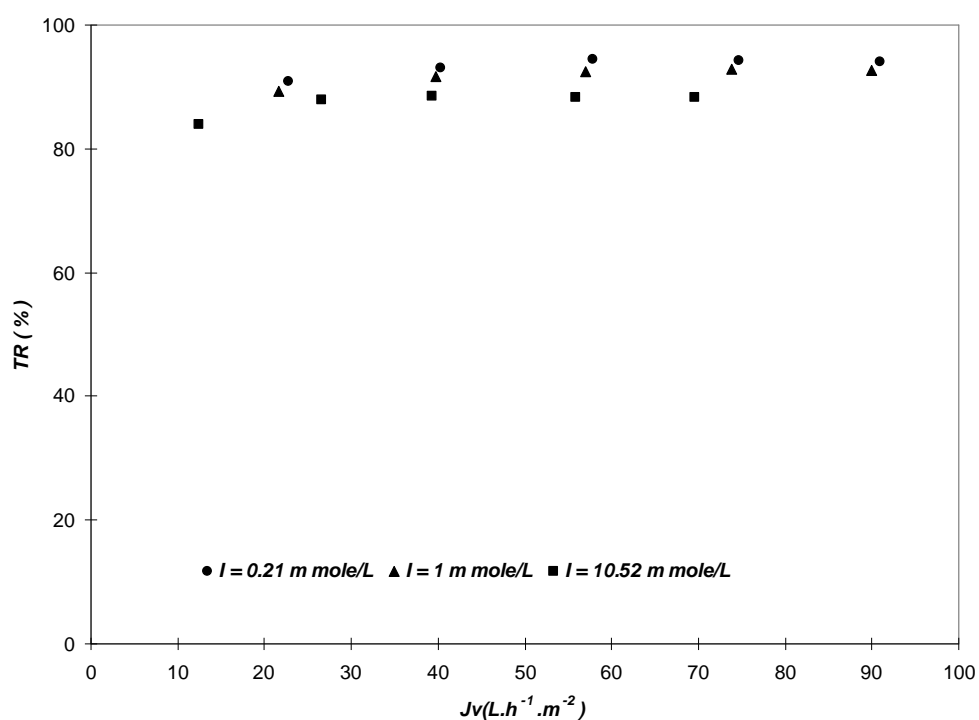


Figure IV-14: Taux de rétention des anions orthophosphates $H_2PO_4^-$ en fonction de flux. Effet de la force ionique.

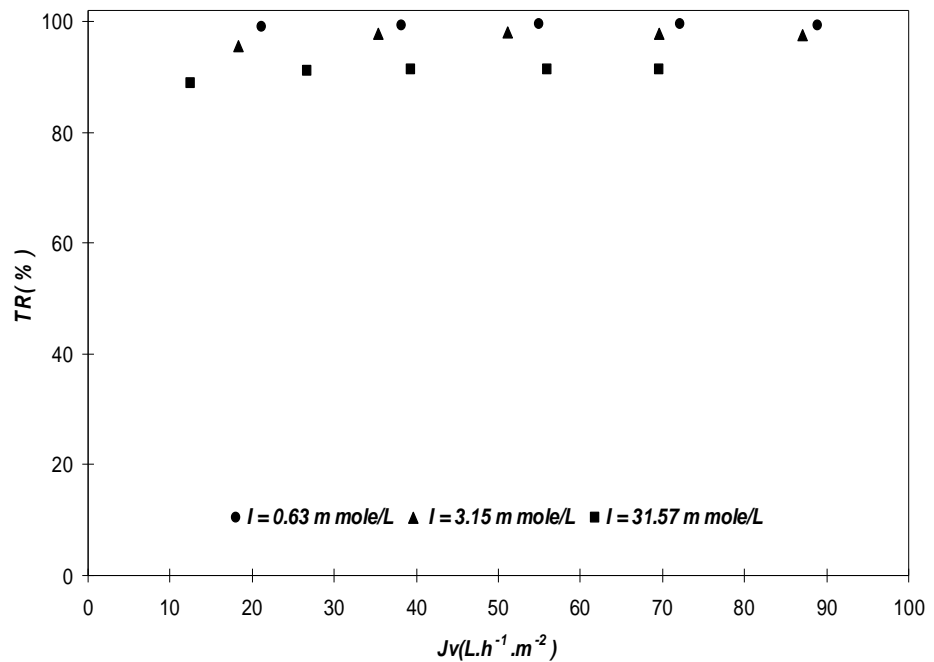


Figure. IV-15: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} en fonction de flux. Effet de la force ionique.

IV.2.5 Effet de pH.

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

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

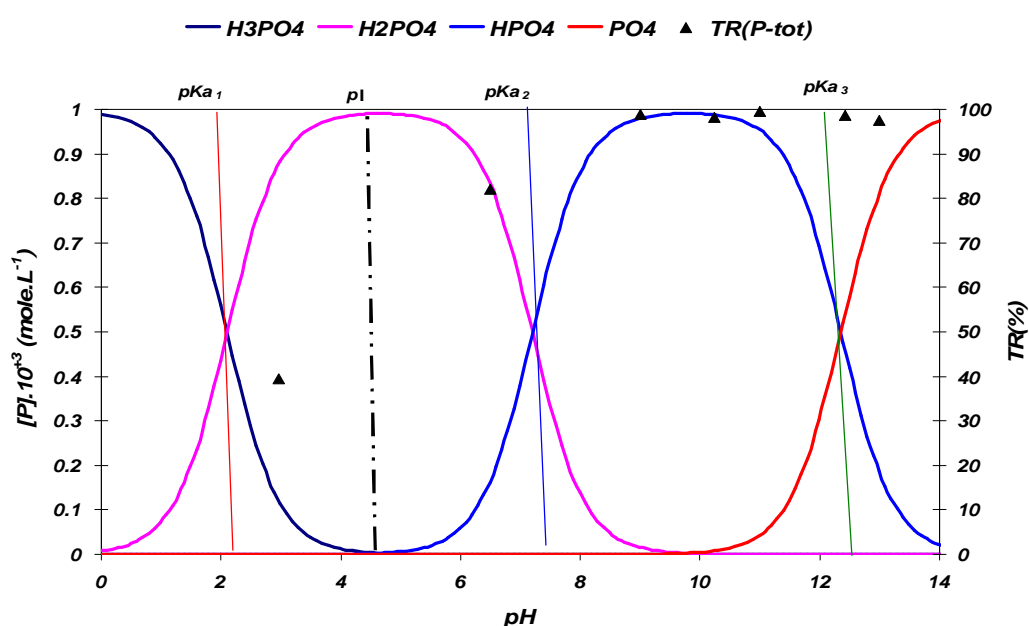


Figure. IV-16: Evolution du taux de rétention des orthophosphates sur le diagramme de prédominance des espèces. Effet de pH.

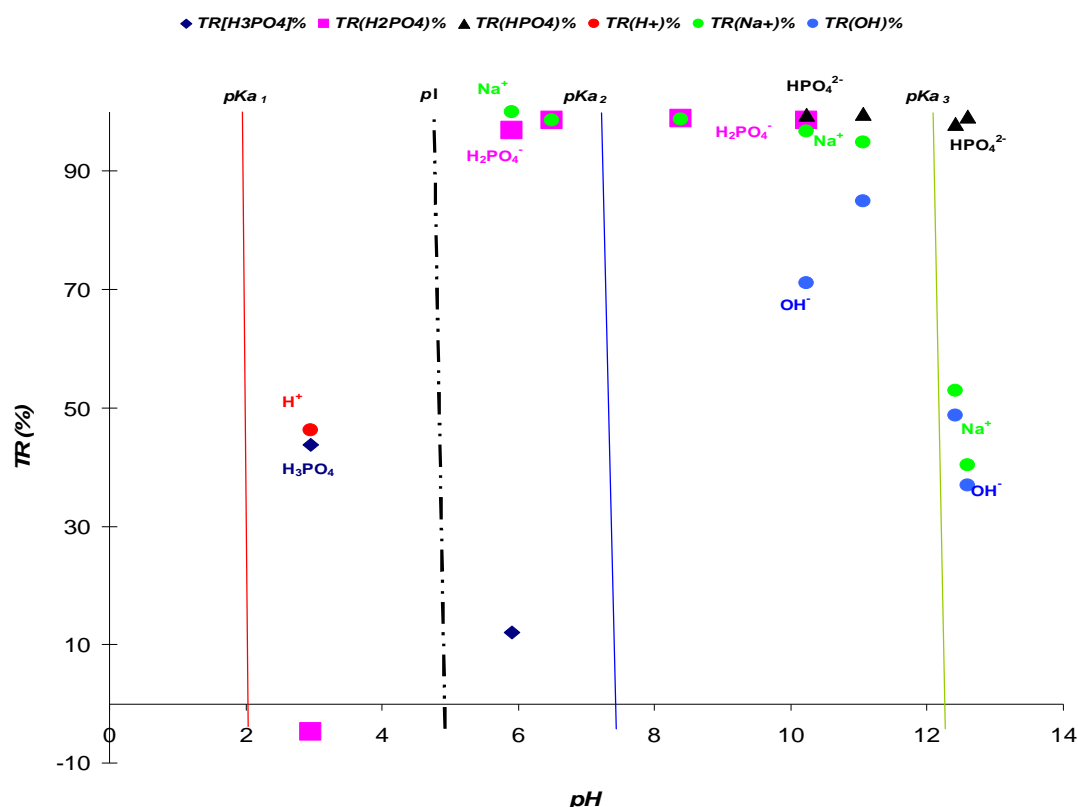


Figure. IV-17: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates en fonction de pH.

IV.3 Nanofiltration des orthophosphates dans des mélanges complexes.

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

IV.3.1 Rétention des orthophosphates en mélanges ternaires.

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

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

IV.3.1.1 Solutions modèles mixtes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chapitre IV

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

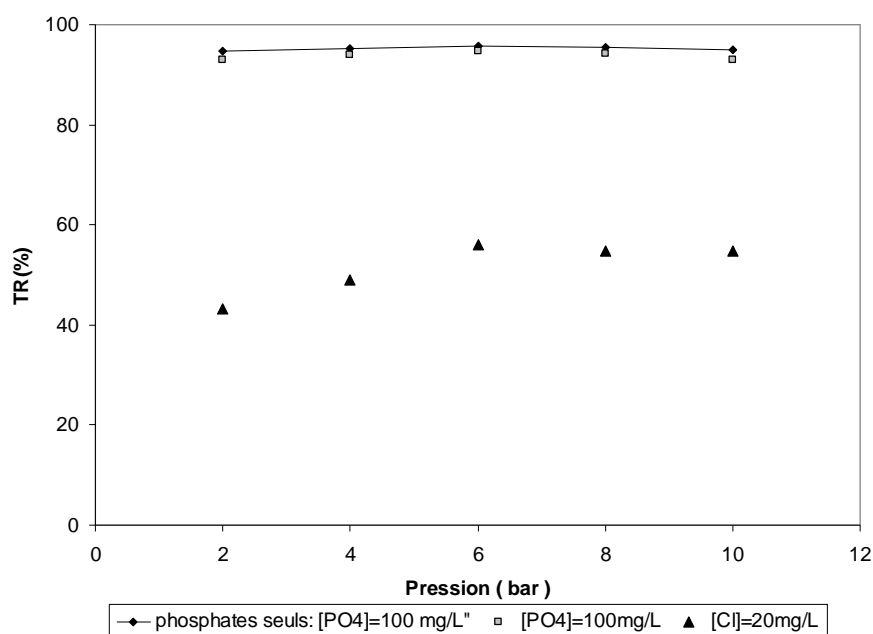


Figure. IV-18: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 5.5$.

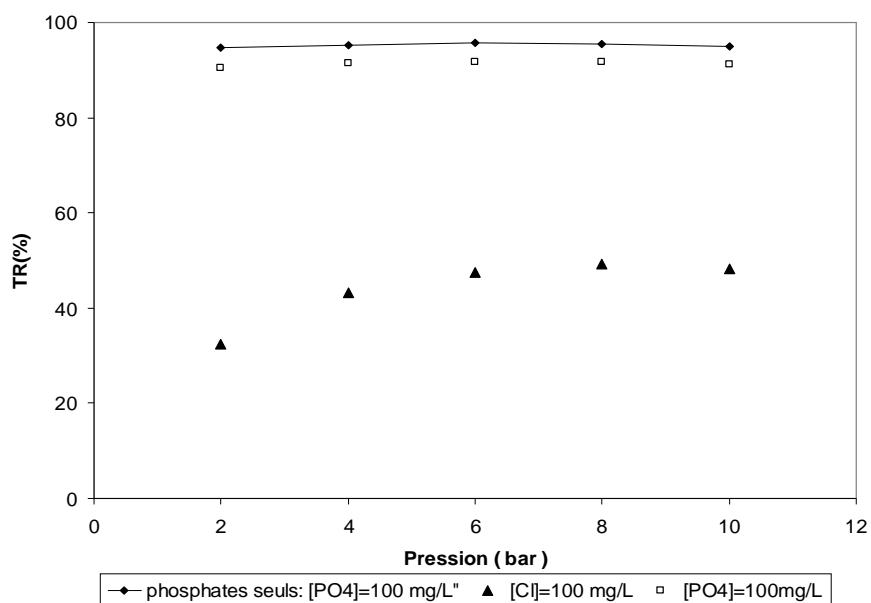


Figure IV-19: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et $H_2PO_4^-$ à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 5.5$.

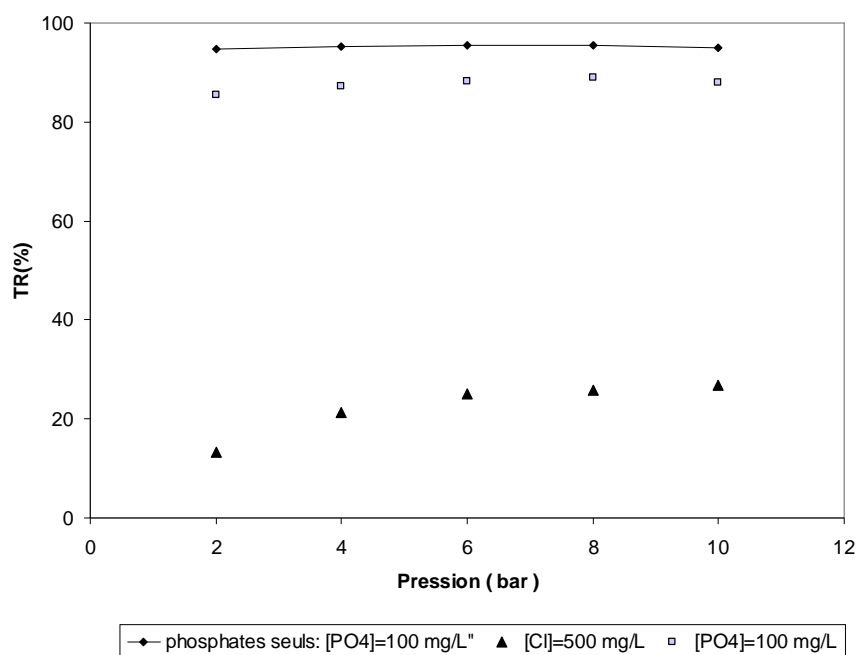


Figure. IV-20: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et $H_2PO_4^-$ à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 5.5$.

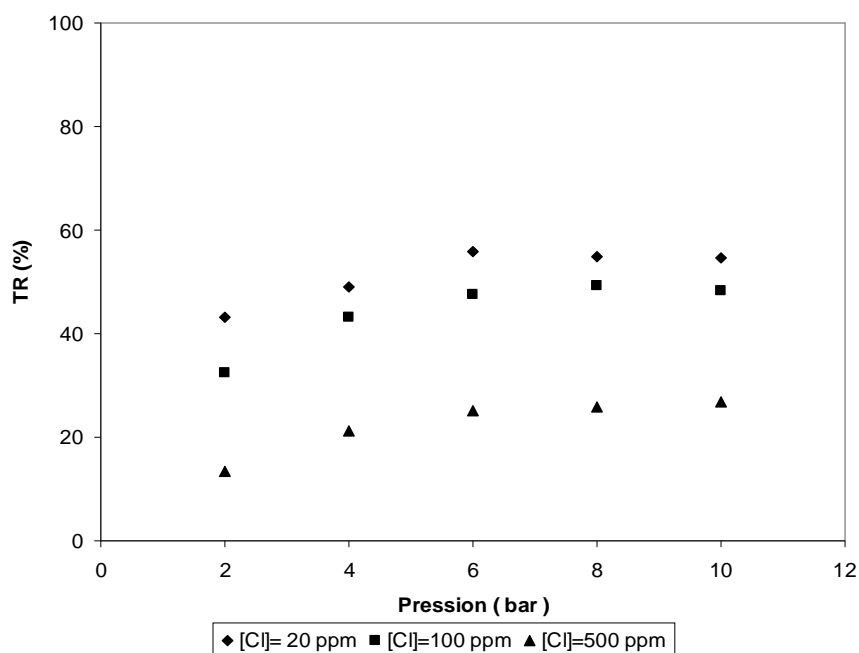


Figure. IV-21: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de NaCl pour le système [NaCl, NaH₂PO₄] à pH = 5.5.

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

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

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

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

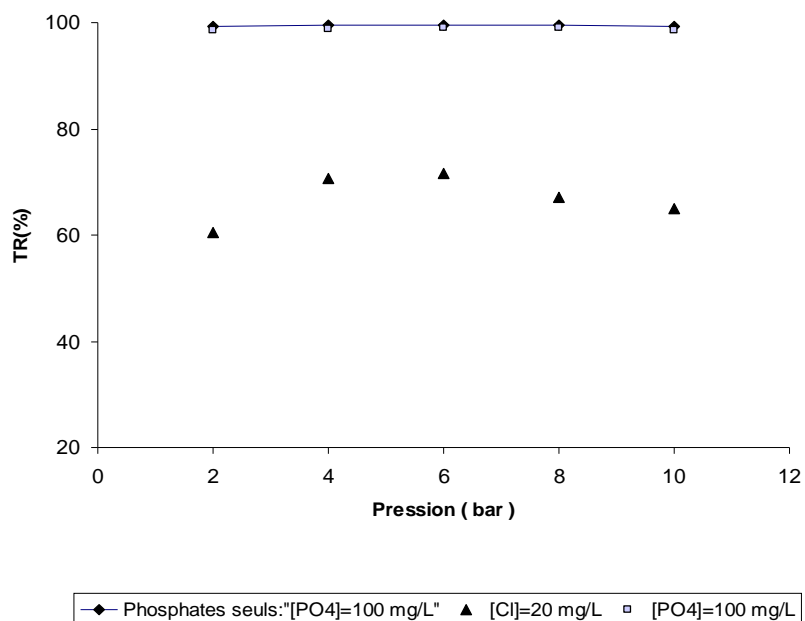


Figure. IV-22: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 8.5$.

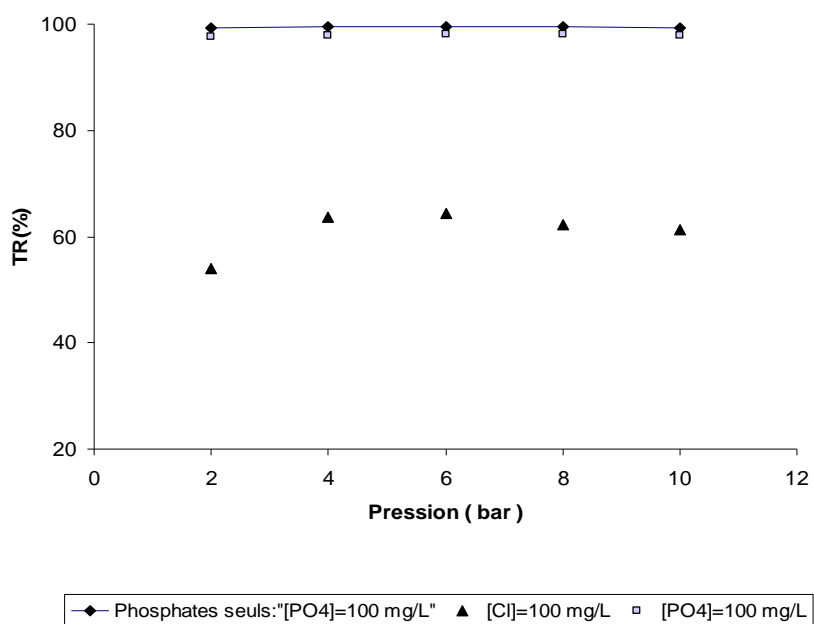


Figure. IV-23: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 8.5$.

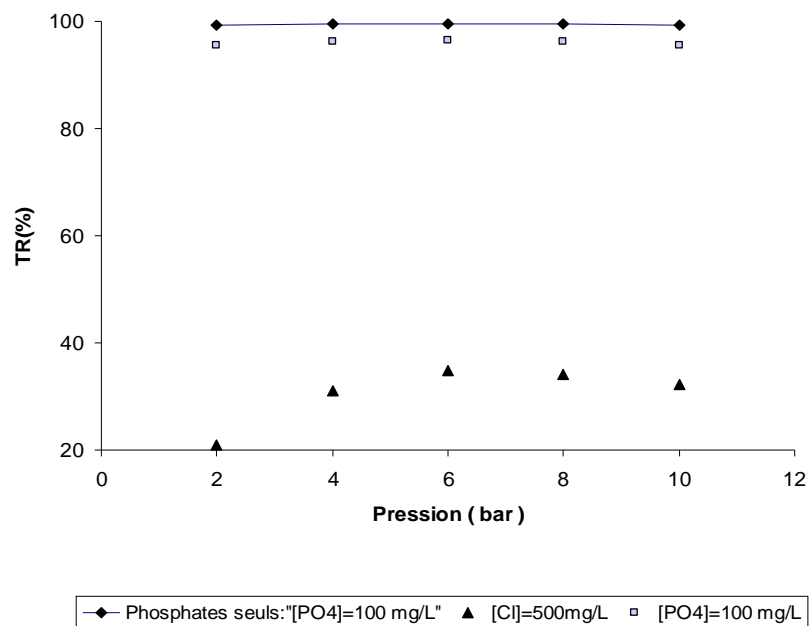


Figure. IV-24: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $pH = 8.5$.

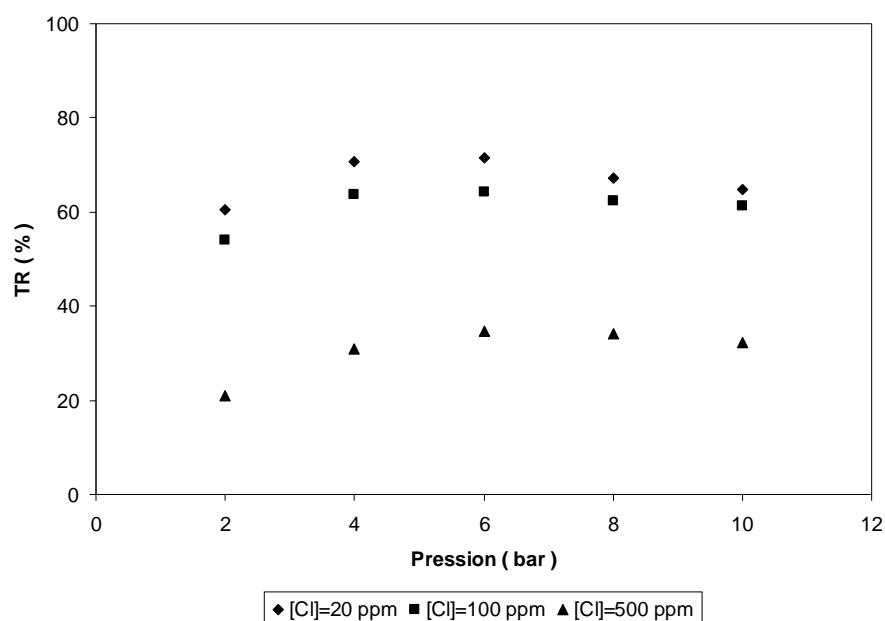


Figure. IV-25: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de $NaCl$ pour le système $[NaCl, Na_2HPO_4]$ à $pH = 8.5$.

b) Effet de pH.

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

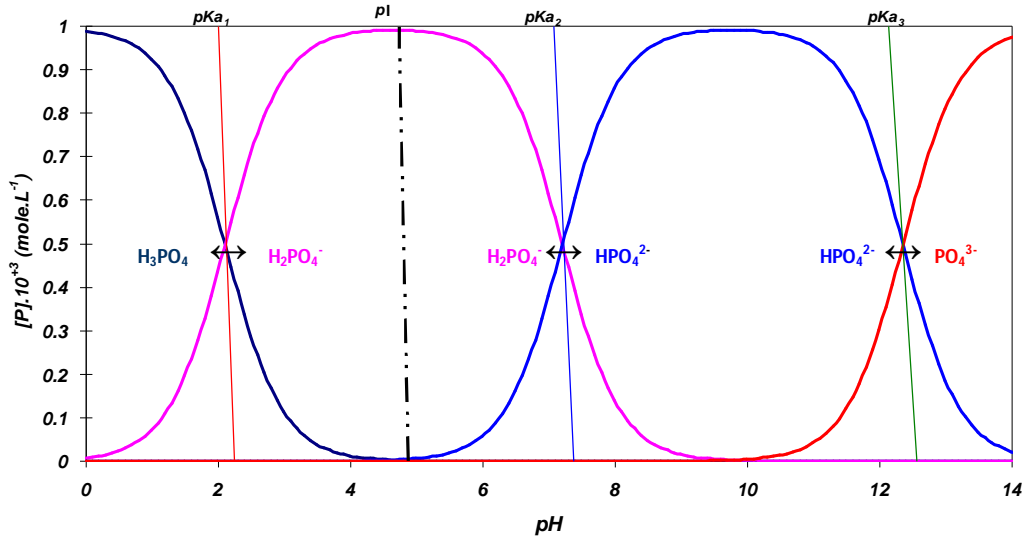


Figure IV-26: Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en fonction du pH en solution aqueuses.

- $pH > 5$ (pH supérieur au pI)

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

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

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

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

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

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

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

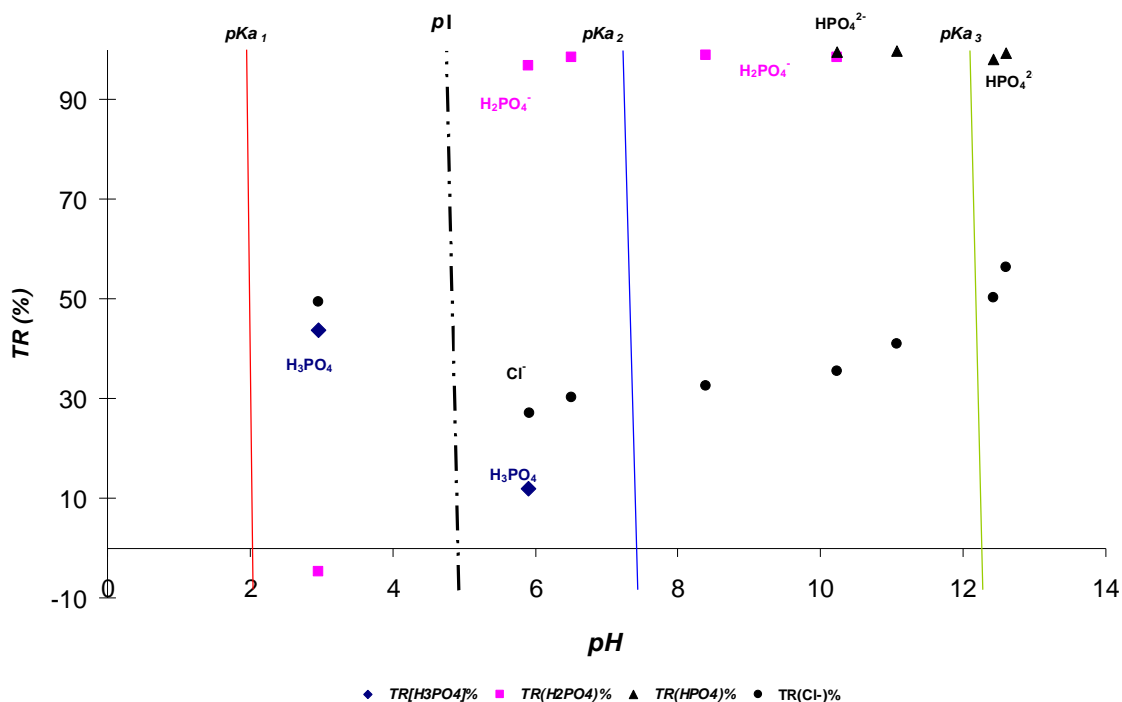


Figure. IV-27: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates et chlorures dans une solution mixte en fonction de pH.

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

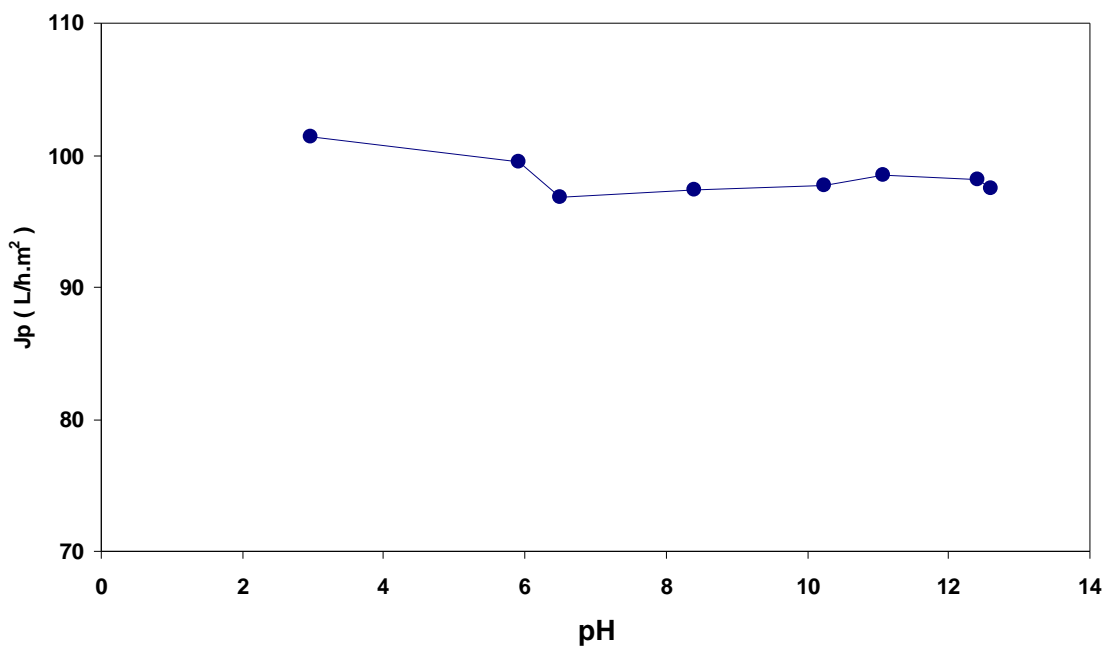


Figure. IV-28: Evolution du flux de perméat en fonction du pH d'une solution modèle mixte d'orthophosphates et de chlorures.

IV.4 Conclusion.

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

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

Chapitre IV

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

V.1 Introduction.

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

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

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

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

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

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

Chapitre V

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

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

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

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

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

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

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

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

Chapitre V

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

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

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

Ou, en introduisant le coefficient de rétention intrinsèque R :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

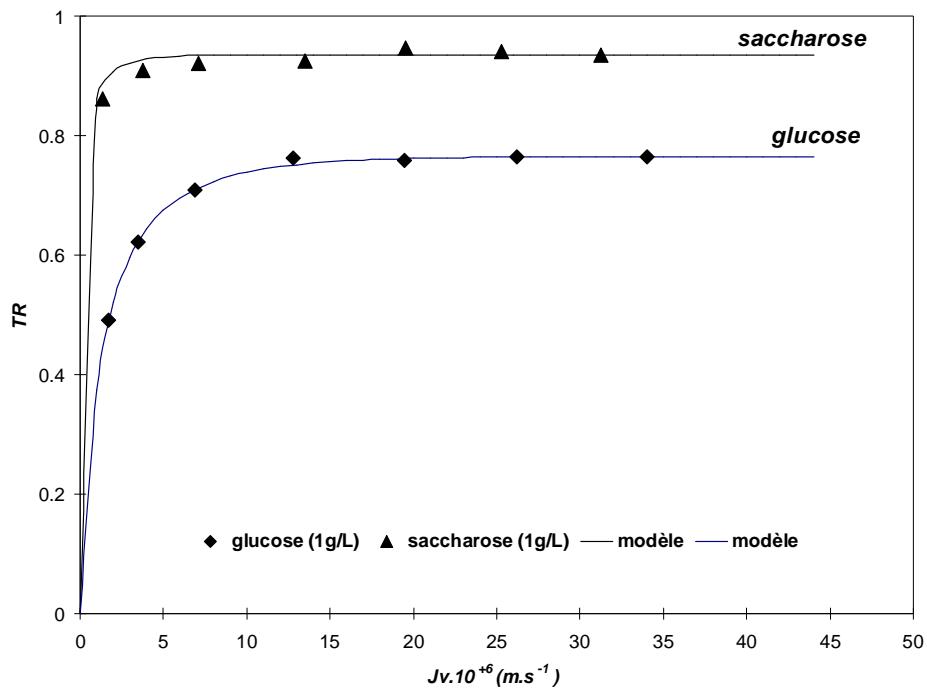


Figure V-1 bis: Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

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

L'évolution de la rétention des trois sels, Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 par la membrane Nanomax-50 en fonction du flux de perméat est représentée sur les figures V-2 et V-3. La variation du taux de rejet est relativement constante en fonction du flux de perméat pour Na_2SO_4 tandis que pour NaCl et CaCl_2 le taux de rejet augmente avec le flux et tend vers un plateau. Visiblement, l'allure des courbes traduit les forces influençant le transfert des ions à travers la membrane en effet, la rétention des sels de sulfates est régie principalement par les forces de diffusion tandis que la progression de la rétention des sels de chlorure avec l'augmentation de flux est expliquée par les forces de convection. La figure V-2 montre aussi que la membrane Nanomax-50 présente un taux de rejet croissant dans l'ordre suivant: $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$. Le même résultat a été obtenu par Ballet et al. [92] avec la membrane NF 200. Ce qui indique et confirme la charge négative de la membrane testée pour un $\text{pH} > \text{pI}$. La rétention de l'anion bivalent (SO_4^{2-}) est la plus élevée, tandis que celle des cations bivalents (Ca^{2+}) est la plus basse alors que celle du NaCl est entre les deux autres. Ce résultat est en accord avec la théorie d'exclusion de Donnan qui interprète le comportement des membranes chargées négativement de la manière suivante: l'augmentation de la charge du co-ion et la diminution de celle du contre-ion favorise la rétention du sel examiné. D'autre part, la rétention n'est pas en accord avec le rayon d'hydratation ionique (**Tableau III.2**), $R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$, tandis que ($r_h \text{Na}^+$) $< r_h(\text{Ca}^{2+})$ ($r_h(\text{Na}^+) = 0,178 \text{ nm}$ et $r_h(\text{Ca}^{2+}) = 0,253 \text{ nm}$ (Kiriukhin et al [142]), ce qui nous ramène à dire que l'exclusion par effet de charge est le mécanisme prédominant pour la rétention des sels par la membrane Nanomax-50. La compatibilité des lignes représentant le modèle de Spiegler et Kedem pour les trois sels étudiés avec les résultats réels des rétentions justifie le modèle choisi pour l'ajustement des points expérimentaux et les paramètres de transport σ et Ps sont ainsi déterminés et présentés dans le **Tableau V-2** pour chaque électrolyte examiné.

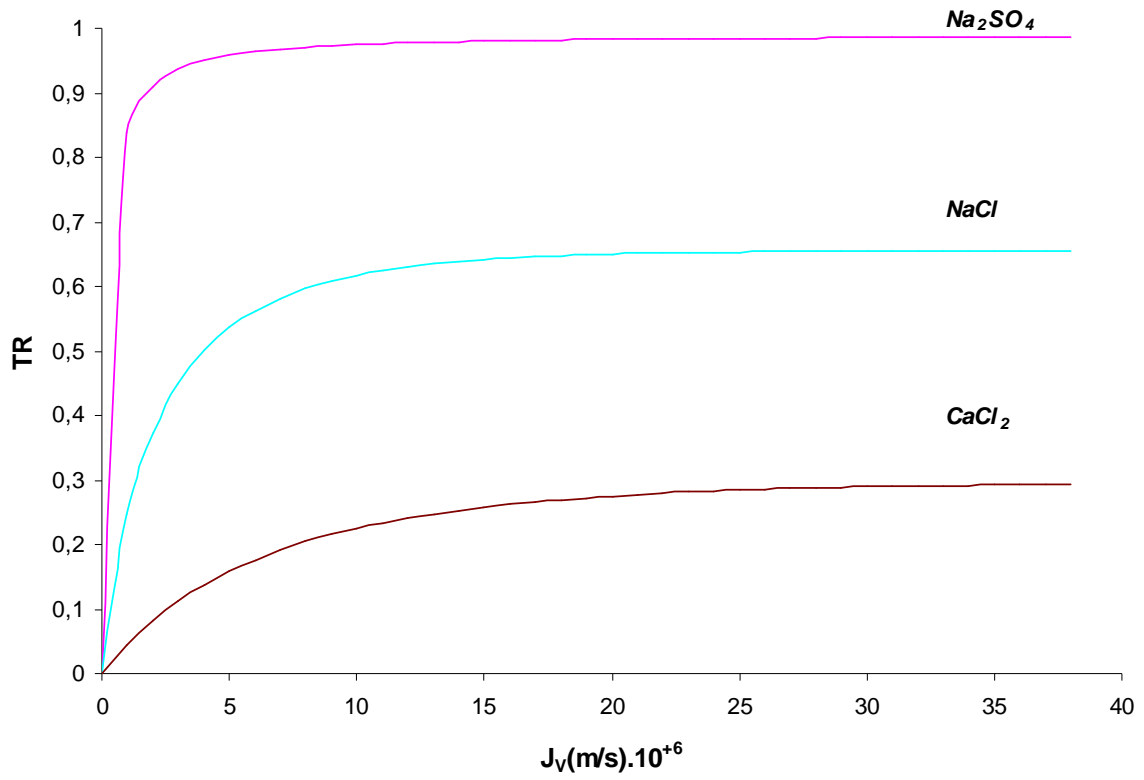


Figure V-2 : Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4 , $NaCl$, $CaCl_2$) par le modèle de Spiegler et Kedem.

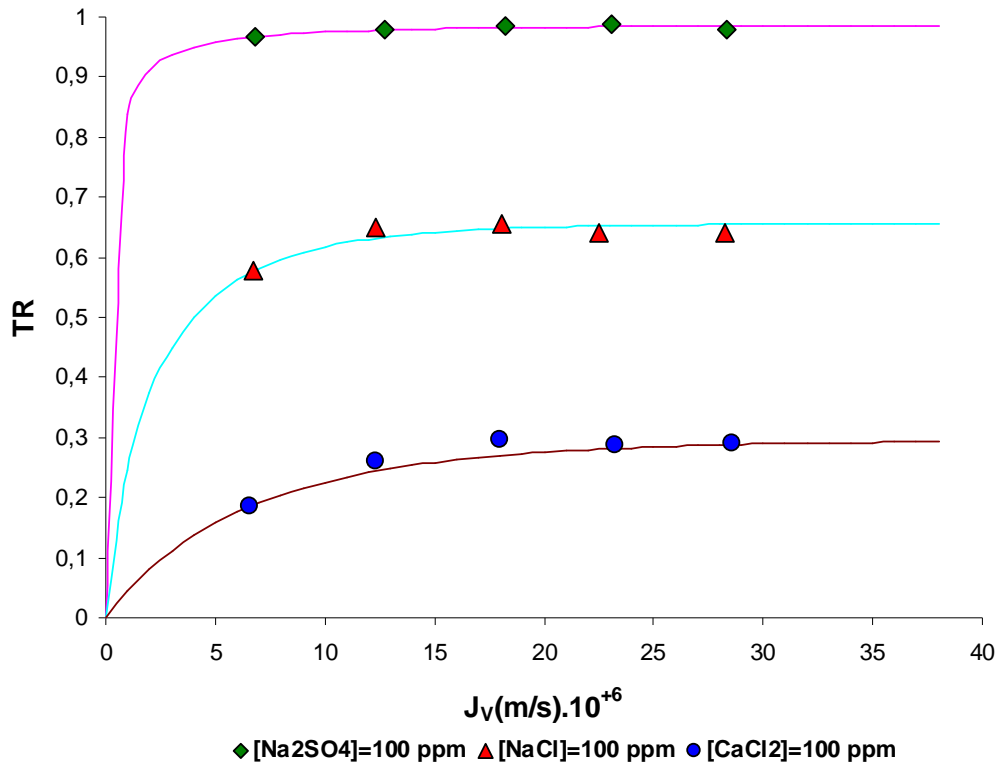


Figure V-3: Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , $NaCl$ et $CaCl_2$ en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

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

- Effet de charge.

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

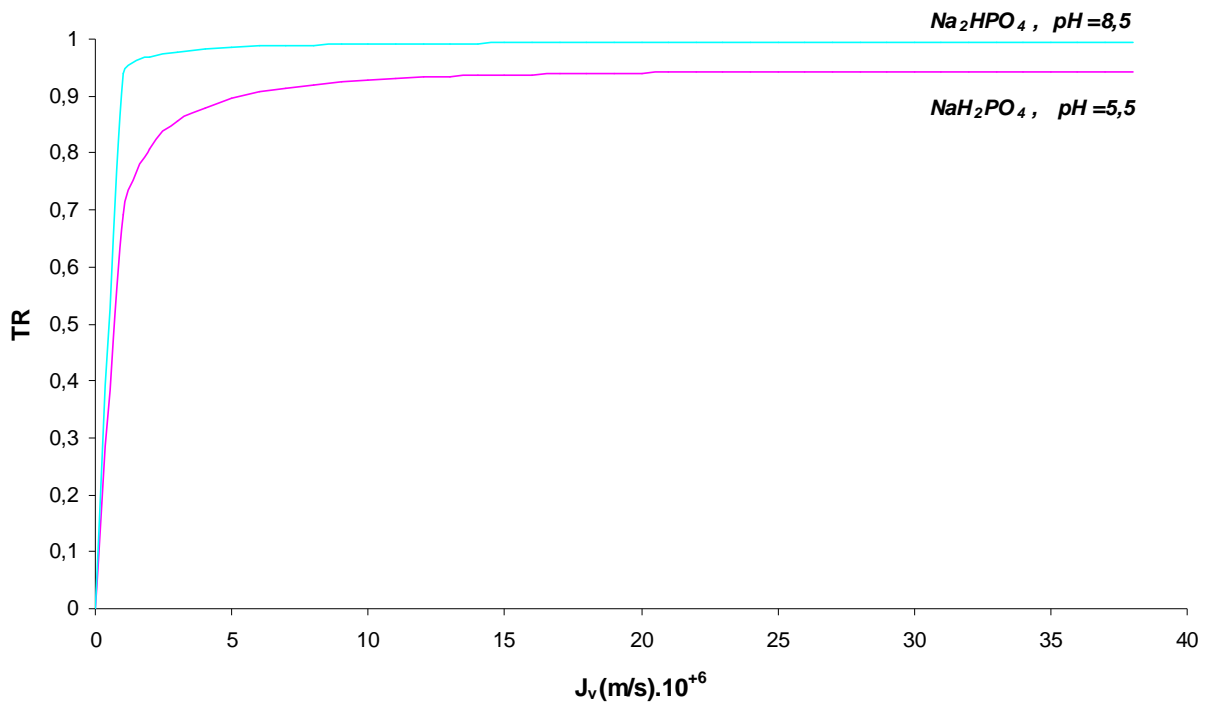


Figure V-4 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=20$ ppm).

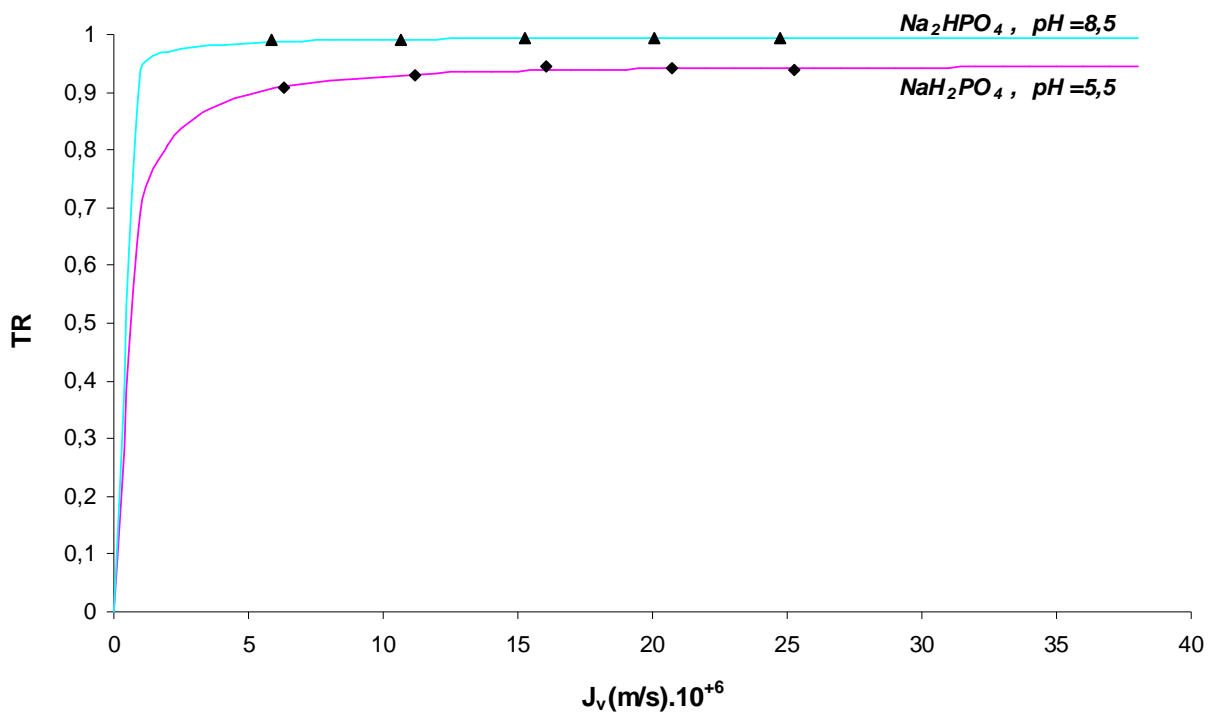


Figure V-5: Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=20$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

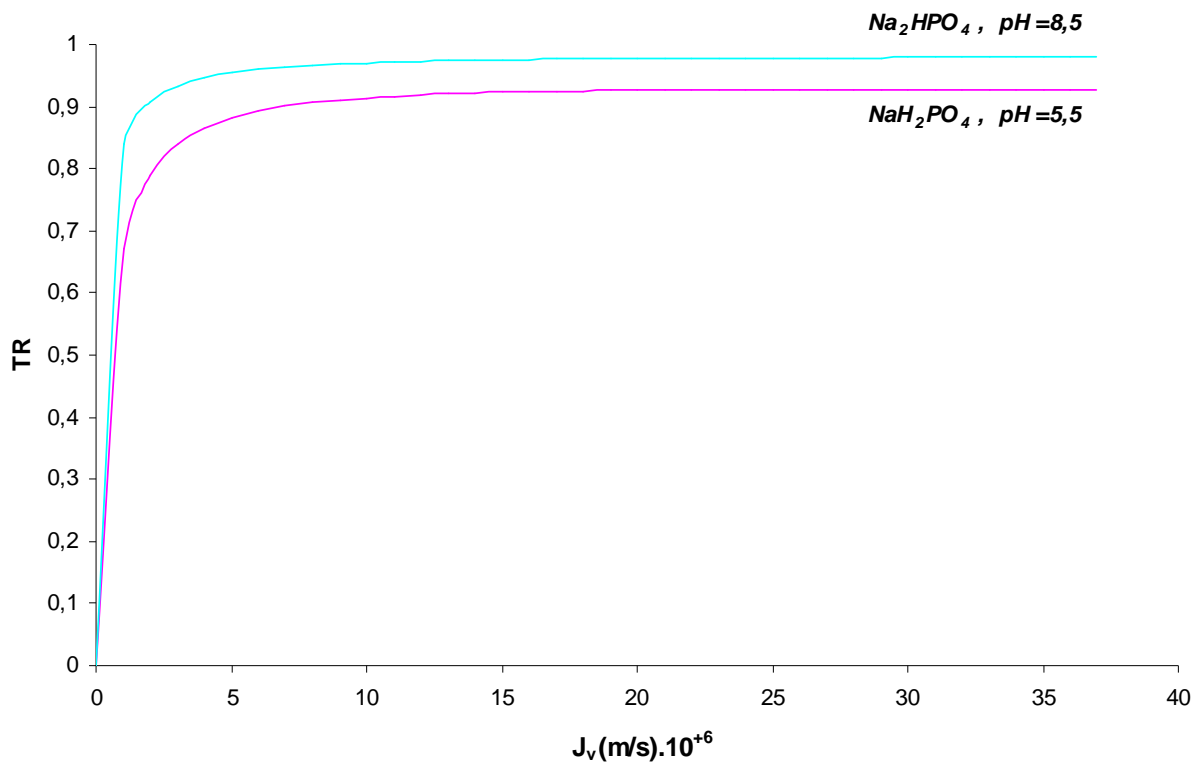


Figure V-6 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=100$ ppm).

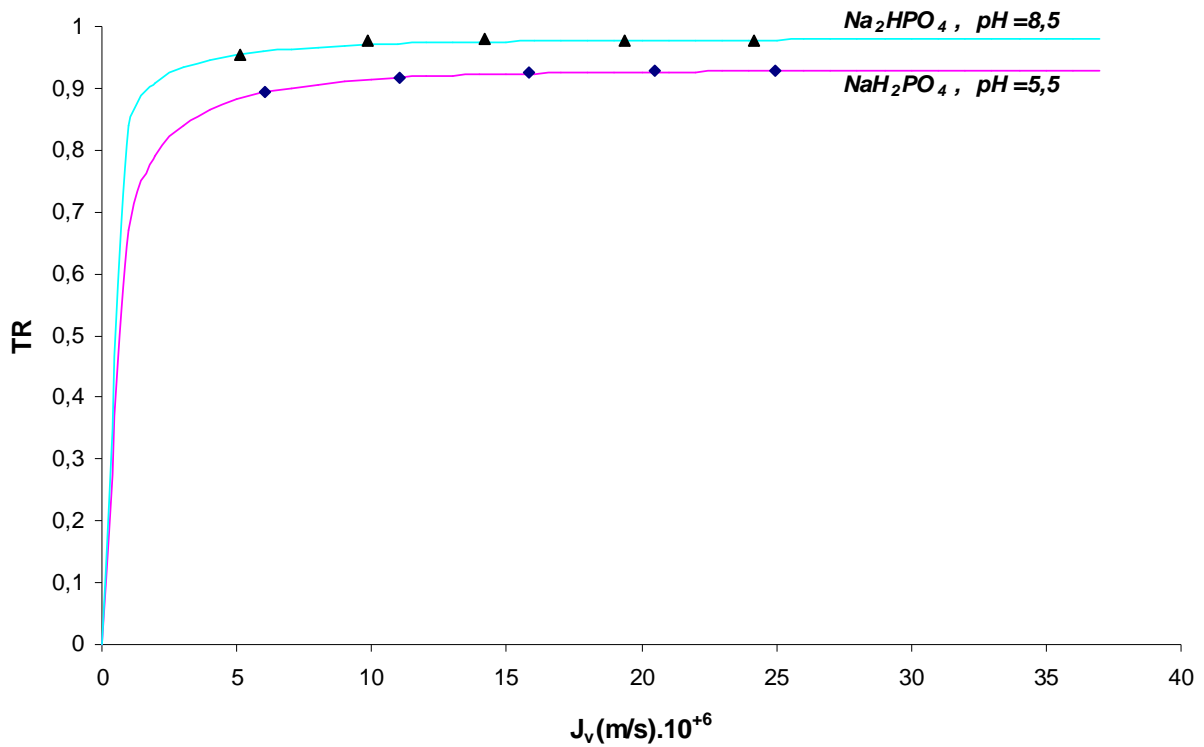


Figure V-7: Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=100$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

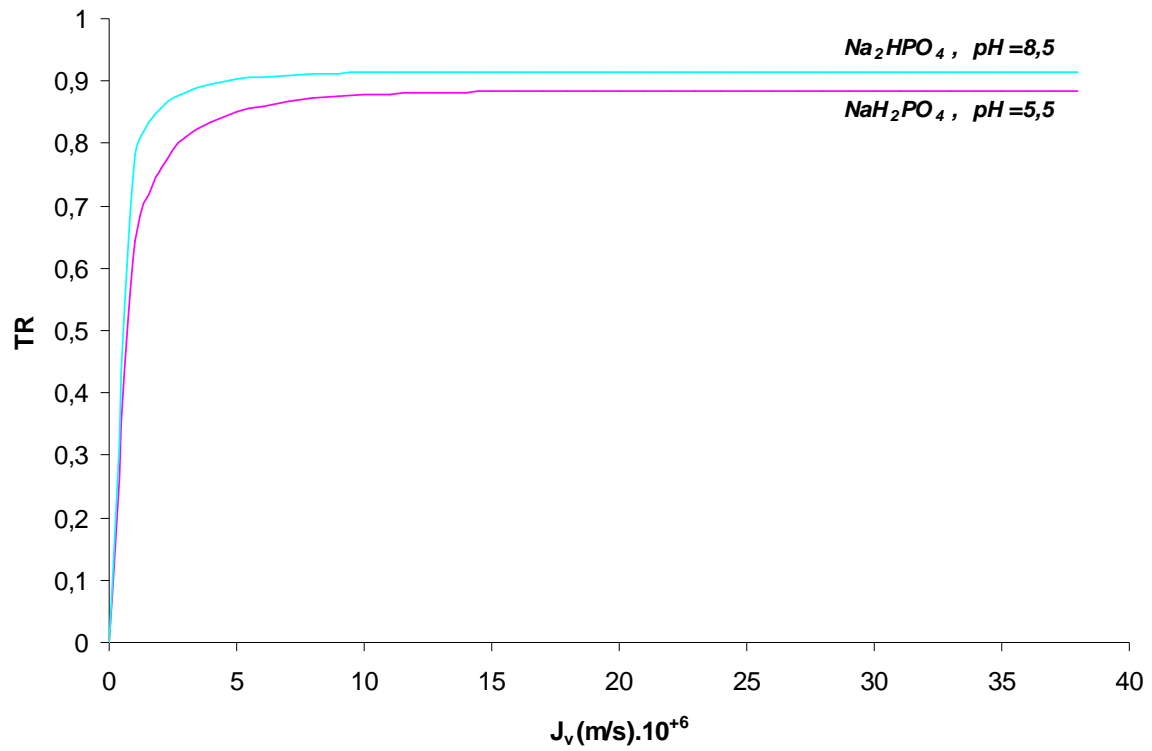


Figure V-8 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=1000$ ppm).

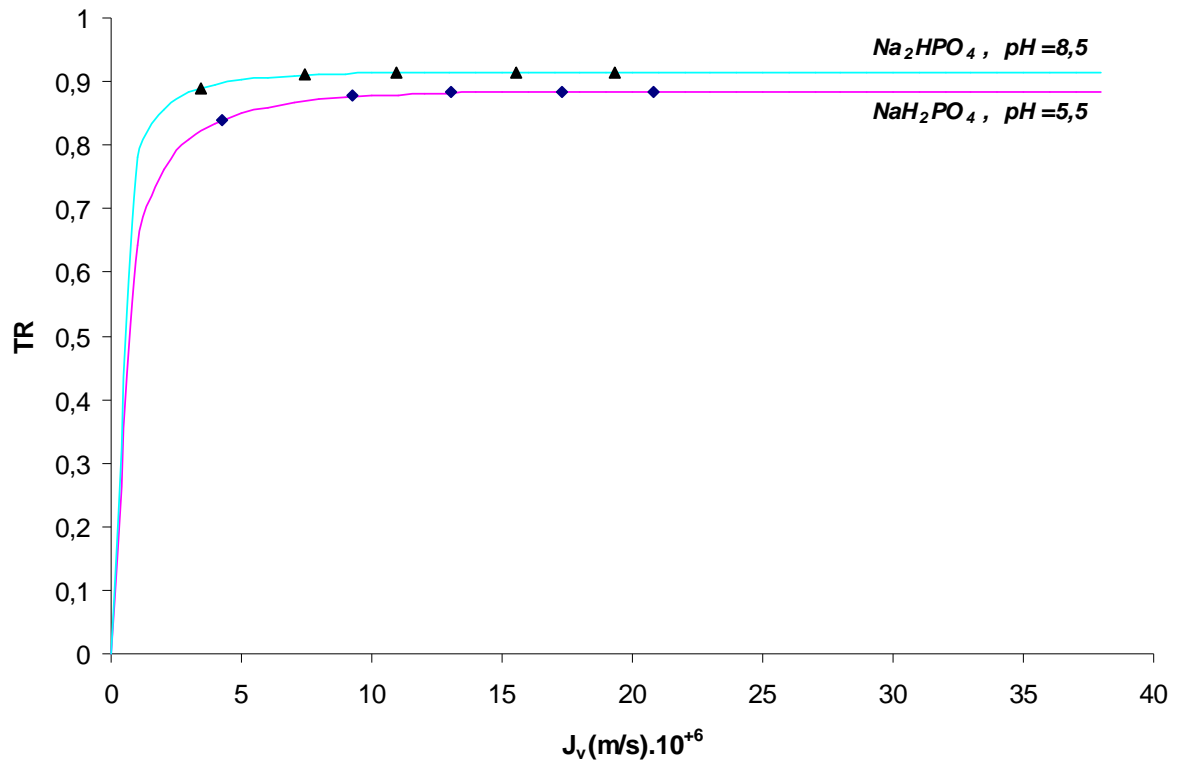


Figure V-9: Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=1000$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

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

- Effet de la concentration.

Les figures *V-10* , *V-11*, *V-12* et *V-13* montrent, respectivement, les rétentions des anions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} à différentes concentrations allant de 20 à 1000 ppm. On constate que La rétention de H_2PO_4^- diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale, alors que le taux de rejet de HPO_4^{2-} reste presque constant malgré la variation de sa concentration initiale. La diminution de la rétention de l'anion monovalent pourrait être attribuée également à la protection par la charge effective de la membrane en présence d'électrolytes ayant une concentration élevée. L'augmentation de la concentration entraîne la formation croissante, par les contre – ions, d'un écran neutralisant les charges négatives de la membrane. Les forces de répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions sont, de ce fait, diminuées. A faible concentration, l'effet d'écran est très faible, la répulsion des anions est importante et elle conduit à des rétentions élevées. Lorsque la concentration est plus importante, l'effet d'écran s'amplifie et le potentiel de la membrane s'affaiblit. En conséquence, la répulsion entre la membrane et les co-ions diminue ; ces derniers traversent plus facilement la membrane, entraînant avec eux les contre-ions afin de respecter l'électroneutralité, et la rétention s'en trouve amoindrie. Les paramètres de régression σ et Ps pour les deux sels de phosphate sont représentés sur le Tableau *V-6*.

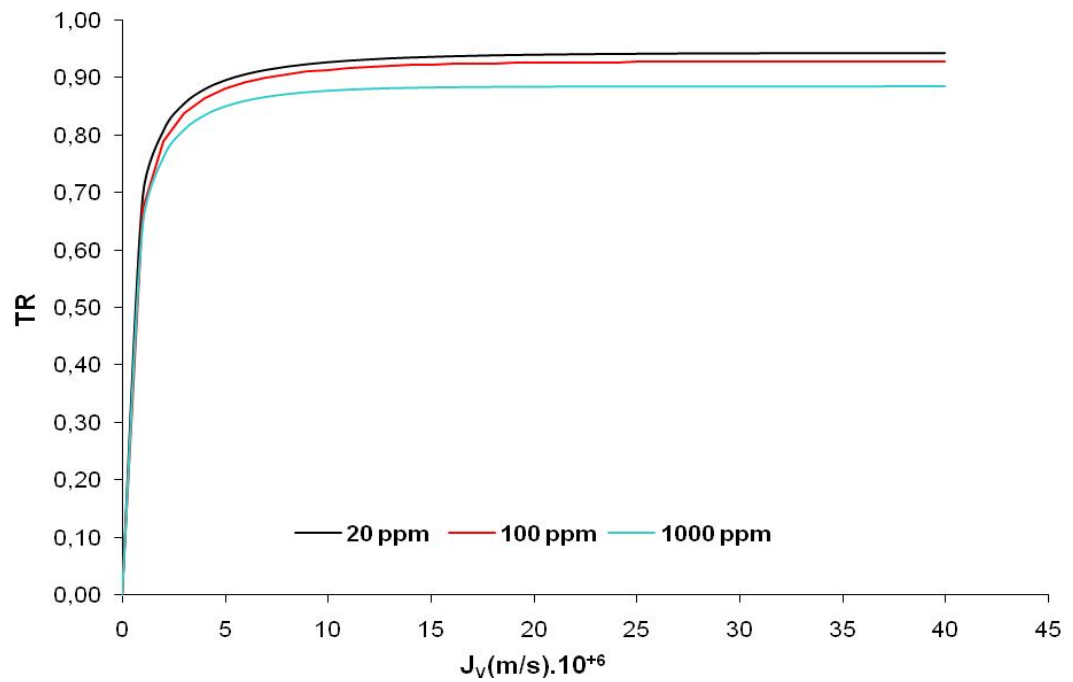


Figure V-10 : Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem . Effet de la concentration.

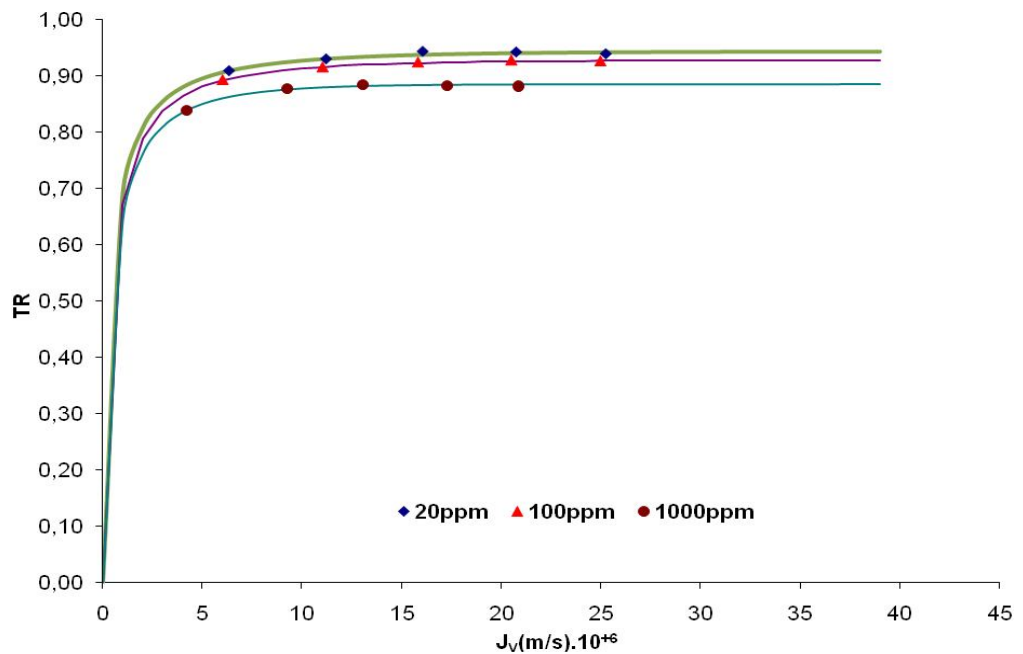


Figure V-11: Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

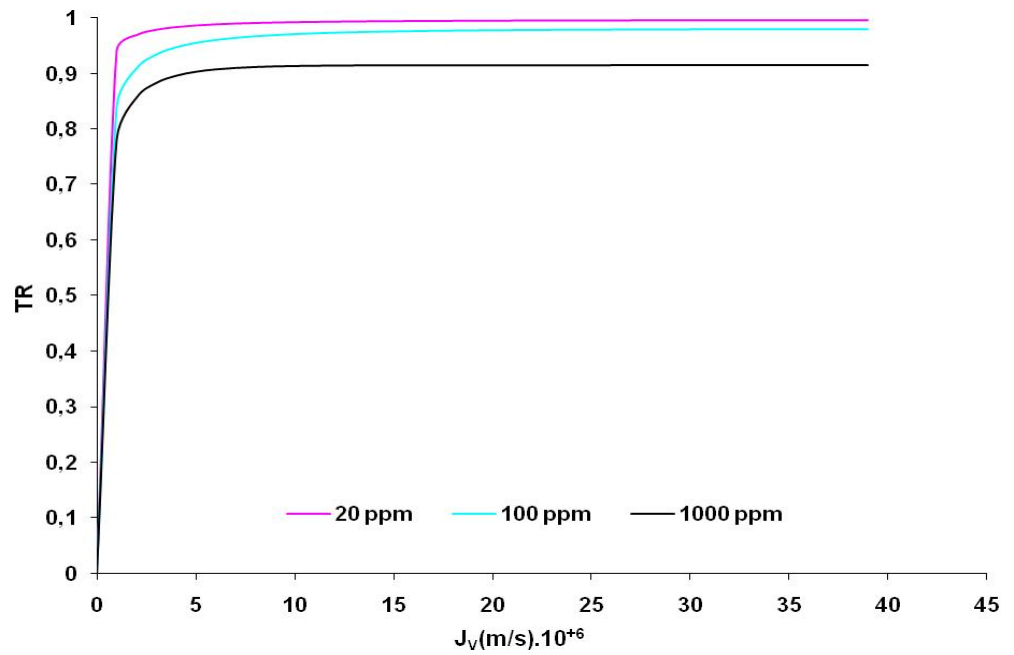


Figure V-12: Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration.

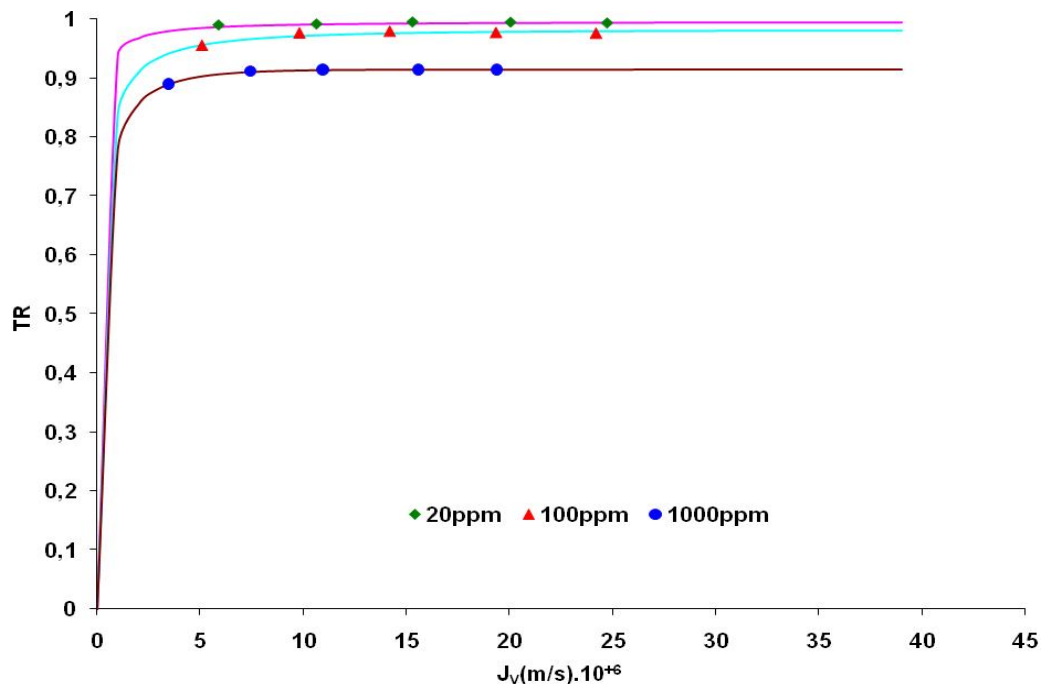


Figure V-13: Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

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

- Effet de la force ionique.

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

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

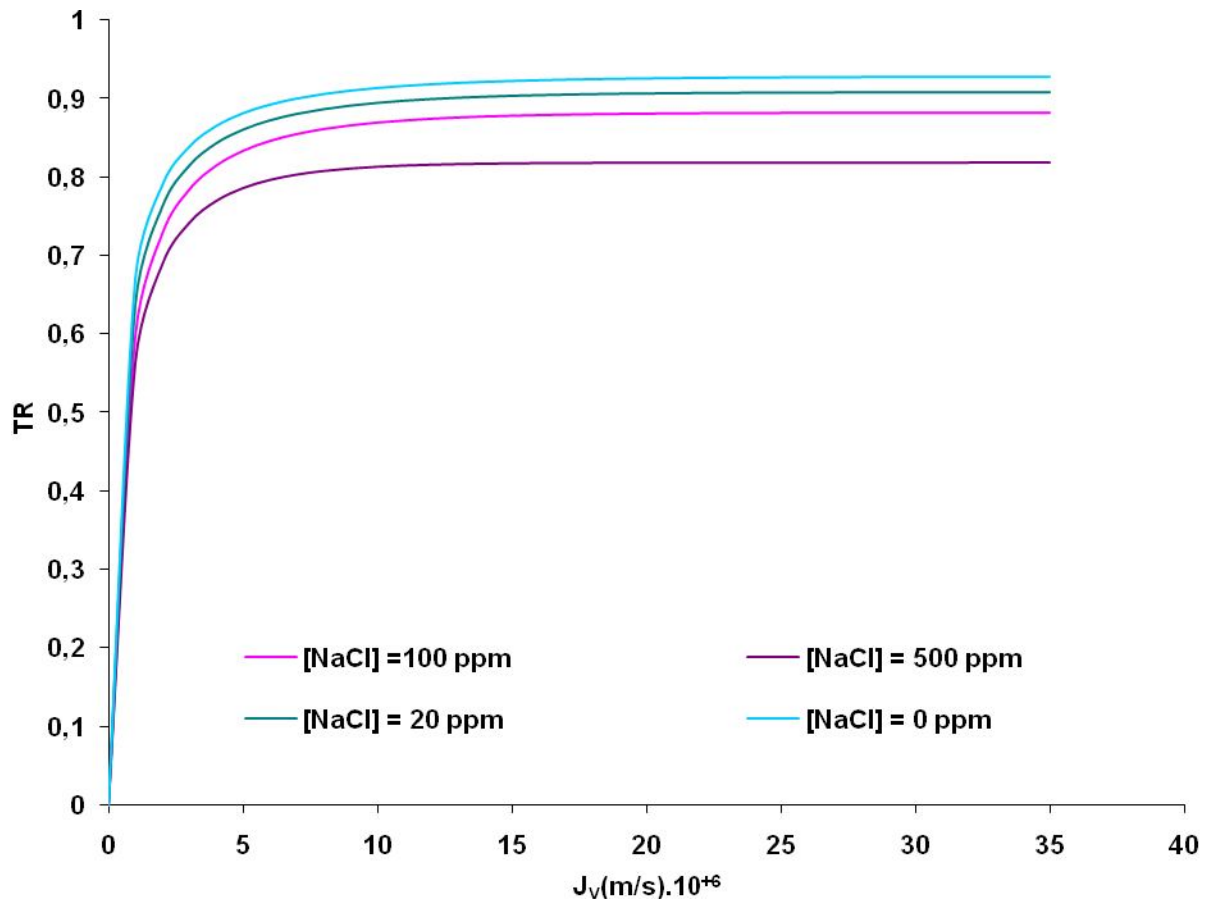


Figure V-14: Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique.

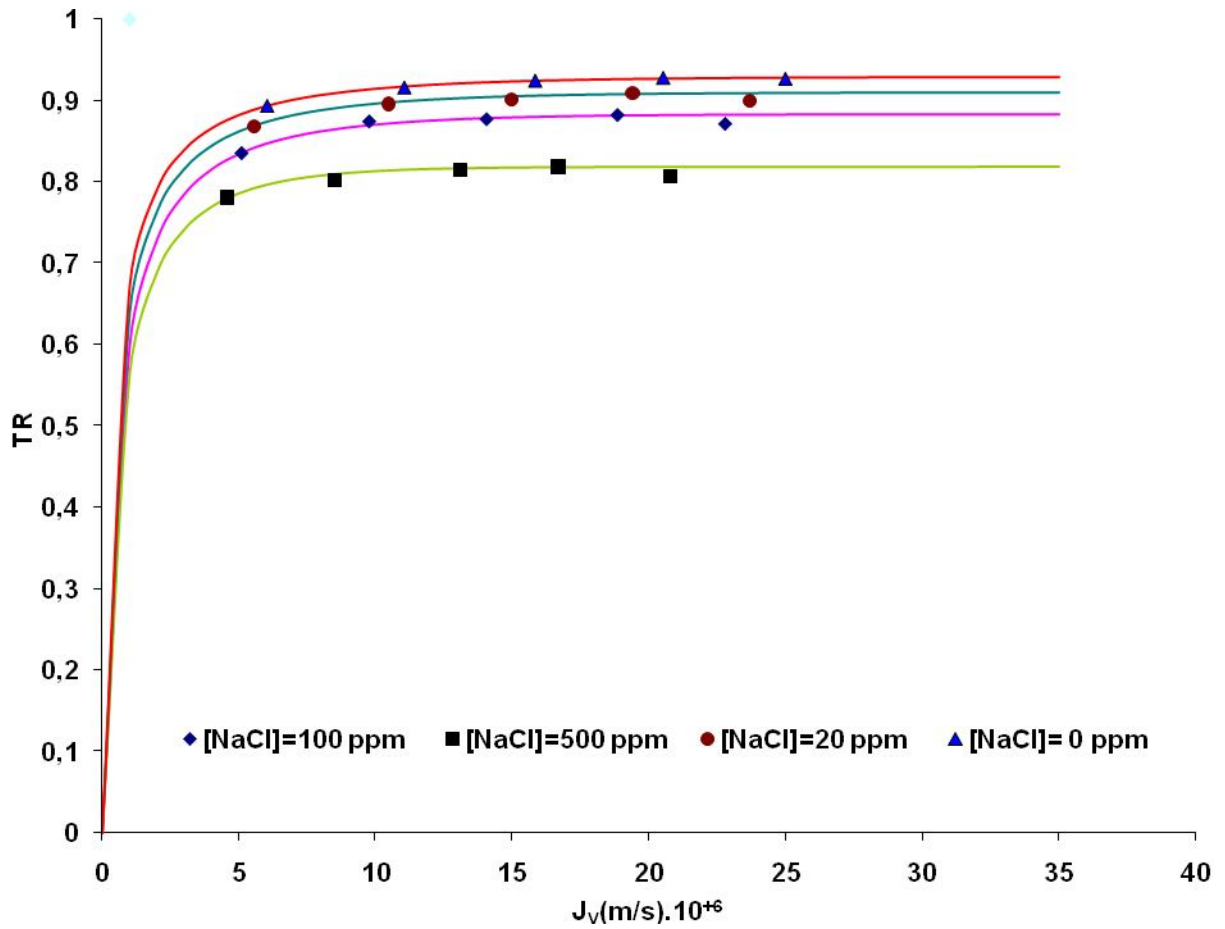


Figure V-15: Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

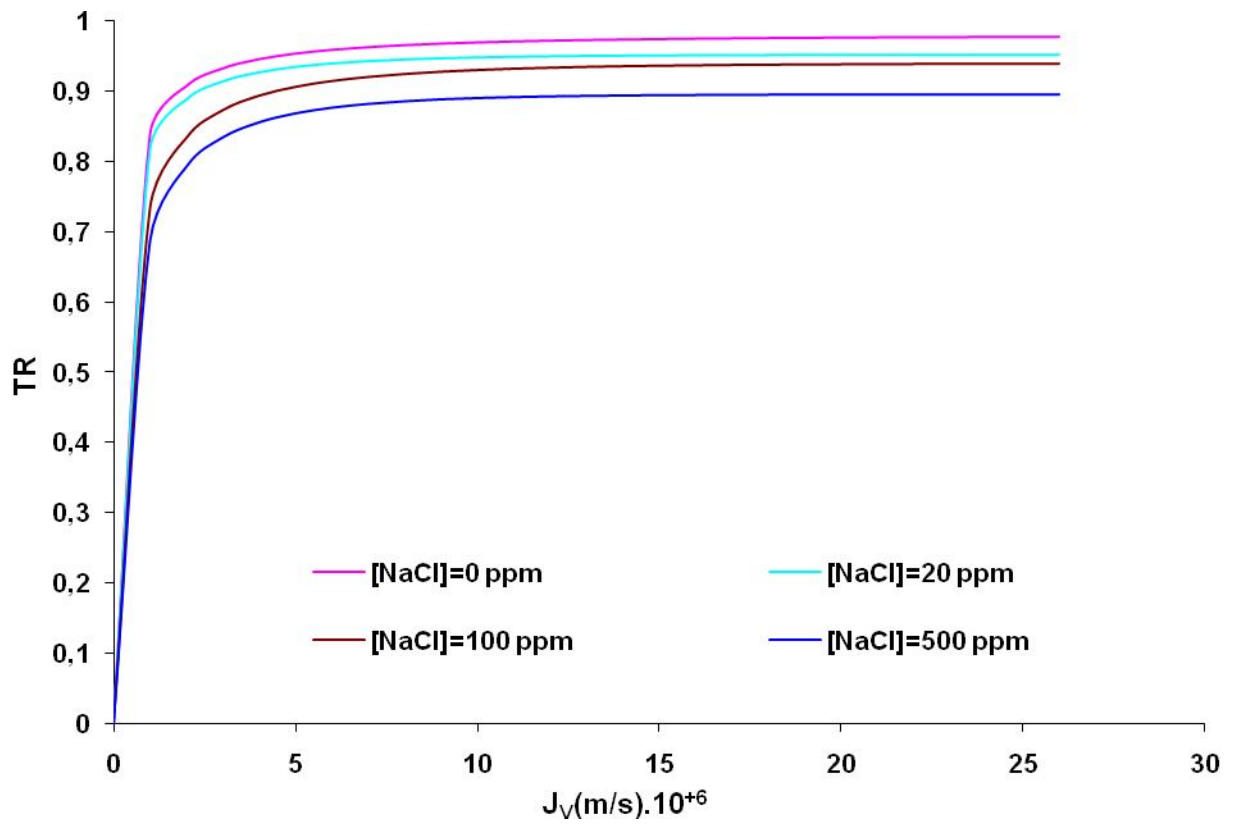


Figure V-16 : Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique.

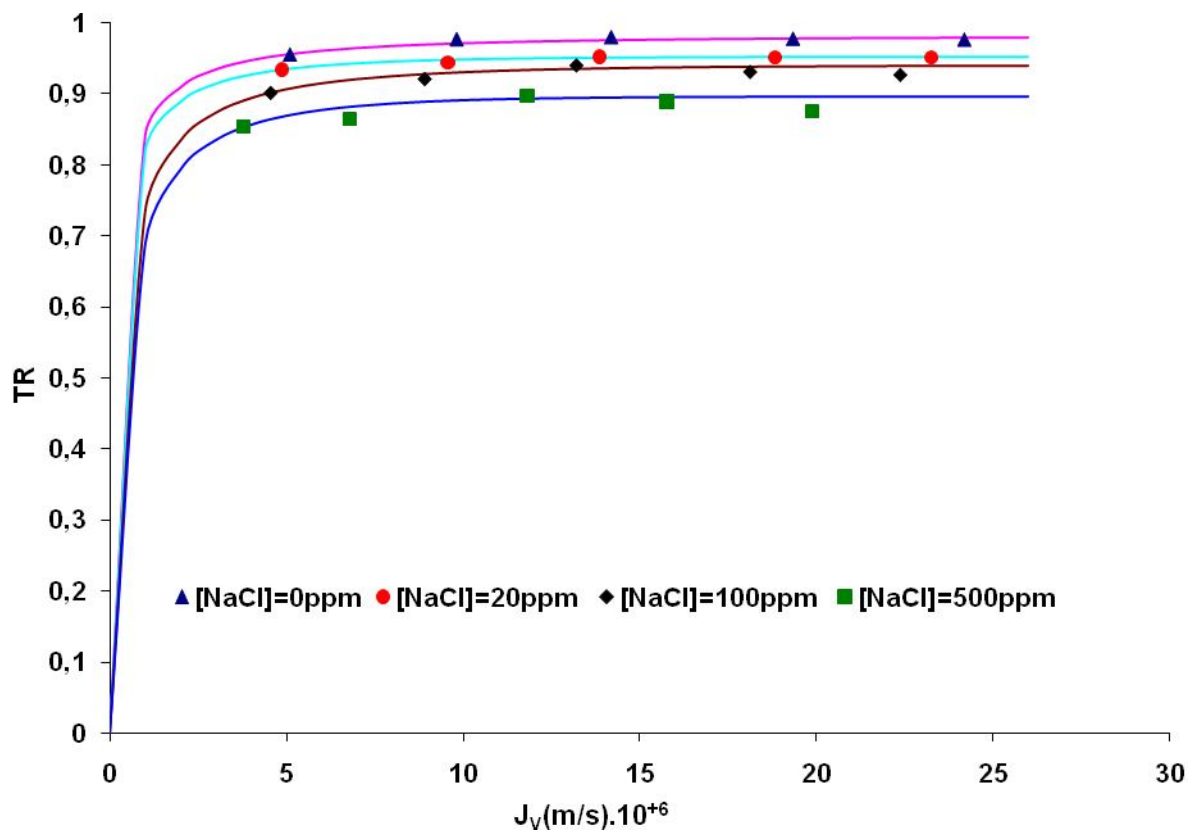


Figure V-17: Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.

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

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

V.9 Principaux résultats.

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

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

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

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

V.10 Conclusion.

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

Conclusion Générale.

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

Le synthèse dans les résultats obtenus montrent que la membrane est chargée négativement, avec un rayon de pore de l'ordre de 0.45 nm, une perméabilité hydraulique de l'ordre de $24.6 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, une valeur de 4.9 pour le point isoélectrique pI et un taux de rétention aux pH compris entre 5 et 6 pour les sels examinés croissant dans l'ordre suivant: $\text{R}(\text{Na}_2\text{SO}_4) > \text{R}(\text{NaCl}) > \text{R}(\text{CaCl}_2)$. Les valeurs des taux de rejet des anions orthophosphates sont de l'ordre de 93 % pour H_2PO_4^- à pH = 5.5 et 98% pour HPO_4^{2-} à pH = 8.5. Les taux de rétentions des anions orthophosphates et en particulier les monovalents dépendent de la pression transmembranaire et les paramètres chimiques (concentrations d'alimentation, pH).

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

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

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

Le pH a un effet prépondérant sur la sélectivité de la membrane Nanomax-50 testée puisqu'il détermine sa charge et donc l'intensité des interactions membrane-soluté. Plus ce pH est éloigné du point isoélectrique et plus la charge de la membrane et la rétention des ions orthophosphates sont élevés. Aux pH supérieurs à 5, du fait de l'ionisation des groupements $R-COO^-$ de la membrane ($pI=4.9$), ce sont les anions, co-ions de la membrane, qui gouvernent la rétention R des ions. Celle-ci est due à leur mobilité électro-phorétique (charge/taille) et à la valence du contre-ion (cation de la solution) : $R(Cl) = 65\%$ pour $NaCl$ et 30% pour $CaCl_2$. Aux pH compris entre 4 et 5, la charge nette de la membrane est voisine de zéro, la transmission des ions est régie essentiellement par l'exclusion stérique. Aux pH inférieurs à 4, les phosphates sont retenus sous la forme H_3PO_4 $R(H_3PO_4)=40\%$ ce qui induit une rétention positive des ions H^+ $R(H^+)=46\%$ et une rétention négative des anions phosphates monovalents $R(H_2PO_4^-)=-4.76\%$ pour compenser le déséquilibre de charges créé entre la solution et la membrane.

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

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

La seconde partie des activités de recherche de cette thèse traite de l'étude de la modélisation du transport des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration. Mes travaux ont notamment concerné l'application du modèle de Spiegler et Kedem. Celui-ci repose sur la méthode phénoménologique et a pour principe une dépendance linéaire entre le flux (solvant, soluté) et toutes les forces agissant sur le système : gradient de pression, potentiel électrostatique et potentiel chimique. Le transport des solutés à travers la membrane est décrit par une succession infinie d'états proches de l'équilibre ; chaque nouvel état différant infiniment peu de celui qui le précède.

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

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

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

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

ملخص

بلغت كميات الفوسفات في مياه الصرف الحضري و الصناعي في منطقة عنابة مستوى جد حساس حيث يتجاوز غالبا الحد المسموح به. الطلب المتزايد على استخدام الفوسفات جعل منها موردا طبيعيا نادرا لذلك أصبح من الضروري إستخلاص هذه المواد من مياه الصرف. مقابل طرق المعالجة التقليدية تقدم تقنية النانوترشيح بديلا مهما في هذا السياق يندرج عمل هذه الأطرحة للمساهمة في فهم أفضل لآليات إنتقال الفوسفات عبر غشاء مشحون من فئة نانو ماكس-50. تبحث الدراسة الحالية في القدرة الإنتقائية لمسك أيونات الأرتوفوسفات H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} في محاليل تخليقية من خلال هذا الغشاء. الجزء الأول من هذا البحث هو إستعراض للتراكم المعرفي الحالي للتقنيات الأغشية و نماذج النقل فضلا عن إشكاليات تفرغ مياه الصرف المحملة بالفوسفات بصفة عامة و الصناعية بصفة خاصة في الوسط الطبيعي. يستعرض الجزء الثاني من هذه الدراسة الجهاز التجريبي مع تشخيص نظامي للغشاء المستخدم في تجارب الترشيح و أثار مصفوفة العوامل التجريبية على الإنتقائية. النتائج المستخلصة تبين أن الغشاء مشحون سلبيا اعتبارا من $\text{pH} < 5$ مع نصف قطر مسامي قدره 0.45 nm و قابلية نفوذ هيدروليكية تساوي $24.6 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}$. قيم نسب مسك أيونات الفوسفات تتراوح من 93% لأيونات H_2PO_4^- و 98% لأيونات HPO_4^{2-} . نسب مسك أيونات الفوسفات و خاصة أحادية التكافؤ لها علاقة بالعوامل الكيميائية (التراكيز الإبتدائية، القوة الأيونية و الأس الهيدروجيني) والعوامل الفيزيائية (الضغط المطبق علي الغشاء). في الجزء الثالث نطبق نماذج النقل لسبيجلر - كادم التي تعتمد على ترموديناميك التحولات الغير عكوسة. نتائج النمذجة عبارة عن مقارنة للقيم التجريبية. تحليل نتائج النموذج المستعمل يؤدي إلي تقييم معاملات النقل لأيونات الأرتوفوسفات علي غرار معامل الإنعكاس (σ) و قابلية نفوذ المذاب (Ps)

الكلمات المفتاحية: أغشية مشحونة ; النانو ترشيح ; الفوسفات ; آليات الإنتقال ; نموذج سبيجلر-كادم.

Abstract

The levels of phosphates in urban and industrial wastewater in the Annaba region have reached a very alarming level and too often exceed the accepted standard. The increasing demand for the use of phosphates is that it becomes a scarce natural resource. For this the recovery of these species of water is essential. Against conventional methods of treatment, nanofiltration could present an interesting alternative. It is in this context that we conducted our thesis work to contribute to a better understanding of the mechanisms of transport of phosphate through a charged membrane of type Nanomax-50. Indeed the present study examines the potential of selective retention of orthophosphate anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} and PO_4^{3-} in synthetic solutions through this membrane. The first part of this research is a review of literature on the current understanding of membrane techniques and models of transport as well as issues of discharges sewage phosphates in general and industrial in particular in the natural environment. The second part of this study presents the experimental device with a systematic characterization of the membrane used in our testing of filtration and the effects of the experimental matrix on the selectivity of the membrane. The results obtained shows that the membrane is negatively charged for $\text{pH} > 5$, its pore radius is around 0.45 nm and its hydraulic permeability is $24.6 \cdot 10^{-12} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. The retentions of orthophosphate anions are in the order of 93% for H_2PO_4^- and 98% for HPO_4^{2-} . The rejection of orthophosphate anions, particularly the monovalent species, depend on the chemical parameters (feed concentration, ionic strength, and pH) and physical (transmembrane pressure). The third part applies and confronts Spiegler-Kedem transfer models and derivatives based on the Thermodynamics of irreversible processes. Modelling results are adjusted to the experimental values. The data were analyzed using the model and the transport parameters of orthophosphate anions, i.e., the reflection coefficient (σ) and solute permeability (P_s) have been determined.

Keywords: Charged membranes, Nanofiltration, Phosphates, Transfer mechanisms, Spiegler-Kedem model.

Résumé

Les teneurs en phosphates dans les eaux résiduaires urbaines et industrielles dans la région d'Annaba ont atteint un niveau très préoccupant et dépassent trop souvent la norme admise. D'un autre côté, la demande croissante de l'utilisation des phosphates fait que celle-ci devient une ressource naturelle rare. Pour cela, la récupération de ces espèces des eaux de rejet s'avère indispensable. Face aux méthodes de traitements conventionnelles, la nanofiltration pourrait présenter une alternative intéressante. C'est dans ce contexte que nous avons mené notre travail de thèse pour contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de transport des phosphates à travers une membrane chargée de type Nanomax-50. En effet, la présente étude examine le potentiel de rétention sélective des anions orthophosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} dans des solutions synthétiques par cette membrane. La première partie de cette recherche est une revue de littérature sur les connaissances actuelles des techniques membranaires et les modèles de transport ainsi que les problématiques des eaux de rejets chargées en phosphates en général et industriels en particulier en milieu naturel. La deuxième partie de cette étude présente le dispositif expérimental avec une caractérisation systématique de la membrane utilisée dans nos essais de filtration et les effets de la matrice expérimentale sur la sélectivité de la membrane. Les résultats obtenus montrent que la membrane est chargée négativement aux $\text{pH} > 5$, avec un rayon de pore de l'ordre de 0.45 nm et une perméabilité hydraulique de l'ordre de $24.6 \cdot 10^{-12} \text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Les valeurs des taux de rejet des anions orthophosphates sont de l'ordre de 93 % pour H_2PO_4^- et 98% pour HPO_4^{2-} . Les taux de rejet des anions orthophosphates et en particulier les monovalents dépendent des paramètres chimiques (concentration, force ionique, pH) et physiques (pression transmembranaire). La troisième partie applique et confronte les modèles de transfert de Spiegler-Kedem et dérivés basés sur la thermodynamique des processus irréversibles. Les résultats de modélisation ont été ajustés aux valeurs expérimentales et les paramètres de transports des anions orthophosphates, c.-à-d le coefficient de réflexion σ et la perméabilité du soluté P_s , ont donc pu être déterminés.

Mots-clés: Membranes chargées, Nanofiltration, phosphates, mécanismes de transfert, modèle de Spiegler-Kedem.

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Nom, abréviations et formule chimique de différents polymères constitutifs de membranes organiques.....	8
Tableau I-2 : Nom, abréviations et formule chimique de différents solvants utilisés dans les collodions.....	9
Tableau I-3 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.....	18
Tableau I-4 : Abattements de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en nanofiltration en fonction de sa concentration par différentes membranes.....	37
Tableau II.1 : Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes du phosphore par voie biologique et par voie physico-chimique.....	46
Tableau III-1 : Données du fournisseur sur la membrane Nanomax-50.....	58
Tableau III-2 : Caractéristiques des ions étudiés.....	61
Tableau III-3 : La masse molaire M_w , rayon de stokes r_s et coefficient de diffusion D des anions étudiés.....	62
Tableau III-4 : Epaisseurs des différentes couches constituant la membrane Nanomax-50.....	69
Tableau III-5 : Caractéristiques des sucres (r_s calculés à partir de la relation de Stokes-Einstein.....	73
Tableau III-6 : Evaluation de σ par le modèle de Spiegler et Kedem pour les deux solutés neutres.....	74

Tableau IV-1: Valeurs des taux de rétention des solutions des sels d'orthophosphate NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 à une pression de 6 bar pour plusieurs concentrations.....	86
Tableau IV-2: Valeurs des taux de rétention des solutions de NaH_2PO_4 et NaCl lorsque NaCl est ajouté à une solution de NaH_2PO_4 100 mg $(\text{PO}_4^{3-})\cdot\text{L}^{-1}$ à une pression de 6 bar.....	98
Tableau IV-3: Valeurs des taux de rétention des solutions de NaH_2PO_4 et NaCl lorsque NaCl est ajouté à une solution de Na_2HPO_4 100 mg $(\text{PO}_4^{3-})\cdot\text{L}^{-1}$ à une pression de 6 bar.....	98
Tableau V-1: Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les deux solutés neutres.....	112
Tableau V-2 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2	115
Tableau V-3 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=20$ ppm).....	118
Tableau V-4 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=100$ ppm).....	119
Tableau V-5 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=1000$ ppm).....	121
Tableau V-6 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4	125

Tableau V-7 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique Ps par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 en présence de NaCl130

Liste des Figures

Figure I-1 : Procédé de séparation membranaire tangentiel.....	5
Figure I-2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.....	6
Figure I-3 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.....	12
Figure I-4 : Domaines d'applications des différentes techniques à membranes.....	18
Figure I-5 : Schéma de la filtration frontale.....	19
Figure I-6 : Schéma de la filtration tangentielle.....	20
Figure I-7 : Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).....	21
Figure I-8 : Schéma du module spiral.....	22
Figure I-9 : Module tubulaire.....	22
Figure I-10 : Module fibres creuses.....	23
Figure I-11 : Représentation des phénomènes de transport dans le rétentat et au travers de la membrane. C_m , C_p et C_o représentent respectivement la concentration en soluté au niveau de la membrane, au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat.....	25
Figure I-12 : Mécanisme de transfert à travers une membrane de nanofiltration chargée négativement en milieu aqueux.....	28
Figure I-13 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.....	31

Figure II-1: Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en fonction du pH en solutions aqueuses.....	40
Figure II-2: Carte de localisation des points de rejets et des stations de prélèvements.....	49
Figure II-3: Concentration en orthophosphates(en mg l ⁻¹) des Eaux résiduaires industrielle de Fertial-Annaba à différentes stations de prélèvement de février 2007 à janvier 2008.....	54
Figure III-1: Photographie du pilote de nanofiltration Millipore Proscale.....	56
Figure III.2: Schéma synoptique du pilote de nanofiltration.....	57
Figure III-3 : Photographie de la membrane Nanomax-50.....	58
Figure III-4: Structure du support mécanique de la membrane Nanomax-50.....	59
Figure III-5 : Structure de la couche active de la membrane Nanomax-50.....	59
Figure III-6 : Photographie de la chaîne de chromatographie ionique (DIONEX).....	65
Figure III-7 : Evolution du flux de l'eau en fonction de la pression.....	68
Figure III-8 : Photographies de la coupe transversale de la membrane Nanomax-50 à deux agrandissements. 1 cm = 45 µm et 1 cm = 13 µm.....	70
Figure III-9 : Photographie de la vue superficielle de la couche active de la membrane Nanomax-50.....	71
Figure III-10 : Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	73

Figure III-11 : Récapitulatif des différentes étapes suivies dans la détermination de la taille de pore d'une membrane selon la méthode proposée par Shaep et al.(1998).....	74
Figure III-12 : Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5).....	77
Figure IV-1 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le taux de rétention d'une solution de Na_2HPO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	80
Figure IV-2 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le taux de rétention d'une solution de NaH_2PO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	81
Figure. IV-3 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le flux du perméat d'une solution de NaH_2PO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	82
Figure. IV-4 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le flux du perméat d'une solution de Na_2HPO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	82
Figure. IV-5 : Taux de rétention des anions phosphates H_2PO_4^- à différentes concentrations. Effet de la pression.....	84
Figure. IV-6 : Taux de rétention des anions phosphates HPO_4^{2-} à différentes concentrations. Effet de la pression.....	84
Figure.V-7 : Représentation schématique de quelques forces expliquant l'influence de la pression sur la rétention d'un sel de phosphate par la membrane Nanomax-50.....	85
Figure.IV-8 : Effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates.....	85
Figure.IV-9 : Variation du taux de rétention des ions H_2PO_4^- en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-}	87

Figure.IV-10: Variation du taux de rétention des ions HPO_4^{2-} en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-}	87
Figure. IV-11: Représentation schématique du phénomène d'écrantage qui explique l'influence de la concentration sur la rétention d'un sel de phosphate par la membrane Nanomax-50.....	88
Figure.IV-12: Taux de rétention des anions orthophosphates H_2PO_4^- . Effet de la force ionique.....	89
Figure.IV-13: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} . Effet de la force ionique.....	90
Figure.IV-14: Taux de rétention des anions orthophosphates H_2PO_4^- en fonction de flux. Effet de la force ionique.....	90
Figure. IV-15 : Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} en fonction de flux. Effet de la force ionique.....	91
Figure. IV-16: Evolution du taux de rétention des phosphates sur le diagramme de prédominance des espèces. Effet de pH.....	92
Figure. IV-17: Taux de rétention des différentes espèces de phosphates en fonction de pH.....	93
Figure. IV-18: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un pH = 5.5.....	96
Figure IV-19: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un pH = 5.5.....	97

Figure. IV-20: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 5.5$	97
Figure. IV-21: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de NaCl pour le système $[\text{NaCl}, \text{NaH}_2\text{PO}_4]$ à $\text{pH} = 5.5$	98
Figure. IV-22: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 8.5$	99
Figure. IV-23: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 8.5$	99
Figure. IV-24: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 8.5$	100
Figure. IV-25: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de NaCl pour le système $[\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{HPO}_4]$ à $\text{pH} = 8.5$	100
Figure IV-26: Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide Orthophosphorique en fonction du pH en solution aqueuses.....	102
Figure. IV-27: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates et chlorures dans une solution mixte en fonction de pH	104
Figure. IV-28: Evolution du flux de perméat en fonction du pH d'une solution modèle mixte d'orthophosphates et de chlorures.....	105
Figure V-1 bis: Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	112

Figure V-2 : Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2) par le modèle de Spiegler et Kedem.....	114
Figure V-3 : Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	115
Figure V-4 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=20$ ppm).....	117
Figure V-5 : Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=20$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	117
Figure V-6 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=100$ ppm).....	118
Figure V-7 : Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=100$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	119
Figure V-8 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=1000$ ppm).....	120
Figure V-9 : Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=1000$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	121
Figure V-10 : Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration.....	123
Figure V-11 : Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	123

Figure V-12 : Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration.....	124
Figure V-13 : Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	124
Figure V-14 : Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique.....	126
Figure V-15 : Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	127
Figure V-16 : Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem.Effet de la force ionique.....	128
Figure V-17 : Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	129

Liste des abréviations

C_m	concentration en soluté à la surface de la membrane	(mol.L^{-1})
C_p	concentration en soluté dans le perméat	(mol.L^{-1})
C_o	concentration en soluté dans la solution d'alimentation	(mol.L^{-1})
$C_{\text{rét}}$	concentration en soluté dans le rétentat	(mol.L^{-1})
C_s	concentration en soluté dans la membrane	(mol.L^{-1})
F_i	forces associées à l'espèce i	$(—)$
F_j	forces non associées à l'espèce i	$(—)$
J_i	flux molaire de l'ion i	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
J_s	flux molaire du soluté	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
J_v	flux volumique du solvant	$(\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
J_w	flux volumique du solvant pur	$(\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
I	force ionique	(mol.L^{-1})
L_p	perméabilité hydraulique de la membrane	$(\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$
L_{ij}	coefficient phénoménologique entre le flux du soluté de type i et la force exercée par j	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$
ΔP	différence de pression	(Pa)
p	pression	(Pa)
\bar{P}	Perméabilité locale du soluté	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
P_s	perméabilité du soluté ($P = \frac{\bar{P}}{\Delta x}$)	(m.s^{-1})
pI	point isoélectrique	$(—)$
r_s	rayon de Stokes du soluté	(m)
r_p	rayon de pores de la membrane	(m)
R	constante des gaz parfaits (8,314)	$(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
R_f	Résistance hydraulique de colmatage	(m^{-1})
R_h	Résistance hydraulique de la membrane	(m^{-1})
R_m	Résistance hydraulique de la membrane	(m^{-1})
R_{rev}	Résistance hydraulique du colmatage réversible	(m^{-1})
R_{irrev}	Résistance hydraulique de colmatage irréversible	(m^{-1})
R^2	coefficient de corrélation	$(—)$

T	température absolue	(K)
t	temps	(s)
Δt	intervalle de temps	(s)
TR	taux de rejet observé	(—)
ΔV	volume de solution prélevée	(m ³)
x	variable de distance	(m)
Δx	épaisseur de la membrane	(m)
CI	carbone inorganique	(—)
COT	carbone organique total	(—)
COD	carbone organique dissous	(—)
DCO	demande chimique en oxygène	(—)
MWCO	seuil de coupure de la membrane	(g mol ⁻¹)
PES	polyéthersulfone	(—)
PVP	polyvinylpyrrolidone	(—)
PTM	pression transmembranaire	(Pa)
UF	ultrafiltration	(—)
MF	microfiltration	(—)
NF	nanofiltration	(—)
OI	osmose inverse	(—)
MEB-EDX	Microscope électronique à balayage - Energy Dispersive Xray	(—)
$\Delta \pi$	Différence de pression osmotique	(Pa)
μ	viscosité dynamique	(Pa.s)
σ	Coefficient de réflexion	(—)

TABLES DES MATIERES

ملخص.....	i
ABSTRACT.....	ii
RESUME.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xiv
INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE DE RECHERCHE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.	
I.1 INTRODUCTION	4
<i>I.2 Généralités sur les membranes</i>	4
<i>I.2.1 Définition de la membrane</i>	4
<i>I.2.2 Classification des membranes</i>	5
<i>I.2.2.1 Les membranes minérales</i>	5
<i>I.2.2.2 Les membranes organiques</i>	6
<i>I.2.3 Caractéristiques des membranes</i>	9
<i>I.2.3.1 Grandeurs caractéristiques de filtration</i>	9
<i>a) Pression transmembranaire : PTM</i>	9
<i>b) Flux et perméabilité</i>	10
<i>c) Flux de perméat J_v et grandeurs associées</i>	10
<i>d) Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p</i>	10
<i>e) Résistance membranaire et colmatage</i>	12
<i>f) Résistance hydraulique de la membrane : R_m</i>	13
<i>g) Rétention (Rét) - Transmission (Tr) du soluté</i>	13
<i>h) Seuil de coupure (MWCO)</i>	14

<i>I.2.4 Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression.....</i>	14
<i>I.2.4.1 Microfiltration (MF).....</i>	15
<i>I.2.4.2 Ultrafiltration (UF).....</i>	15
<i>I.2.4.3 Nanofiltration (NF).....</i>	16
<i>I.2.4.4 Osmose inverse (OI).....</i>	17
<i>I.2.5 Mise en oeuvre des membranes.....</i>	19
<i>I.2.5.1 Écoulement frontal.....</i>	19
<i>I.2.5.2 Écoulement tangentiel.....</i>	19
<i>I.2.6 Configuration des modules et mise en forme des membranes.....</i>	20
<i>I.2.6.1 Module plan.....</i>	20
<i>I.2.6.2 Module spiral.....</i>	21
<i>I.2.6.3 Modules tubulaires.....</i>	22
<i>I.2.6.4 Modules fibres creuses.....</i>	23
<i>I.2.7 Les mécanismes de transfert de matière en nanofiltration.....</i>	24
<i>I.2.7.1 Transport de matière et sélectivité.....</i>	24
a) <i>Mécanismes de transport.....</i>	24
b) <i>Transfert du solvant et des solutés.....</i>	25
<i>Transfert du solvant.....</i>	25
<i>Transfert du soluté.....</i>	26
<i>I.2.7.2 Mécanismes de sélectivité.....</i>	26
a) <i>L'effet d'exclusion stérique.....</i>	26
b) <i>L'effet de charge.....</i>	27
c) <i>L'effet mixte.....</i>	29
<i>I.2.8 Phénomènes limitant le transport de matière.....</i>	30
<i>I.2.8.1 Facteurs limitant le flux de perméat en nanofiltration.....</i>	30
a) <i>Phénomène de polarisation de concentration.....</i>	30
b) <i>Phénomène de colmatage.....</i>	32
<i>I.3 Influence de la matrice expérimentale sur la sélectivité des membranes de nanofiltration...</i>	33
<i>I.4 La modélisation phénoménologique et le transport dans les membranes de nanofiltration</i>	34
<i>I.4.1 Historique de la modélisation phénoménologique.....</i>	35
<i>I.5 Nanofiltration des orthophosphates et point isoélectrique.....</i>	36
I.6 CONCLUSION.....	37

CHAPITRE II : ETAT DES LIEUX ET PREVENTION DE LA CONTAMINATION PAR LES PHOSPHATES DES EAUX NATURELLES DE LA REGION D'ANNABA.

II.1 INTRODUCTION.....	39
<i>II.2 Origine et effets de l'impact environnemental d'un apport</i>	
<i>Excessif des phosphates dans le milieu naturel.....</i>	39
<i>II.3 Traitements d'élimination des phosphates.....</i>	41
<i>II.3.1 La déphosphatation physico-chimique.....</i>	42
<i>II.3.1.1 Procédés classiques : Précipitation/décantation et/ou</i>	42
<i>coagulation-floculation/filtration</i>	
<i>II.3.1.2 L'adsorption.....</i>	43
<i>II.3.2 La déphosphatation biologique.....</i>	44
<i>II.4 Travaux antérieurs récents sur l'évaluation de la quantité de phosphates</i>	
<i>rejetés sans traitement dans les eaux littorales de la région d'Annaba.....</i>	46
<i>II.5 Caractérisation physico-chimique du rejet de Ferial.....</i>	47
<i>II.5.1 Les paramètres physico-chimiques.....</i>	48
<i>II.5.2 Les indicateurs de la pollution organique.....</i>	48
<i>II.5.3 Les nutriments.....</i>	48
<i>II.5.4 Echantillonnage des rejets.....</i>	48
<i>II.5.5 Méthodes d'analyse.....</i>	49
<i>II.5.6 Typologie des sources de pollution.....</i>	50
 <i>II.6 Compilation analytique et statistique.....</i>	 50
 II.7 CONCLUSION.....	 52

CHAPITRE III : MISE AU POINT DE L'ETUDE EXPERIMENTALE ET CARACTERISATION DE LA MEMBRANE NANOMAX-50.

III.1 INTRODUCTION.....	55
<i>III.2 Matériels et méthodes.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2.1 Pilote de filtration tangentielle.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2.2 Membrane.....</i>	<i>57</i>
<i>III.2.3 Démarche expérimentale.....</i>	<i>59</i>
<i>III.2.4 Reproductibilité et incertitude des résultats.....</i>	<i>60</i>
<i>III.2.5 Protocole opératoire.....</i>	<i>61</i>
<i>III.2.5.1 Préparation des solutions.....</i>	<i>61</i>
<i>III.2.5.2 Méthodes physico-chimiques d'analyses.....</i>	<i>62</i>
<i>a) Mesure de pH.....</i>	<i>62</i>
<i>b) La conductimétrie.....</i>	<i>62</i>
<i>c) Analyse au MEB-EDX.....</i>	<i>63</i>
<i>d) Chromatographie ionique.....</i>	<i>63</i>
<i>e) COT mètre.....</i>	<i>66</i>
<i>III.3 Caractérisation de la membrane Nanomax-50.....</i>	<i>67</i>
<i>III.3.1 Perméabilité de la membrane Nanomax-50.....</i>	<i>67</i>
<i>III.3.2 Caractérisation par Microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>68</i>
<i>III.3.3 Evaluation de la taille de pore.....</i>	<i>72</i>
<i>III.3.4 Détermination du Potentiel d'Ionisation P_i.....</i>	<i>75</i>
<i>III.3.5 Evaluation de la rétention des sels Na_2SO_4, $NaCl$, $CaCl_2$.....</i>	<i>76</i>
III.4 CONCLUSION.....	78

CHAPITRE IV : NANOFILTRATION TANGENTIELLE DES ORTHOPHOSPHATES. EFFET DE LA MATRICE EXPERIMENTALE.

IV.1 INTRODUCTION.....	79
<i>IV.2 Nanofiltration des orthophosphates dans des Solutions modèles simples.....</i>	<i>79</i>
<i>IV.2.1 Influence du débit de recirculation / la vitesse d'écoulement tangentiel.....</i>	<i>79</i>
<i>IV.2.2 Effet de la pression.....</i>	<i>83</i>
<i>IV.2.3 Effet de la concentration.....</i>	<i>85</i>
<i>IV.2.4 Effet de la force ionique.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.2.5 Effet de pH.....</i>	<i>91</i>
<i>IV.3 Nanofiltration des orthophosphates dans des mélanges complexes.....</i>	<i>93</i>
<i>IV.3.1 Réention des orthophosphates en mélanges ternaires.....</i>	<i>93</i>
<i>IV.3.1.1 Solutions modèles mixtes.....</i>	<i>94</i>
<i>a) Effet de la composition ionique.....</i>	<i>94</i>
<i>b) Effet de pH.....</i>	<i>101</i>
IV.4 CONCLUSION.....	105

**CHAPITRE V : MODELISATION PHENOMENOLOGIQUE DU TRANSFERT
DES ORTHOPHOSPHATES A TRAVERS LA MEMBRANE NANOMAX-50.**

V.1 INTRODUCTION.....	107
<i>V.2 Détermination des paramètres du modèle de Spiegler et Kedem.....</i>	<i>107</i>
<i>V.3 Estimation des Paramètres et simulation de flux de perméat et le taux de rejet.....</i>	<i>110</i>
<i>V.4 Simulation de la rétention des solutés neutres (Saccharose et glucose).....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem</i>	<i>111</i>
<i>V.5 Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4, $NaCl$, $CaCl_2$).....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem</i>	<i>113</i>
<i>V.6 Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4).....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de charge</i>	<i>116</i>
<i>V.7 Simulation de la rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4.....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration</i>	<i>122</i>
<i>V.8 Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4.....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique</i>	<i>125</i>
<i>V.9 Principaux résultats.....</i>	<i>131</i>
V.10 CONCLUSION.....	133
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	138