

Table des matières

Avant-propos	1
Chapitre I - Contexte et objectifs - Les procédés de production d'acides organiques - Différents niveaux d'intégration de la nanofiltration	3
<i>I - La production d'acides organiques</i>	5
I-1 - Les acides organiques - Généralités	5
I-2 - Les procédés de production des acides organiques	6
I-2-1 - Fermentation	7
I-2-2 - Clarification	7
I-2-3 - Extraction	8
I-2-4 - Purification	11
<i>II - Problématique - Différents niveaux d'intégration de la nanofiltration</i>	11
II-1 - Niveau d'intégration NF1 - Amont de la conversion	12
II-2 - Niveau d'intégration NF2 - Aval de la conversion	14
<i>III - Approche proposée</i>	17
Chapitre II - La nanofiltration	19
<i>I - Les opérations de séparation par membrane - La nanofiltration</i>	21
I-1 - Généralités	21
I-1-1 - Les opérations de séparation par membrane	21
I-1-2 - Les membranes	22
I-1-3 - Les modules	23
I-1-4 - Les modes de fonctionnement	24
I-2 - Séparation sur membrane - Concepts fondamentaux	25
I-2-1 - Flux de perméation	25
I-2-2 - Colmatage	26
I-2-3 - Polarisation de concentration	27
I-2-4 - Evaluation d'une sélectivité - Rétentions observée et intrinsèque	28
I-3 - Sélectivité en nanofiltration	30
I-3-1 - Effets stériques	30
I-3-2 - Répulsions électrostatiques - Equilibre de Donnan	30
<i>II - Modèles de transport</i>	34
II-1 - Transfert dans la couche de polarisation - Calcul de R_{int}	34
II-1-1 - Calcul de R_{int} à partir de $\Delta\pi$ - "Osmotic Pressure Method"	
Méthode OPM	34
II-1-2 - Calcul de R_{int} - "Velocity Variation Method" - Méthode VVM	37
II-2 - Transfert dans la membrane - Modèles théoriques	43
II-2-1 - Modèle issu de la thermodynamique irréversible	43
II-2-2 - Modèles hydrodynamiques et électrocinétiques	45
<i>Conclusion</i>	61

Chapitre III - Mise en place de l'étude expérimentale	63
<i>I - Matériel et démarche</i>	65
I-1 - Membrane	65
I-2 - Solutés et solutions modèles	66
I-3 - Méthodes analytiques	68
I-4 - Pilote de filtration tangentielle	69
I-5 - Démarche expérimentale	72
<i>II - Caractérisation des membranes utilisées</i>	74
II-1 - Résistance membranaire R_m	74
II-2 - Rayon moyen de pores r_p	76
II-3 - Densité de charge X_d	81
<i>Conclusion</i>	84
Chapitre IV - Filtration de solutions synthétiques - Evaluation de la séparation glucose / lactate de sodium et glucose / acide lactique	87
<i>I - Solutions simples</i>	89
I-1 - Solutés neutres - Glucose et acide lactique	89
I-2 - Soluté chargé- Lactate de sodium	91
<i>II - Mélanges</i>	96
II-1 - Solutions de glucose / acide lactique	96
II-2 - Solutions de glucose / lactate de sodium	97
<i>III - Discussion</i>	103
III-1 - Solutions de glucose / chlorure de sodium	104
III-2 - Hypothèse 1 - Augmentation du rayon de pore moyen	107
III-3 - Hypothèse 2 - Diminution du rayon apparent du glucose	109
<i>IV - Evaluation de la séparation glucose / lactate de sodium et glucose / acide lactique en situation réelle de filtration</i>	113
IV-1 - Séparation glucose / lactate de sodium	114
IV-2 - Séparation glucose / acide lactique	117
<i>Conclusion</i>	120
Chapitre V - Filtration de jus de fermentation réels	123
<i>I - Approche expérimentale</i>	125
I-1 - Composition initiale des jus utilisés	125
I-2 - Caractéristiques de la membrane	128
<i>II - Résultats et discussion</i>	130
II-1 - Jus n°1 - MF+3EDC+1EDMB	130
II-2 - Jus n°2 - MF+3EDC	132
II-3 - Jus n°3 - MF	135
<i>Conclusion</i>	138
Conclusion générale	139

Références bibliographiques	141
Nomenclature	153
Annexes	157

AVANT-PROPOS

A l'heure actuelle, une part importante des recherches menées dans le domaine des sciences du génie chimique est consacrée à l'amélioration de procédés de production déjà existant. Cette amélioration peut être motivée par différents facteurs comme la rentabilité économique de l'opération, la sécurité des installations ou encore certaines contraintes environnementales parfois drastiques. Un des secteurs concernés est celui de la production d'acides organiques, qui constituent des composés essentiels pour de nombreuses applications dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique, ou pour l'élaboration de polymères biodégradables par exemple.

Les techniques de séparation jouent un rôle déterminant dans l'amélioration (ou encore l'intensification) des procédés. Elles permettent en effet à la fois de diminuer les rejets et d'augmenter les niveaux de recyclage au sein même de la chaîne d'opérations unitaires constituant le procédé. Parmi ces techniques, les opérations de séparations membranaires, grâce aux progrès technologiques actuels, offrent un éventail de possibilités toujours plus étendu. Elles peuvent en effet opérer des séparations à des échelles de taille extrêmement variées.

La nanofiltration (NF) est la plus récente des technologies membranaires. Elle a la particularité de présenter une sélectivité gouvernée non seulement par des effets de taille, mais aussi par des effets liés à la charge des membranes et des solutés mis en jeu. De par ses propriétés intéressantes, la nanofiltration est utilisée dans de nombreux secteurs industriels. A l'heure actuelle, ses applications concernent essentiellement le traitement de l'eau (adoucissement), et la déminéralisation du lactosérum ou d'effluents industriels.

L'objectif général de ce travail est d'évaluer dans quelle mesure la nanofiltration pourrait être intégrée dans les procédés de production d'acides organiques. Nous verrons dans un premier temps à quels niveaux la nanofiltration peut, d'une manière théorique, être utilisée au sein d'un procédé ce type. Ces niveaux seront ensuite évalués dans le cas spécifique d'un procédé de production d'acide lactique reposant sur une étape initiale de fermentation. Cette évaluation sera effectuée à travers une étude expérimentale menée à la fois à partir de solutions modèles, i.e. synthétiques, et de solutions réelles issues de l'industrie.

CHAPITRE I

Contexte et objectifs

Les procédés de production d'acides organiques

Différents niveaux d'intégration de la nanofiltration

CHAPITRE I

Contexte et objectifs

Les procédés de production d'acides organiques

Différents niveaux d'intégration de la nanofiltration

Ce premier chapitre s'attache, dans un premier temps, à présenter le contexte général de l'étude. Les acides organiques, composés aux propriétés d'usage suscitant un intérêt toujours grandissant, peuvent être produits de diverses façons. Nous nous intéresserons tout particulièrement ici aux procédés de production fondés sur une étape de fermentation. Les différents pôles d'opérations unitaires constituant ce type de procédé seront décrits.

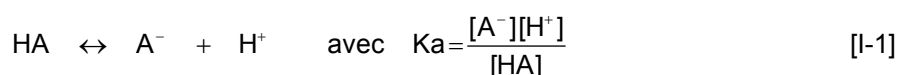
Parmi les nombreuses opérations utilisées au sein de chacun de ces pôles, l'électrodialyse, les résines échangeuses d'ions ainsi que la microfiltration, sont les plus communément rencontrées. Certains travaux, relativement récents, ont cependant suggéré que la nanofiltration (NF), de par ses propriétés particulières (sélectivité reposant à la fois sur des effets de taille et de charge), pouvait également jouer un rôle important dans ce type de procédé. La partie la plus importante de ce chapitre consiste en une analyse détaillée de ces travaux, et d'études spécifiques portant sur la nanofiltration de fluides aux propriétés proches de celles d'un jus de fermentation. Nous dégagerons ainsi différents niveaux d'intégration potentielle de la nanofiltration au sein du procédé. Nous verrons notamment qu'ils dépendent de la nature de l'acide organique considéré.

L'objectif de cette étude consiste en l'évaluation de ces niveaux d'intégration. La dernière partie de ce chapitre décrit l'approche proposée, i.e. acide organique choisi, niveaux d'intégration correspondant et approches expérimentales adoptées. Le plan général de ce travail sera alors présenté.

I - La production d'acides organiques

I.1 - Les acides organiques - Généralités

Les acides organiques constituent des composés essentiels dans de nombreux secteurs industriels. En termes de production annuelle, l'acide citrique, l'acide lactique et l'acide gluconique sont les principaux d'entre eux [Sicard 2000¹⁰⁶]. Ces trois acides sont essentiellement utilisés en tant que conservateurs, acidifiants ou exhausteurs de goût, dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique. De par ses propriétés chélatantes, l'acide gluconique peut aussi être employé comme détergent. L'acide lactique est également l'un des principaux monomères pouvant donner lieu à la fabrication de plastiques biodégradables [Datta 1995³⁰]. Leur caractère acide est le fait d'une (acides gluconique et lactique) ou de plusieurs (acide citrique) fonctions carboxyliques. Ils se présentent donc en solution sous différentes formes, i.e. une forme "neutre" ou non dissociée et une (ou plusieurs) forme(s) chargée(s) ou dissociée(s). Dans le cas d'un acide monovalent, l'équilibre correspondant est :



Dans ce cas précis, le rapport des concentrations des deux formes s'exprime suivant le pKa de l'acide et le pH du milieu :

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{[\text{pH} - \text{pKa}]} \quad [\text{I-2}]$$

Les masses molaires et pKa des acides cités dans ce chapitre figurent dans le tableau suivant (source principale [Zirchrom Source web¹⁴³]).

Acide		Masse molaire (g.mol ⁻¹)	pKa ₀	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	T (°C)
acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	-	4.76	-	-	25
lactique	C ₃ H ₆ O ₃	90.08	-	3.86	-	-	25
fumarique	C ₄ H ₄ O ₄	116.07	-	3.03	4.44	-	18
aspartique*	C ₄ H ₇ NO ₄	133.1	1.99	3.9	9.9	-	25
L-phenylalanine*	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165.19	2.2	9.31	-	-	25
citrique	C ₆ H ₈ O ₇	192.12	-	3.14	4.77	6.39	20
gluconique	C ₆ H ₁₂ O ₇	196.16	-	3.72	-	-	25

Tableau I-1. Masses molaires et pKa de quelques acides organiques - * acides aminés pouvant porter une charge positive (pH < pKa₀)

I.2 - Les procédés de production des acides organiques

Les acides organiques peuvent être :

- produits par synthèse chimique
- extraits directement de ressources naturelles
- issus d'une fermentation

Cette dernière voie est la plus utilisée à l'heure actuelle. Suite à la fermentation, différentes opérations d'extraction et de purification sont ensuite nécessaires pour obtenir un produit aux propriétés d'usage voulues. On peut décomposer ce type de procédé en quatre pôles d'opérations unitaires (figure I-1).

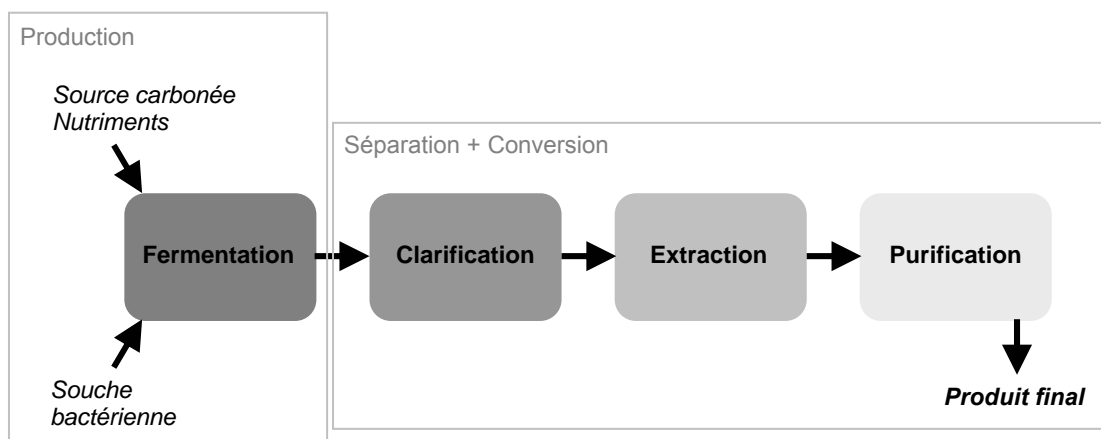


Figure I-1. Représentation des différents pôles d'opérations unitaires pour la production d'acides organiques

I.2.1 - Fermentation

La fermentation est conduite en milieu aqueux à partir de mélasses (résidus du raffinage du sucre), d'hydrolysats d'amidon, de sous-produits d'industries connexes ou de sucres. Les conditions de fermentation (source carbonée, nutriments, souche bactérienne, température, pH,...) sont choisies en fonction de l'acide organique ciblé, du rendement à atteindre et de nombreux autres paramètres (voir par exemple [Siebold 1995¹⁰⁷, Venkatesh 1997¹²⁵, Yun 2003¹³⁸] pour la production d'acide lactique).

Le produit direct de la fermentation est l'acide sous sa forme neutre non dissociée. La transformation de la source carbonée s'accompagne donc inévitablement d'une diminution du pH du milieu. Cependant, dans certains cas, un pH trop faible inhibe l'activité des bactéries et la formation de l'acide

[Madzingaidzo 2002⁶⁷, Timmer 1994¹¹³]. Des rendements relativement faibles sont alors atteints. Une première possibilité est de se contenter de ces rendements et d'effectuer une série d'opérations adéquates de purification et de concentration par la suite (extraction liquide-liquide au niveau du pôle d'extraction par exemple [Von Frieling 1999¹²⁷]). Une autre solution consiste à extraire l'acide directement lors de la fermentation afin de limiter son effet auto-inhibiteur (il s'agit la plupart du temps d'une étape d'extraction liquide-liquide également, voir [Yankov 2004¹³⁴] par exemple). Contrairement à ce qui est représenté sur la figure I-1, le pôle d'extraction est alors situé directement en aval de la fermentation. Enfin, une dernière possibilité est de réguler le pH lors de la fermentation par l'ajout d'une base (ammoniaque, NaOH, Ca(OH)₂, ...) [Madzingaidzo 2002⁶⁷, Timmer 1994¹¹³]. L'acide est alors finalement présent sous sa forme dissociée, i.e. sel d'acide, après fermentation. La nature du sel obtenu dépend bien évidemment de l'agent basique ajouté (lactate d'ammonium, gluconate de sodium, citrate de calcium par exemple).

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans la suite à cette dernière possibilité (régulation du pH lors de la fermentation par ajout d'une base). La fermentation conduit alors à un moût contenant des particules en suspension (bactéries ou levures), des sucres (résiduel en matière première), des ions minéraux (nutriments) et le composé cible (sel d'acide). Les étapes suivantes ont à la fois pour but de purifier ce moût et de convertir le sel d'acide en sa forme neutre.

1.2.2 - Clarification

Le pôle de clarification constitue la première étape du traitement du moût de fermentation brut. Son rôle est d'éliminer les particules en suspension qui y sont présentes. Cette étape peut s'effectuer par microfiltration (MF) [Carrere 2002²³], centrifugation [Akerberg 2000²] ou ultrafiltration (UF) [Pedersen 2001⁹⁰].

Après clarification, le moût de fermentation contient encore différentes impuretés (sels minéraux et résidus sucrés). Les gammes de concentration rencontrées sont reportées dans le tableau I-2 (concentrations massiques moyennes d'après [Bailly 2001⁴, Madzingaidzo 2002⁶⁷]).

Moût de fermentation clarifié Gammes de concentrations moyennes	
<i>Sel d'acide organique</i>	50 - 150 g/l
<i>Sels minéraux</i>	1 - 15 g/l dont cations divalents ~ 100 ppm
<i>Résidus sucrés</i>	1 - 15 g/l

Tableau I-2. Moût de fermentation clarifié - Concentrations moyennes

1.2.3 - Extraction

L'étape d'extraction consiste à séparer l'espèce cible du moût de fermentation clarifié. C'est également à cette étape que le sel d'acide est converti en sa forme non dissociée. Cette conversion peut s'effectuer de différentes façons.

L'une des méthodes classiquement utilisée est la conversion induite par ajout d'un acide fort (le plus souvent H_2SO_4 ou HCl). Cette solution, bien que techniquement facile à mettre en place, souffre cependant de nombreux désavantages. Elle nécessite en effet un apport important en acide fort (dans des proportions en général supérieures à l'équilibre stoechiométrique pour éviter toute perte de produit). Un autre inconvénient est que la conversion du sel d'acide en son acide conjugué s'accompagne de la formation d'une quantité parfois très importante d'un effluent minéral. L'exemple le plus éloquent concerne la conversion d'un moût de fermentation de citrate de calcium par ajout d'acide sulfurique :



Dans ce cas précis, de nombreux auteurs rapportent que cette réaction donne lieu à la précipitation d'un kg de gypse (CaSO_4), effluent extrêmement difficile à traiter ou à recycler, par kg d'acide citrique produit [Ling 2002⁶², Moresi 2000⁷⁷]. Très récemment, Pedersen et al. proposent toutefois d'utiliser cette méthode dans le cas de la production d'acide lactique à partir d'un moût de fermentation de lactate de sodium par l'ajout d'acide chlorhydrique [Pedersen 2001⁹⁰, Pedersen 2001⁹¹]. Le chlorure de sodium ainsi produit est ensuite éliminé par électrodialyse à membranes bipolaires, i.e. régénéré en acide et base (opération présentée par la suite).

Les contraintes environnementales actuelles ont poussé au développement de techniques dites plus "propres" de conversion du sel d'acide. C'est tout particulièrement le cas de l'électrodialyse à membranes bipolaires. L'électrodialyse est une technique de séparation membranaire mettant en œuvre un gradient de potentiel électrique. Une installation d'électrodialyse est composée d'un empilement de membranes échangeuses d'ions bordé de deux électrodes. Les espaces ainsi constitués par les membranes sont appelés compartiments. Deux types d'électrodialyse sont envisageables. L'électrodialyse dite conventionnelle (EDC) met en jeu des membranes échangeuses de cations (MEC) disposées en alternance avec des membranes échangeuses d'anions (MEA). L'électrodialyse à membranes bipolaires utilise quant à elle des membranes bipolaires (MBP) disposées en alternance avec des membranes échangeuses d'ions (MEC et/ou MEA). Ces techniques sont décrites par Madzingaidzo et al. [Madzingaidzo 2002⁶⁷], Cauwenberg et al. [Cauwenberg 2001²⁴] ou Bailly et al. [Bailly 2000³] par exemple. EDC et EDMB sont schématisées sur la figure I-2. Pour exemple, le traitement du lactate de sodium NaLac par ces deux techniques est illustré. Seules les électrodialyses dites à deux compartiments sont présentées ici (se reporter aux références

précédentes pour une description des techniques à 3/4 compartiments ainsi qu'à Boniardi et al. [Boniardi 1996¹¹]).

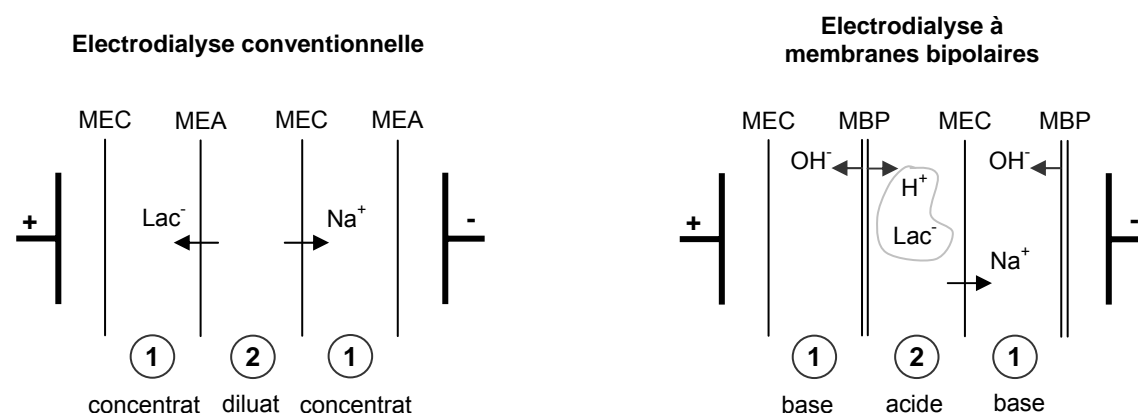


Figure I-2. Principe de fonctionnement des électrodialyses conventionnelles (EDC) et à membranes bipolaires (EDMB) - Configurations à deux compartiments - Sel d'acide = lactate de sodium

L'électrodialyse conventionnelle est utilisée à des fins de déminéralisation ou de concentration. Sous l'effet du champ électrique imposé par les deux électrodes, les espèces chargées vont migrer vers l'électrode de signe opposé. Les cations traversent les membranes échangeuse de cations (MEC) mais sont stoppés par les membranes échangeuses d'anions (MEA). De la même façon, les anions traversent les MEA et sont stoppés par les MEC. La solution est ainsi concentrée en espèces ioniques dans un compartiment (compartiment concentrat noté 1). A l'inverse, la concentration en espèces ioniques diminue dans les compartiments adjacents (diluât noté 2). Cette technique ne permet donc pas de convertir le sel d'acide mais de le concentrer. Nous verrons par la suite que l'EDC peut cependant s'avérer utile lors de la production d'acides organiques.

L'électrodialyse à membranes bipolaires permet, quant à elle, de convertir un sel d'acide en son acide conjugué. Les membranes bipolaires ont en effet pour propriété de dissocier les molécules d'eau en protons et en ions hydroxyle. Les ions H^+ s'associent alors à l'anion du sel d'acide et provoquent ainsi sa conversion (compartiment acide noté 2). Le cation du sel d'acide traverse quant à lui la membrane échangeuse de cation et provoque la formation d'une base en association avec les ions hydroxyle des compartiments adjacents (NaOH pour notre exemple - compartiment 1). Cette technique de conversion a pour avantage de ne faire intervenir aucun composé tiers (acide fort). Elle est de plus en plus utilisée à l'heure actuelle et a déjà fait l'objet de nombreux brevets [Boegardts 1998¹⁰, Mani 1998⁶⁸, Mani 2001⁶⁹]. Elle peut par exemple servir à la conversion de sels d'acides organiques comme le citrate de sodium [Tongwen 2002¹¹⁶], le lactate de sodium [Akerberg 2000², Kim 2001⁵³,

Madzingaidzo 2002⁶⁷, Roux-de Balmann 2002⁹⁹], ou encore lors de la production d'acides aminés [Cauwenberg 2001²⁴] et autres composés [Tongwen 2002¹¹⁵].

Dans la plupart des cas, la mise en œuvre d'une opération de conversion par EDMB nécessite l'appui d'autres opérations de concentration et de purification. En premier lieu, la présence de cations divalents dans le moût de fermentation clarifié affecte la durée de vie des membranes échangeuses de cations utilisées et donc la rentabilité économique de l'opération. En effet, les cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} principalement) migrent à travers la membrane échangeuse de cations lors de l'opération et rencontrent les ions hydroxyles présents dans le compartiment base. Une réaction de précipitation peut alors avoir lieu dans la membrane (formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par exemple), entraînant la destruction progressive de celle-ci. La limite de concentration en cations divalents avant EDMB est de l'ordre de quelques ppm [Bailly 2002⁵]. Il s'agit donc, dans une première étape, d'abaisser la teneur en cations divalents du jus de fermentation clarifié. Cette opération est généralement conduite à l'aide de résines échangeuses d'ions. Notons toutefois que des progrès techniques récents permettent peu à peu de s'affranchir de cette limitation, à travers l'utilisation de MEC sélectives aux cations divalents (comme proposé par Kim et al. [Kim 2001⁵³] par exemple). L'opération de conversion par EDMB est également d'autant plus rentable que la concentration en sel d'acide de la solution à traiter est importante. Une concentration élevée permet par exemple de réduire la surface membranaire nécessaire et de diminuer l'investissement direct de l'installation [Bailly 2002⁵]. L'opération d'EDMB est donc éventuellement précédée d'une étape de concentration. Cette concentration peut parfaitement s'effectuer à l'aide de l'électrodialyse conventionnelle (voir [Bailly 2001⁴, Ling 2002⁶², Luo 2004⁶⁶, Madzingaidzo 2002⁶⁷, Novalic 1995⁸³] par exemple). D'une manière générale, l'utilisation spécifique de l'EDC avant conversion par EDMB est préconisée par de nombreux auteurs [Bailly 2002⁵, Boniardi 1996¹¹, Jung 2001⁴⁹, Kim 2001⁵³, Madzingaidzo 2002⁶⁷].

Au final, un pôle d'extraction centré sur une étape de conversion par EDMB peut donc se schématiser comme indiqué sur la figure I-3.

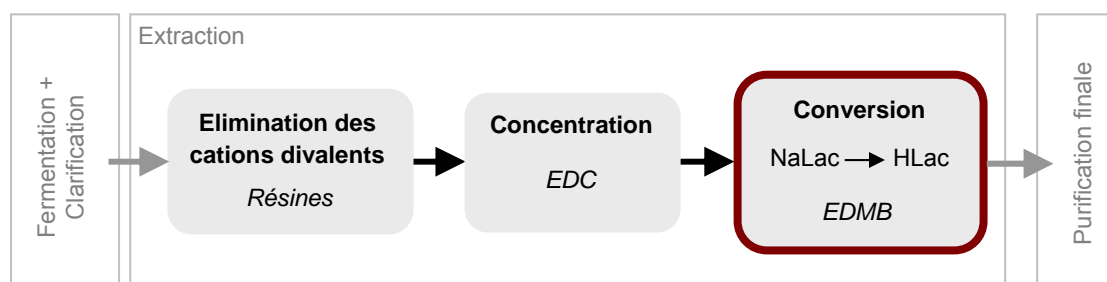


Figure I-3. Production d'acide organique à partir d'une fermentation - Extraction centrée sur une étape d'électrodialyse à membranes bipolaires

Il est important de noter que l'étape de concentration par EDC constitue également en elle-même une première étape de purification [Madzingaidzo 2002⁶⁷]. En effet, seules les espèces chargées migrent sous l'effet du champ électrique et traversent les membranes échangeuses d'ions. Il s'agit donc d'une concentration sélective pouvant s'apparenter à une purification partielle vis-à-vis des espèces "neutres". Madzingaidzo et al. montrent en l'occurrence une très nette diminution de la concentration en glucose, résidu de la fermentation et impureté principale, lors de la concentration d'un moût de fermentation de lactate de sodium (passage d'une concentration en glucose de l'ordre de 10 g.L⁻¹ à environ 2 g.L⁻¹ contre une augmentation de la concentration en lactate de sodium de 100 à 150 g.L⁻¹ par exemple).

1.2.4 - Purification

Après conversion, le dernier pôle d'opérations unitaires réalise la purification finale du composé cible. Il a donc pour but d'éliminer les impuretés restantes (sucres et sels minéraux en faible quantité). Ce pôle d'opérations permet également d'atteindre les spécifications voulues du produit (pureté, concentration, état solide ou liquide) et est donc largement tributaire des ces dernières. Les technologies les plus utilisées sont l'évaporation, l'échange d'ions sur résines, la cristallisation, la distillation, etc... [Akerberg 2000², Bailly 2000³]. Notons que la couleur du produit final peut également constituer un critère important, notamment pour une utilisation dans l'agro-alimentaire. Madzingaidzo et al. montrent qu'une décoloration significative d'une solution d'acide lactique peut par exemple être effectuée par adsorption sur charbon actif [Madzingaidzo 2002⁶⁷].

II - Problématique - Différents niveaux d'intégration de la nanofiltration

La nanofiltration (NF) est une technique de séparation membranaire mettant en œuvre un gradient de pression et dont la sélectivité repose à la fois sur des effets de charge et de taille (sa description détaillée fait l'objet du chapitre II). Ses applications sont de plus en plus nombreuses et concernent un grand éventail d'activités industrielles (chimie fine, industrie textile, agro-alimentaire, traitement de l'eau,... - voir la revue très complète de Timmer [Timmer 2001¹¹⁴]).

Le but du travail présenté dans cette thèse est d'estimer si la nanofiltration peut être intégrée dans les procédés de production d'acides organiques, et en particulier au sein de ceux fondés sur une étape de conversion par EDMB. En effet, de par ses propriétés particulières, la nanofiltration semble capable, a priori, de jouer un rôle important à différents niveaux au sein de ce type de procédé [Bailly 2000³].

Nous présentons ci-dessous différents brevets et études portant sur le traitement par nanofiltration de fluides aux propriétés proches de celles des fluides rencontrés dans le procédé considéré (voir tableau I-2). Deux niveaux d'intégration potentielle de la nanofiltration sont ainsi discutés. Ils correspondent respectivement à une utilisation de la nanofiltration en amont (NF1), et en aval (NF2) de la conversion du sel d'acide.

II.1 - Niveau d'intégration NF1 - Amont de la conversion

La nanofiltration est envisagée par différents auteurs en tant qu'étape de purification d'un moût de fermentation contenant un sel d'acide organique. Dans la plupart des cas est mise en avant la particularité qu'a la nanofiltration de présenter une sélectivité élevée envers les ions divalents. Ainsi, dans les brevets qu'ils déposent en 1998 et 2001, Mani et al. et Boergardts et al. préconisent d'utiliser la nanofiltration comme étape d'élimination des cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) d'un moût de fermentation de lactate de sodium ou de lactate d'ammonium avant conversion par EDMB [Boegardts 1998¹⁰, Mani 1998⁶⁸, Mani 2001⁶⁹]. Les travaux de Jeantet et al. et ceux plus récents de Kang et al. montrent, résultats expérimentaux à l'appui, que les ions magnésium ($[\text{Mg}^{2+}] \approx 50 \text{ ppm}$) d'un moût de fermentation de lactate de sodium ou d'ammonium sont totalement retenus par différentes membranes de nanofiltration (membranes Dow NF45 et Millipore R76A) [Jeantet 1996⁴⁷, Kang 2004⁵⁰]. La nanofiltration pourrait donc être utilisée à la place ou en complément des résines échangeuses d'ions avant EDMB. Ceci constitue une première possibilité d'intégration, notée NF1_a, représentée sur le schéma récapitulatif situé en fin de chapitre (figure I-4).

La plupart des auteurs cités précédemment insistent sur le fait que cette purification en cations divalents peut s'accompagner d'une élimination partielle de différentes autres impuretés, également retenues par la membrane (voir aussi [Russo 1996¹⁰⁰]). Une élimination partielle du glucose ([Kang 2004⁵⁰, Mani 1998⁶⁸]), lactose ([Jeantet 1996⁴⁷]) et dextrose ([Boegardts 1998¹⁰]) est effectivement observée (les impuretés mises en jeu dépendent des conditions de fermentation et des nutriments utilisés). Enfin, Han et Cheryan montrent quant à eux que certaines membranes de nanofiltration (Nitro-Denko NTR729, GE Osmonics MX07,...) permettent de séparer glucose et acétate de sodium [Han 1995⁴²]. Ces derniers utilisent cependant des solutions modèles synthétiques à des concentrations en sel assez éloignées de celles d'un jus de fermentation (glucose et acétate de sodium à 10 g.L^{-1}).

Tout en réduisant de manière significative la teneur en cations divalents, la nanofiltration pourrait donc opérer une première purification en sucres (glucose ou sucres de masse molaire supérieure) et autres impuretés résiduelles. Il est intéressant de faire un parallèle entre ce que pourrait permettre la nanofiltration sur ce dernier point et ce qu'apporte l'électrodialyse conventionnelle au sein du procédé

existant. En effet, l'EDC, utilisée afin de concentrer le sel d'acide, entraîne également une purification en espèces non chargées (voir partie I de ce chapitre). Il est même parfois proposé de remplacer les étapes d'échange sur résines et d'EDC par une étape de nanofiltration [Kang 2004⁵⁰, Kim 2001⁵³]. Cependant, dans ce cas, la purification ne s'accompagne d'aucune concentration.

Enfin, certains auteurs cités précédemment montrent que la nanofiltration entraîne une décoloration efficace des jus de fermentation d'un sel d'acide lactique [Boegardts 1998¹⁰, Kang 2004⁵⁰].

Les travaux cités jusqu'à présent concernent la production d'acide lactique ou acétique. Ces deux acides sont de masse molaire relativement faible par rapport à la grande majorité des acides organiques (voir tableau I-1). C'est leur faible taille relative qui leur permet de traverser les membranes de nanofiltration. De plus, les membranes de nanofiltration présentent des seuils de coupure généralement situés autour de 150-300 g/mol⁻¹ (rayon moyen de pore compris entre 0.5 et 2 nm - voir chapitre II). De nombreux acides organiques, dont l'acide citrique et l'acide gluconique, ont des masses molaires situées dans cette gamme et risquent à l'inverse d'être fortement retenus. Or, l'utilisation de la nanofiltration à des fins de purification ne se conçoit que si le sel d'acide présente une rétention inférieure à celle des cations divalents et des sucres résiduels. Il n'est donc pas possible de généraliser les hypothèses présentées ici à des acides organiques de masse molaire supérieure à celle de l'acide acétique et lactique.

Wang et al. montrent par ailleurs que la nanofiltration peut être utilisée pour la concentration de solutions modèles de L-phenylalanine et d'acide aspartique sous leur forme dissociée [Wang 2002¹³²]. Ces deux acides sont effectivement retenus à des taux supérieurs à 90 % par les membranes de nanofiltration choisies (Nitto-Denko ES20 et Hydranautics ESNA2). Moresi et al. montrent également la possibilité de concentrer des solutions modèles de fumarate d'ammonium (sel de l'acide fumarique) par nanofiltration (GE Osmonics Desal DK) [Moresi 2002⁷⁸]. Les fortes rétentions de ces sels d'acide sont liées à la fois à leur masse molaire élevée et à leur caractère multivalent (tableau I-1).

Dans tous les cas, ces résultats montrent que la nanofiltration pourrait d'une certaine façon jouer un rôle important dans la production de ce type d'acides (sels d'acides multivalents et/ou de masse molaire importante). Elle pourrait en effet supplanter l'EDC pour la concentration avant conversion. Il s'agit donc d'un deuxième niveau d'intégration en amont de la conversion noté NF1_b (figure I-4). Contrairement à l'EDC, cette concentration ne s'accompagnera pas d'une purification en cations divalents ou sucres résiduels, eux-mêmes retenus. Notons également qu'outre la nanofiltration, l'osmose inverse peut également servir à concentrer les moûts de fermentation de divers acides organiques. La concentration de solutions modèles de sels de sodium d'acide lactique, gluconique, et citrique a par exemple été étudiée [Lo Presti 2000⁶³, Lo Presti 2000⁶⁴].

II.2 - Niveau d'intégration NF2 - Aval de la conversion

Après conversion par EDMB, l'acide organique est uniquement présent en solution sous sa forme neutre. Il s'agit dans une dernière étape d'effectuer une purification finale de la solution jusqu'à atteindre les spécifications requises. Les impuretés résiduelles susceptibles d'être présentes après conversion sont généralement des sucres et des ions minéraux (mono- ou multivalents). Leurs concentrations sont bien entendu très inférieures à celles rencontrées dans un moût de fermentation clarifié. De plus, la solution peut également être sujette à une concentration finale (cf description du dernier pôle d'opérations unitaires dans la partie I de ce chapitre).

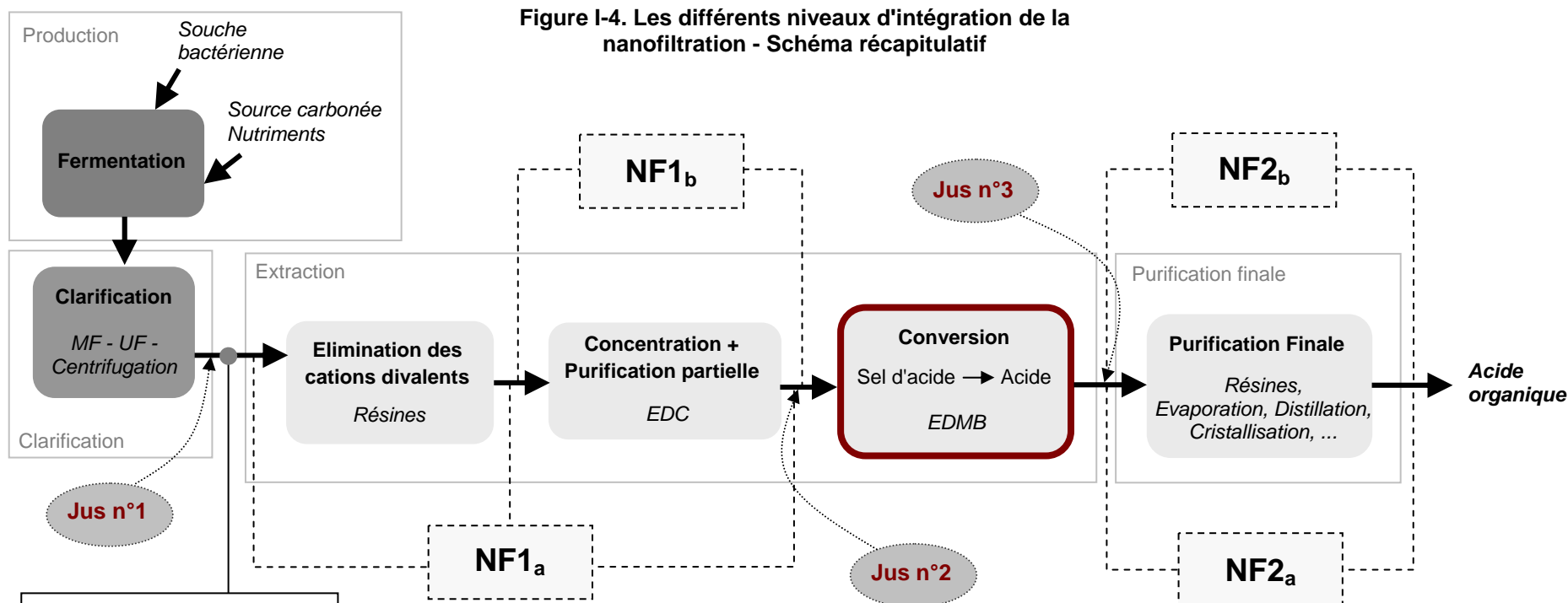
L'acide étant sous sa forme neutre, seul des phénomènes de répulsion stérique vont être responsables de sa rétention en nanofiltration. D'une manière générale, cette rétention ne peut donc qu'être inférieure à celle de la même espèce sous sa forme dissociée. Les travaux de Timmer et al. montrent d'ailleurs bien cet effet avec des solutions d'acide lactique à différents pH [Timmer 1993¹¹²]. Le raisonnement précédent concernant la possibilité d'utiliser la nanofiltration en tant qu'étape de purification de sels d'acide lactique ou acétique est donc parfaitement transposable au cas où ces acides se présentent sous leur forme neutre. En effet, l'acide va être moins retenu par la membrane, les impuretés résiduelles (sucre, cations divalents mais aussi anions divalents susceptibles d'être présents également) étant, quant à elles, retenues de la même façon.

Dans le cas d'acides de masse molaire relativement faible, on peut donc raisonnablement penser que la nanofiltration peut effectuer une purification finale de la solution d'acide organique (niveau d'intégration NF2_a - figure I-4). Les travaux de Han et Cheryan, déjà cités précédemment, montrent d'ailleurs que la séparation glucose / acide acétique est d'autant plus efficace que le pH est faible, i.e. que l'acide acétique est présent sous sa forme neutre [Han 1995⁴²]. De la même façon, Pedersen et al. obtiennent une élimination partielle (membrane Dow NF45) des ions divalents et des résidus sucrés présents dans un moût de fermentation converti [Pedersen 2001⁹⁰, Pedersen 2001⁹¹].

Enfin, dans le cas d'acides organiques de taille relativement élevée, la nanofiltration pourrait au contraire constituer une étape de concentration finale du jus de fermentation converti. Aucun effet de répulsion électrostatique ne pouvant avoir lieu entre membrane et acide, la seule condition d'utilisation de la nanofiltration est alors que l'acide organique présente une masse molaire suffisamment importante pour être fortement retenu. La possibilité d'effectuer une telle concentration va dépendre du seuil de coupure des membranes utilisées. Aucune étude n'a à notre connaissance portée sur ce sujet. Il est cependant fort probable qu'une concentration puisse être effectuée dans le cas des acides gluconique et citrique par exemple. Ces deux derniers présentent effectivement des masses molaires supérieures à celles du glucose, espèce déjà très fortement retenue par de nombreuses membranes de nanofiltration (voir les travaux de Han et Cheryan par exemple [Han 1995⁴²]). La nanofiltration, en

tant qu'étape de concentration après conversion, constitue le dernier niveau d'intégration potentielle noté NF2_b et présenté sur la figure I-4.

Cette éventuelle concentration ne pourra pas s'accompagner d'une élimination des impuretés résiduelles contenues dans le jus. La nanofiltration pourra donc être utilisée si cette élimination ne paraît pas nécessaire ou si elle a déjà été effectuée en amont par d'autres techniques (résines échangeuses d'ions par exemple).



Moût de fermentation clarifié

- Sel d'acide organique
50-150 g/l
- Sels minéraux
1-15 g/l
(Cations divalents ~100 ppm)
- Résidus sucrés
1-15 g/l

	NF1 Amont de la conversion	NF2 Aval de la conversion
Acide organique peu retenu - faible masse molaire - sel monovalent	<i>NF1_a</i> : Elimination partielle en cations divalents et sucres résiduels	<i>NF2_a</i> : Purification finale en sucres et sels minéraux résiduels
Acide organique fortement retenu - masse molaire élevée - sel multivalent	<i>NF1_b</i> : Concentration du moût de fermentation	<i>NF2_b</i> : Concentration finale du jus

III - Approche proposée

De nombreux acides organiques aux propriétés d'usage intéressantes sont susceptibles d'être produits à partir d'une fermentation. Le travail présenté dans cette thèse porte uniquement sur l'acide lactique. Cet acide suscite en effet un intérêt croissant parmi le milieu industriel, notamment parce qu'il peut donner lieu à la fabrication de plastiques biodégradables. Lors de la production d'un tel acide, les agents basiques utilisés au cours de la fermentation sont le plus souvent l'ammoniaque et la soude. Les sels d'acides correspondants sont alors le lactate d'ammonium et le lactate de sodium. Seul le lactate de sodium sera pris en considération.

Le **chapitre II** s'attache à rappeler différentes notions inhérentes à toute séparation membranaire mettant en œuvre un gradient de pression. Les propriétés particulières de la nanofiltration seront également présentées. Enfin, les principaux modèles de transport propres à cette technique et employés à l'heure actuelle seront détaillés.

L'approche expérimentale adoptée (techniques analytiques, matériel, solutions...) sera présentée dans le **chapitre III**. La caractérisation des différentes membranes utilisées, en termes de charge et de taille moyenne de pores, fait également l'objet d'une partie de ce chapitre.

D'après l'analyse précédente, et dans le cas de l'acide lactique, la nanofiltration peut théoriquement être utilisée à des fins de purification aussi bien en amont qu'en aval de l'étape de conversion (niveaux NF1_a et NF2_a). L'évaluation de ces deux niveaux d'intégration sera effectuée de deux façons différentes (chapitre IV et chapitre V).

Une première étude, dont les résultats seront présentés et discutés dans le **chapitre IV**, porte spécifiquement sur la purification partielle en glucose (sucre résiduel) de jus de fermentation converti et non converti. Le glucose est en effet l'un des sucres majoritairement utilisés comme source carbonée lors de la fermentation. Pour exemple, les moûts de fermentation bruts de lactate de sodium traités par Madzingaidzo et al. contiennent jusqu'à 10-11 g.L⁻¹ de glucose [Madzingaidzo 2002⁶⁷]. Aucune étude n'a jusqu'à présent, à notre connaissance, porté sur la possibilité d'une telle séparation par nanofiltration. Notre but sera d'étudier les mécanismes responsables de la rétention de chaque composé en solution. Pour cette raison, et afin de contrôler au mieux les conditions de la séparation, des solutions modèles contenant en proportions variables l'acide (acide lactique ou lactate de sodium) et le glucose seront utilisées. Une analyse des phénomènes de transport, s'appuyant sur les modèles présentés au chapitre II, sera réalisée. Cette première étude constitue le cœur de cette thèse et représente la somme de travail la plus importante.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse (**chapitre V**) portera sur l'étude expérimentale de la nanofiltration de jus de fermentation industriels à différents stades du procédé de production (jus clarifié, jus clarifié et concentré, jus clarifié, concentré et converti).

CHAPITRE II

La nanofiltration

CHAPITRE II

La nanofiltration

Dans ce deuxième chapitre seront tout d'abord présentées un certain nombre de généralités relatives aux procédés de séparation membranaire. Quelques concepts fondamentaux, indispensables à toute étude de ce type d'opérations, seront également rappelés (polarisation de concentration, rétention,...). Les propriétés particulières de la nanofiltration en termes de sélectivité seront ensuite détaillées. Il s'agira notamment de décrire qualitativement les phénomènes responsables de la rétention d'un composé. Ceux-ci vont dépendre à la fois de la nature du soluté mis en jeu et des propriétés de la membrane.

Différents modèles destinés à décrire les phénomènes de transport propre à la nanofiltration seront présentés dans une seconde partie. L'étude du transfert de soluté dans la couche de polarisation en constituera le premier volet. Les modèles décrivant spécifiquement le transfert de soluté à travers la membrane seront ensuite détaillés. Dans les deux cas, nous verrons que de nombreux modèles existent et diffèrent quant aux approches adoptées. Il s'agira de sélectionner les modèles les plus pertinents, en regard des objectifs de cette étude. Ils seront notamment utilisés par la suite à des fins de caractérisation des membranes (chapitre III) et d'interprétations des résultats (chapitre IV).

I - Les opérations de séparation par membrane - La nanofiltration

I.1 - Généralités

I.1.1 - Les opérations de séparation par membrane

Les différentes opérations de séparation membranaire sont le plus souvent distinguées selon la force motrice régissant la séparation (tableau II-1 - [Rautenbach 1989⁹⁶, Timmer 2001¹¹⁴]).

Force motrice	Opération
gradient de pression	microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, perméation de gaz
gradient de potentiel chimique	pervaporation, dialyse, membranes liquides
gradient de potentiel électrique	électrodialyse, électrolyse sur membrane, électrophorèse sur membrane
gradient de température	distillation membranaire

Tableau II-1 . Classification des opérations de séparation par membrane

Nous nous focaliserons ici sur les techniques de séparation mettant en oeuvre un gradient de pression ΔP . Ces dernières peuvent elles-mêmes être classées selon la taille moyenne de pores des membranes mises en jeu (figure II-1 - échelle approximative). Il est à noter que les membranes d'osmose inverse peuvent également être considérées comme non poreuses (membranes denses).

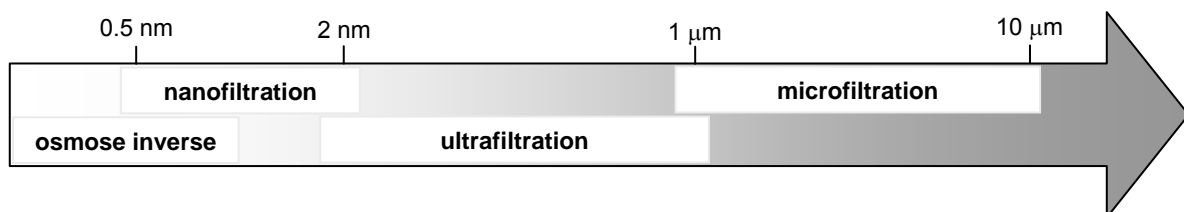


Figure II-1 . Opérations membranaires mettant un oeuvre un gradient de pression - Classement selon la taille moyenne de pores (rayon) des membranes mises en jeu

Ces techniques se distinguent également par les gammes de pression transmembranaires qu'elles mettent en jeu. Des ΔP ne dépassant pas 2 bar sont généralement utilisés en microfiltration tandis que des pressions comprises entre 1 et 10 bar sont caractéristiques de l'ultrafiltration. Nanofiltration et osmose inverse sont quant à elles mises en oeuvre à des pressions pouvant respectivement atteindre 50 bar et 100 bar.

1.1.2 - Les membranes

De nombreuses membranes sont disponibles dans le commerce. Elles sont de nature organique ou minérale. Les membranes organiques furent historiquement les premières à être synthétisées [Combe 1996²⁶]. Elles forment encore aujourd'hui la majorité des membranes commercialisées. Les membranes minérales sont apparues relativement récemment. Elles se distinguent généralement par une plus grande tenue mécanique et donc une plus grande résistance à des conditions de fonctionnement extrêmes (pH, température, milieux abrasifs,...).

Outre le ou les matériaux la constituant, une membrane est caractérisée essentiellement par sa morphologie ou structure. Différents types de structures peuvent être rencontrées (figure II-2, [Howell 1993⁴⁵]). Une membrane est en effet symétrique ou asymétrique. Dans le premier cas, la membrane présente une structure homogène sur toute son épaisseur (membrane dense ou poreuse). Les membranes asymétriques présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur. Il peut également s'agir d'une membrane composée de plusieurs couches de différents polymères (membrane composite). Les couches supérieures recouvrent alors un support macroporeux, et constituent la couche active, responsable de la séparation à proprement parler. Les membranes de nanofiltration sont le plus souvent des membranes de ce dernier type. Différentes méthodes permettent de déposer ces fines strates de polymères (photogreffage UV par exemple [Bequet 2002⁹]).

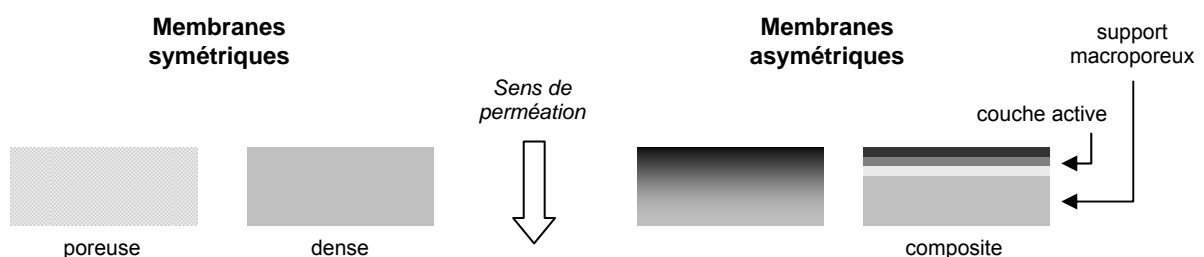


Figure II-2 . Représentation schématique de différentes structures membranaires

I.1.3 - Les modules

La séparation se déroule dans un module de filtration pouvant prendre plusieurs formes :

- *Module plan* : le système utilise des membranes sous forme de feuilles. Il s'agit du type de configuration le plus simple. La surface filtrante reste toutefois faible par rapport à l'encombrement engendré.

- *Module tubulaire* : il est constitué d'un support poreux percé d'un ou de plusieurs canaux que tapisse la membrane. Le fluide à traiter circule à l'intérieur des canaux. Le rétentat est collecté à l'extrémité des canaux tandis que le perméat traverse latéralement la membrane.

- *Fibre creuse* : les fibres sont des tubes auto-supportés de diamètre intérieur de l'ordre du mm dont la paroi interne ou externe constitue la couche active de la membrane. Elles sont alignées parallèlement dans une cartouche, récupérateur de perméat (mode peau interne) ou de rétentat (mode peau externe).

- *Module spiralé* : une ou plusieurs membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux et creux destiné à collecter le perméat. Ce type de module permet d'obtenir des surfaces filtrantes importantes pour un faible encombrement et un coût peu élevé. C'est une solution typiquement choisie dans l'industrie agro-alimentaire pour le traitement de fluides clarifiés (voir par exemple [Ferrarini 2001³⁵, Guu 1996³⁹, Jeantet 1996⁴⁷]).

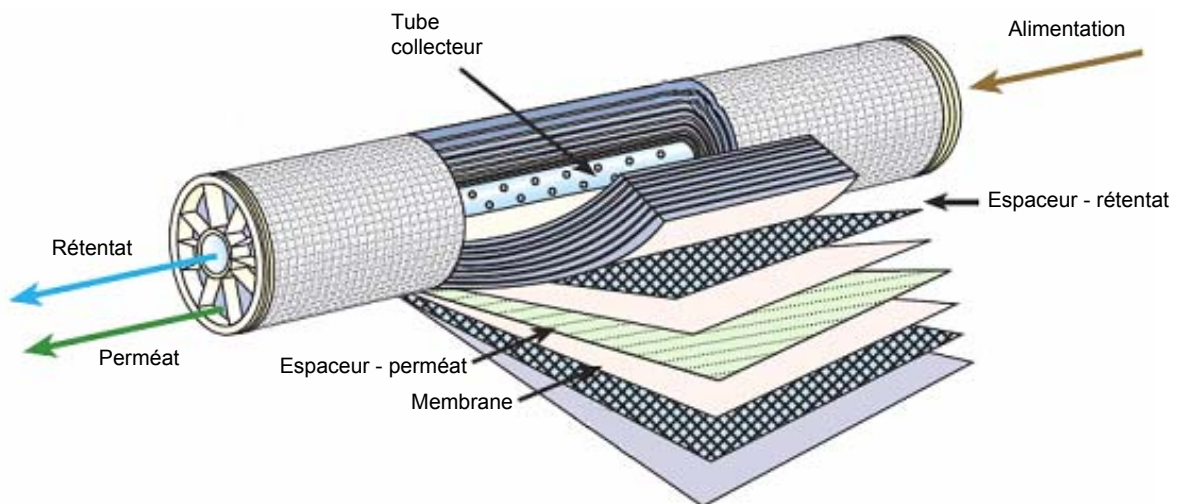


Figure II-3 . Représentation schématique d'un module spiralé

1.1.4 - Les modes de fonctionnement

Pour la nanofiltration comme pour tout autre procédé membranaire impliquant un gradient de pression ΔP , deux modes de fonctionnement sont envisageables; la filtration frontale, pour laquelle le fluide circule perpendiculairement à la membrane, et la filtration tangentielle, pour laquelle la circulation du fluide se fait tangentielle au plan de la membrane (figure II-4).

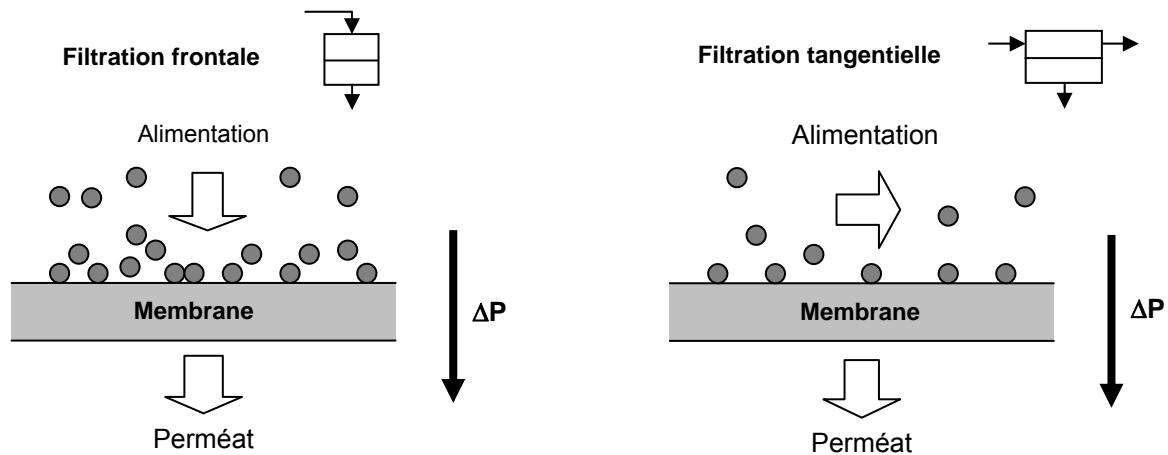


Figure II-4 . Filtration frontale et filtration tangentielle

La filtration frontale est la technologie la moins onéreuse et la plus simple à mettre en œuvre. Lors d'une filtration frontale, les espèces retenues s'accumulent côté rétentat. Cette accumulation peut entraîner la formation d'un dépôt et par conséquent une diminution rapide du flux de perméation au cours du temps. Ce mode de filtration est donc réservé aux solutions peu concentrées et peu colmatantes (potabilisation de l'eau par exemple). Il s'agit le plus souvent d'une opération discontinue. Contrairement au mode frontal, une filtration tangentielle peut s'opérer de manière continue. L'accumulation de soluté est limitée par la recirculation du rétentat et le gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui en résulte (diminution du phénomène de polarisation de concentration, expliqué par la suite). Des flux plus importants sont donc généralement atteints par ce mode de filtration. Il implique par contre des coûts plus élevés que la technique précédente (investissement global et énergie consommée par les pompes de recirculation).

I.2 - Séparation sur membrane - Concepts fondamentaux

Nous présentons dans ce paragraphe un certain nombre de phénomènes communs à toute opération de séparation par membrane impliquant un gradient de pression ΔP . Il s'agit ici de rappeler certains concepts fondamentaux indispensables à toute étude rigoureuse de ce type d'opération. Les phénomènes de sélectivité propres à la nanofiltration sont présentés par la suite (partie I.3).

I.2.1 - Flux de perméation

Lors de la filtration d'un solvant pur, la variation du flux de perméation volumique J_v en fonction de la pression transmembranaire ΔP , peut être déterminée à partir de la loi de Darcy :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_m} = L_p \Delta P \quad [\text{II-1}]$$

R_m est la résistance membranaire au transfert de solvant et L_p la perméabilité de la membrane. μ est la viscosité du fluide traversant la membrane, assimilable à la viscosité du perméat.

Lorsqu'un soluté, retenu par la membrane, est présent en solution, le flux de perméation observé à la même pression est plus faible. La différence de concentration de part et d'autre de la membrane induit une différence de pression osmotique $\Delta\pi$, qui s'oppose au gradient de pression imposé ΔP . La loi de Darcy devient alors :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu R_m} \quad [\text{II-2}]$$

Le flux de perméation ne varie alors plus de façon linéaire avec la pression transmembranaire. L'allure de cette variation est donnée sur la figure suivante. La pression osmotique correspond à la projection sur l'axe des abscisses de la différence entre les deux courbes flux de solvant pur / flux de solvant + soluté.

La courbe J_v VS ΔP peut se découper en trois zones distinctes. Nous verrons par la suite que, dans le cas d'un soluté n'étant pas complètement retenu, la rétention tend vers zéro aux flux faibles. La différence de pression osmotique entre perméat et rétentat tend alors également vers zéro à ces flux (zone 1).

La deuxième zone est celle observée dans des conditions usuelles de filtration. Le flux de perméation est alors considéré comme variant de façon linéaire avec ΔP .

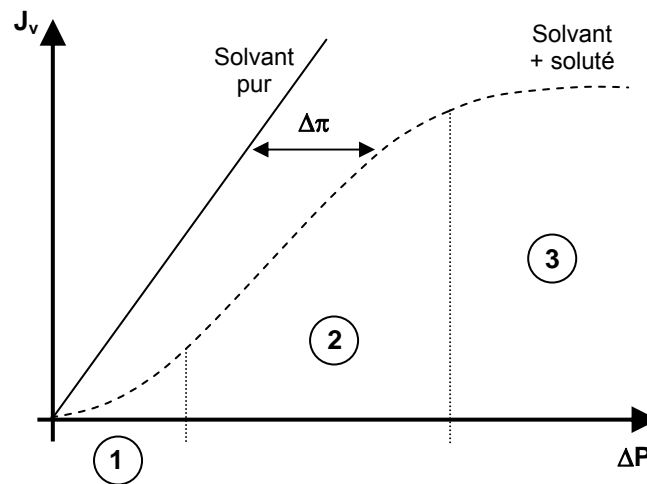


Figure II-5 . Variation de J_v avec ΔP - Solvant pur et solvant + soluté(s)

Enfin, la troisième zone correspond à une augmentation de moins en moins marquée de J_v avec ΔP aux pressions élevées. J_v atteint alors une valeur seuil appelée flux limite. On peut relier l'existence d'un flux limite aux phénomènes de colmatage présentés succinctement dans la suite [Espinasse 2003³⁴].

1.2.2 - Colmatage

Le colmatage est un phénomène se produisant à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux et dont la conséquence est une variation de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane au cours du temps. Deux types de colmatage peuvent être considérés :

- *Colmatage réversible* : La matière apportée par convection à la surface de la membrane entraîne, outre la formation d'une couche de polarisation (voir dans la suite), la formation d'un dépôt de surface (gâteau). Il est possible par une action mécanique d'éliminer ce gâteau.

- *Colmatage irréversible* : Il s'agit d'un colmatage interne des membranes qu'il n'est pas possible d'éliminer après filtration. Il peut être dû à des phénomènes physico-chimiques (adsorption) ou mécaniques (blocage de pores par des molécules de tailles voisines).

L'analyse du colmatage en filtration sur membranes a fait et fait encore l'objet de nombreuses publications. Dans le cas particulier de la nanofiltration, des études ont porté sur le colmatage rencontré lors du traitement d'eaux usées ou d'effluents de l'industrie papetière par exemple [Manttari 2000⁷⁰, Schafer 1998¹⁰³]. Timmer et al. se sont plus particulièrement penchés sur le colmatage induit

par la nanofiltration d'un jus de fermentation d'acide lactique [Timmer 1994¹¹³]. Ils utilisent pour le caractériser une approche initialement introduite par van Boxtel en osmose inverse [Van Boxtel 1991¹²⁰]. Comme de nombreux modèles de colmatage, le phénomène est traduit à travers une ou plusieurs résistances supplémentaires dans la loi de Darcy (modèle des résistances en série présenté par Ousman et al. par exemple [Ousman 1995⁸⁶]).

L'analyse du colmatage n'est pas l'objet de l'étude présentée ici. Nous verrons d'ailleurs par la suite que nos manipulations ont été effectuées sur des temps relativement courts pour lesquels aucune diminution du flux de perméation ne fut observée (voir chapitre III). Des mesures de perméabilité hydraulique ont également montré qu'aucun colmatage irréversible n'était à déplorer dans notre cas.

1.2.3 - Polarisation de concentration

Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion de soluté antagoniste tendant à équilibrer les concentrations. A l'équilibre entre flux convectif et diffusif du soluté, un profil de concentration est créé à la paroi sur une épaisseur δ (couche de polarisation - figure II-6).

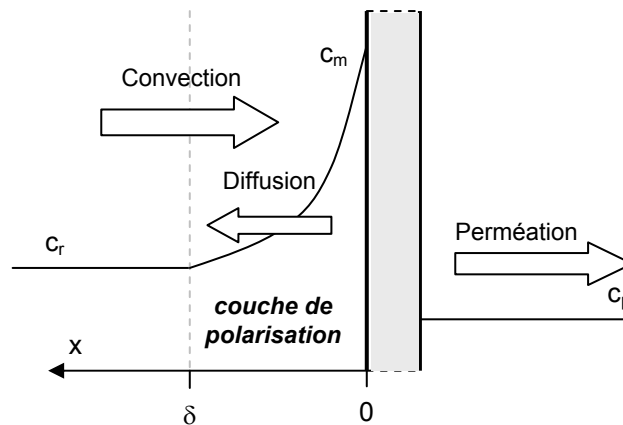


Figure II-6 . Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration

c_r , c_m et c_p sont les concentrations respectives du soluté dans le rétentat, à la surface de la membrane et dans le perméat.

A partir d'un bilan matière sur l'épaisseur de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane $J_s = J_v \cdot c_p$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_s = J_v c_p = J_v c_r - D \frac{dc(x)}{dx} \quad [\text{II-3}]$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce. En considérant que ce coefficient est indépendant de la concentration dans l'épaisseur du film (et donc de x) et assimilable au coefficient de diffusion à dilution infinie (concentrations faibles), l'intégration de [II-3] sur l'épaisseur δ donne (modèle du film) :

$$J_v = k \ln \left[\frac{c_m - c_p}{c_r - c_p} \right] \quad \text{avec} \quad k = \frac{D_\infty}{\delta} \quad [\text{II-4}]$$

k est le coefficient de transfert de matière dans la couche de polarisation. Il va dépendre des conditions hydrodynamiques du système et des propriétés physico-chimiques de la solution. Pour un flux de perméation donné, le phénomène de polarisation est d'autant plus faible que ce coefficient est élevé. L'expression [II-4] montre également que l'ampleur de la polarisation est d'autant plus importante que le flux de perméation est élevé pour un k donné.

1.2.4 - Evaluation d'une sélectivité - Réentions observée et intrinsèque

La sélectivité d'une membrane envers un soluté, i.e. sa capacité à retenir ce soluté, est caractérisée par un paramètre R appelé réention. Ce paramètre indique la différence de concentration entre perméat et rétentat. Il peut être défini de deux façons selon que la concentration dans le rétentat est prise comme égale à la concentration hors couche de polarisation (réention observée R_{obs}) ou égale à la concentration à la membrane (réention intrinsèque R_{int}). R_{obs} sera dans toutes les circonstances plus faible que R_{int} .

Réention *observée* R_{obs} :

$$R_{\text{obs}} = 1 - \frac{c_p}{c_r} \quad [\text{II-5}]$$

Réention *intrinsèque* R_{int} :

$$R_{\text{int}} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad [\text{II-6}]$$

R_{obs} est la réention obtenue expérimentalement et donc directement mesurable. Elle rend compte du transfert de soluté dans la couche de polarisation et dans la membrane. Elle dépend donc des conditions de polarisation.

R_{int} rend compte uniquement du transfert de soluté à travers la membrane (la membrane "réagit" directement à la concentration c_m). Elle est, elle, indépendante des conditions de polarisation et correspond au paramètre caractéristique d'un couple "membrane - soluté" en termes de sélectivité.

Les expressions [II-4] à [II-6] permettent de relier R_{obs} à R_{int} :

$$R_{obs} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - R_{int}}{R_{int}} \right) \exp\left(\frac{J_v}{k} \right)} \quad [II-7]$$

La figure II-7 représente les évolutions théoriques de R_{int} et R_{obs} selon le flux de perméation J_v . Ces évolutions sont celles rencontrées dans le cas où le soluté n'est pas totalement retenu (i.e. de taille inférieure aux pores de la membrane). Cette représentation est celle adoptée classiquement en filtration. La rétention observée est tracée pour deux conditions de polarisation différentes. $R_{obs,1}$ correspond à une polarisation de concentration d'ampleur moyenne (coefficient de transfert de matière k_1). $R_{obs,2}$ correspond à une polarisation au contraire relativement importante ($k_2 \ll k_1$).

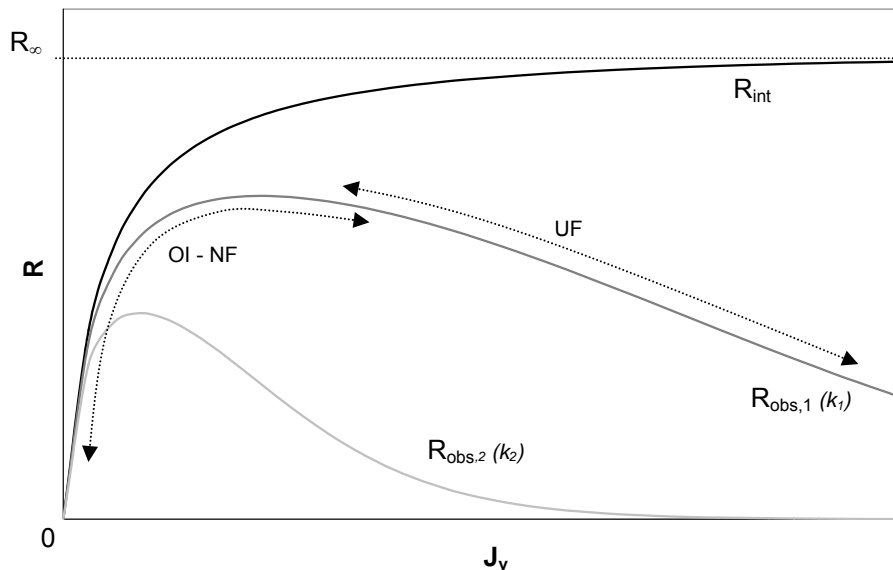


Figure II-7 . Evolution des rétentions intrinsèques et observées en fonction du flux de perméation - Influence du degré de polarisation sur R_{obs} - $k_1 \gg k_2$

A de faibles flux, le transfert de soluté à travers la membrane est principalement régi par la diffusion. La rétention intrinsèque est donc faible et tend vers 0 quand J_v tend vers 0. L'écart entre R_{obs} et R_{int} est de plus relativement peu important à ces flux. La polarisation de concentration est en effet d'ampleur négligeable pour des J_v faibles (équation [II-4]). A mesure que le flux augmente, le transfert

convectif résultant augmente graduellement et prend peu à peu le pas sur le transfert diffusif. La rétention intrinsèque augmente par conséquent de façon monotone jusqu'à atteindre une valeur seuil R_{∞} pour laquelle le flux diffusif est négligeable. L'augmentation de R_{obs} avec J_v est par contre limitée par la polarisation de concentration, phénomène prenant une ampleur importante aux flux élevés. En effet, à partir d'un certain flux, l'augmentation de c_m entraîne également une augmentation de c_p . R_{obs} diminue par conséquent avec J_v . On voit sur la figure II-7 que cette chute est d'autant plus grande et intervient d'autant plus tôt que le coefficient de transfert de matière k est faible.

En osmose inverse (OI) et nanofiltration, les conditions de polarisation sont telles que les rétentions observées se situent essentiellement dans une zone où R_{obs} augmente avec J_v . A l'inverse, les rétentions observées obtenues en ultrafiltration (UF) sont le plus souvent situées dans une zone où R_{obs} diminue distinctement avec J_v .

I.3 - Sélectivité en nanofiltration

I.3.1 - Effets stériques

Les membranes de nanofiltration sont considérées comme des membranes poreuses. Une partie de la sélectivité est donc gérée par des effets stériques. Ces effets sont bien entendu fonction de la forme et de la taille des solutés ainsi que de la dimension des pores de la membrane. Les membranes de nanofiltration possèdent classiquement des pores de rayon moyen compris entre 0.5 et 2 nm (figure II-1).

I.3.2 - Répulsions électrostatiques - Equilibre de Donnan

Les membranes de nanofiltration ont également pour particularité d'être des membranes chargées. Elles tiennent cette charge du matériau constituant la couche active ou/et de l'adsorption d'ions présents en solution (voir chapitre III - partie I-1). Cette charge leur confère une aptitude à "repousser" ou "attirer" les espèces chargées en solution suivant leur nature, i.e. attraction des contre-ions et répulsion des co-ions. Ces phénomènes peuvent être décrits de différentes manières que nous détaillerons par la suite (partie II-2). Il s'agit ici de décrire qualitativement le comportement des membranes de nanofiltration envers un soluté chargé. Ceci peut se faire à partir des travaux de Donnan, pour la première fois présentés en 1910 [Donnan 1995³²]. Donnan décrit plus particulièrement le transfert diffusif d'espèces chargées entre deux solutions ioniques de composition différente séparées par une membrane semi-perméable. Transposée au cas d'une membrane

chargée, la théorie de Donnan permet de déterminer comment se distribuent les ions d'un sel entre solution et membrane [Brun 1989²²].

La membrane est alors considérée comme un milieu homogène portant une charge fixe X_d (en mole par unité de volume). Soit un sel $A_{v_A}^{z_A} B_{v_B}^{z_B}$ (A: co-ion et B: contre-ion - z est la valence de l'ion et v les coefficients stoechiométriques) en solution au contact de la membrane. Ce sel va peu à peu diffuser dans la membrane jusqu'à un état d'équilibre (figure II-8). A cet état d'équilibre, la concentration en contre-ion dans la membrane est supérieure à celle dans la solution. A l'inverse, la concentration en co-ions est inférieure dans la membrane à celle dans la solution.

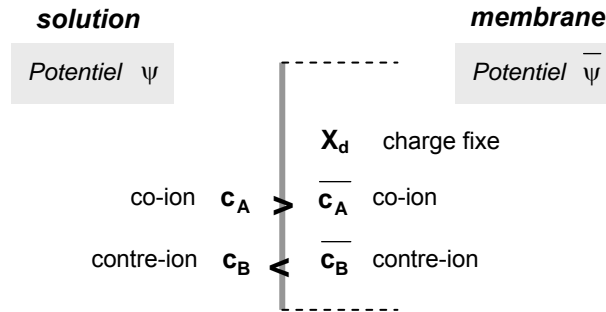


Figure II-8 . Equilibre de Donnan - Membrane de densité de charge X - Sel AB

L'électroneutralité dans chaque phase s'écrit :

$$\text{solution} \quad z_A c_A + z_B c_B = 0 \quad [\text{II-8}]$$

$$\text{membrane} \quad z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B + X_d = 0 \quad [\text{II-9}]$$

De plus, à l'équilibre, les potentiels électrochimiques de chaque espèce sont identiques dans les deux phases :

$$\text{co-ion} \quad \mu_A^0 + RT \ln a_A + z_A F \psi = \mu_A^0 + RT \ln \bar{a}_A + z_A F \bar{\psi} \quad [\text{II-10}]$$

$$\text{contre-ion} \quad \mu_B^0 + RT \ln a_B + z_B F \psi = \mu_B^0 + RT \ln \bar{a}_B + z_B F \bar{\psi} \quad [\text{II-11}]$$

En considérant que concentrations et activités sont assimilables (solutions suffisamment diluées), les équations [II-10] et [II-11] reviennent à :

$$\frac{1}{z_A} \ln \left(\frac{\bar{c}_A}{c_A} \right) = \frac{1}{z_B} \ln \left(\frac{\bar{c}_B}{c_B} \right) = \frac{F}{RT} (\psi - \bar{\psi}) = -\frac{F}{RT} \Delta \psi_D \quad [\text{II-12}]$$

avec $\Delta\psi_D$ le potentiel de Donnan défini par :

$$\Delta\psi_D = \bar{\psi} - \psi \quad [\text{II-13}]$$

[II-12] peut également s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\bar{c}_A}{c_A} = \exp\left(\frac{-z_A F}{RT} \Delta\psi_D\right) \text{ et } \frac{\bar{c}_B}{c_B} = \exp\left(\frac{-z_B F}{RT} \Delta\psi_D\right) \quad [\text{II-14}]$$

Ces dernières valeurs (équation [II-14]) sont les coefficients de partage entre solution et membrane. Ils seront utilisés par la suite lors de la mise en place d'un modèle de transport propre aux espèces chargées en nanofiltration (partie II-2).

Les équations [II-8], [II-9] et [II-12] permettent notamment de relier la concentration en co-ion dans la membrane à la densité de charge de cette dernière :

$$\frac{\bar{c}_A}{c_A} = \left(\frac{z_A c_A}{X_d + z_A c_A} \right)^{\frac{|z_A|}{|z_B|}} \quad [\text{II-15}]$$

Cette expression permet d'expliquer qualitativement la rétention d'un sel par une membrane chargée, si on considère que la rétention en co-ions détermine la rétention totale en sel [Peeters 1998⁹²]. On voit alors que la concentration en co-ion dans la membrane est d'autant plus petite devant la concentration en solution, i.e. rétention en sel élevée, que :

- sa concentration en solution (et donc la concentration en sel) est faible
- la densité de charge de la membrane est élevée (en valeur absolue)
- la valence du co-ion est importante
- la valence du contre-ion est faible

Une densité de charge membranaire élevée devant la concentration en sel en solution implique une répulsion importante des co-ions et donc une rétention élevée du sel. A l'inverse, les phénomènes de répulsion électrostatique sont moins importants à des concentrations en sel plus élevées et/ou des densités de charge plus faibles. Nous verrons d'ailleurs par la suite que les répulsions électrostatiques sont plus exactement fonction du rapport entre densité de charge et concentration de sel en solution (partie II-2). Les tendances observées en fonction de la valence des ions sont facilement explicables par le fait qu'un co-ion sera d'autant plus retenu que sa valence est élevée. Un contre-ion sera au contraire d'autant plus attiré par la membrane qu'il présentera une valence élevée et "entraînera" donc (par électroneutralité) une plus grande quantité de co-ions à travers la membrane.

Peeters et al. vérifient ces tendances sur plusieurs membranes de nanofiltration en utilisant trois sels minéraux de valences différentes (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4) à des concentrations variables [Peeters 1998⁹²]. Ils montrent que la plupart d'entre elles suivent les tendances prévues par un équilibre de type Donnan. La figure II-9, tirée de leurs travaux, résume de façon assez claire tout ce qui a été dit ici. Les rétentions (obtenues à $\Delta P = 5$ bar - polarisation de concentration faible) sont tracées en fonction de la concentration en sel. Les rétentions diminuent bien avec c . Les positions relatives de chaque rétention sont de plus en accord avec les valences des différents ions et le signe de la charge des membranes.

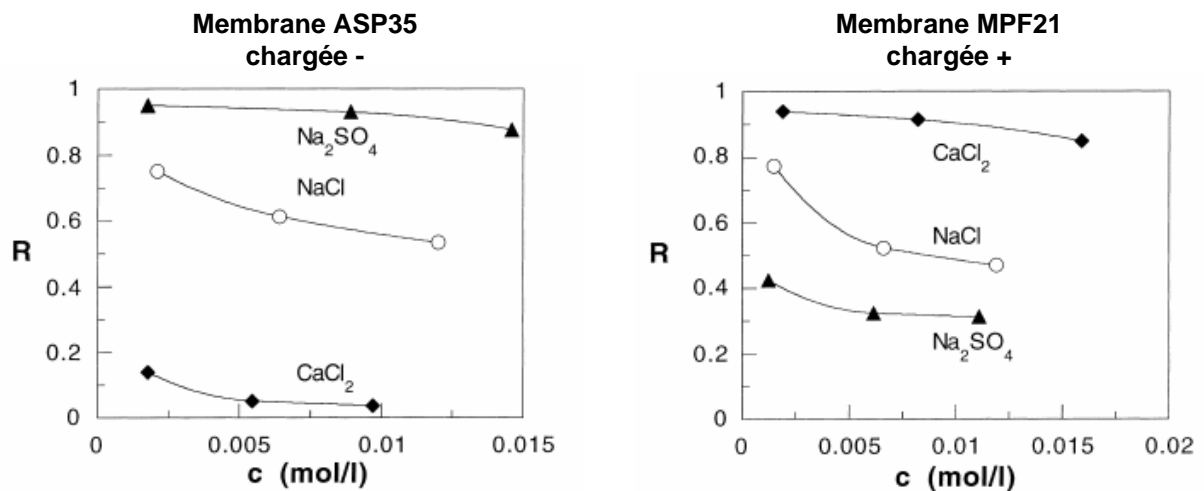


Figure II-9 . Influence de la concentration sur la rétentions de sels minéraux sur deux membranes de nanofiltration - Résultats expérimentaux de Peeters et al. [Peeters 1998⁹²]

Il est à noter que ces tendances sont caractéristiques d'un sel unique (complètement dissocié) en solution. Dans le cas de mélanges de sels (plus de deux ions en solution), ces variations sont beaucoup plus compliquées à prévoir qualitativement. Les équilibres mis en jeu sont alors particulièrement complexes.

II - Modèles de transport

Seule la rétention observée (R_{obs}) est accessible expérimentalement. Celle-ci est le résultat du transfert de soluté dans la couche de polarisation et dans la membrane. Afin de s'affranchir du phénomène de polarisation et d'étudier ainsi plus spécifiquement le transfert de soluté dans la membrane, il est nécessaire de connaître la rétention intrinsèque R_{int} . Il s'agit donc de déterminer la concentration c_m à la paroi de la membrane. Différentes méthodes de calcul de c_m existent. Deux d'entre elles ont été utilisées lors de ce travail. La première partie de ce paragraphe est consacrée à leur description. Il est ensuite possible de confronter les rétentions intrinsèques déterminées à partir de résultats expérimentaux à celles calculées par des modèles de transfert dans des milieux poreux. Ces modèles permettent de relier R_{int} au flux de perméation J_v à travers les propriétés de la membrane (rayon de pore, charge,...) et des solutés mis en jeu (diffusivité, rayon de Stokes, charge,...). Ils peuvent donc servir à caractériser les membranes utilisées (chapitre III) et/ou à appuyer les interprétations des différents résultats obtenus par la suite (chapitre IV). Différentes approches existent là encore. La deuxième partie de ce paragraphe s'attache à décrire les modèles sélectionnés et à expliquer ces choix.

II.1 - Transfert dans la couche de polarisation - Calcul de R_{int}

Les deux méthodes de calcul de R_{int} présentées ici sont celles décrites par van den Berg et Smolders en 1989 [Van den Berg 1989¹²¹]. Elles sont encore tout à fait d'actualité et restent employées par de nombreux auteurs (voir [Koyuncu 2002⁵⁵, Levenstein 1996⁶¹] par exemple).

II.1.1 - Calcul de R_{int} à partir de $\Delta\pi$ - "Osmotic pressure method" - Méthode OPM

Cette première possibilité consiste à déterminer c_m , et donc R_{int} , à partir de la différence de pression osmotique $\Delta\pi$ engendrée lors de la filtration :

$$\Delta\pi = \pi_m - \pi_p \quad \text{[II-16]}$$

Avec π_m et π_p les pressions osmotiques côté rétentat (à la surface de la membrane) et perméat.

$\Delta\pi$ est déterminée expérimentalement pour une pression transmembranaire donnée à partir du flux de perméation J_v :

Solvant + soluté :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m} \quad [\text{II-2}]$$

$$\Delta \pi = \Delta P - J_v \mu R_m \quad [\text{II-17}]$$

R_m est la résistance de la membrane au transfert de solvant. Si aucun colmatage n'a lieu lors de la filtration (hypothèse vérifiée par la suite dans le cas de cette étude), R_m est identique à la résistance hydraulique de la membrane, elle-même calculée à partir des flux à l'eau effectués avant chaque manipulation :

Solvant pur :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu_0 R_m} \quad [\text{II-18}]$$

Connaissant c_p et la relation pression osmotique - concentration pour un soluté donné, c_m peut donc être déterminée à partir des relations [II-16] et [II-17]. Il est à noter que la viscosité de la solution à l'intérieur des pores intervient également (relation [II-17]). En première approximation, elle a été considérée comme égale à la viscosité d'une solution de concentration c_p . Le calcul montre d'ailleurs que de faibles variations de cette viscosité n'entraînent pas d'écart majeur dans la détermination de c_m aux gammes de concentrations utilisées.

Dans le cas particulier où la pression osmotique d'un soluté suit une loi de Van't Hoff de type $\pi = RTc$, R_{int} peut s'exprimer simplement :

$$R_{int} = \frac{1}{1 + c_p \frac{RT}{\Delta P - J_v \mu R_m}} \quad [\text{II-19}]$$

Cette méthode de détermination de R_{int} peut paraître séduisante mais de nombreuses limitations existent quant à son application à notre étude. La principale est qu'il n'est pas possible de déterminer les rétentions intrinsèques de solutés en mélange. Dans ce cas précis, plusieurs solutés sont responsables de la pression osmotique. Il est encore possible de calculer π_p d'après les concentrations c_p des différents solutés en supposant que les pressions osmotiques sont additives. Il est par contre impossible de déduire les concentrations c_m à partir de la connaissance du seul terme π_m .

De plus, même dans le cas de solutions "simples" ne comportant qu'un soluté, cette méthode requiert une connaissance des relations exactes entre pression osmotique, viscosité et concentration. Ces

relations sont disponibles pour les solutés utilisés dans cette étude (glucose [Nabetani 1992⁷⁹], lactate de sodium [Lo Presti 2000⁶⁴], acide lactique [1967-1968²⁸] - Annexe A-I). Cependant, seules les relations concernant le glucose ont amené à des résultats cohérents. Les rétentions intrinsèques calculées pour le lactate de sodium et l'acide lactique étaient respectivement sous- et surestimées par rapport aux résultats donnés par la méthode VVM, plus sûre, présentée dans la suite.

Les rétentions intrinsèques calculées par cette méthode dans le cas d'une solution de glucose à 0.1 M sont tracées sur la figure suivante à droite. Les flux correspondants (flux à l'eau avant expérience et flux de perméation pendant l'expérience) sont également tracés. La pression osmotique calculée par [II-17] correspond approximativement à l'écart entre ces flux.

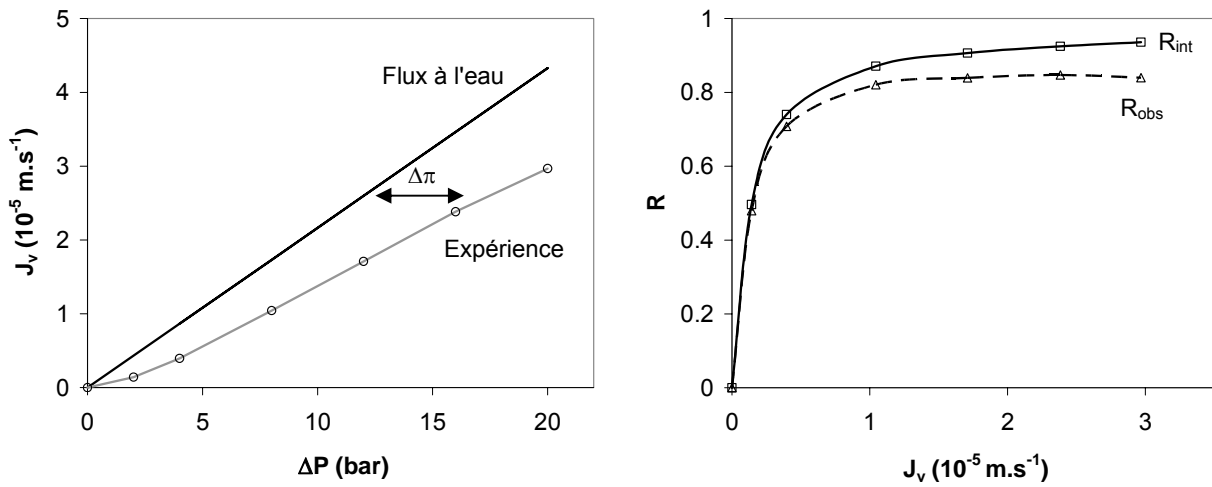


Figure II-10 . Calcul de R_{int} - "Osmotic Pressure Method" - Solution de glucose à 0.1 M - Membrane DK14

Notons enfin que la connaissance de c_m permet également de déterminer le coefficient de transfert de matière k dans la couche de polarisation à partir du modèle du film :

$$\ln\left(\frac{c_m - c_p}{c_r - c_p}\right) = \frac{J_v}{k} \quad [\text{II-20}]$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{c_m - c_p}{c_r - c_p}\right)$ en fonction de J_v donne une droite de pente $1/k$. Ceci est illustré par la figure

II-11. Ces calculs vont notamment nous servir lors de la mise en place du calcul de R_{int} par la méthode VVM présentée par la suite.

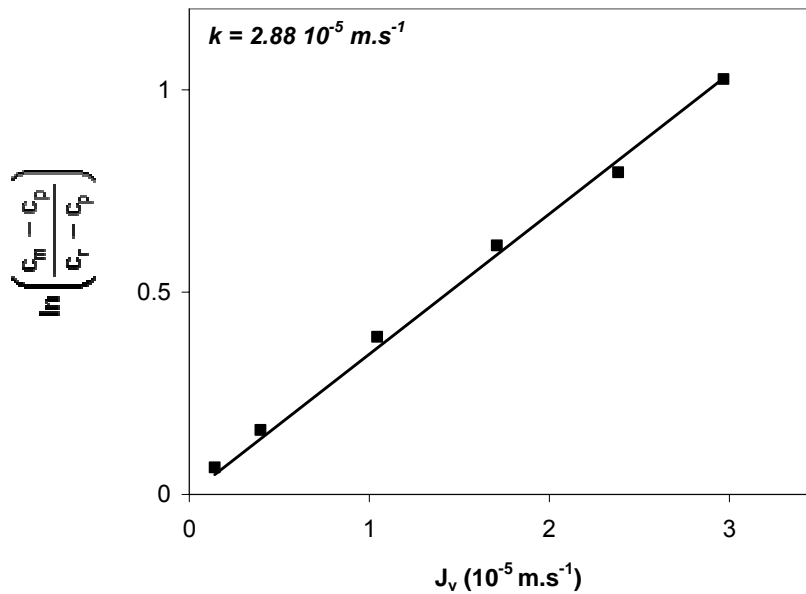


Figure II-11 . Détermination graphique du coefficient de matière k - Solution de glucose à 0.1 M - Membrane DK14

II.1.2 - Calcul de R_{int} - "Velocity variation method" - Méthode VVM :

Cette deuxième méthode utilise l'expression suivante tirée du modèle du film reliant rétention intrinsèque et rétention observée (expression équivalente à [II-7]) :

$$\ln \left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} \right) = \ln \left(\frac{1-R_{int}}{R_{int}} \right) + \frac{J_v}{k} \quad [\text{II-21}]$$

Le coefficient de transfert de matière k est le plus souvent relié aux conditions hydrodynamiques et aux propriétés du soluté par l'intermédiaire d'une corrélation impliquant le nombre de Sherwood :

$$\text{Sh} = \frac{k d_h}{D} = \text{pRe}^q \text{Sc}^r \left(\frac{d_h}{L} \right)^s \quad [\text{II-22}]$$

Avec Re le nombre de Reynolds $\text{Re} = \rho v_t d_h / \mu$

Sc le nombre de Schmidt $\text{Sc} = \mu / \rho D$

L la longueur du module ou de la cellule de filtration

v_t la vitesse du fluide tangentiellement à la membrane

p, q, r et s sont des paramètres ajustables qui dépendent du type d'écoulement (laminaire - turbulent) et de sa géométrie. De nombreuses corrélations propres aux opérations membranaires existent quant aux écoulements dans des conduites cylindriques ou planes [Gekas 1987³⁸]. Les principales sont répertoriées par Da Costa et al. [Da Costa 1991²⁹].

Régime	p	q	r	s	Conditions	Auteurs	Référence
Laminaire	0.664	0.5	0.33	0.33	$L < 0.029d_h Re$	Grober	[Da Costa 1991 ²⁹]
Laminaire	1.86	0.33	0.33	0.33	$L > 0.029d_h Re$	Graetz-Leveque	
Turbulent	0.023	0.875	0.25	-	$1 < Sc < 1000$	Deissler	
Turbulent	0.0096	0.91	0.35	-	$Sc > 1000$	Harriot-Hamilton	
<i>Avec espaceur UF</i>	0.0096	0.51	0.6	-	$Sc > 5.10^6$ $Re < 10$ $3.10^{-3} < d_H/L < 7.10^{-3}$	Da Costa	
<i>Avec espaceur RO</i>	0.065	0.875	0.25	-	$Sc < 1000$ $100 < Re < 1000$ $2.10^{-3} < d_H/L < 4.10^{-3}$	Schock-Miquel	[Schock 1987 ¹⁰⁴]

Tableau II-2 . Corrélations de transfert de matière - Paramètres p, q, r et s (relation [II-22])

Les corrélations classiques pour des régimes laminaire et turbulent (4 premières lignes du tableau II-2) ont été déterminées expérimentalement pour des écoulements simples, en absence d'espaceur. La présence d'espaceurs change radicalement le profil de l'écoulement (voir par exemple [Schwinge 2004¹⁰⁵, Zimmerer 1996¹⁴²]). Leur but est d'améliorer le transfert dans la couche de polarisation (= diminution du phénomène de polarisation) par la création de zones instables dans l'écoulement. L'écoulement est cependant stationnaire et l'on ne peut considérer que les espaceurs génèrent un régime turbulent (bien qu'ils soient parfois appelés abusivement promoteurs de turbulence). Les corrélations classiques obtenues en absence d'espaceur ne sont donc pas directement applicables à notre cas.

Schock et Miquel sont les premiers à déterminer les paramètres p,q et r (le terme $(d_H/L)^s$ est inclus dans p) pour des modules spiralés d'osmose inverse équipés de différents espaceurs [Schock 1987¹⁰⁴]. Da Costa et al. déterminent quant à eux des paramètres moyens propres à différents espaceurs de cellules d'ultrafiltration [Da Costa 1991²⁹]. Ces dernières corrélations ont été obtenues pour des valeurs du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt très différentes, notamment en raison des espèces utilisées (NaCl pour Schock et Miquel et dextrans pour Da Costa). Les nombres de Reynolds et de Schmidt moyens rencontrés lors de notre étude se situent respectivement aux alentours de 300-1400 et 700-1300. La corrélation la plus adaptée paraît donc être celle de Schock et Miquel obtenue en osmose inverse. Cependant, cette corrélation est spécifique au module et aux

espaceurs utilisés par ces auteurs et notamment à une valeur du rapport d_H/L ($d_H/L = 7.10^{-3}$ pour la cellule Sepa CF et l'espaceur 47 mils d'Osmonics utilisés pour notre étude - calcul effectué au chapitre III). Elle ne peut donc qu'approximer le coefficient de transfert de matière dans notre cas.

L'idéal serait donc de déterminer la corrélation spécifique aux conditions de notre étude. Il est cependant particulièrement difficile d'obtenir les paramètres p , q , r pour une géométrie particulière sans de nombreuses séries d'expériences. C'est la raison pour laquelle van den Berg propose de simplifier cette approche et aboutit à une méthode de détermination de k semi empirique ne s'appuyant que sur un nombre limité d'expériences [Van den Berg 1989¹²¹].

L'observation à la base de cette méthode est que les corrélations du type [II-22] montrent une dépendance entre coefficient de transfert de matière et vitesse tangentielle du type :

$$k = \frac{1}{c_{VVM}} v_t^q \quad [\text{II-23}]$$

avec q l'exposant du nombre de Reynolds dans la corrélation originale. c_{VVM} regroupe l'ensemble des paramètres autres que la vitesse tangentielle v_t . En considérant que $s = 0$, et donc pour un rapport d_H/L donné, il s'écrit :

$$c_{VVM} = \frac{1}{p} \left(\frac{\mu}{\rho d_H} \right)^q \frac{d_H}{D} \frac{1}{Sc^{1/r}} \quad [\text{II-24}]$$

La relation entre R_{obs} et R_{int} devient alors :

$$\ln \left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} \right) = \ln \left(\frac{1-R_{int}}{R_{int}} \right) + c_{VVM} \frac{J_v}{v_t^q} \quad [\text{II-25}]$$

c_{VVM} est ensuite considéré comme indépendant du degré de polarisation, c'est à dire du flux de perméation et de la vitesse tangentielle. Par conséquent, d'après [II-25], la variation de $\ln \left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} \right)$ en fonction de J_v/v_t^q à un J_v donné (i.e. à différentes vitesses tangentielles) donne une droite de pente $1/c_{VVM}$ dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer R_{int} . La variation de R_{int} avec J_v est obtenue en répétant cette procédure à différentes valeurs de J_v . Cette démarche revient en quelque sorte à extrapoler chaque rétention observée à vitesse tangentielle infinie, i.e. dans des conditions où la polarisation de concentration tend vers zéro.

La difficulté réside dans le choix de l'exposant q . De prime abord, la corrélation de Schock et Miquel étant la plus adaptée à la géométrie de l'écoulement dans notre cas, $q = 0.875$ paraît être le meilleur

choix (c'est également celui fait par d'autres auteurs travaillant dans les mêmes conditions [Koyuncu 2002⁵⁵]). Il est possible de vérifier ceci à partir des coefficients de transfert de matière calculés par la méthode OPM présentée précédemment dans le cas d'une solution de glucose. Sachant que, selon [II-23] :

$$\ln k = \ln \frac{1}{c_{VVM}} + q \ln v_t \quad [\text{II-26}]$$

q peut être déterminé à partir des valeurs de k calculées à différentes vitesses tangentielles :

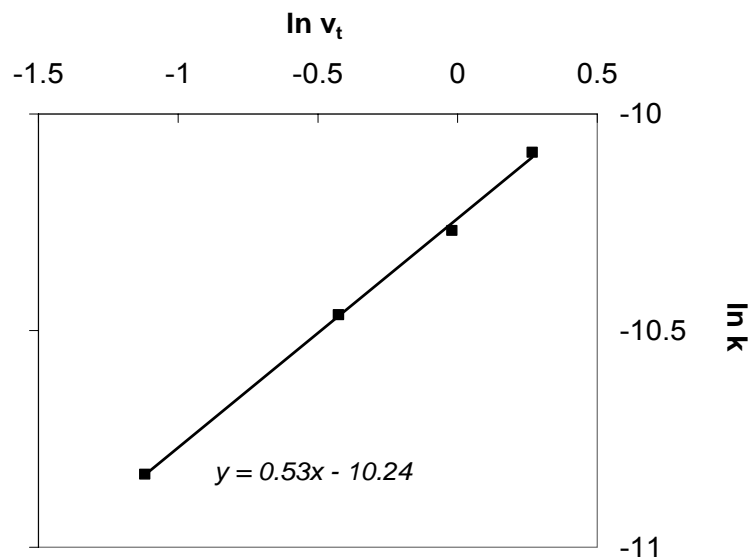


Figure II-12 . Détermination de l'exposant q à partir des valeurs de k calculées par la méthode OPM - Solution de glucose à 0.1 M - Membrane DK14

Un coefficient q de 0.53 est déterminé pour cette manipulation (Figure II-12). Le même calcul, effectué à partir de résultats obtenus sur d'autres membranes, montre une valeur moyenne proche de 0.5. Dans certains cas, des valeurs pouvant atteindre 0.4 ou 0.8 sont cependant déterminées.

Compte tenu des considérations précédentes, il est donc difficile de conclure quant à la valeur de q la plus appropriée dans notre cas. Notre choix a été d'effectuer les calculs de rétention intrinsèque par la méthode VVM en prenant à la fois $q = 0.875$ (coefficient préconisé par Schock et Miquel) et $q = 0.5$. Une valeur moyenne de R_{int} a ensuite été calculée à partir des R_{int} déterminées avec ces deux valeurs de q (voir figure II-14).

D'une manière générale, quelle que soit la valeur de l'exposant q, la détermination graphique de R_{int} s'avère satisfaisante. La figure II-13 illustre le calcul de R_{int} avec $q = 0.875$ à partir de rétentions observées pour une solution simple de glucose. Chaque groupe de points correspond à des valeurs

expérimentales de R_{obs} à différentes vitesses tangentielle pour un flux de perméation donné. Il s'agit donc de faire passer des droites de pente identique par chacun de ces groupes et de déterminer ensuite leur ordonnée à l'origine. L'excellent accord entre droites et points expérimentaux confirme que l'hypothèse $c_{VVM} = \text{constante}$ peut raisonnablement être faite.

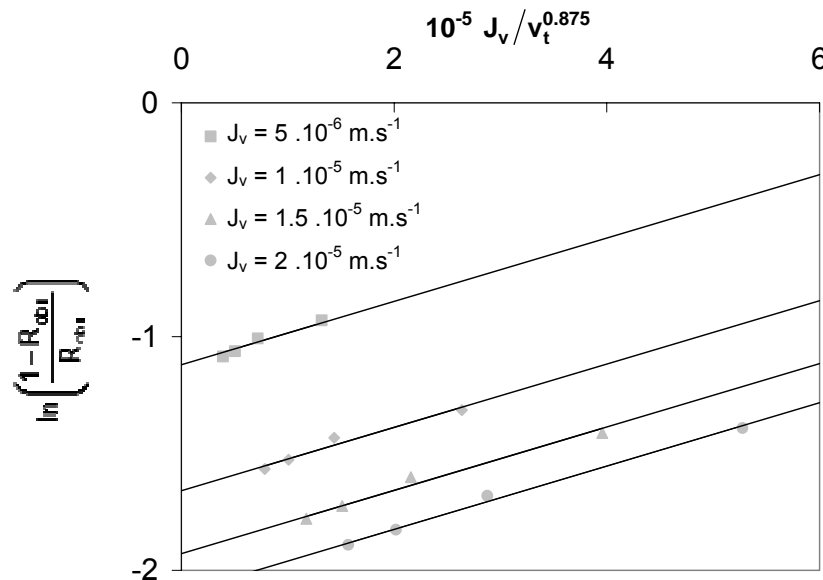


Figure II-13 . "Velocity Variation Method" - Détermination de R_{int} à partir des R_{obs} à différentes vitesses tangentielles - Solution de glucose 0.1 M - membrane DK14

Les rétentions intrinsèques ainsi calculées pour $q = 0.875$ et $q = 0.5$ sont portées sur la figure II-14. Dans le cas du glucose (II-14a), ces rétentions sont très proches et indiquent le peu de sensibilité du calcul à la valeur de q . Cependant, cette différence représente l'incertitude minimum (variation de l'ordre de 2 % autour d'une valeur moyenne de R_{int}) que l'on a pu retrouver sur l'ensemble de nos expériences. Des variations plus importantes (au maximum de 10 % autour d'une valeur moyenne) ont en effet été observées dans le cas du lactate de sodium par exemple (Figure II-14b). La sensibilité du calcul de R_{int} à la valeur de q semble par conséquent dépendre du domaine de rétention concerné (incertitude faible aux rétentions élevées et plus importante aux rétentions faibles).

Les valeurs de R_{int} calculées à partir des coefficients de transfert de matière données par les corrélations de Costa et de Schock et Miquel sont dans tous les cas relativement éloignées de celles calculées par cette approche. Ceci montre clairement que ce type de corrélation est spécifique d'une géométrie d'écoulement et/ou d'un espaceur et ne peut être considérée comme "universelle".

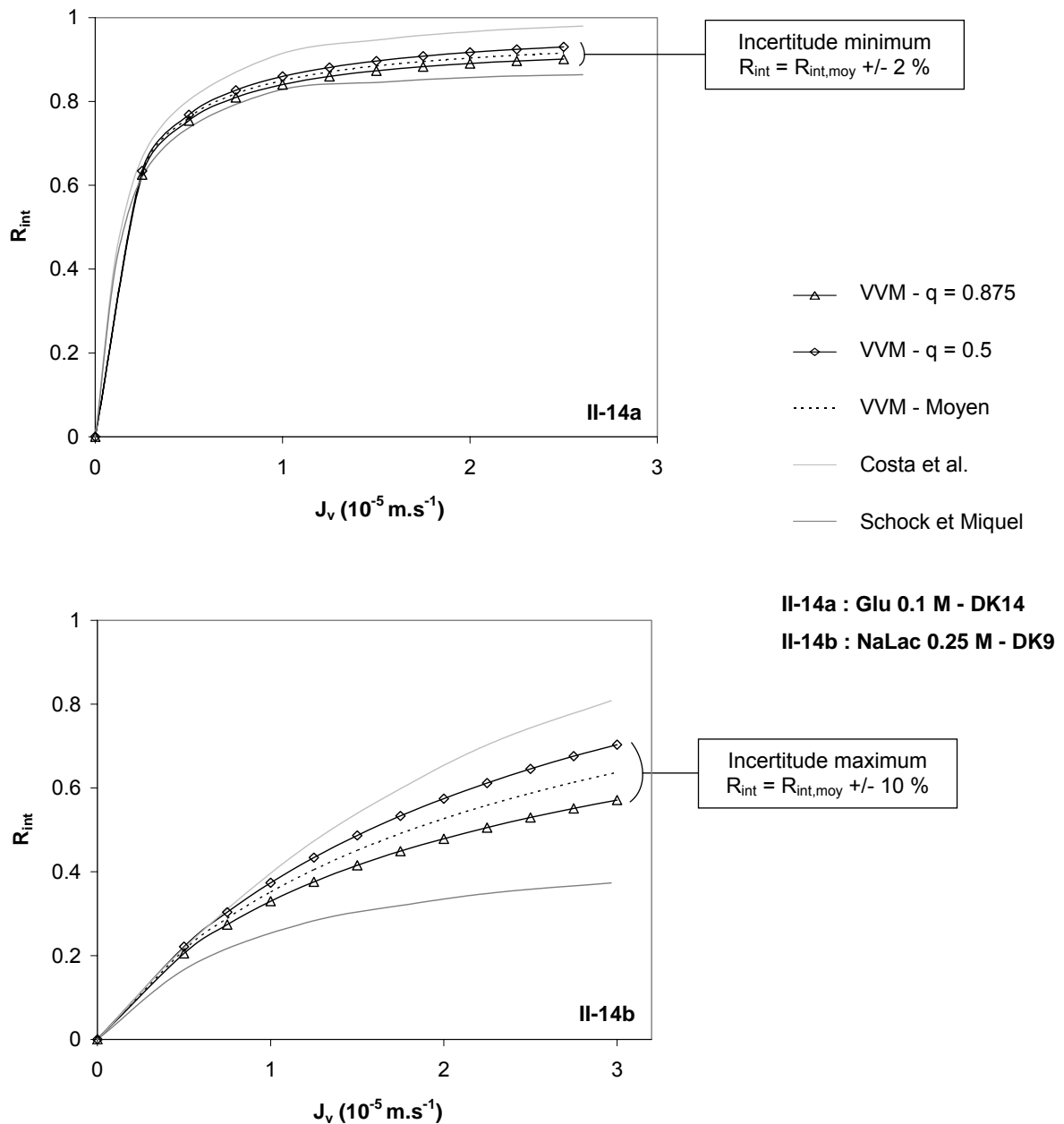


Figure II-14a et II-14b - Rétentions intrinsèques calculées par la méthode VVM pour des valeurs de q différentes - Comparaison avec les R_{int} calculées par les corrélations de Costa et Schock/Miquel

La méthode VVM a été utilisée pour déterminer les R_{int} d'un soluté qu'il soit seul en solution ou en mélange. Par souci d'exactitude, toutes les manipulations ont été effectuées à plusieurs vitesses tangentielles afin de déterminer au mieux chaque rétention intrinsèque. Sauf indication contraire, toutes les rétentions intrinsèques présentées dans la suite de ce travail sont les rétentions intrinsèques "moyennes" calculées à partir des R_{int} obtenues pour $q = 0.5$ et $q = 0.875$.

II.2 - Transfert dans la membrane - Modèles théoriques

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. Deux types d'approches principales sont à distinguer. La première, fondée sur la théorie de la thermodynamique irréversible, décrit de manière phénoménologique le transfert d'un soluté à travers la membrane. La deuxième repose sur des considérations hydrodynamiques et/ou électrocinétiques et permet une description moins empirique des phénomènes de transport.

II.2.1 - Modèle issu de la thermodynamique irréversible :

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 [Kedem 1958⁵⁷]. Spiegler et Kedem l'appliquent ensuite à des membranes d'osmose inverse en 1966 [Spiegler 1966¹⁰⁸]. Il s'agit d'un modèle "boîte noire" sans description à proprement parler du transport des solutés à travers la membrane. 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 1994¹²⁶]. 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 :

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad [\text{II-27}]$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) \bar{c} J_v \quad [\text{II-28}]$$

avec \bar{c} la concentration moyenne en soluté dans les pores. Ces expressions font apparaître deux coefficients phénoménologiques ω 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 ω 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 :

$$J_v = -P_l \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad [\text{II-29}]$$

$$J_s = -\bar{P} \frac{d\bar{c}}{dx} + (1-\sigma) \bar{c} J_v \quad [\text{II-30}]$$

P_l est la perméabilité hydraulique locale de la membrane à la coordonnée x et \bar{P} le coefficient de perméabilité local du soluté. Par intégration sur l'épaisseur de la membrane, P_l , \bar{P} et σ étant considérés comme constants, on obtient :

$$\frac{J_v (1-\sigma) \Delta x}{\bar{P}} = \ln \frac{c_p \sigma}{c_p - c_m (1-\sigma)} \quad [\text{II-31}]$$

Ou, en introduisant le coefficient de rétention intrinsèque R_{int} :

$$R_{int} = \frac{(1 - \exp(-J_v A)) \sigma}{1 - \sigma \exp(-J_v A)} \quad [\text{II-32}]$$

et

$$A = \frac{1-\sigma}{\bar{P}} \Delta x = \frac{1-\sigma}{P_{SK}} \quad [\text{II-33}]$$

où $P_{SK} = \frac{\bar{P}}{\Delta x}$ est la perméabilité du soluté.

L'évolution du taux de rétention R_{int} en fonction du flux de perméation est donc présidée par les deux coefficients phénoménologiques σ et P_{SK} . Il est donc possible de déterminer ces deux coefficients à partir des résultats expérimentaux de rétention [Combe 1996²⁶, Nakao 1981⁸⁰].

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 :

$$\lim_{J_v \rightarrow \infty} R_{int} = \sigma \quad [\text{II-34}]$$

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

$$\lim_{J_v \rightarrow 0} \frac{dR_{int}}{dJ_v} = \frac{\sigma}{P_{SK}} \quad [\text{II-35}]$$

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 [Combe 1996²⁶]. Leur détermination directe par identification entre modèle et résultats expérimentaux (méthode des moindres carrés par exemple) est donc préférée [Nakao 1981⁸⁰].

Ce modèle permet donc d'associer un couple (σ, P_{SK}) 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_{SK}) 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_{SK} aux caractéristiques de la membrane (rayon de pore, charge, matériau,...) et du soluté étudié (rayon hydrodynamique, charge, valence,...). Des relations existent dans le cas d'un soluté neutre [Schaep 2001¹⁰², Van der Bruggen 2002¹²³, Wang 1995¹³⁰]. Elle impliquent de nombreuses hypothèses quand il s'agit d'une espèce et d'une membrane chargées [Tsuru 1991¹¹⁷, Wang 1995¹³⁰]. Pour cette dernière raison, il ne nous a pas paru judicieux d'utiliser ce type de modèle par la suite.

II.2.2 - Modèles hydrodynamique et électrocinétique

Rétention de solutés neutres - Approche hydrodynamique simple

L'approche hydrodynamique telle que la présente Deen en 1987 [Deen 1987³¹] permet de décrire le transport d'une molécule neutre ou chargée au sein d'un milieu poreux. Nous ne l'avons cependant utilisée que dans le cas de solutés neutres. Des modèles plus récents (dont le modèle présenté par la suite) permettent en effet une description plus satisfaisante des phénomènes de transport dans le cas de solutés chargés.

L'écoulement d'une particule sphérique de rayon r_s au sein d'un pore de rayon r_p dans la direction x est régie par l'équation [II-36]. Cette relation découle de l'équilibre entre force de diffusion et forces hydrodynamiques s'exerçant sur la particule [Deen 1987³¹].

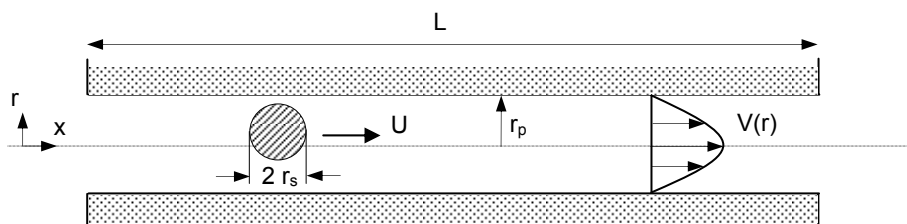


Figure II-15 . Transfert d'un soluté au sein d'un pore - Approche hydrodynamique

$$\underbrace{-k_B T \frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial x}}_{\text{Forces de diffusion}} - \underbrace{f_\infty K (U - G V)}_{\text{Forces hydrodynamiques}} = 0 \quad \text{avec} \quad f_\infty = 6\pi\mu r_s \quad [\text{II-36}]$$

U et V sont les vitesses respectives de la particule et du solvant dans la direction x, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Les hypothèses sous-jacentes sont les suivantes :

- les rayons du pore et du soluté sont très grands devant celui du solvant, alors considéré comme un milieu continu,
- afin de négliger les résistances au transfert à l'entrée et à la sortie des pores, la longueur du pore L est très supérieure à son rayon r_p ,
- la solution d'alimentation est suffisamment diluée pour négliger toutes interactions soluté-soluté. Cette dernière hypothèse permet par ailleurs de considérer la solution comme idéale et de raisonner en termes de concentration et non d'activité,
- la contribution des variations de pression au sein du pore sur le potentiel chimique est négligeable. Bowen montre que cette hypothèse est vérifiée en nanofiltration [Bowen 2002²⁰],
- la vitesse U de la molécule est constante quelle que soit sa position dans le pore. Il s'agit en réalité d'une vitesse moyenne dans la direction x

Différents coefficients apparaissent dans le terme exprimant les forces hydrodynamiques. f_∞ est le coefficient de friction découlant de la loi de Stokes-Einstein. Il correspond aux forces s'exerçant sur une particule libre en solution diluée. Le soluté étant confiné à l'intérieur d'un pore, sa valeur est corrigée à travers les coefficients K et G.

La relation [II-36] peut se réécrire en termes de flux de soluté $J_s = U \bar{c}$:

$$J_s = -K^{-1} D_\infty \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + G V \bar{c} \quad [\text{II-37}]$$

Il s'agit de l'équation classique du transport d'un soluté en solution diluée (couplage diffusion/convection) corrigée par les coefficients K et G. On voit ici que K^{-1} rend compte de la gêne occasionnée par le pore sur le flux diffusif (diminution du degré de liberté de la molécule entre la solution et le pore). G représente quant à lui l'effet des forces de friction dues au pore sur le flux convectif. Ces deux coefficients vont dépendre à la fois du rapport $\lambda = r_s/r_p$ et de la position radiale à l'intérieur du pore.

J_s correspond en effet à un flux de soluté local en une certaine position radiale r . Il est possible d'obtenir une expression de J_s moyennée sur la section du pore en tenant compte des variations de V et de \bar{c} selon r :

- La vitesse du solvant dans le pore est supposée suivre un profil parabolique classique de type Poiseuille :

$$V = 2 \langle V \rangle (1 - \beta^2) \quad [\text{II-38}]$$

où $\langle V \rangle$ est la vitesse moyenne et où $\beta = \frac{r}{r_p}$ traduit une position radiale relative (adimensionnelle)

- Pour simplification, la concentration \bar{c} est considérée comme le produit de deux fonctions indépendantes :

$$\bar{c} = g(x) \exp\left(\frac{-E(\beta)}{k_B T}\right) \quad [\text{II-39}]$$

$g(x)$ représente la variation axiale de \bar{c} . Le deuxième terme de cette équation correspond au profil radial de \bar{c} . Cette écriture suppose que le soluté ne subit aucune force de diffusion ou de convection suivant r . $E(\beta)$ est l'énergie potentielle due aux interactions électrostatiques entre le soluté et les parois du pore.

Une molécule de rayon r_s ne peut se situer à une position radiale supérieure à $r_p - r_s$. J_s et \bar{c} sont donc nuls pour $\beta > 1 - \lambda$. Le flux moyen $\langle J_s \rangle$ s'écrit alors :

$$\langle J_s \rangle = 2 \int_0^{1-\lambda} J_s \beta d\beta = -2D_\infty \int_0^{1-\lambda} K^{-1} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \beta d\beta + 2 \int_0^{1-\lambda} G V \bar{c} \beta d\beta \quad [\text{II-40}]$$

Les équations [II-38] et [II-39] combinées à cette dernière expression permettent d'exprimer $\langle J_s \rangle$ de la manière suivante :

$$\langle J_s \rangle = -K_d D_\infty \frac{d \langle \bar{c} \rangle}{dx} + K_c \langle V \rangle \langle \bar{c} \rangle \quad [\text{II-41}]$$

où $\langle \bar{c} \rangle$ est définie de la même façon que $\langle J_s \rangle$ (équation [II-40]). K_c et K_d sont les valeurs moyennes de K^{-1} et G telles que définies ci après :

$$K_c = \frac{2 \int_0^{1-\lambda} G(1-\beta^2) e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \beta d\beta}{\int_0^{1-\lambda} e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \beta d\beta} \quad \text{et} \quad K_d = \frac{\int_0^{1-\lambda} K^{-1} e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \beta d\beta}{\int_0^{1-\lambda} e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \beta d\beta} \quad [\text{II-42}]$$

Dans le cas de solutés neutres, i.e. $E = 0$, Deen considère que K_c et K_d sont reliés aux coefficients K^{-1} et G calculés sur l'axe du pore :

$$K_d \equiv K_{(r=0)}^{-1} \quad [\text{II-43}]$$

$$K_c \equiv (2 - \Phi_F) G_{(r=0)} \quad [\text{II-44}]$$

Avec Φ_F le coefficient de partage de Ferry tel qu'il est exprimé par la suite (équation [II-48]).

K^{-1} et G peuvent quant à eux être déterminés numériquement à partir des propriétés géométriques de l'écoulement. De nombreuses expressions analytiques sont disponibles dans la littérature [Deen 1987³⁷]. Nous avons choisi celles proposées par Bowen et al. en 1994 [Bowen 1994¹³], valables pour des valeurs de λ comprises entre 0 et 0.8 :

$$K_{r=0}^{-1} = 1 - 2.3\lambda + 1.154\lambda^2 + 0.224\lambda^3 \quad [\text{II-45}]$$

$$G_{r=0} = 1 + 0.054\lambda - 0.988\lambda^2 + 0.441\lambda^3 \quad [\text{II-46}]$$

L'intégration de [II-41] sur la longueur du pore permet de relier le flux de soluté aux concentrations aux extrémités du pore, i.e. en $x = 0$ et $x = L$. Il est toutefois intéressant de faire apparaître les concentrations c_p et c_m de part et d'autre du pore. Sachant que les résistances au transfert de matière sont négligées à l'entrée et à la sortie du pore (hypothèse $L \gg r_p$), on peut considérer que perméat et rétentat sont en équilibre avec les solutions qui leur sont immédiatement adjacentes à l'intérieur des pores. Cet équilibre, infiniment rapide devant les autres phénomènes de transfert, se traduit à travers des coefficients de partage Φ en entrée (côté rétentat) et en sortie (côté perméat) du pore :

$$\Phi_{\text{entrée}} = \frac{\langle \bar{c} \rangle_{(x=0)}}{c_m} \quad \text{et} \quad \Phi_{\text{sortie}} = \frac{\langle \bar{c} \rangle_{(x=L)}}{c_p} \quad [\text{II-47}]$$

Ce coefficient de partage s'exprime de façon particulièrement simple dans le cas de molécules neutres [Ferry 1936³⁶]. Φ est en effet indépendant de la concentration et des conditions opératoires. Il est identique de part et d'autre du pore et ne dépend que du rapport $\lambda = r_s/r_p$:

$$\Phi_{\text{entrée}} = \Phi_{\text{sortie}} = \Phi_F = \left[1 - \frac{r_s}{r_p} \right]^2 = (1 - \lambda)^2 \quad [\text{II-48}]$$

Par intégration de l'équation [II-41], le flux de soluté moyen à la sortie du pore s'exprime alors :

$$\langle J_s \rangle = K_c \Phi_F \langle V \rangle \frac{c_p - c_m \exp(Pe_p)}{1 - \exp(Pe_p)} \quad [\text{II-49}]$$

Pe_p , le nombre de Peclet dans le pore, traduit le rapport entre forces de convection et de diffusion :

$$Pe_p = \frac{K_c \langle V \rangle L}{K_d D_\infty} \quad [\text{II-50}]$$

Avec $\langle J_s \rangle = c_p \langle V \rangle$ et $R_{\text{int}} = 1 - \frac{c_p}{c_m}$, [II-49] devient :

$$R_{\text{int}} = \frac{R_\infty [1 - \exp(Pe_p)]}{R_\infty - \exp(Pe_p)} \quad [\text{II-51}]$$

$$\text{Avec } R_\infty = 1 - K_c \Phi_F \quad [\text{II-52}]$$

R_∞ est appelé taux de rétention intrinsèque à flux infini. Il correspond en effet à la valeur asymptotique de R_{int} aux flux élevés, i.e. quand Pe_p tend vers l'infini.

La rétention d'une espèce neutre en nanofiltration est donc décrite par les équations [II-50] à [II-52]. Afin de confronter résultats expérimentaux et modèle, il est utile de faire apparaître le flux de perméation volumique J_v dans l'expression de R_{int} . Celui-ci est classiquement introduit par l'intermédiaire de la porosité surfacique ε de la membrane. La membrane est alors considérée comme constituée de pores cylindriques identiques de longueur L et rayon r_p :

$$J_v = \varepsilon \langle V \rangle \quad [\text{II-53}]$$

Le nombre de Peclet s'écrit alors :

$$Pe_p = \frac{K_c}{K_d D_\infty} \frac{L}{\varepsilon} J_v \quad [\text{II-54}]$$

Compte tenu des expressions de K_c , K_d , et Φ_F , la rétention intrinsèque d'un soluté neutre, analysée en fonction du flux de perméation, va donc dépendre :

- des propriétés du soluté : D_∞ , r_s
- des propriétés du matériau membranaire : r_p , L/ε

Ce modèle est connu pour donner une description relativement fidèle des phénomènes de transport au sein d'une membrane de nanofiltration. Combe et al. déterminent par exemple les caractéristiques L , r_p et ε d'une membrane céramique de nanofiltration par différentes méthodes (microscopie électronique à balayage, adsorption d'azote dans la couche active...). Ils montrent alors que les rétentions de sucres de différentes masses molaires calculées à partir de ce modèle sont cohérentes au regard des rétentions expérimentales [Combe 1997²⁷].

Cette approche est le plus souvent utilisée à des fins de caractérisation des membranes de nanofiltration [Bowen 1997¹⁵, Labbez 2003⁵⁹]. Il est en effet possible de déterminer r_p et le rapport L/ε par identification simple entre rétentions expérimentales et rétentions calculées. Ces auteurs montrent que cette identification est relativement satisfaisante et entraîne des écarts infimes entre modèle et expérience. Les valeurs de r_p déterminées ainsi sont tout à fait réalistes et en accord avec des mesures physiques par AFM (microscopie à force atomique) par exemple [Bowen 2000¹⁷]. Ces mêmes auteurs insistent toutefois sur le fait que le succès d'une telle identification tient au fait que deux variables sont mises en jeu. Ils accordent d'ailleurs peu de crédit aux valeurs de L/ε déterminées par cette approche.

Il est cependant possible de s'affranchir de cette inconnue en supposant que l'écoulement suit une loi de type Poiseuille à l'intérieur du pore [Bandini 2003⁷, Bowen 2002²¹, Rosa 1994⁹⁸] :

$$\langle V \rangle = \frac{\Delta P_e r_p^2}{8\mu L} \quad [\text{II-55}]$$

Avec $\Delta P_e = (\Delta P - \Delta \pi)$ la pression "efficace" subie par la membrane. La loi de Darcy reliant cette dernière au flux volumique J_v par $J_v = \Delta P_e / \mu R_m$, le nombre de Peclet s'écrit alors :

$$Pe_p = \frac{K_c r_p^2}{8K_d D_\infty} R_m J_v \quad [\text{II-56}]$$

Le nombre de Peclet ne fait donc plus apparaître l'inconnue L/ε mais la résistance membranaire R_m . Si aucun colmatage n'a lieu au cours de la filtration, hypothèse vérifiée dans notre cas, R_m est la résistance membranaire déterminée avant chaque manipulation. Cette seconde approche revient à fixer la relation entre r_p et L/ε à partir de la mesure de R_m :

$$R_m = \frac{8}{r_p^2} \frac{L}{\varepsilon} \quad [\text{II-57}]$$

Connaissant R_m , les variations de rétention en fonction de J_v pour un composé neutre aux propriétés connues ne vont donc dépendre que du seul paramètre r_p . Cette seconde approche est toutefois

connue pour entraîner des écarts plus importants lors de l'identification entre modèle et résultats expérimentaux [Bowen 1997¹⁵]. Ce point sera discuté dans le chapitre suivant lors de la caractérisation des membranes à partir de ce modèle.

D'une manière générale, le comportement de R_{int} en fonction de J_v , calculé à partir du modèle présenté ici, est schématisé sur la figure II-16. Il s'agit des rétentions du glucose ($r_s = 0.36$ nm) sur une membrane présentant une épaisseur effective de couche active $L/\varepsilon = 1.5$ μm (épaisseur calculée par Bowen et al. pour la Desal 5 DK [Bowen 2002²¹]). Les différentes courbes correspondent à des rayons de pores variant de 0.4 à 0.7 nm. Nous rappelons que ces rétentions sont valables pour des solutions de glucose à concentrations variables, ce paramètre n'intervenant pas dans le modèle.

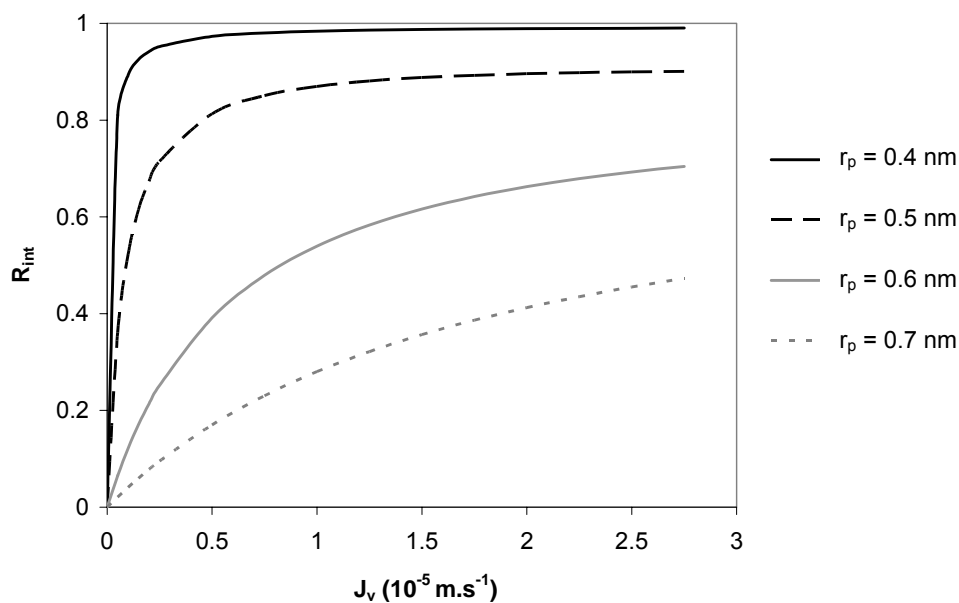


Figure II-16 . Rétention intrinsèque du glucose ($r_s = 0.36$ nm) en fonction du flux volumique de perméation J_v - Influence du rayon de pore r_p - Modèle hydrodynamique pour $L/\varepsilon = 1.5$ μm

Rétention de solutés chargés - Approche électrocinétique

Le transport d'espèces chargées à travers un pore cylindrique portant lui-même une charge de surface peut qualitativement s'expliquer de la façon suivante [Dresner 1972³³, Jacazio 1972⁴⁶, Probstein 1973⁹⁵]. Au contact d'une solution électrolytique, la présence de cette charge va donner lieu à une accumulation de contre-ions à la paroi des pores. La double couche électrique résultante va alors influencer le transport des ions jusqu'à une distance λ_D (longueur de Debye) au-delà de laquelle les phénomènes électrostatiques sont négligeables. Sous l'effet d'un gradient de pression ΔP , le solvant va "transporter" cette double couche et par conséquent entraîner un excès de contre-ions en sortie de pore. Cette accumulation va provoquer en retour la création d'un champ électrique s'opposant au mouvement des contre-ions et favorisant celui des co-ions. A l'équilibre, flux de co- et contre-ions sont identiques (aux coefficients stoechiométriques près) si bien qu'aucune charge nette ne traverse le pore. La différence de potentiel ainsi créée le long du pore est le potentiel d'écoulement ΔE_{str} .

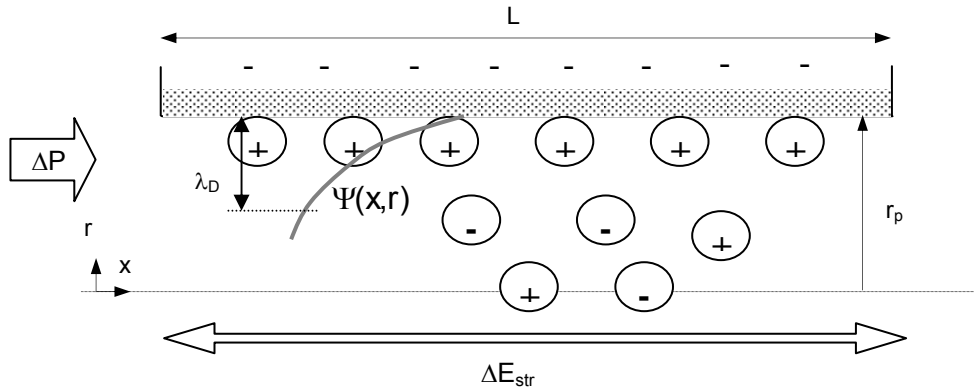


Figure II-17 . Transfert d'un soluté au sein d'un pore - Approche électrocinétique

Ce phénomène (dit d'électromigration) est pris en compte dans l'équation généralisée de Nernst-Planck qui exprime le flux local d'une espèce chargée notée i :

$$J_i = -D_{\infty,i} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x} + V \bar{c}_i - D_{\infty,i} \frac{z_i \bar{c}_i}{RT} F \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial x} \quad [\text{II-58}]$$

Le terme d'électromigration, qui s'ajoute ici aux termes de diffusion et de convection pris en compte dans l'approche hydrodynamique simple, dépend de la valence z_i du soluté et du potentiel électrique total $\bar{\Psi}$ dans le pore :

$$\bar{\Psi} = \Psi(x,r) + \psi(x) \quad [\text{II-59}]$$

$\Psi(x,r)$ est le potentiel créé par la présence d'une double couche électrique dans le pore, tandis que le terme axial $\psi(x)$ est lié au potentiel d'écoulement le long du pore.

Il est à noter que cette expression ne fait initialement pas apparaître de coefficients de gêne stérique K^{-1} et G et ne tient donc pas compte du rayon des ions traversant le pore.

Il s'agit ensuite d'intégrer cette expression sur la longueur et la section du pore pour obtenir un flux total de soluté i à travers la membrane. Idéalement, cette intégration peut se faire en utilisant à l'expression de Poisson-Boltzmann (équation régissant la distribution du potentiel $\bar{\Psi}$ à l'intérieur des pores) et les équations de Navier-Stokes (établissement du profil de vitesse à l'intérieur des pores). La résolution de ce système d'équations (système présenté en détail par Wang et al. par exemple [Wang 1995¹²⁹]) est cependant extrêmement difficile sans approximation supplémentaire.

Une première approximation, faite par Probststein par exemple [Probststein 1973⁹⁵], et déjà employée par Deen dans le cas de l'approche hydrodynamique, est que le profil de vitesse suit une loi de type Poiseuille (équation [II-38]). Une deuxième hypothèse est de considérer que concentrations et potentiel électrique sont uniformes sur la section du pore. De nombreux travaux ont montré la validité de cette approximation dans le cas de pores possédant une charge surfacique et un rayon faibles [Palmeri 1999⁸⁸, Wang 1995¹²⁹]. Dans ce cas précis, la longueur de Debye λ_D est alors suffisamment élevée devant le rayon du pore pour que les variations de potentiel (et donc de concentration en ion) suivant r soient négligeables. Palmeri et al. montrent que cette hypothèse est vérifiée pour :

$$\frac{r_p}{\lambda_D} < 2 \quad \text{[II-60]}$$

Avec λ_D définie par rapport à la densité de charge volumique de la membrane, X_d :

$$\lambda_D = \left(\frac{|z_{\text{contre-ion}}| F^2 |X_d|}{2RT \epsilon_{\text{sol}}} \right)^{-1/2} \quad \text{[II-61]}$$

Où ϵ_{sol} est la constante diélectrique de la solution.

Enfin, Bowen et al. en 1997 proposent de prendre en compte les effets stériques occasionnés par la taille des ions en introduisant les coefficients K^{-1} et G définis précédemment [Bowen 1997¹⁵]. En tenant compte de cet ajout et des approximations précédentes, l'équation [II-58] devient :

$$\langle J_i \rangle = -K_{d,i} D_{\infty,i} \frac{d \langle \bar{c}_i \rangle}{dx} + K_{c,i} \langle V \rangle \langle \bar{c}_i \rangle - K_{d,i} D_{\infty,i} \frac{z_i \langle \bar{c}_i \rangle}{RT} F \frac{d \bar{\Psi}}{dx} \quad \text{[II-62]}$$

Les effets électrostatiques au sein du pore ne sont pas pris en compte dans la définition des $K_{c,i}$ et $K_{d,i}$. Ils sont donc calculés de la même façon que dans une approche hydrodynamique simple (équations [II-43] à [II-46]).

Sachant que $\langle J_i \rangle = c_{p,i} \langle V \rangle$, le gradient de concentration dans le pore peut s'écrire :

$$\frac{d \langle \bar{c}_i \rangle}{dx} = \frac{\langle V \rangle (K_{c,i} \langle \bar{c}_i \rangle - c_{p,i})}{K_{d,i} D_{\infty,i}} - \frac{z_i \langle \bar{c}_i \rangle}{RT} F \frac{d\bar{\Psi}}{dx} \quad [\text{II-63}]$$

Le gradient de potentiel s'exprime quant à lui :

$$\frac{d\bar{\Psi}}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{z_i \langle V \rangle}{K_{d,i} D_{\infty,i}} (K_{c,i} \langle \bar{c}_i \rangle - c_{p,i})}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 \langle \bar{c}_i \rangle} \quad [\text{II-64}]$$

A ces équations s'ajoutent les conditions d'électroneutralité dans le perméat et le pore :

$$\sum_{i=1}^n z_i c_{p,i} = 0 \quad [\text{II-65}]$$

$$\sum_{i=1}^n z_i \langle \bar{c}_i \rangle = -X_d \quad [\text{II-66}]$$

Enfin, un coefficient de partage permet de relier les concentrations aux extrémités des pores à celles des solutions adjacentes (équation [II-47]). Dans le cas de solutés chargés, il est communément admis que cette distribution est régie à la fois par des effets stériques (terme $\Phi_{F,i}$) et par un équilibre classique de Donnan (voir début de ce chapitre) :

$$\Phi_{\text{entrée},i} = \Phi_{F,i} \exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta\psi_D(0)\right) \quad \text{et} \quad \Phi_{\text{sortie},i} = \Phi_{F,i} \exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta\psi_D(L)\right) \quad [\text{II-67}]$$

L'ensemble des équations [II-63] à [II-67] constitue le modèle DSPM ("Donnan Steric Partitioning Pore Model"), modèle largement utilisé ces dernières années [Labbez 2003⁵⁹, Mohammad 2003⁷⁵, Schaep 2001¹⁰²]. La résolution de ce système d'équations requiert cependant l'utilisation de méthodes d'intégration numérique parfois lourdes.

Bowen et al. proposent de simplifier cette résolution en considérant que le profil de concentration dans le pore est linéaire [Bowen 2002¹⁹] :

$$\frac{d\langle \bar{c}_i \rangle}{dx} \cong \frac{\Delta \langle \bar{c}_i \rangle}{\Delta x} = \frac{\langle \bar{c}_{i,(x=L)} \rangle - \langle \bar{c}_{i,(x=0)} \rangle}{L} \quad [\text{II-68}]$$

Cette hypothèse permet de réduire le système d'équations différentielles à une série d'expressions algébriques. Nous donnons ici ces expressions dans le cas d'un sel monovalent seul en solution. Ce cas particulier implique $c_{m,1} = c_{m,2} = c_m$, $c_{p,1} = c_{p,2} = c_p$ et $z_1 = -z_2 = 1$. Cation et anion sont notés respectivement 1 et 2.

- *Equilibre de Donnan (voir expression [II-15]) + effets stériques :*

$$\langle \bar{c}_{1,(x=0)} \rangle = \frac{-X_d + \sqrt{X_d^2 + 4\Phi_{F,1}\Phi_{F,2}c_m^2}}{2} \quad \text{et} \quad \langle \bar{c}_{1,(x=L)} \rangle = \frac{-X_d + \sqrt{X_d^2 + 4\Phi_{F,1}\Phi_{F,2}c_p^2}}{2} \quad [\text{II-69}]$$

- *Concentration dans le perméat :*

$$c_p = \frac{(Pe_{p,1} + Pe_{p,2}) \left[\langle \bar{c}_{1,moy}^2 \rangle + X_d \langle \bar{c}_{1,moy} \rangle \right] - (2 \langle \bar{c}_{1,moy} \rangle + X_d) \Delta \langle \bar{c}_1 \rangle}{\left(\frac{Pe_{p,1}}{K_{c,1}} + \frac{Pe_{p,2}}{K_{c,2}} \right) \langle \bar{c}_{1,moy} \rangle + \frac{Pe_{p,1}}{K_{c,1}} X_d} \quad [\text{II-70}]$$

Avec

$$\langle \bar{c}_{1,moy} \rangle = \frac{\langle \bar{c}_{1,(x=L)} \rangle + \langle \bar{c}_{1,(x=0)} \rangle}{2} \quad \text{et} \quad \Delta \langle \bar{c}_1 \rangle = \langle \bar{c}_{1,(x=L)} \rangle - \langle \bar{c}_{1,(x=0)} \rangle \quad [\text{II-71}]$$

$$Pe_{p,i} = \frac{K_{c,i}}{K_{d,i} D_{\infty,i}} \frac{L}{\varepsilon} J_v \quad \text{ou} \quad Pe_{p,i} = \frac{K_{c,i} r_p^2}{8 K_{d,i} D_{\infty,i}} R_m J_v \quad [\text{II-72}]$$

Le système d'équations initial est réduit à 3 expressions indépendantes faisant intervenir c_p , $\langle \bar{c}_{1,(x=0)} \rangle$ et $\langle \bar{c}_{1,(x=L)} \rangle$. Ce nouveau système peut être résolu de façon itérative comme le décrit Bowen [Bowen 2002¹⁹]. Il permet de calculer une rétention R_{int} à partir des propriétés des ions en présence (rayon, diffusivité, concentration à la membrane) et des propriétés de la membrane (r_p , L/ε , X_d). Par identification entre rétentions expérimentales d'un soluté chargé et rétentions calculées par ce modèle, il est donc possible de caractériser une membrane en termes de densité de charge X_d , rayon de pore r_p et épaisseur effective L/ε . Enfin, de la même façon que précédemment, l'expression du nombre de Peclet peut être simplifiée par introduction de la loi de Poiseuille (équation [II-72]). R_m pouvant être déterminée indépendamment par des mesures de flux à l'eau, les paramètres ajustables de la membrane se réduisent alors à r_p et X_d .

Contrairement aux espèces neutres, la concentration initiale en soluté joue un rôle particulièrement important. C'est d'ailleurs plus exactement du rapport $\xi = X_d/c_m$ entre densité de charge membranaire et concentration à la membrane que va dépendre R_{int} [Bowen 2002²¹]. Les variations théoriques des rétentions de lactate de sodium calculées par ce modèle en fonction du flux de perméation sont présentées sur la figure II-18.

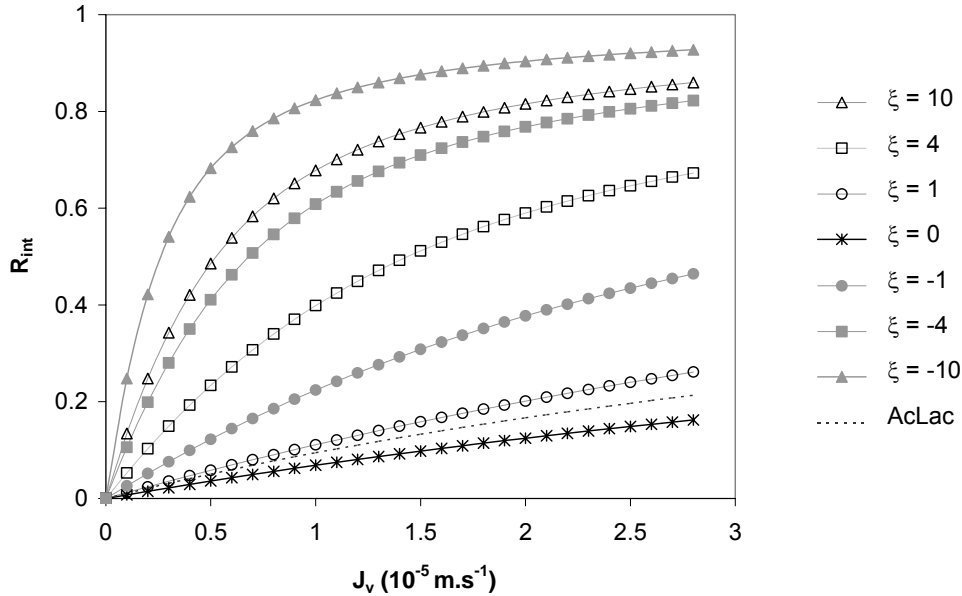


Figure II-18 . Rétention intrinsèque d'une solution de lactate de sodium en fonction du flux volumique de perméation J_v . Modèle "DSPM" - $r_p = 0.5$ nm et $L/\varepsilon = 1.5$ μ m. Influence du rapport $\xi = X_d/c_m$.

Une augmentation de la charge de la membrane, qu'elle soit négative ou positive, entraîne une augmentation de la rétention intrinsèque. Cette augmentation est toutefois plus importante dans le cas où la membrane est chargée négativement. Dans ce cas, c'est effectivement l'espèce lactate, de taille plus importante que le sodium, qui limite le transfert à travers la membrane. La rétention la plus faible est bien évidemment obtenue à charge nulle, i.e. $\xi = 0$.

Il est intéressant de noter que cette rétention minimum ne correspond pas, comme on pourrait le penser, à la rétention de l'ion présentant la gêne stérique la plus importante, i.e. rétention de l'acide lactique (pratiquement identique au lactate en termes de taille et de diffusivité). Cette rétention minimum est en fait le fruit d'un équilibre entre les rétentions stériques des ions lactate et sodium ainsi que du respect de l'électroneutralité dans les pores de la membrane. L'ion sodium présente une gêne stérique faible et entraîne par conséquent le lactate à travers la membrane. La rétention du lactate de sodium est donc inférieure à celle de l'acide lactique.

Dans le cas particulier où la membrane ne porte aucune charge, il est d'ailleurs possible d'exprimer la rétention intrinsèque d'un sel de façon analytique. Les expressions obtenues dans le cas d'un sel monovalent sont les suivantes. De la même façon que précédemment, cation et anion sont notés respectivement 1 et 2 (le calcul détaillé est en annexe A-II). Ces expressions sont relativement proches de celles décrivant la rétention d'un composé neutre (modèle hydrodynamique). Elles font intervenir des paramètres "moyens" K_c^* , Φ_F^* et Pe_p^* également définis ici.

$$R_{int} = \frac{R_{\infty}^* [1 - \exp(-Pe_p^*)]}{R_{\infty}^* - \exp(-Pe_p^*)} \quad [II-73]$$

$$R_{\infty}^* = 1 - K_c^* \Phi_F^* \quad [II-74]$$

Avec :

$$\Phi_F^* = \sqrt{\Phi_{F,1} \Phi_{F,2}} \quad [II-75]$$

$$Pe_p^* = \frac{K_c^* \langle V \rangle L}{D_p^*} = \frac{K_c^* L}{D_p^*} J_v \quad [II-76]$$

$$K_c^* = \frac{K_{c,1} D_{p,2} + K_{c,2} D_{p,1}}{D_{p,1} + D_{p,2}} \quad [II-77]$$

$$D_p^* = 2 \frac{D_{p,1} D_{p,2}}{D_{p,1} + D_{p,2}} \quad \text{et} \quad D_{p,i} = K_{d,i} D_{\infty,i} \quad [II-78]$$

Discussion

Les deux modèles présentés ici ne prennent pas en compte un certain nombre de considérations permettant une description plus précise des phénomènes de transport. Certains auteurs proposent par exemple de tenir compte de la distribution de taille des pores de la membrane et montrent qu'une meilleure identification entre modèle et expérience est ainsi obtenue [Bowen 2002²⁰, Combe 1997²⁷]. Le gain obtenu est néanmoins faible par rapport aux efforts expérimentaux requis (détermination de la distribution de taille de pores par microscopie à force atomique ou adsorption - désorption d'azote...).

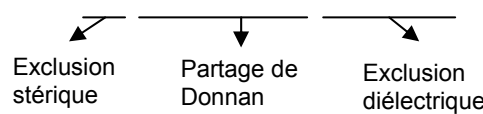
Une autre idée est de considérer que la viscosité du solvant dans le pore est différente de celle de la solution initiale et qu'il est nécessaire de prendre en compte cet effet sur la diffusivité du soluté dans le pore [Bowen 2002²¹]. Ces auteurs proposent donc de remplacer K_d dans les expressions précédentes par un coefficient K_d^* faisant intervenir le rapport entre viscosité en solution et viscosité dans le pore :

$$K_d^* = \frac{\mu_0}{\mu} K_d \quad [\text{II-79}]$$

Cette approche est cependant discutable puisqu'elle revient à modifier la définition initiale du coefficient K_d , rapport entre diffusivité du soluté à dilution infinie et diffusivité dans le pore.

Ces dernières années, de nombreux auteurs ont montré que des phénomènes d'exclusion diélectrique sont très probablement à prendre en compte lors de la nanofiltration de solutés chargés [Bandini 2003⁷, Bowen 2002²¹, Yaroshchuk 2000¹³⁵, Yaroshchuk 2001¹³⁶]. De manière générale, ces phénomènes surviennent à l'interface de deux média aux propriétés diélectriques différentes. Ils ont pour effet de freiner le passage d'un ion d'un médium à l'autre, et ceci quelle que soit sa charge. Ces phénomènes de répulsions diélectriques sont pris en compte en nanofiltration par l'ajout d'un terme spécifique dans la définition du coefficient de partage en entrée et en sortie de pore.

$$\Phi_i = \Phi_{F,i} \exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta\psi_D\right) \exp\left(\frac{-\Delta W_i}{k_B T}\right) \quad [\text{II-80}]$$



Exclusion
stérique

Partage de
Donnan

Exclusion
diélectrique

Les phénomènes de répulsion diélectrique sont en fait traduits à travers un terme ΔW_i correspondant à une différence d'énergie de solvation de l'ion entre la solution et la membrane. ΔW_i est calculé de différentes façons selon les auteurs. Pour Bowen et al., ce terme est fonction du rayon de Stokes de l'ion et de la différence entre les constantes diélectriques du solvant en solution, ϵ_{sol} , d'une part, et du solvant dans les pores, ϵ_{pore} , d'autre part (modèle de Born [Bowen 2002²¹]). Contrairement à cette approche, Bandini et al. considèrent que c'est moins la différence entre ϵ_{sol} et ϵ_{pore} que la différence entre ϵ_{sol} et la constante diélectrique du matériau membranaire ϵ_{mem} qui est responsable de cette "barrière" énergétique ΔW_i s'opposant au passage des ions [Bandini 2003⁷]. Dans les deux cas, ces auteurs émettent l'hypothèse que ϵ_{sol} est proche de celle de l'eau, i.e. ≈ 80 , mais ne disposent pas de valeurs exactes de ϵ_{pore} ou ϵ_{mem} . Tandis que Bandini et al. imposent $\epsilon_{\text{mem}} = 3$, Bowen et al. proposent une relation empirique reliant ϵ_{pore} aux rayons moyens de pore et à celui de l'ion concerné. Ces auteurs obtiennent dans les deux cas une excellente identification entre modèle et expérience. Toutefois, le succès d'une telle identification repose sur le nombre relativement important des paramètres mis en jeu et ne valide pas l'une ou l'autre de ces approches. De plus, Bowen montre que la prise en compte des phénomènes d'exclusion diélectriques tel qu'il le propose peut parfois entraîner une surestimation de la rétention, notamment à des concentrations en sel élevées (ce qui est le cas de notre étude). Nous verrons par la suite que les corrélations de Bowen sont effectivement inappropriées dans notre cas (chapitre III). Le fait de négliger les phénomènes de répulsion diélectrique entraîne bien entendu une surestimation des autres contributions à la rétention d'espèces

chargées (effets stériques, exclusion de Donnan). D'un point de vue pratique, des densités de charge anormalement élevées, et même parfois irréalistes peuvent donc être obtenues par le modèle [Bowen 2002²¹]. Ces valeurs de X_d permettent néanmoins de caractériser qualitativement une membrane.

Le dernier point de cette discussion porte sur le choix du paramètre caractérisant la taille d'une molécule en solution. Ce choix est en effet primordial car il conditionne l'ensemble des prévisions des modèles décrits précédemment à travers la valeur de r_s .

Il est d'une manière générale difficile de rendre compte exactement de la taille d'une molécule en solution. Le rayon de Stokes est le plus communément utilisé par les auteurs s'intéressant au transfert de solutés à travers des membranes. Il s'agit d'un rayon moyen calculé par la relation de Stokes-Einstein (équation [II-81]). Il est généralement assimilé au rayon hydraté apparent de la molécule puisque découlant de mesures de diffusivité en milieu aqueux :

$$r_s = \frac{k_B T}{6\pi\mu_0 D_\infty} \quad [\text{II-81}]$$

où k_B est la constante de Boltzmann et μ_0 la viscosité de l'eau.

L'utilisation du rayon de Stokes ne constitue cependant qu'une approche parmi d'autres. Van der Bruggen et al. proposent par exemple d'utiliser un rayon calculé par des outils de modélisation moléculaire [Van der Bruggen 1999¹²²]. Ils déterminent également un rayon r_m à partir du volume molaire du soluté V_m (N_A est le nombre d'Avogadro) :

$$r_m = \left(\frac{3}{4} \frac{V_m}{\pi N_A} \right)^{1/3} \quad [\text{II-82}]$$

Dans le cas de molécules neutres (qui constituent la majorité des composés étudiés par Van der Bruggen et al.), ces deux derniers paramètres sont généralement proches du rayon de Stokes mais toutefois légèrement plus faibles que ce dernier.

Notons également qu'un certain nombre d'auteurs soulignent le fait que les conditions de validité de la relation de Stokes-Einstein ne sont pas totalement réunies dans le cas où soluté et solvant présentent des tailles relativement proches (milieu non continu). Robinson et al. s'intéressent plus particulièrement aux espèces chargées et montrent que cette loi sous-estime systématiquement le rayon des ions pour lesquels $r_s < 5 \cdot 10^{-10}$ m et ne rend donc pas parfaitement compte des phénomènes d'hydratation pouvant avoir lieu à ces tailles [Robinson 1968⁹⁷]. Ces auteurs, de même que Nightingale en 1959 [Nightingale 1959⁸¹], proposent donc de corriger la loi originale à partir de certaines considérations empiriques que nous ne détaillerons pas ici. Il est également possible d'estimer directement ce rayon hydraté apparent à partir de différentes méthodes expérimentales.

Dernièrement, Kiriukhin et al. le calculent par exemple à partir de temps d'élution obtenus en chromatographie d'exclusion de taille [Kiriukhin 2002⁵⁴]. Pour comparaison, les rayons des ions Na^+ et Cl^- correspondant à ces différentes approches sont regroupés dans le tableau suivant :

		Na^+	Cl^-
Rayon hydraté (10^{-10} m)	<i>Stokes - Einstein</i>	1.84	1.21
	<i>Kiriukhin et al. [Kiriukhin 2002⁵⁴]</i>	1.78	1.95
	<i>Robinson et al. [Robinson 1968⁹⁷]</i>	3.3	2.46
	<i>Nightingale et al. [Nightingale 1959⁸¹]</i>	3.58	3.32

Tableau II-3 . Rayons hydratés des espèces Na^+ et Cl^- obtenus selon différentes approches

De façon assez inattendue, les rayons hydratés déterminés expérimentalement par Kiriukhin et al. sont relativement éloignés de ceux calculés par Robinson ou Nightingale. L'explication la plus probable s'appuie sur une description plus détaillée des phénomènes d'hydratation.

L'hydratation d'un ion se traduit par un changement de structure du réseau de liaisons hydrogènes entre molécules d'eau. De par sa polarité, une molécule d'eau tend effectivement à s'orienter vers l'ion en solution en fonction de la charge de celui-ci. Les molécules d'eau proches d'un ion rompent ainsi les liaisons hydrogène les reliant à leurs voisines et forment la première couche d'hydratation. En raison de l'orientation des molécules la constituant, cette première couche présente en surface une charge nette de même signe que l'ion central. Cette charge tend alors à son tour à orienter les molécules d'eau de son entourage et crée ainsi une deuxième couche d'hydratation.

Il est communément admis que les molécules d'eau "accompagnant" un ion lors de sa diffusion ou de son électromigration sont situées dans la première couche d'hydratation. La seconde couche se réfère quant à elle aux interactions plus faibles mais encore perceptibles entre solvant et soluté [Robinson 1968⁹⁷]. Les rayons calculés par Robinson et Nightingale correspondent plus probablement (et comme semblent l'indiquer les travaux de Mauerhofer et al. par exemple [Mauerhofer 2000⁷², Mauerhofer 2003⁷³]) aux rayons de l'ion hydraté, deuxième couche d'hydratation comprise. A l'inverse, les rayons déterminés expérimentalement par Kiriukhin et al. sont ceux d'une sphère équivalente diffusant à travers un milieu poreux (billes composant le lit de la colonne chromatographique). Ils se rapprochent donc du rayon de la sphère (ion + première couche d'hydratation). Compte tenu des hypothèses inhérentes aux modèles présentés au chapitre précédent (transfert d'une particule sphérique indéformable de rayon constant r_s dans un pore), le paramètre le plus adapté à notre situation est sans doute ce dernier rayon. Celui-ci n'est malheureusement pas disponible pour certains composés étudiés ici (espèce lactate notamment). Notre choix s'est donc porté sur le rayon de Stokes, rayon à la fois le plus proche de celui calculé par Kiriukhin et al. (tableau II-3), et le plus facilement accessible.

Conclusion

Dans ce second chapitre ont été posées les bases théoriques de notre travail. Après un rappel de différentes généralités concernant les procédés de séparation membranaire, certains concepts fondamentaux, relatifs à ce type d'opérations, ont été présentés. Les propriétés particulières de la nanofiltration ont également été exposées. 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. Une première description qualitative de ces effets clôt la première partie de ce chapitre.

Nous nous sommes attachés, dans un second temps à décrire de façon précise les différents phénomènes de transport intervenant lors de la filtration. Afin de s'affranchir du phénomène de polarisation de concentration et d'étudier ainsi spécifiquement le transfert d'un soluté à travers la membrane, il est nécessaire de connaître la rétention intrinsèque R_{int} . Le calcul de R_{int} passe par une analyse du transfert de matière dans la couche de polarisation et peut s'effectuer de différentes manières. Deux méthodes de calcul, ont été exposées. Elles permettent toutes deux de calculer R_{int} à partir de résultats expérimentaux directement exploitables (rétentions observées R_{obs}). Cependant, nous avons vu que seule la méthode VVM, fondée sur le modèle du film, permet de calculer R_{int} dans le cas de solutions comportant plusieurs solutés. Cette méthode nécessite la connaissance d'un paramètre q reliant le coefficient de transfert de matière dans la couche de polarisation à la vitesse tangentielle du fluide à la membrane. Dans notre cas, il est difficile de connaître précisément ce paramètre. Nous avons donc opté pour un calcul d'une valeur moyenne de R_{int} , déterminée pour deux coefficients q différents. L'erreur inhérente à ce calcul a été estimée.

Les principaux modèles de transport utilisés à l'heure actuelle pour décrire le transfert de soluté, à travers une membrane de nanofiltration, ont ensuite été présentés. Ces modèles permettent de relier la rétention intrinsèque d'un composé au flux de perméation à travers la membrane. Deux grand types d'approches existent, i.e. une approche fondée sur la thermodynamique irréversible, et une approche hydrodynamique / électrocinétique. Contrairement aux modèles issus de la thermodynamique irréversible, les modèles alliant approche hydrodynamique et électrocinétique permettent de relier la rétention d'un soluté à des paramètres relevant directement des caractéristiques de la membrane et du soluté mis en jeu. Notre choix s'est donc porté sur ce type de description. Dans le cas de la filtration d'un soluté neutre, seuls les phénomènes de répulsion stériques interviennent. Le modèle prend alors la forme d'une série d'équations algébriques reliant la rétention R_{int} aux paramètres r_p , r_s et L/ε . Dans le cas d'une espèce dissociée, et donc de deux espèces chargées en solution, un certain nombre de simplifications sont nécessaires à l'établissement d'un modèle restant simple d'utilisation. Ce dernier relie alors R_{int} à r_p , r_s , L/ε et le rapport entre concentration en sel en solution et densité de charge de la membrane $\xi = X_d/c_m$. Ces modèles vont s'avérer particulièrement utiles dans la suite, lors de la caractérisation des membranes utilisées (chapitre III) et lors de l'analyse des résultats obtenus à partir de l'étude expérimentale effectuée avec des solutions modèles (chapitre IV).

CHAPITRE III

Mise en place de l'étude expérimentale

CHAPITRE III

Mise en place de l'étude expérimentale

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.

Nous verrons que plusieurs échantillons de la même membrane (Desal DK) ont été utilisés au cours de l'étude. Chacun de ces échantillons a été caractérisé afin de connaître son état de référence. La résistance membranaire de chaque échantillon, la taille moyenne des pores et leur densité de charge moyenne ont pu être calculés et seront présentés ici. Nous avons pu déterminer ces deux derniers paramètres (r_p et X_d) à partir de l'identification entre les rétentions du glucose ou du lactate de sodium, obtenues expérimentalement à partir de solutions simples de ces composés (soluté seul en solution), et les rétentions calculées à partir des modèles présentés dans le chapitre précédent. Nous nous intéresserons, d'une part, aux différences pouvant exister entre les échantillons utilisés et, d'autre part, à l'évolution des caractéristiques de chaque échantillon au cours de son utilisation.

I - Matériel et démarche

I.1 - Membrane

Seule la membrane Desal DK commercialisée par la société GE Osmonics a été utilisée. En effet, les propriétés de cette membrane étaient a priori conformes à nos attentes (forte rétention du glucose notamment, voir [Manttari 2000⁷⁰] par exemple). En vue d'une application directe des résultats de notre étude au niveau industriel, il était de plus important de choisir une membrane équipant des modules de filtration disponibles dans le commerce (module spiralé de référence GE Osmonics DK4040F ou DK8080F par exemple [Osmonics Source Web⁸⁵]).

Les quelques caractéristiques disponibles auprès du fournisseur sont consignées dans le tableau suivant.

	Membrane Desal DK
Seuil de coupure	150 - 300 g.mol ⁻¹ (molécules neutres)
Perméabilité hydraulique	$\approx 5.5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ($R_m = 7.4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$)
Rétention	R = 98 % - $[\text{Mg}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ g.L}^{-1}$ et $\Delta P = 6.9 \text{ bar}$
Gamme de pH à 25 °C	2 - 11 (1 - 11.5 en nettoyage)

Tableau III-1 . Membrane Desal DK - Données fournisseur

La membrane Desal DK est une membrane composite asymétrique constituée d'un support macroporeux en polyester et d'une couche active elle-même composée de trois couches distinctes (figure III-1 - [Osmonics 2003⁸⁴]). L'un des matériaux utilisés reste inconnu car gardé confidentiel par GE Osmonics.

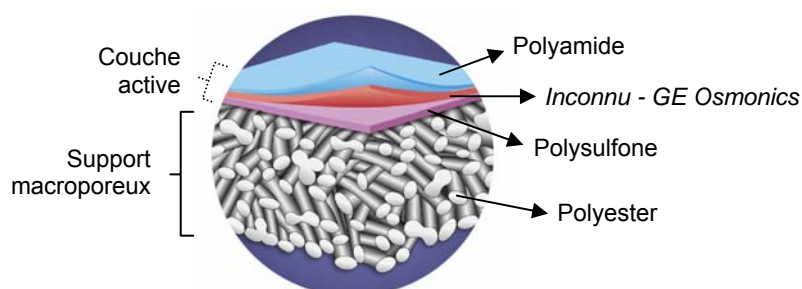


Figure III-1 . Membrane Desal DK

A partir de mesures de potentiels d'écoulement, Hagmeyer et Gimbel ont déterminé le point isoélectrique $pI = 4$ de cette membrane [Hagmeyer 1998⁴⁰]. Elle est donc chargée négativement à des pH supérieurs à 4 et positivement à des pH inférieurs. Ces mêmes auteurs montrent que 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.

De manière générale, la membrane Desal DK a été utilisée lors de nombreux travaux de recherche. Elle a notamment été caractérisée en termes de charge et de rugosité par microscopie à force atomique [Bowen 2002¹⁸] ainsi qu'en termes de rayon de pore moyen et de densité de charge à partir de rétentions de solutés types [Bowen 2002¹⁹, Straatsma 2002¹⁰⁹, Wang 1995¹³⁰].

La membrane Desal DK nous a été fournie sous la forme de feuilles prédécoupées aux dimensions de la cellule de filtration présentée par la suite.

I.2 - Solutés et solutions modèles

Les différents solutés utilisés lors de la première partie de cette étude (filtration de solutions synthétiques) ainsi que leurs principales propriétés sont listés dans le tableau III-2. La composition des jus réels, étudiés dans la seconde partie de ce travail, fera l'objet d'un paragraphe particulier au chapitre V.

Les coefficients de diffusion répertoriés sont les coefficients de diffusion à dilution infinie D_{∞} mesurés à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Dans le cas de l'espèce lactate, D_{∞} a été déterminé à partir de sa mobilité à 25°C ($u = 4.14 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Barry 2004⁸]) :

$$D_{\infty} = \frac{uRT}{|z|F} \quad [\text{III-1}]$$

Avec F la constante de Faraday et R celle des gaz parfaits. z est la valence de l'ion concerné.

Le coefficient de diffusion d'un sel correspond à un coefficient de diffusion efficace calculé à partir des contributions des différents ions qui le constituent :

$$D_{\text{eff},\infty} = \frac{D_{+, \infty} D_{-, \infty} (z_+ - z_-)}{z_+ D_{+, \infty} - z_- D_{-, \infty}} \quad [\text{III-2}]$$

où z est la valence des ions concernés.

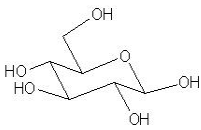
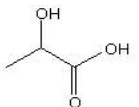
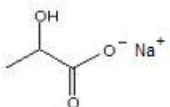
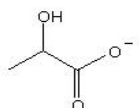
	Nom et abréviation		Formule développée	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Coefficient de diffusion D _∞ (m ² .s ⁻¹)	Rayon de Stokes r _s (m)
Espèces neutres	Glucose	Glu		180.16	6.9 .10 ⁻¹⁰ [Nakao 1981 ⁸⁰]	3.55 .10 ⁻¹⁰ *
	Acide lactique	HLac		90.08	1.1 .10 ⁻⁹ [Nomura 2002 ⁸²]	2.23 .10 ⁻¹⁰ *
Espèces chargées	Lactate de Sodium	NaLac		112.06	1.18 .10 ⁻⁹ **	-
	Chlorure de sodium	NaCl	-	58.44	1.61 .10 ⁻⁹ [Schaep 2001 ¹⁰²]	-
	Sodium	Na ⁺	-	22.99	1.33 .10 ⁻⁹ [Bowen 2002 ²¹]	1.84 .10 ⁻¹⁰ *
	Lactate	Lac ⁻		89.07	1.06 .10 ⁻⁹ ***	2.31 .10 ⁻¹⁰ *
	Chlorure	Cl ⁻	-	35.45	2.03 .10 ⁻⁹ [Bowen 2002 ²¹]	1.21 .10 ⁻¹⁰ *

Tableau III-2 . Principales caractéristiques des solutés étudiés - * Rayon de Stokes calculé par [II-81] - ** Diffusivité efficace calculée par [III-2] - * Diffusivité calculée par [III-1]**

Les solutions synthétiques ont été préparées à partir de ces composés purs (fournis par Prolabo - Merck Eurolab et Acros Organics) et d'eau ultra-pure produite au laboratoire. Le pH des solutions ne fût en aucun cas ajusté. Les gammes de pH rencontrées furent par conséquent celles listées ici :

	Composés	pH
Solutions simples	Glu	4 - 4.8
	HLac	1.7 - 2.2
	NaLac	6.4 - 7
Mélanges	Glu + HLac	1.9 - 2.1
	Glu + NaLac	6.5 - 7.1
	Glu + NaCl	5 - 5.7

Tableau III-3 . Gammes de pH des solutions synthétiques utilisées

L'acide lactique est un acide faible présentant une constante d'équilibre $pK_a = 3.86$ à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cf. chapitre I - tableau I-1). Les solutions de lactate de sodium contiennent donc au minimum 99 % de lactate contre 1 % d'acide lactique (équation [I-2]). De même, les solutions d'acide lactique peuvent être considérées comme pures à 98 % minimum. Les pH des solutions de glucose sont ceux de l'eau ultra-pure du laboratoire (eau ultra-pure produite par osmose inverse et échange d'ions). Enfin, les pH des mélanges glucose / sel d'acide et glucose / acide sont ceux de solutions simples du soluté majoritaire, i.e. sans glucose. Nous verrons dans le chapitre suivant pourquoi des mélanges chlorure de sodium / glucose (mélange figurant également dans le tableau I-3) ont également été utilisés.

I.3 - Méthodes analytiques

Les concentrations en glucose, acide lactique et lactate de sodium, seuls en solution, ont été déterminées par réfractométrie (réfractomètre Atago RX-5000). Dans le cas de mélanges, une chaîne de chromatographie liquide a été utilisée. Les caractéristiques de cette chaîne et les conditions permettant une séparation optimale des composés sont réunies dans le tableau III-4a. Des exemples de chromatogrammes obtenus figurent en annexe A-III.

Chaîne HPLC - Dosage des sucres et acides organiques
- Colonne : Shodex SH1011
- Pré-Colonne : Shodex SH-G
- Température : 50°C
- Eluant : H_2SO_4 5 mM à $1\text{ mL}\cdot\text{mn}^{-1}$
- Pompe : Waters 600
- Détecteur réfractométrique : Waters 410
- Passeur d'échantillons : Spectra System AS3000

Tableau III-4a . Chaîne de chromatographie liquide pour le dosage des sucres et acides organiques

Bien que n'y étant pas directement destinée, cette technique d'analyse a également permis de déterminer les concentrations en NaCl dans le cas de mélange glucose / NaCl. Le pic correspondant à ce sel est en effet clairement distinct de celui du glucose (Annexe A-III).

Compte tenu du nombre important de composés rencontrés dans un jus de fermentation, différentes techniques analytiques ont été utilisées en complément de l'HPLC Shodex pour l'analyse des jus réels (deuxième volet de notre étude - chapitre V). Ces techniques sont les suivantes :

- dosage en carbone organique total - SHIMADZU - TOC 5050A.
- dosage spécifique du glucose - Kit enzymatique Sigma GAHK-20
- dosage des ions minéraux - HPLC Dionex (tableau III-4b)

Chaîne HPLC - Dosage des ions minéraux		
- Type d'ion :	Anions	Cations
- Colonne :	Dionex AS11	Dionex CS12A
- Pré-Colonne :	Dionex AG11	Dionex CG12A
- Eluant :	NaOH 14.5 mM 1 mL/mn	CH ₄ O ₃ S 20 mM 1mL/mn
- Pompe :	Dionex GP40	Dionex GP40
- Suppresseur :	Dionex ASRS	Dionex CG12A
- Détecteur :	Dionex CD20	Dionex CD20

Tableau III-4b . Chaîne de chromatographie liquide pour le dosage des ions minéraux

I.4 - Pilote de filtration tangentielle

Ce pilote a été entièrement monté par nos soins au laboratoire. La cellule de filtration utilisée est une cellule Sepa CF II, conçue par la société GE Osmonics. Cette cellule permet de reproduire, sur des surfaces membranaires faibles (surface utile de 138 cm²), les conditions d'écoulement propres aux modules de filtration spiralés communément utilisés dans l'industrie. Un piston, actionné par une pompe hydraulique, équipe son support afin d'assurer son étanchéité pendant l'expérience. Une membrane rectangulaire est disposée dans la cellule à l'aide de 4 ergots. Deux espaceurs sont placés de part et d'autre de la membrane pour améliorer les conditions d'écoulement côté rétentat et permettre une collecte uniforme côté perméat.

Un réservoir double enveloppe de 5 litres, régulé en température (25°C) et relié à une pompe haute pression, permet d'alimenter la cellule. Une partie du liquide pompé peut être détournée vers le réservoir pour travailler à de faibles débits d'alimentation.

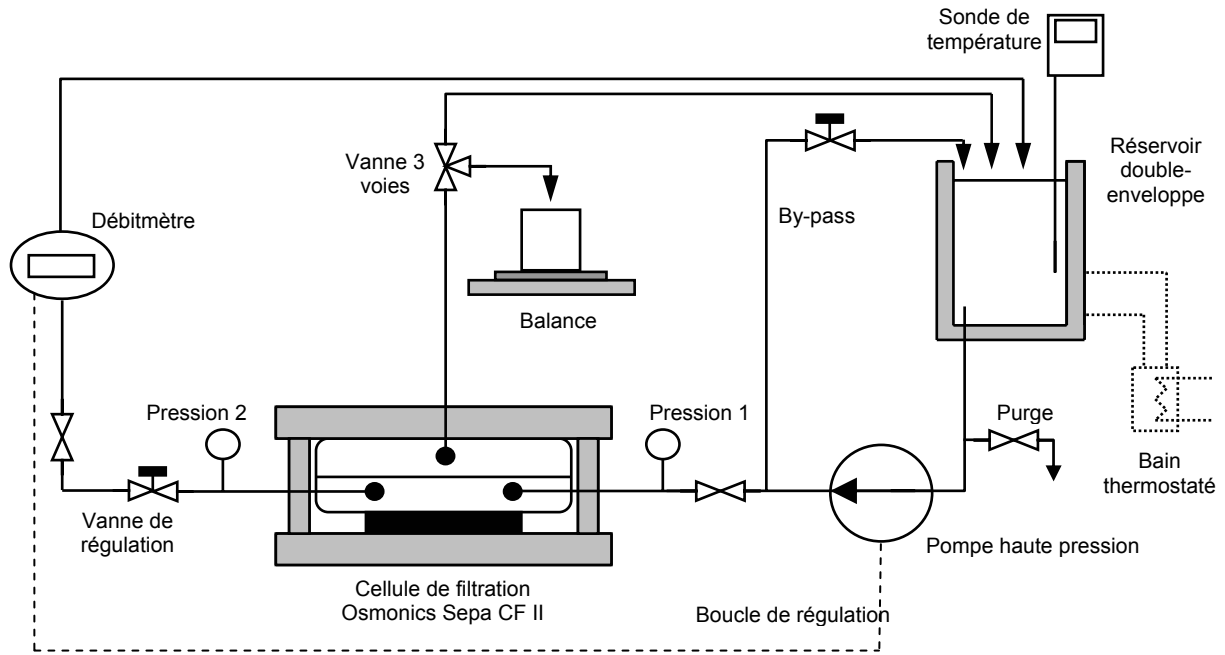


Figure III-2 . Pilote de filtration tangentielle

La pression transmembranaire est ajustée à l'aide d'une vanne à pointeau située en sortie de cellule. Deux capteurs de pression différentielle P_1 et P_2 , reliés à des indicateurs numériques, indiquent les pressions d'entrée et de sortie. La pression transmembranaire ΔP est calculée par :

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad [\text{III-3}]$$

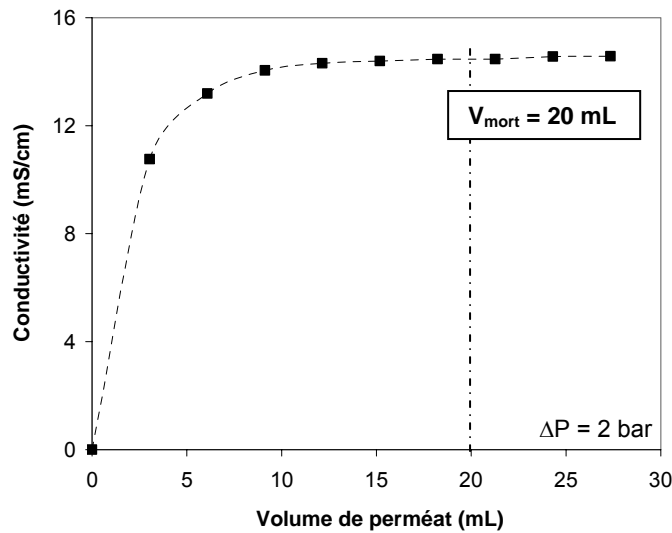


Figure III-3 . Détermination du volume mort du circuit perméat

Afin de travailler à une concentration d'alimentation constante, perméat et rétentat sont tous les deux recyclés dans le réservoir. Une vanne trois voies 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. Ce dernier a été déterminé au préalable par suivi de conductivité du perméat lors de la filtration d'une solution saline (figure III-3).

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 v_t dépend du débit de rétentat Q_r , de la géométrie de la cellule mais aussi du type d'espaceur utilisé. Schock et Miquel [Schock 1987¹⁰⁴] relie v_t à Q_r par la relation suivante :

$$v_t = \frac{Q_r}{l_c h_c \varepsilon_{sp}} \quad [\text{III-4}]$$

Avec : l_c la largeur du canal (= 9.5 cm)

h_c la hauteur du canal (= 1.2 mm)

ε_{sp} la porosité de l'espaceur

Les mêmes auteurs proposent des corrélations permettant de calculer la porosité d'espaceurs types en fonction de leur géométrie. Dans le cas des espaceurs utilisés dans notre étude, ces corrélations sont les suivantes :

$$\varepsilon_{SP} = 1 - \frac{V_{SP}}{V_{Tot}} \quad [\text{III-5}]$$

Avec :

$$V_{SP} = \frac{1}{2} \pi d_f^2 l_m \quad [\text{III-6}]$$

où d_f est le diamètre d'un filament de l'espaceur (= 0.7 mm) et l_m la longueur de chaque maille.

Et :

$$V_{Tot} = l_m^2 h_{SP} \quad [\text{III-7}]$$

où h_{SP} est l'épaisseur de l'espaceur.

La porosité des espaceurs utilisés dans notre étude est d'environ 0.75 (espaceurs de référence GE Osmonics 47 mil). La relation entre débit de rétentat et vitesse tangentielle qui en découle est la suivante :

$$v_t (\text{m.s}^{-1}) = 3.27 \cdot 10^{-3} Q_r (\text{L.h}^{-1}) \quad [\text{III-8}]$$

Le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement de la cellule a pu ainsi être calculé :

$$\text{Re} = \frac{\rho v_t d_h}{\mu} \quad [\text{III-9}]$$

où d_h est le diamètre hydraulique équivalent, lui même calculé à partir des propriétés de l'espaceur :

$$d_h = \frac{\varepsilon_{\text{SP}}}{\frac{1}{2h_{\text{SP}}} + \frac{(1-\varepsilon_{\text{SP}})}{d_f}} \quad [\text{III-10}]$$

Les vitesses tangentielles et nombres de Reynolds aux débits de rétentat utilisés lors de l'étude sont les suivants. Les nombres de Reynolds sont calculés à partir de la masse volumique et de la viscosité de l'eau à 25 °C.

Débit de rétentat $Q_r (\text{L.h}^{-1})$	Vitesse tangentielle $v_t (\text{m.s}^{-1})$	Nombre de Reynolds Re
100	0.33	350
200	0.65	700
300	0.98	1060
400	1.30	1400

Tableau III-5 . Vitesses tangentielles et nombres de Reynolds à différents débits de perméat

I.5 - Démarche expérimentale

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, et donc une résistance membranaire constante. Nyström et al. montrent qu'une pression de l'ordre de 20 bar est suffisante pour une grande majorité des membranes de nanofiltration [Manttari 2002⁷¹]. Chaque manipulation effectuée lors de cette étude a donc été précédée d'un conditionnement de la membrane à l'eau ultra-pure pour $\Delta P =$

20 bar. Les n valeurs de flux à l'eau, $J_{v,i}$, à différentes pressions, ΔP_i , nous ont ensuite permis de déterminer une résistance membranaire R_m :

$$R_m = \frac{\sum_1^n \frac{\Delta P_i}{J_{v,i}}}{n \mu_0} \quad [\text{III-11}]$$

Chaque expérience a consisté à déterminer la rétention d'un ou plusieurs solutés à une vitesse tangentielle constante (= conditions de polarisation de concentration identiques) et à différents flux de perméation J_v (m.s^{-1}). Environ 5 mL de perméat ont donc été prélevés en sortie de cellule pour des pressions transmembranaires de 2 à 20 bar. La masse exacte recueillie, m , permet de calculer J_v :

$$J_v = \frac{m}{\Delta t \rho S_m} \quad [\text{III-12}]$$

où Δt est le temps de prélèvement, S_m la surface membranaire, et ρ la masse volumique du perméat. Dans les gammes de concentrations utilisées, les masses volumiques des solutions diffèrent très peu de celle de l'eau à la même température (25°C) et n'ont pas de répercussion notable sur le calcul des flux de perméation. Nous les avons par conséquent considérées comme identiques à celle de l'eau à 25 °C dans la plupart des cas.

Les concentrations c_p en solutés dans le perméat ont ensuite été déterminées par les différentes techniques analytiques présentées précédemment. Les concentrations c_r ont quant à elles été calculées par bilan matière entre entrée et sorties de cellule, connaissant la concentration d'alimentation. D'une manière générale, les flux de perméation étant relativement faibles, cette concentration c_r s'est révélée être très proche de la concentration initiale d'alimentation. Les rétentions observées aux différents flux ont ensuite été calculées à partir de c_p et c_r .

Une membrane présentant un dommage apparent (déchirure, trou,...) ou une résistance R_m anormale (différence de +/- 20 % entre deux expériences) a aussitôt été remplacée par une membrane neuve. 17 membranes ont été utilisées lors de cette étude (notées par la suite DK1, DK2,...). Seuls les résultats obtenus sur les membranes DK10 à DK17 figurent dans ce rapport.

II - Caractérisation des membranes utilisées

II.1 - Résistance membranaire R_m

Les résistances membranaires sont déterminées avant chaque manipulation à partir de flux à l'eau ultra-pure. Ces résistances sont représentées ci-dessous pour chaque membrane au cours de son utilisation. Par souci de lisibilité, cette variation est portée sur deux figures distinctes (figures III-4a et III-4b). Ce découpage correspond aux deux lots de membranes reçus de GE Osmonics à un an d'intervalle.

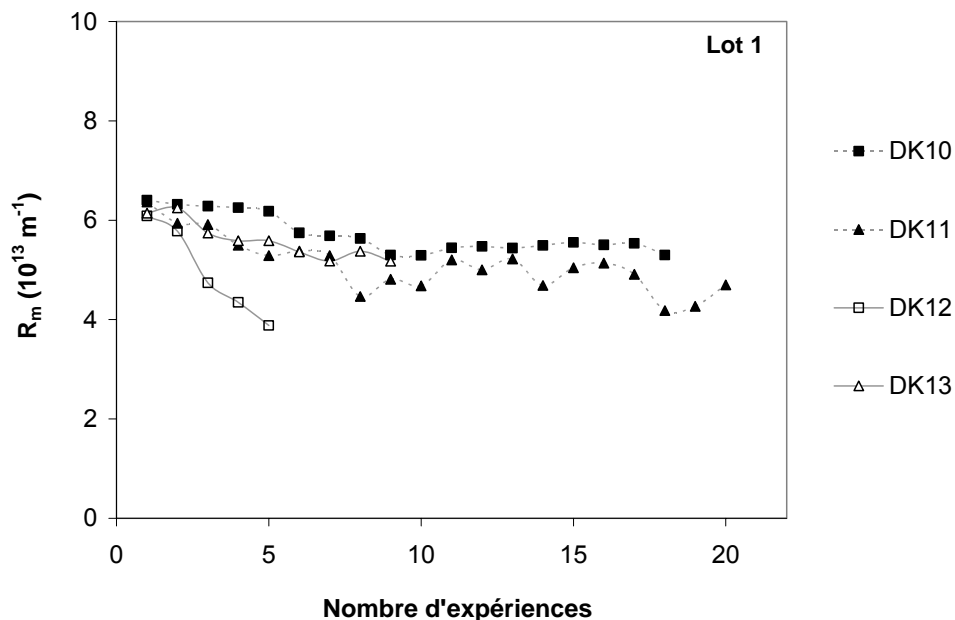


Figure III-4a . Résistances R_m des différentes membranes utilisées - Variation en fonction du nombre d'utilisation - Premier lot GE Osmonics

Les membranes utilisées montrent toutes une résistance membranaire initiale (résistance déterminée à leur première utilisation) proche de celle annoncée par le fournisseur ($R_m \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$). Ces résistances initiales sont qui plus est pratiquement identiques d'une membrane à l'autre, particulièrement en ce qui concerne les membranes du lot n°1. Les membranes DK14 et DK15 montrent effectivement un R_m initial légèrement supérieur aux autres membranes.

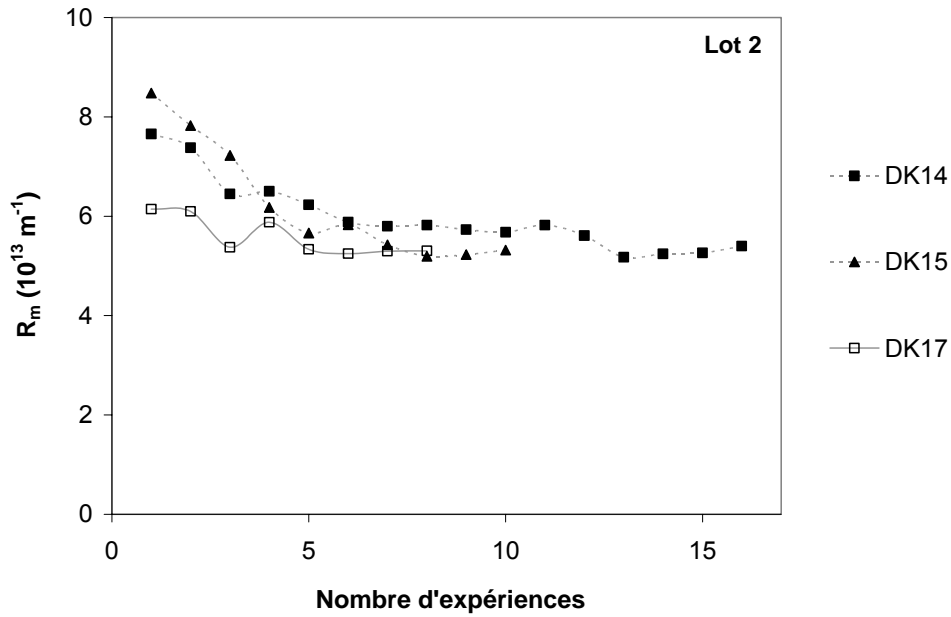


Figure III-4b . Résistances R_m des différentes membranes utilisées - Variation en fonction du nombre d'utilisation - Deuxième lot GE Osmonics

Quelle que soit la membrane, R_m diminue ensuite au cours des manipulations. Cette diminution est plus ou moins marquée selon la membrane. La membrane DK12 montre par exemple une diminution franche et régulière de R_m suivant le nombre d'expériences pour atteindre un R_m de 40% inférieur au R_m initial à sa dernière utilisation. La membrane DK10 présente quant à elle la variation la plus faible (diminution de R_m de l'ordre de 20 % entre la première et dernière expérience). Enfin, certaines membranes (DK 11 en particulier) montrent un comportement parfois erratique aboutissant à une diminution moyenne mais non monotone de R_m . Il est à noter qu'aucun lien entre l'ampleur de cette diminution ou son sens de variation et le type de solution utilisée n'a pu être mis en évidence. Ce phénomène semble donc lié à un "vieillissement" du matériau membranaire au cours de son utilisation. D'une manière générale, on constate ici qu'aucun colmatage en profondeur, irréversible n'a lieu au cours des expériences.

II.2 - Rayon moyen de pores r_p

Le modèle hydrodynamique simple, tel qu'il est décrit au chapitre II, permet d'obtenir r_p à partir de la rétention d'un soluté neutre de deux façons différentes. Ce modèle fait en effet intervenir initialement deux inconnues, le rayon moyen de pore r_p et l'épaisseur effective de la couche active L/ε . L'identification entre les rétentions intrinsèques de glucose calculées à partir des R_{obs} obtenues expérimentalement et celles calculées par le modèle permet donc de déterminer le couple $(r_p, L/\varepsilon)$. Il est cependant possible de simplifier cette approche en considérant que la vitesse du fluide dans le pore et la pression efficace appliquée de part et d'autre de la membrane suivent la loi de Poiseuille. Cette hypothèse permet en effet de supprimer l'inconnue L/ε au profit d'un paramètre connu, car déterminé expérimentalement, qui n'est autre que R_m (cf Chapitre II). Dans ce dernier cas, la rétention d'un soluté neutre à un flux donné ne dépend plus que du seul paramètre r_p . Bien qu'adoptée par un certain nombre d'auteurs [Bandini 2003⁷, Bowen 2002²¹, Rosa 1994⁹⁸], cette dernière approche est parfois contestée car entraînant des écarts importants entre rétentions expérimentales et calculées [Bowen 1997¹⁵, Wang 1995¹³⁰]. Il nous a semblé intéressant de vérifier ceci dans notre cas.

Pour comparaison, les rétentions intrinsèques d'une solution de glucose (calculée à partir de la méthode VVM avec $q = 0.5$) ainsi que celles obtenues à partir du modèle hydrodynamique (avec et sans l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille) sont tracées sur les figures suivantes pour deux membranes DK10 (figure III-5a) et DK11 (figure III-5b).

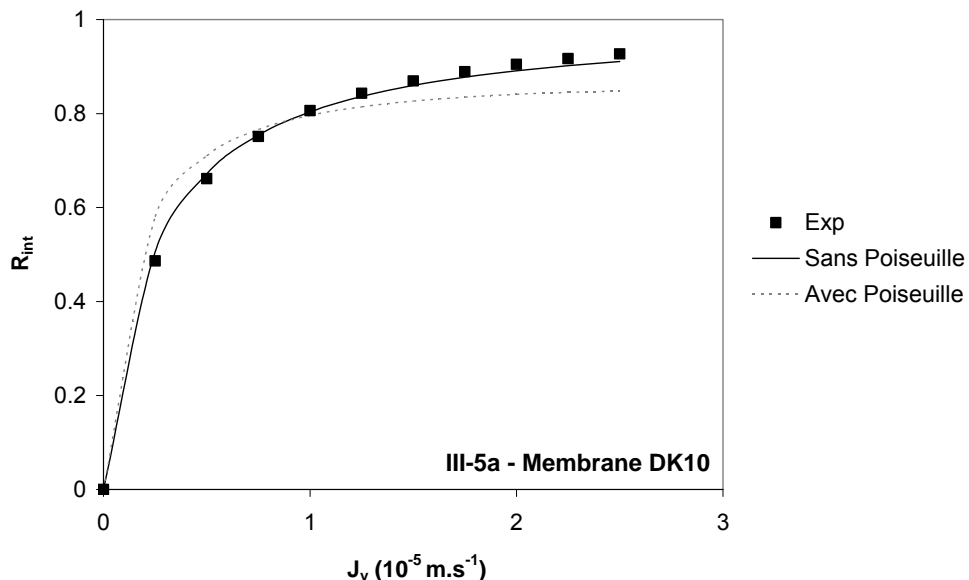


Figure III-5a . Rétentions intrinsèques expérimentales (méthode VVM) et calculées à partir du modèle hydrodynamique - Influence du nombre de paramètres mis en jeu lors de l'identification - Solutions de glucose à 0.1 M - Membranes DK10

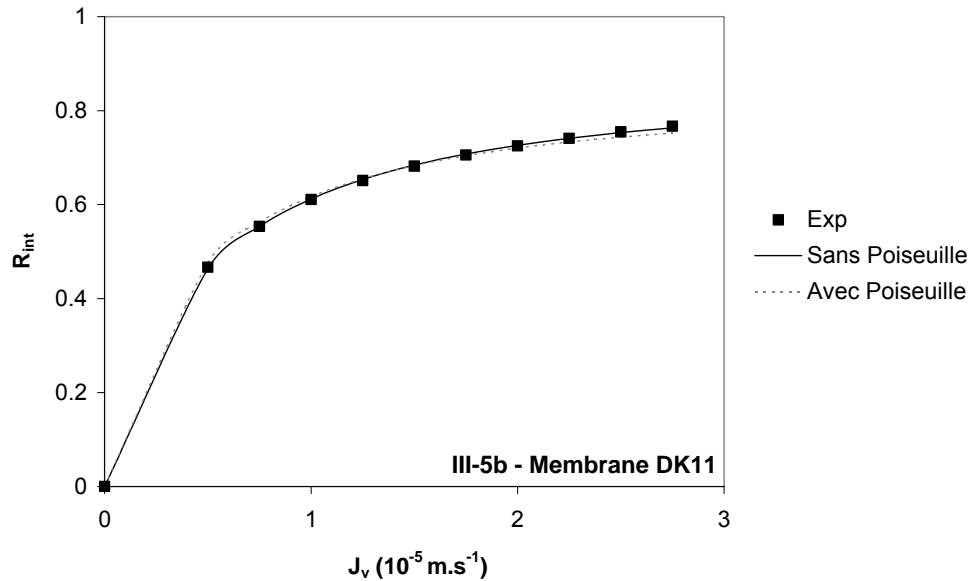


Figure III-5b . Rétentions intrinsèques expérimentales (méthode VVM) et calculées à partir du modèle hydrodynamique - Influence du nombre de paramètres mis en jeu lors de l'identification - Solutions de glucose à 0.1 M - Membranes DK11

Les valeurs de r_p et L/ε déterminées par les modèles sont données dans le tableau III-6. L/ε a été calculé par l'équation [II-57] dans le cas où seul r_p est donné par le modèle (hypothèse d'un écoulement de Poiseuille).

	Sans Poiseuille			Avec Poiseuille		
	r_p (nm)	L/ε (μm)	S_y	r_p (nm)	L/ε (μm)	S_y
DK10	0.36	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0.52	2.16	$5 \cdot 10^{-2}$
DK11	0.54	1.01	$2 \cdot 10^{-3}$	0.57	1.73	$7 \cdot 10^{-4}$

Tableau III-6 . Paramètres r_p et L/ε calculés à partir du modèle hydrodynamique

S_y représente l'écart moyen entre modèle et expérience, n étant le nombre de points expérimentaux :

$$S_y = \frac{\sum_{i=1}^n |R_{\text{int,exp}} - R_{\text{int,mod}}|}{n} \quad [\text{III-13}]$$

Concernant la membrane DK11, les rétentions tracées sur la figure III-5b montrent qu'une identification satisfaisante entre modèle et points expérimentaux est obtenue dans tous les cas (avec et sans l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille). Les valeurs de S_y correspondant à ces deux hypothèses, reportées ci-dessus, le montrent également. Considérer que le fluide suit un écoulement de type Poiseuille semble donc tout à fait vraisemblable.

Concernant la membrane DK10, la figure III-5a et les valeurs de S_y reportées indiquent cependant une meilleure identification lorsque aucune hypothèse n'est faite quant au type d'écoulement. Les valeurs de r_p et L/ε montrent néanmoins les limites d'une telle approche. L'identification entre modèle et expérience se fait effectivement au détriment de la réalité physique de ces paramètres. Cette incohérence concerne en particulier le paramètre L/ε , estimé à 0.6 nm contre une épaisseur de couche active L généralement comprise entre 0.1 et 1 μm pour des membranes composites comme la Desal DK, soit une porosité supérieure à 1 (!).

Il semble par conséquent non seulement vraisemblable mais aussi préférable de considérer que l'écoulement au sein des pores est régi par la loi de Poiseuille. Tous les calculs ont donc été faits ainsi par la suite, y compris lors de l'utilisation du modèle électrocinétique dans le cas de molécules chargées (paragraphe suivant).

L'annexe A-IV détaille les différentes étapes du calcul de r_p à partir du modèle hydrodynamique simple et de l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille. Les rayons de pores moyens déterminés sont reportés dans le tableau suivant pour les différentes membranes utilisées. Plusieurs caractérisations ont parfois été possibles au cours de la vie d'une membrane. Celles-ci sont alors notées d'un exposant (*).

	Membrane	R_m (10^{13} m^{-1})	r_p (nm)		$(L/\varepsilon)_{\text{moy}}$ (μm)	S_y
			min	max		
Solutions synthétiques	DK10	6.29	0.52	0.54	2.21	$< 5 \cdot 10^{-2}$
	DK11	4.27	0.57	0.58	1.77	$< 1 \cdot 10^{-2}$
	DK12	6.09	0.54	0.55	2.26	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK13 ⁽¹⁾	6.14	0.57	0.58	2.51	$< 1 \cdot 10^{-2}$
	DK13 ⁽²⁾	5.59	0.59	0.60	2.49	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK14 ⁽¹⁾	7.65	0.48		2.19	$< 3 \cdot 10^{-2}$
	DK14 ⁽²⁾	6.45	0.49	0.50	1.97	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK14 ⁽³⁾	5.73	0.50	0.51	1.81	$< 3 \cdot 10^{-2}$
	DK14 ⁽⁴⁾	5.17	0.49	0.50	1.60	$< 3 \cdot 10^{-2}$
	DK15 ⁽¹⁾	7.83	0.48	0.49	2.29	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK15 ⁽²⁾	5.66	0.48		1.63	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK15 ⁽³⁾	5.23	0.49	0.50	1.60	$< 3 \cdot 10^{-2}$
Jus de fermentation réels	DK17 ⁽¹⁾	6.14	0.59	0.62	2.81	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK17 ⁽²⁾	5.88	0.54	0.55	2.19	$< 2 \cdot 10^{-2}$
	DK17 ⁽³⁾	5.30	0.64	0.67	2.86	$< 3 \cdot 10^{-2}$

Tableau III-7 . Rayons de pores moyens calculés

Le calcul de r_p a été effectué à partir des rétentions intrinsèques déterminées par la méthode VVM aussi bien pour $q = 0.5$ que pour $q = 0.875$ (cf. chapitre II). Ainsi, dans la plupart des cas, r_p connaît deux valeurs, notées min et max. Quelle que soit la membrane, $r_{p,min}$ et $r_{p,max}$ sont relativement proches. La répercussion du mode de calcul de R_{int} sur r_p est donc faible. Cette observation est à relier au fait que l'incertitude inhérente à l'utilisation de ces deux valeurs de q dans le calcul de R_{int} par la méthode VVM est également modérée dans le cas du glucose (incertitude de l'ordre 2 % - chapitre II, figure II-14). D'une manière générale, et quelle que soit la valeur de q choisie, de faibles écarts moyens S_y ont été rencontrés; indiquant une excellente identification modèle - expérience.

Les valeurs de r_p obtenues sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par d'autres auteurs par des méthodes identiques ($r_p \approx 0.5$ nm [Bowen 1998¹⁶] ou par microscopie à force atomique par exemple ($r_p \approx 0.62$ nm [Bowen 2002²⁰]). Cependant, des différences non négligeables existent entre membranes. Les r_p déterminés à leur première utilisation peuvent en effet varier de 0.48 (DK14) à 0.57 (DK13). Ces valeurs sont le reflet de rétentions de glucose différentes entre membranes (figure III-6).

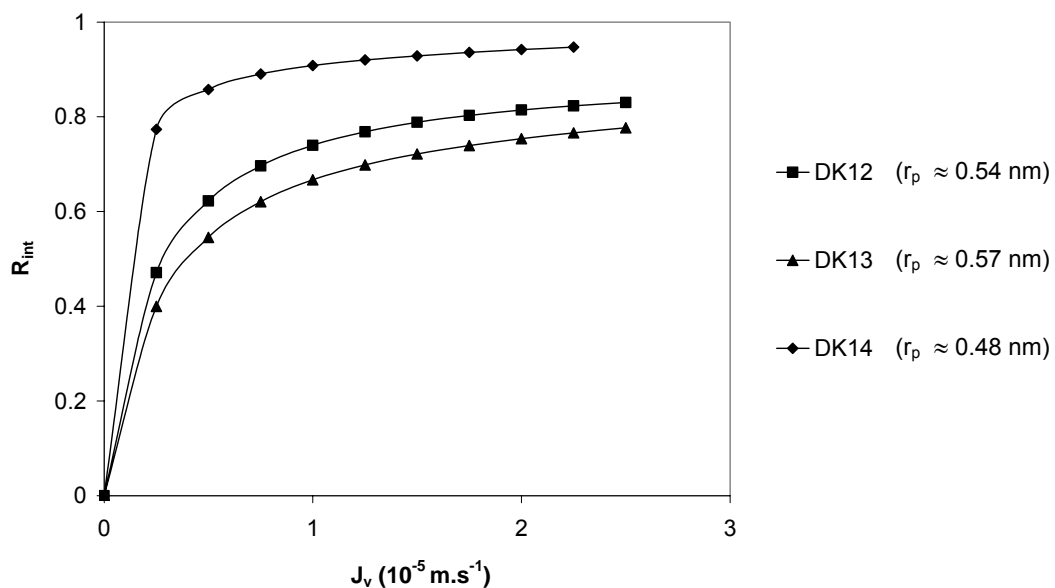


Figure III-6 . Rétentions intrinsèques de solutions de glucose à 0.1 M sur différentes membranes

On peut également observer une certaine dérive du rayon de pore moyen d'une même membrane au cours de son utilisation. r_p semble effectivement augmenter légèrement avec le temps (membranes DK13, DK14 et DK15). Cette dérive correspond à une diminution de rétention en glucose pouvant atteindre jusqu'à - 20 % aux flux faibles et - 5 % aux flux élevés (figure III-7 - membrane DK13).

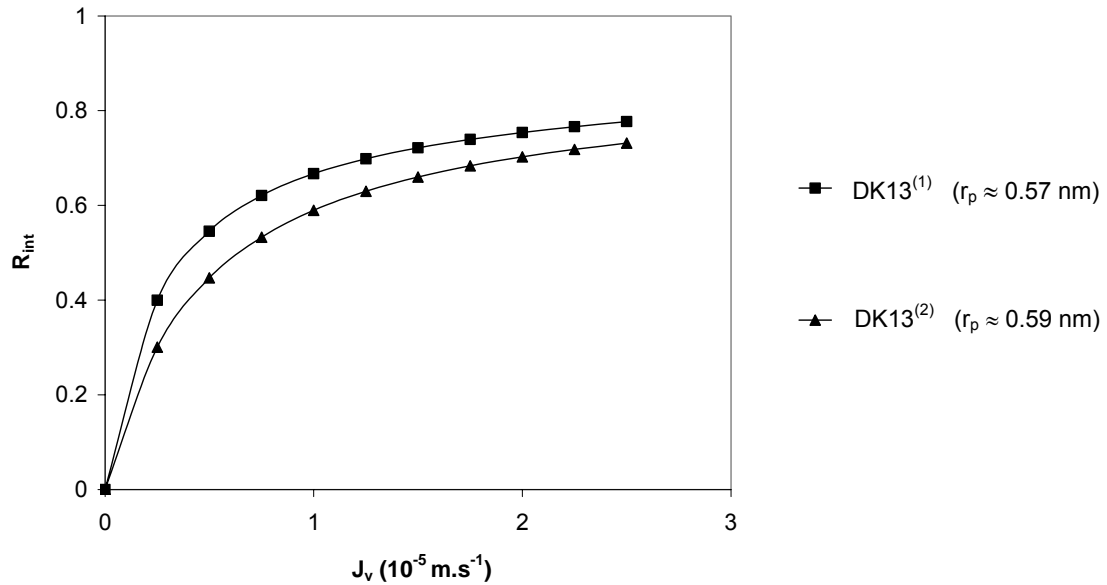


Figure III-7 . Rétentions intrinsèques de solutions de glucose sur une même membrane au cours de son utilisation

La membrane DK17, utilisée pour la filtration de jus de fermentation réels, montre quant à elle un comportement difficilement interprétable, sans doute à relier à la composition particulière de ces solutions (voir chapitre V).

D'une manière générale, ces observations indiquent une variabilité importante entre les différents échantillons membranaires utilisés; variabilité qui devra être prise en compte par la suite. Ces différences sont sans doute dues au procédé de fabrication de cette membrane. Bowen et al. montrent par microscopie à force atomique que la couche active de la Desal DK n'est pas complètement homogène sur toute sa surface. Certaines zones peuvent même être totalement différentes du point de vue de leur morphologie ou de leur chimie de surface [Bowen 2002¹⁸].

Enfin, la diminution de rétention de glucose sur une même membrane montre la difficulté d'obtenir un état de référence stable avec la Desal DK. Bien que difficilement interprétable, cette diminution résulte d'une augmentation de la taille moyenne des pores de la membrane. Ceci est qualitativement en accord avec la diminution de la résistance membranaire d'une même membrane au cours de son utilisation (partie II-1). (toutefois, le coefficient de proportionnalité entre R_m et r_p fait intervenir le facteur L/ε , lui-même variable pour une même membrane - cf tableau III-7).

II.3 - Densité de charge X_d

Les membranes utilisées ont été caractérisées à partir de rétentions de lactate de sodium. Ces expériences ont pu être réalisées sur les membranes DK 12 - 13 - 14 - 15 et 17 uniquement. Comme il a déjà été dit, la densité de charge d'une membrane de nanofiltration dépend de la quantité de sel à son contact (voir [Hagmeyer 1998⁴⁰] par exemple). Il a donc été nécessaire d'utiliser la même concentration de NaLac pour toutes ces expériences. Les densités de charge X_d sont déterminées par identification entre rétentions expérimentales et rétentions calculées par le modèle électrocinétique présenté au chapitre II en utilisant la simplification proposée par Bowen (linéarisation du profil de concentration et de potentiel dans le pore). De plus, nous venons de voir qu'il était possible et même préférable de considérer que l'écoulement au sein des pores suit la loi de Poiseuille. r_p ayant été calculé sur chaque membrane précédemment, seule la densité de charge X_d est donc déterminée par cette approche. Le calcul détaillé est présenté en annexe A-V. Il est important de noter que le signe de la charge de la membrane doit être fixé avant toute chose. A la rétention d'un sel peut en effet correspondre une valeur de X_d aussi bien positive que négative (cf chapitre II - figure II-18). Dans notre cas, la membrane Desal DK est chargée négativement au pH des solutions de NaLac 0.5 M [Hagmeyer 1998⁴⁰].

	Membrane	r_p (nm)	X_d (mol.m ⁻³)		S_y
			min	max	
Solutions synthétiques	DK12	≈ 0.54	-330	-420	$< 1 \cdot 10^{-2}$
	DK13	≈ 0.6	-1400	-1600	<i>idem</i>
	DK14 ⁽¹⁾	≈ 0.48	-2060	-2300	<i>idem</i>
	DK14 ⁽²⁾	≈ 0.49	-1910	-2110	<i>idem</i>
	DK15	≈ 0.48	-1210	-1410	<i>idem</i>
Jus de fermentation réels	DK17 ⁽¹⁾	≈ 0.6	-710	-850	<i>idem</i>
	DK17 ⁽²⁾	≈ 0.55	-460	-580	<i>idem</i>
	DK17 ⁽³⁾	≈ 0.66	-620	-740	<i>idem</i>

Tableau III-8 . Densités de charge estimées

Le rayon de pore r_p indiqué dans le tableau III-8 est le rayon de pore moyen calculé à partir des $r_{p,min}$ et $r_{p,max}$ donnés précédemment. C'est celui qui a été utilisé pour la détermination de X_d .

De la même façon que précédemment, les calculs ont été effectués à partir des rétentions intrinsèques du NaLac évaluées par la méthode VVM pour $q = 0.5$ et $q = 0.875$. Deux densités de

charge X_d ont donc été déterminées (min et max). L'écart entre ces valeurs est également à relier à l'incertitude inhérente au calcul de R_{int} par la méthode VVM (cf chapitre II - figure II-14).

Dans tous les cas, une excellente identification entre modèle et expérience est obtenue ($S_y < 1 \cdot 10^{-2}$). Les valeurs de X_d sont de plus du même ordre de grandeur que celles obtenues par Bowen et Welfoot sur la même membrane avec des solutions de chlorure de sodium à des concentrations proches [Bowen 2002²¹].

Le modèle utilisé ici ne prend pas en compte les éventuels phénomènes d'exclusion diélectrique. Inclure ces phénomènes conduirait à la détermination d'une densité de charge inférieure et peut-être plus réaliste. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était difficile d'estimer de manière exacte l'ampleur des phénomènes diélectriques. Pour illustrer ce propos, des calculs ont été réalisés à partir de corrélations que donnent Bowen et al. pour déterminer l'ordre de grandeur de ces phénomènes (calcul de la barrière d'énergie de solvation ΔW_i par le modèle de Born et de la constante diélectrique du solvant dans les pores à l'aide d'une corrélation empirique [Bowen 2002²¹]). La figure suivante montre le résultat des modélisations avec et sans prise en compte des phénomènes diélectriques (membrane DK12).

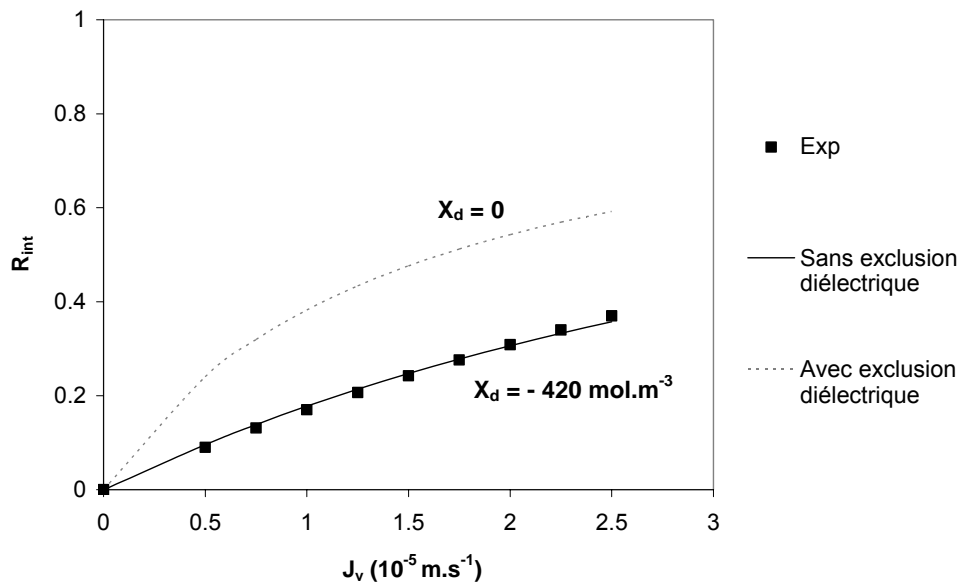


Figure III-8 . Rétentions intrinsèques expérimentales (méthode VVM avec $q = 0.5$) et calculées à partir du modèle électrocinétique - Avec et sans prise en compte des phénomènes diélectriques - Solution de lactate de sodium à 0.5 M - Membrane DK12

On voit bien sur cet exemple que même à densité de charge nulle, et donc sans terme d'exclusion de Donnan, le modèle incorporant les phénomènes diélectriques surestime la rétention intrinsèque. Ceci montre que le calcul de ces contributions, tel que le propose Bowen et al, n'est pas adapté à notre

cas. Cette observation se rapproche d'ailleurs de celles faites par ces mêmes auteurs, c'est à dire une surestimation de la rétention de NaCl à des concentrations > 0.1 M. La raison évoquée est que les phénomènes diélectriques dépendent de la concentration en sel et s'amenuisent aux concentrations élevées. Or, cette dépendance n'est pas prise en compte dans le calcul de ΔW_i .

Les valeurs de X_d répertoriées dans le tableau III-8 permettent de comparer de façon qualitative les membranes entre elles. De la même façon que précédemment, bien que correspondant à une même référence commerciale, les membranes présentent des densités de charge extrêmement variables. Ces variations correspondent bien entendu à des rétentions en NaLac très différentes d'une membrane à l'autre (figure III-9).

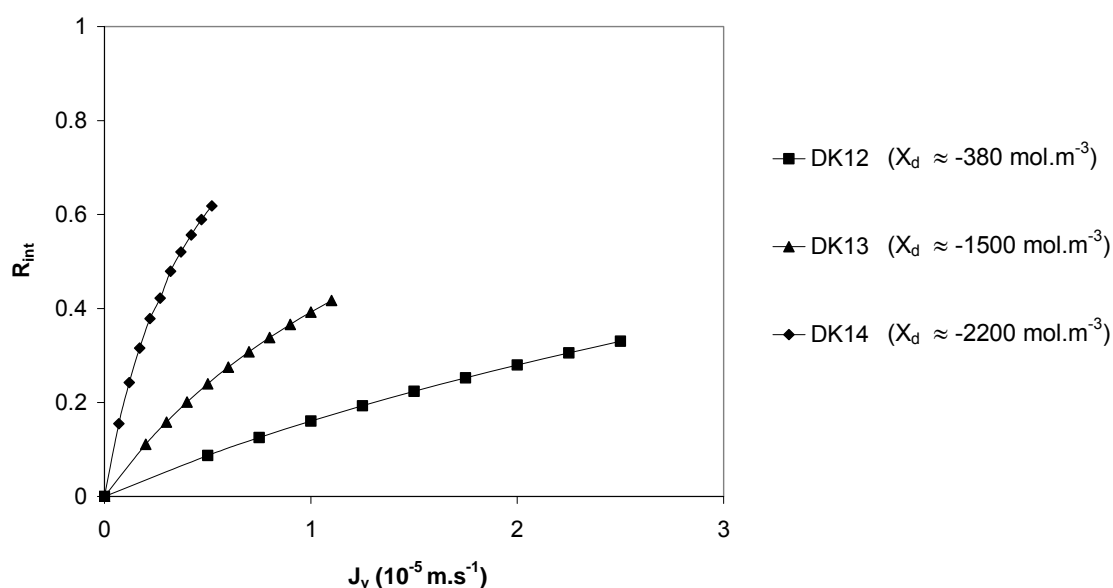


Figure III-9 . Rétentions intrinsèques de solutions de lactate de sodium 0.5 M sur différentes membranes

Les différences observées sont ici beaucoup plus marquées que dans le cas de solutions de glucose. Des rétentions jusqu'à 6 fois plus élevées sont par exemple obtenues sur la membrane DK14 comparée à la membrane DK12. De plus, il est intéressant de constater par comparaison entre les figures III-6 et III-9 que ces variations de densité de charge sont indépendantes des variations de rayon de pore moyen. La membrane DK12 présente en effet un rayon de pore moyen compris entre ceux de la DK13 et DK14 alors qu'elle montre une densité de charge nettement inférieure à celles de ces deux membranes. Encore une fois, ces variations sont probablement dues au procédé de fabrication de la Desal DK et sans doute à relier aux observations de Bowen et al. par microscopie à force atomique [Bowen 2002¹⁸].

Parmi les membranes utilisées pour la filtration de solutions synthétiques, seule la DK14 a pu être caractérisée à deux instants différents en termes de densité de charge. De la même façon que pour le glucose, une diminution de la rétention de NaLac est observée au cours de son utilisation (figure III-10). Malgré la légère diminution de densité de charge de cette membrane entre ces deux expériences (tableau III-8), il est possible de montrer par le calcul que cette chute est principalement liée à l'augmentation de taille de pore déjà relevée au paragraphe précédent. La légère diminution de X_d n'est donc pas caractéristique et ne permet pas de conclure que X_d varie de manière significative au cours du temps sur une même membrane. Ces variations sont plus importantes dans le cas de la membrane DK17, membrane sur laquelle nous reviendrons au chapitre consacré à la filtration de jus de fermentation réels.

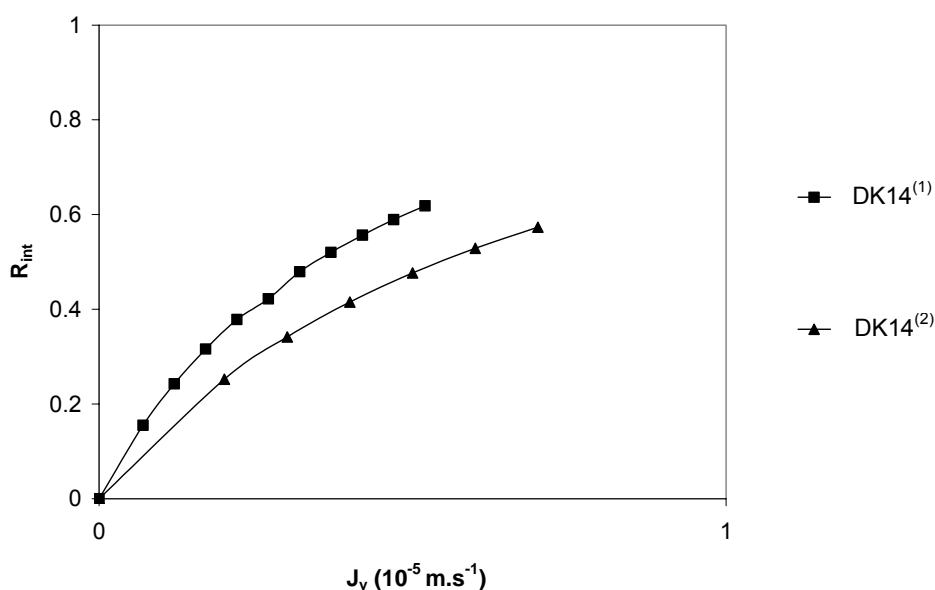


Figure III-10 . Rétentions intrinsèques de solutions de lactate de sodium sur une même membrane au cours de son utilisation

Conclusion

Le matériel ainsi que les solutions utilisés lors de la partie expérimentale de notre travail ont été présentés dans ce chapitre. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés des différentes membranes utilisées à travers une caractérisation systématique de chacune d'entre elles en termes de résistance membranaire, rayon moyen de pores, et densité de charge effective. Nous avons montré que des différences significatives peuvent exister entre ces membranes, notamment concernant les paramètres r_p et X_d . Ces différences sont le fruit de rétentions du glucose et du lactate

de sodium parfois résolument distinctes entre deux échantillons membranaires. Il a également été montré que les propriétés d'une même membrane peuvent varier au cours de son utilisation, aussi bien en termes de résistance membranaire, de rayon de pore que de densité de charge. Les tendances générales de ces variations ont été dégagées.

Compte tenu de ces résultats, les différentes membranes utilisées, bien que correspondant à une unique référence commerciale, ne pourront être considérées comme identiques par la suite. L'influence de la concentration, ou de la présence d'un composé tiers par exemple, sur la rétention d'un soluté ne pourra par conséquent être évaluée qu'à partir de résultats obtenus sur une seule et même membrane.

CHAPITRE IV

Filtration de solutions synthétiques

**Evaluation de la séparation glucose / lactate de sodium
et glucose / acide lactique**

CHAPITRE IV

Filtration de solutions synthétiques

Evaluation de la séparation glucose / lactate de sodium et glucose / acide lactique

Il s'agit dans ce chapitre d'évaluer les performances de la nanofiltration en tant qu'opération permettant de séparer le glucose de l'acide lactique et du lactate de sodium. Afin de contrôler au mieux les conditions de cette séparation, des solutions modèles contenant en proportions variables l'acide (acide lactique ou lactate de sodium) et le glucose ont été utilisées. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux mécanismes responsables de la rétention de chaque espèce. Afin de s'affranchir du phénomène de polarisation de concentration et d'étudier ainsi spécifiquement le transport de soluté à travers la membrane, les rétentions intrinsèques, calculées par la méthode décrite précédemment, seront utilisées. L'influence de la concentration de chaque espèce sur leur rétention sera notamment étudiée.

Il est important de souligner ici que des solutions de complexité croissante ont été utilisées. Ainsi, les rétentions des différents composés, présents seuls en solution, seront tout d'abord présentées. Les rétentions obtenues à partir de mélanges (sel + glucose) et (acide + glucose) seront reportées par la suite. Nous pourrons alors établir si la présence d'un composé tiers influence la sélectivité de la membrane envers un soluté particulier. Il nous a semblé particulièrement intéressant d'adopter cette approche sachant que de tels effets commencent à être reportés en nanofiltration. Ces effets sont désignés sous le terme générique de "couplage" entre rétentions ou d'"interactions" entre solutés. Ils concernent particulièrement les mélanges comportant un soluté neutre et un soluté chargé (et donc potentiellement les mélanges lactate de sodium et glucose dans notre cas).

Une diminution de la rétention en sel (minéral ou organique) en présence d'un soluté neutre est en effet généralement observée. Vellenga et Trägårdh, par exemple, montrent une nette décroissance de la rétention en NaCl lorsque celui est en présence de glucose [Vellenga 1998¹²⁴]. Les mêmes tendances sont observées, pour le même sel, par Szaniawska et al. et Sapienza et al. en présence de lactose et d'acide lactique sous sa forme neutre respectivement [Sapienza 1990¹⁰¹, Szaniawska 1997¹¹¹]. Les études concernant les effets d'un soluté chargé sur la rétention d'un soluté neutre sont

beaucoup plus contradictoires. Une diminution de la rétention en acide lactique et en glucose est par exemple reportée en présence de NaCl [Freger 2000³⁷, Wang 2002¹³³]. Au contraire, d'autres auteurs constatent un effet opposé avec des solutions de lactose / NaCl et acide lactique / NaCl [Kulozik 1990⁵⁶, Sapienza 1990¹⁰¹, Szaniawska 1997¹¹¹]. Il est bien entendu difficile de tirer des tendances générales de ces travaux, effectués dans des conditions de filtration différentes, avec des membranes différentes, et à des concentrations variables. Toutefois, ces résultats laissent penser que des effets de ce type peuvent avoir lieu dans notre cas. De plus, aucun de ces auteurs n'a clairement identifié les mécanismes mis en jeu ni leurs causes exactes.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, les performances de la nanofiltration, dans des conditions réelles de fonctionnement, i.e. de conditions de polarisation, seront évaluées. L'efficacité de la séparation glucose / acide lactique et glucose / lactate de sodium sera quantifiée à partir des rétentions observées, obtenues à différentes vitesses tangentielles. Ces résultats permettront de conclure quant à la possibilité d'intégrer la nanofiltration au sein du procédé aux niveaux NF1_a et NF2_a (chapitre I - figure I-4).

I - Solutions simples

I.1 - Solutés neutres - Glucose et acide lactique

Les rétentions intrinsèques de solutions simples de glucose, à deux concentrations distinctes, sont portées ci-dessous en fonction du flux de perméation J_v . En raison des problèmes, évoqués précédemment, de variabilité entre membranes, ces rétentions sont celles obtenues sur un même échantillon membranaire numéroté DK14. De plus, ces résultats correspondent à des manipulations consécutives afin de s'affranchir au mieux de la dérive du taux de rétention du glucose au cours de l'utilisation d'une même membrane.

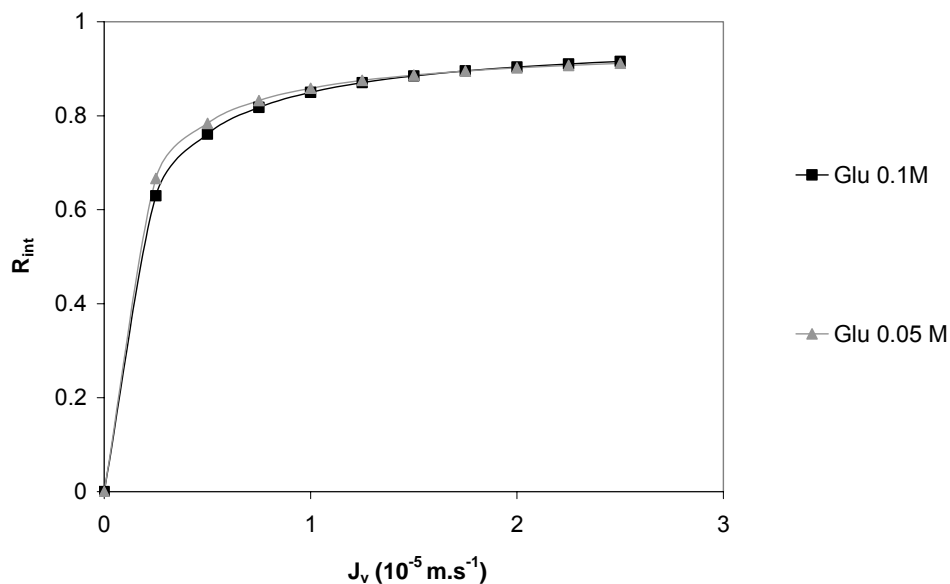


Figure IV-1 . Solution simple de glucose - Rétention intrinsèque - Influence de la concentration initiale - Membrane DK14

De la même façon, les rétentions d'acide lactique en solutions simples, à des concentrations de 0.5 et 1 M sont reportées sur la figure IV-2.

Dans les deux cas, les rétentions obtenues à différentes concentrations sont extrêmement proches et peuvent être considérées comme parfaitement identiques. Le léger écart observé est en effet inférieur à la dérive maximale de rétention en glucose à 0.1 M sur ces membranes. Aucune influence de la concentration initiale sur la rétention d'acide lactique ou de glucose n'est donc mise en évidence. Ce résultat est parfaitement en accord avec les tendances prévues par le modèle hydrodynamique. En

effet, les phénomènes de rétention mis en jeu lors de la filtration d'espèces neutres sont uniquement d'ordre stérique. Nous avons vu que la rétention intrinsèque dépend alors de paramètres "géométriques" relevant de la taille du soluté et de la taille moyenne des pores de la membrane (K_c , K_d , Φ , r_p , r_s), paramètres considérés comme indépendants de la concentration initiale.

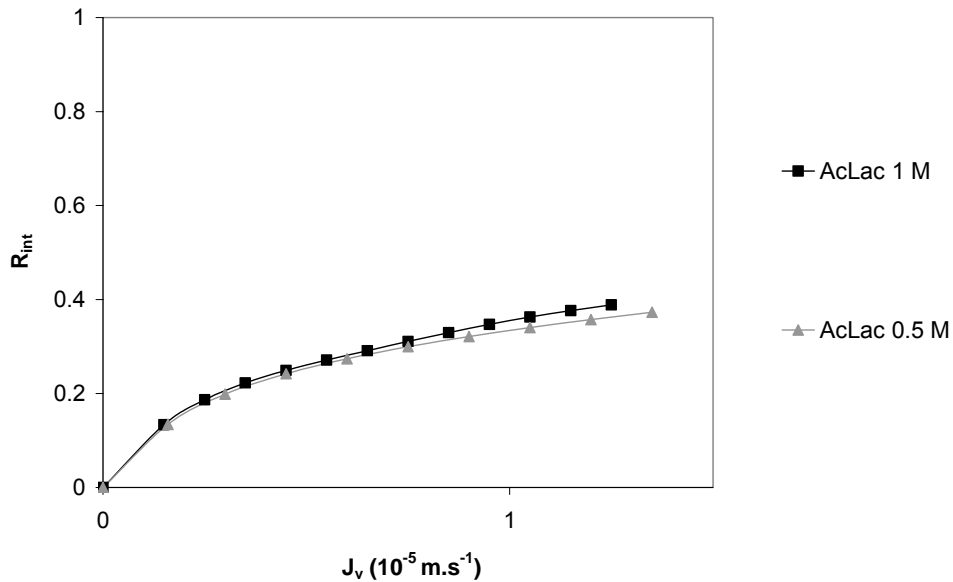


Figure IV-2 . Solution simple d'acide lactique - Rétention intrinsèque - Influence de la concentration initiale - Membrane DK15

Notons cependant que cette "indépendance" de K_c , K_d et Φ vis à vis de la concentration n'est qu'une hypothèse du modèle hydrodynamique tel qu'il est décrit au chapitre II. Deen montre effectivement que des interactions entre molécules de soluté au sein du pore peuvent avoir lieu aux concentrations élevées et influencer sur ces paramètres [Deen 1987³⁷]. D'après cet auteur, ces interactions peuvent entraîner, à travers la modification du profil radial de concentration au sein du pore (interactions thermodynamiques), une augmentation du coefficient de partage Φ et donc une diminution de rétention parfois importante. D'autre part, des interactions hydrodynamiques directes entre molécules au sein du pore peuvent également avoir lieu et modifier les paramètres K^{-1} et G (et donc K_c et K_d) aux concentrations élevées. Deen considère cependant que ces derniers effets, très peu connus, n'entraînent que de faibles variations de ces coefficients de gêne stérique (une variation de l'ordre de 2% du coefficient G est par exemple attendue pour des sphères en contact). D'une manière générale, les résultats obtenus ici, et plus particulièrement ceux concernant l'acide lactique (présent aux concentrations les plus élevées), laissent penser que ces interactions sont effectivement négligeables et/ou d'amplitude constante dans les gammes de concentrations utilisées.

I.2 - Soluté chargé- Lactate de sodium

Les taux de rétention intrinsèque de solutions de lactate de sodium à quatre concentrations différentes sont tracés sur la figure IV-3. Les manipulations ont également été effectuées successivement pour minimiser les éventuels problèmes de dérive.

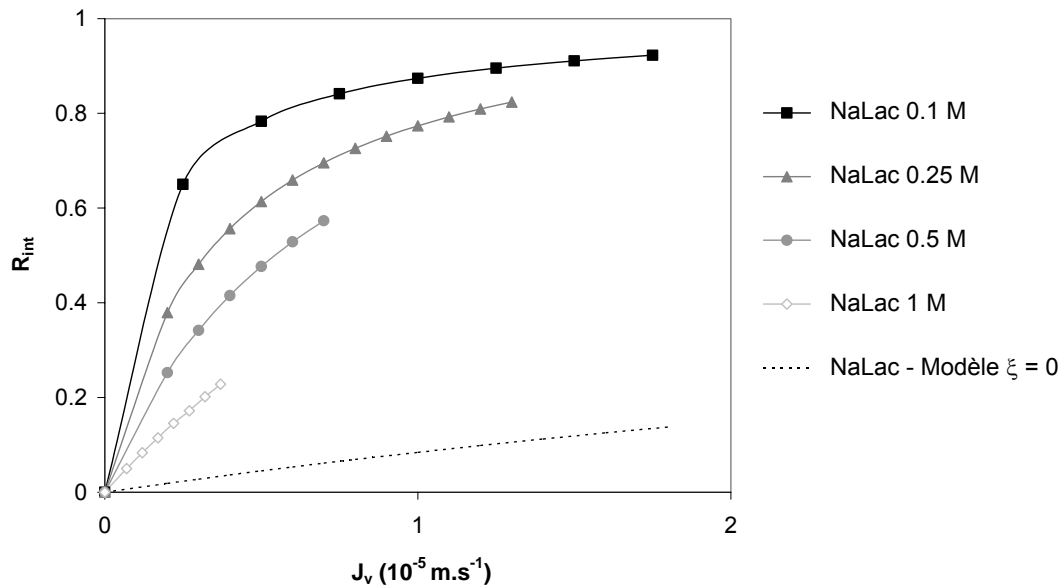


Figure IV-3 . Solution simple de lactate de sodium - Rétention intrinsèque - Influence de la concentration initiale - Membrane DK14

Contrairement aux espèces neutres, la rétention du lactate de sodium dépend clairement de sa concentration initiale en solution. Une très nette diminution de R_{int} a lieu aux concentrations élevées. Nous avons vu que ce phénomène est caractéristique des espèces chargées en nanofiltration. Cette diminution indique que le rapport entre la densité de charge de la membrane et la concentration de solutés chargés à sa surface diminue lui aussi. La rétention des espèces chargées est due à la fois à des phénomènes de répulsions stérique et électrostatique (exclusion de Donnan). Les effets de répulsion électrostatiques s'amenuisent aux concentrations élevées au profit d'une exclusion purement stérique. Il est à noter que des effets de répulsion diélectriques sont très probablement à mettre en cause également. Cependant, nous avons vu que le peu de connaissances actuelles sur ces phénomènes ne permet pas de les quantifier précisément ni de connaître leur évolution en fonction de la concentration en sel. Bowen et al. considèrent toutefois qu'elles diminuent en fonction de la concentration [Bowen 2002²¹]. L'hypothèse selon laquelle seules les répulsions stériques sont responsables de la rétention du lactate de sodium à des concentrations élevées paraît donc vraisemblable. La rétention minimum du NaLac, calculée par le modèle électrocinétique pour $X_d = 0$

(i.e. $\xi = 0$) est reportée sur la figure IV-3. La position relative de cette rétention tend à prouver que les phénomènes de répulsion électrostatiques de type exclusion de Donnan sont encore pour une large part responsables de la rétention du lactate de sodium à des concentrations de l'ordre de 0.5 - 1 M (concentrations très supérieures à celles utilisées classiquement en nanofiltration).

De la même façon que précédemment (chapitre III), il est possible de calculer par l'intermédiaire du modèle électrocinétique les densités de charge X_d associées à ces rétentions et le rapport ξ entre densité de charge et concentration en NaLac.

Concentration en NaLac (M)	Densité de charge volumique X_d (mol.m ⁻³)		ξ = $X_d / [\text{NaLac}]$
	min	max	
0.1	-1140	-1250	≈ -12
0.25	-1500	-1640	≈ -6
0.5	-1910	-2110	≈ -4
1	-2100	-2150	≈ -2

Tableau IV-1 . Densités de charge volumiques X_d d'une membrane au contact de solutions de lactate de sodium - Membrane DK14

Les valeurs de ξ présentées ici appuient les remarques précédentes, à savoir que la chute de R_{int} correspond indique une diminution de ξ . De plus, ce rapport est compris entre -4 et -2 pour des concentrations entre 0.5 M et 1 M. Or, nous avons précédemment vu que les répulsions électrostatiques sont encore importantes à ces valeurs pour le lactate de sodium d'après le modèle utilisé (figure II-18 - chapitre II).

Bien que ξ diminue avec [NaLac], la densité de charge volumique de la membrane augmente en valeur absolue avec la concentration en sel. Cette évolution est tracée sur la figure IV-4. Ce résultat est relativement connu en nanofiltration et a souvent été retrouvé notamment à partir de rétentions de sels minéraux simples [Bowen 1996¹⁴, Bowen 2002²¹, Labbez 2003⁵⁸, Straatsma 2002¹⁰⁹, Wang 1995¹³⁰, Wang 1997¹³¹]. D'autres travaux ont permis de calculer la densité de charge surfacique σ_d à partir de mesures de potentiel d'écoulement à la surface de membranes de nanofiltration [Hagmeyer 1998⁴⁰, Hagmeyer 1999⁴¹, Peeters 1999⁹³]. De la même façon, $|\sigma_d|$ augmente avec la concentration en sel utilisé (sels minéraux NaCl, CaCl₂ et Na₂SO₄). C'est cependant la première fois à notre connaissance que cette observation est faite s'agissant d'un sel d'acide organique.

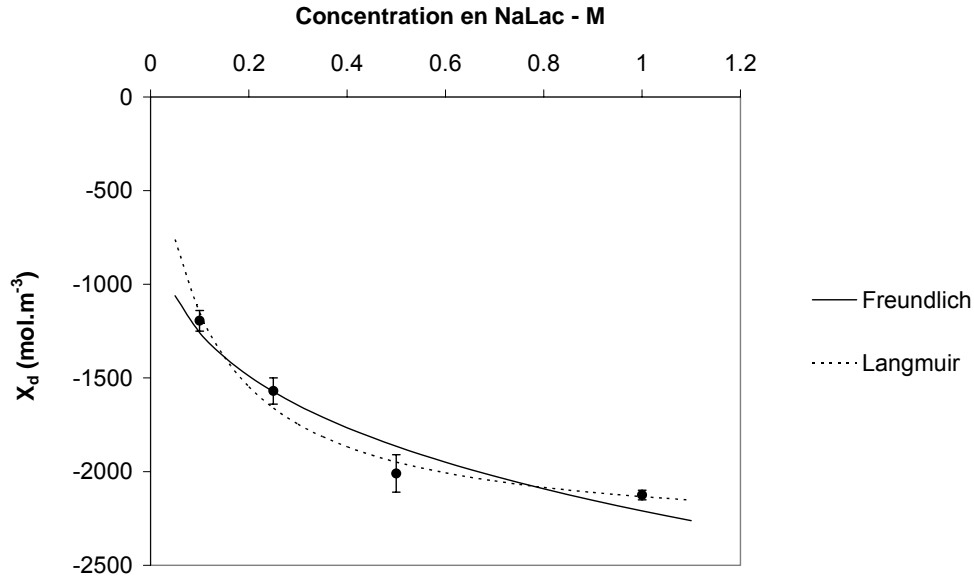


Figure IV-4 . Densités de charge volumiques X_d d'une membrane au contact de solutions de lactate de sodium - Influence de la concentration en sel - Membrane DK14

Les phénomènes responsables de cette augmentation ne sont pas encore clairement identifiés. L'explication la plus plausible est une adsorption de co-ions (lactate dans notre cas) à la surface de la membrane et à la paroi des pores [Bowen 1997¹⁵]. Hagmeyer et Peeters relient d'ailleurs densité de charge surfacique σ_d et concentration en sel à la surface de la membrane à travers des isothermes d'adsorption, de type Freundlich par exemple [Hagmeyer 1998⁴⁰, Hagmeyer 1999⁴¹, Peeters 1999⁹³]. Cette description, tout à fait appropriée à leur cas, est plus discutable dans le cas d'une analyse en termes de densité de charge volumique X_d comme celle faite ici. X_d correspond en effet à une densité volumique moyenne au sein de la couche active, i.e. en surface et dans les pores. Le fait de la considérer comme directement dépendante de la concentration dans la solution, et donc de la concentration à la surface de la couche active, paraît donc moins rigoureux. Cette approche est toutefois largement adoptée et permet de décrire avec succès les variations de X_d [Bowen 1996¹⁴, Bowen 2002²¹, Labbez 2003⁵⁸, Wang 1995¹³⁰, Wang 1997¹³¹].

Le type d'isotherme le plus couramment utilisé est donc l'isotherme de Freundlich [Bowen 1996¹⁴, Bowen 2002²¹, Hagmeyer 1998⁴⁰, Hagmeyer 1999⁴¹, Peeters 1999⁹³, Straatsma 2002¹⁰⁹]. Cette relation empirique permet de décrire l'adsorption d'espèces sur des surfaces hétérogènes. Transposée à notre cas, elle s'écrit pour un sel monovalent de la façon suivante :

$$|X_d| = K_f c_m^n \quad [IV-1]$$

ou encore $\ln|X_d| = \ln K_f + n \ln c_m \quad [IV-2]$

K_f et n sont les paramètres de l'isotherme. Ils correspondent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité du phénomène. Ils se déterminent graphiquement à partir de l'équation [IV-2].

Isotherme de Freundlich	Isotherme de Langmuir
$K_f = 406 \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}^{1-n}$	$K_l = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$
$n = 0.245$	$Q = 2360 \text{ mol.m}^{-3}$
$R^2 = 0.96$	$R^2 = 0.98$

Tableau IV-2 . Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir - Solutions de lactate de sodium - Membrane DK14

La figure IV-4 montre que les densités de charges obtenues dans le cadre de ce travail suivent effectivement une isotherme de type Freundlich.

Il est également possible de décrire l'évolution de X_d à travers une isotherme de type Langmuir. Cette approche a notamment été utilisée pour décrire la relation charge - concentration dans le cas de membranes de microfiltration [Hernandez-Gimenez 1993⁴³, Molina 1999⁷⁶, Pastor 1997⁸⁹]. Cette isotherme décrit l'adsorption d'une monocouche sur une surface homogène possédant un nombre fini de sites d'adsorption. Dans le cas d'un sel monovalent, elle peut s'écrire.

$$|X_d| = \frac{K_l Q c_{sol}}{1 + K_l c_{sol}} \quad \text{[IV-3]}$$

ou encore

$$\frac{1}{|X_d|} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{K_l Q} \frac{1}{c_{sol}} \quad \text{[IV-4]}$$

Avec Q la densité maximale de sites d'adsorption; elle correspond à la densité de charge maximale de la membrane. K_l est la constante d'équilibre conditionnelle de Langmuir. Ces deux paramètres se déterminent facilement à partir de [IV-4]. La figure IV-4 montre que cette isotherme est également bien adaptée à notre cas. Elle a de plus l'avantage de considérer l'existence d'une densité de charge maximale $X_{d,max} = -2360 \text{ mol.m}^{-3}$, contrairement à l'approche de Freundlich.

Il est important de noter que l'utilisation de ces isothermes implique une densité de charge nulle en l'absence de sel en solution. Ces résultats montrent donc que la densité de charge propre de la membrane, densité de charge due uniquement à la dissociation des groupes carboxyliques du matériau membranaire, est négligeable devant celle acquise par adsorption de co-ions. Peeters et Mulder retrouvent ce résultat sur une membrane aux propriétés proches de la Desal DK (membrane

NF45 présentant une couche active en polyamide) à partir de mesures de potentiels d'écoulement [Peeters 1999⁹³].

Les isothermes déterminées ici sont bien évidemment spécifiques à la membrane utilisée (DK14) et ne sont pas donc utilisables dans d'autres conditions. Un certain nombre de travaux montrent qu'à une même concentration en sel, la charge d'une membrane de nanofiltration va dépendre du type de sel utilisé et notamment de la valence des ions le composant [Hagmeyer 1998⁴⁰, Schaep 2001¹⁰²]. Des résultats inverses existent cependant à ce sujet [Bowen 1996¹⁴, Straatsma 2002¹⁰⁹]. Il convient donc de rester prudent et de considérer ces isothermes comme spécifiques au lactate de sodium également.

L'ajout de ce type de relation $X_d = f(c_{sol})$ à un modèle électrocinétique peut s'avérer particulièrement utile. Une fois les paramètres de l'isotherme déterminés, et connaissant le rayon moyen de pore r_p , il permet en effet de prédire les rétentions d'une espèce chargée à des concentrations variables.

II - Mélanges

II.1 - Solutions de glucose / acide lactique

Sur la figure suivante sont représentées les rétentions intrinsèques de glucose et acide lactique obtenues lorsque ces deux composés sont en solution. Leur rétention en solution simple est également reportée pour comparaison. Tous ces résultats ont été déterminés avec une seule et même membrane DK15.

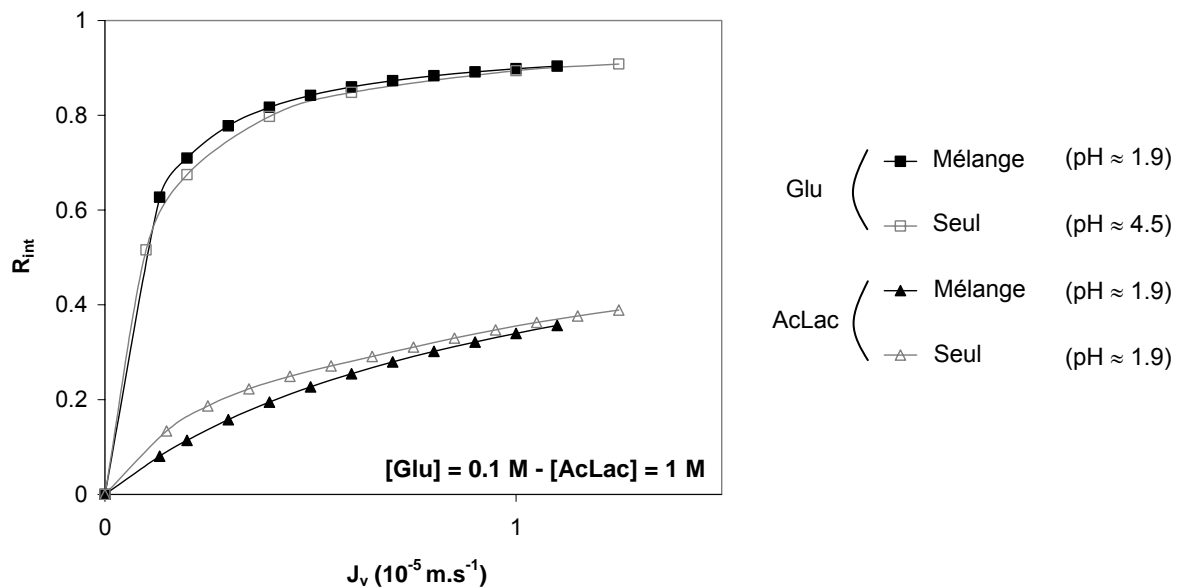


Figure IV-5 . Mélange glucose / acide lactique - Rétention intrinsèque - Comparaison avec les rétentions des solutés seuls en solution - Membrane DK15 - $[\text{Glu}] = 0.1 \text{ M}$ - $[\text{AcLac}] = 1 \text{ M}$

Glucose et acide lactique montrent tous deux des rétentions quasi identiques à celles obtenues en solution simple. Les faibles différences observées sont de plus du même ordre que celles causées par la légère augmentation de rayon de pore moyen de cette membrane. Aucune répercussion de la présence de glucose sur la rétention d'acide lactique (et vice-versa) n'est donc constatée.

Les deux composés étant sous une forme neutre, leur rétention est uniquement due à des effets stériques décrits par les différents paramètres K_c , K_d , Φ , r_p et r_s . Les résultats présentés ici montrent que ces paramètres sont indépendants de la présence d'un composé neutre tiers. Comme cela a déjà été dit, il faut noter que des interactions entre solutés neutres peuvent toutefois avoir lieu aux concentrations élevées [Deen 1987³¹, Lazzara 2000⁶⁰]. Lazzara et al. étudient particulièrement le

transport au sein d'un milieu poreux d'une solution de deux composés neutres [Lazzara 2000⁶⁰]. Ils montrent d'une manière théorique que la présence d'un composé 1 majoritaire peut entraîner une nette diminution de la rétention du composé 2, présent en minorité, à travers une augmentation du coefficient de partage Φ_2 . Cette diminution de rétention est alors d'autant plus grande que $r_{s,1}$ est faible devant $r_{s,2}$. Dans notre cas, l'acide lactique, de rayon de Stokes plus faible que le glucose, est présent en majorité. Cependant, aucune diminution visible de la rétention en glucose n'est observée. Les concentrations en acide lactique utilisées ne sont donc pas suffisantes pour entraîner ce type d'effet. On peut, par conséquent, considérer que le coefficient de partage Φ de chaque soluté est indépendant de la présence d'un soluté tiers aux concentrations utilisées. Ce raisonnement est bien entendu généralisable aux paramètres K_c et K_d de chaque soluté, la rétention étant également liée à ces derniers.

Enfin, notons que ces résultats montrent qu'un pH très acide (compris entre 1.7 et 2.1 - voir tableau III-3 et figure IV-5) n'affecte en rien la sélectivité de la membrane envers le glucose. Le pH n'a donc pas d'effet sur la sélectivité de la Desal DK envers un soluté neutre (résultats validés par ailleurs).

Les positions relatives des rétentions des deux composés indiquent que le glucose est dans tous les cas mieux retenu que l'acide lactique. Comme attendu (analyse préliminaire présentée au chapitre I), la nanofiltration entraîne donc une purification partielle de la solution en sucre résiduel (niveau d'intégration NF2_a). Nous évaluerons par la suite l'efficacité de cette séparation dans des conditions réelles de polarisation à partir des rétentions observées des deux composés (partie III-2 de ce chapitre).

II.2 - Solutions de glucose / lactate de sodium

Les rétentions intrinsèques de glucose et de lactate de sodium en solutions simples et mélanges, à des concentrations respectives de 0.1 et 0.5 M, sont représentés sur la figure IV-6 (membrane DK15).

En présence de glucose, le lactate de sodium montre ici une rétention rigoureusement identique à celle obtenue en solution simple. A l'opposé, la rétention du glucose est clairement affectée par la présence de NaLac en solution. Une diminution importante de $R_{int,Glu}$ est en effet constatée dès les faibles flux. La rétention résultante est alors très proche de celle du lactate de sodium. Il est possible de quantifier approximativement cette diminution par l'intermédiaire d'une variable α . Celle-ci représente le pourcentage de diminution de R_{int} entre solution simple et mélange (rétention marquée d'une étoile) :

$$\alpha(J_v) = 100 * \left[1 - \frac{R_{\text{int,Glu}}^*(J_v)}{R_{\text{int,Glu}}(J_v)} \right] \quad \text{[IV-5]}$$

α décroît avec J_v (de 70 % pour $J_v = 0.15 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ à 35 % pour $J_v = 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$), indiquant une diminution relative plus marquée aux faibles flux.

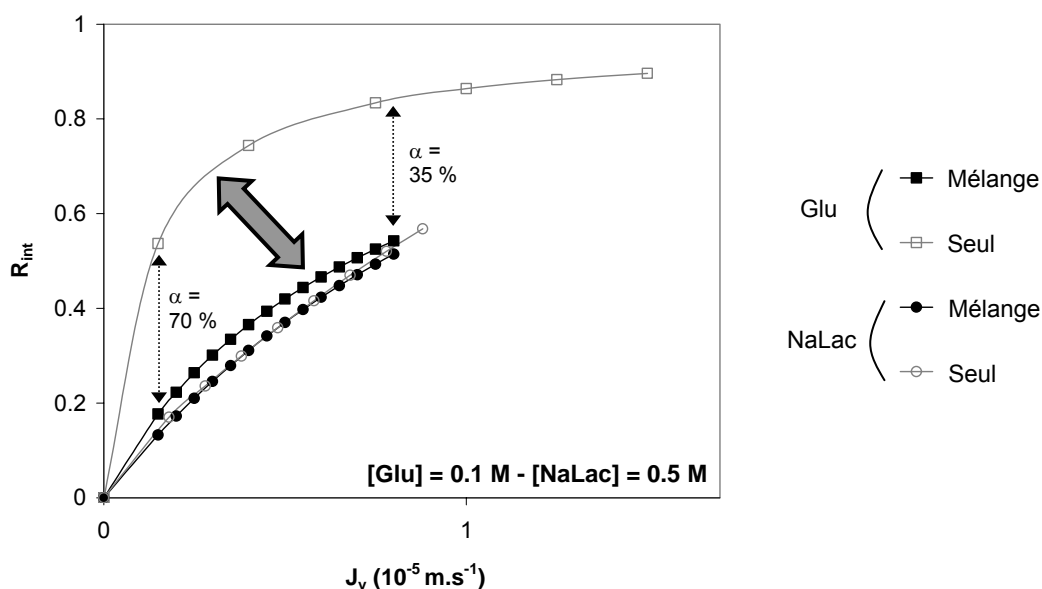


Figure IV-6 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétention intrinsèque - Comparaison avec les rétentions des solutés seuls en solution - Membrane DK15 - [Glu] = 0.1 M - [NaLac] = 0.5 M

Ces observations sont récurrentes quelle que soit la membrane utilisée. Les rétentions obtenues aux mêmes concentrations ($[NaLac] = 0.5 \text{ M}$ et $[Glu] = 0.1 \text{ M}$) sur les membranes DK12, DK13 et DK14 sont reportées sur les figures IV-7 et IV-8. Par souci de lisibilité, chaque figure correspond à un soluté en particulier.

Les manipulations en solutions simples et mélanges ont été effectuées de manière consécutive afin de s'affranchir des éventuels problèmes de dérive de rétention au cours de l'utilisation d'une même membrane (chapitre III). Toutefois, ces variabilités existent et doivent être prises en compte lors de la comparaison des rétentions. Ainsi, contrairement aux membranes DK12, DK14 et DK15, la membrane DK13 montre une rétention en lactate de sodium légèrement supérieure en mélange (figure IV-7). Cette différence pourrait être le signe d'une telle variabilité (les manipulations avec des mélanges étant antérieures à celles avec des solutions simples pour cette membrane). De la même manière, toutes les rétentions de glucose en solution simple reportées sur la figure IV-8 ont été déterminées avant d'effectuer les manipulations avec les mélanges Glu / NaLac. La diminution observée de $R_{\text{int,Glu}}$ en présence de NaLac est donc, très probablement, légèrement surestimée.

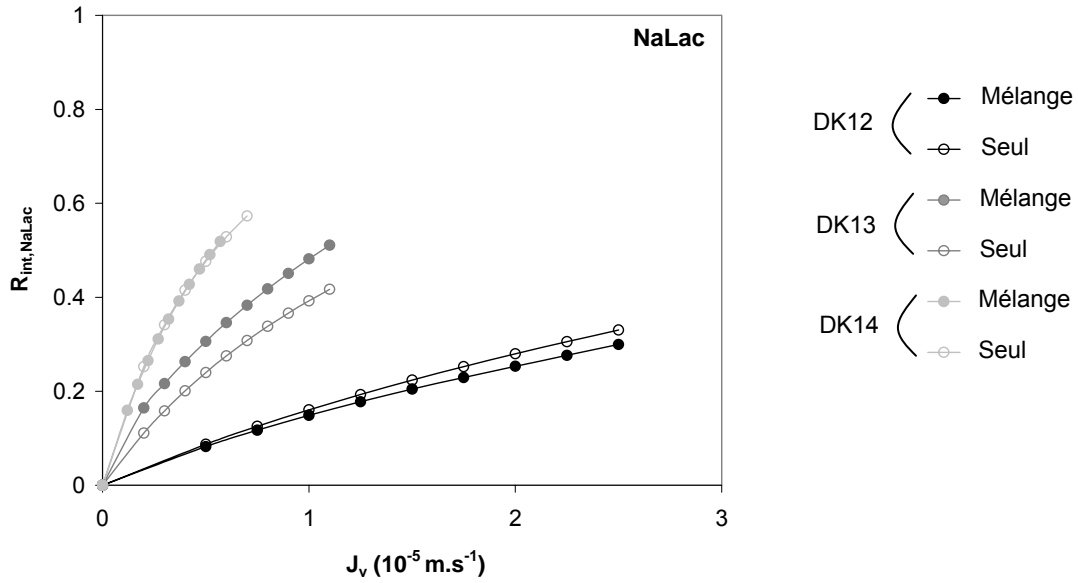


Figure IV-7 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétention intrinsèque du lactate de sodium - Comparaison avec les rétentions du soluté seul en solution - Membranes DK12, DK13, DK14 - [Glu] = 0.1 M - [NaLac] = 0.5 M

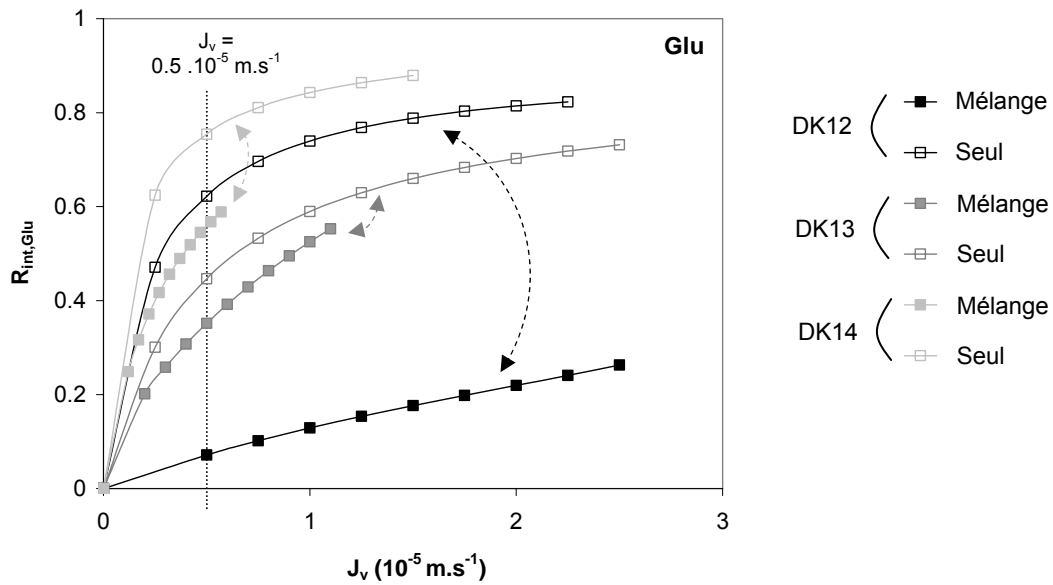


Figure IV-8 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétention intrinsèque du glucose - Comparaison avec les rétentions du soluté seul en solution - Membranes DK12, DK13, DK14 - [Glu] = 0.1 M - [NaLac] = 0.5 M

Les valeurs de α correspondant à cette diminution sont reportées dans le tableau suivant pour les différentes membranes.

	α_{\min} (%)	α_{\max} (%)	α' (%)
DK12	68	88	88
DK13	9	25	23
DK14	25	50	27
DK15	35	70	47

Tableau IV-3 - Valeurs de α (équation [IV-5]) correspondant à la diminution de la rétention du glucose en présence de lactate de sodium - $[\text{Glu}] = 0.1 \text{ M}$ - $[\text{NaLac}] = 0.5 \text{ M}$

Les valeurs minimales et maximales de α sont celles calculées respectivement aux flux maximum et minimum atteints lors des expériences. α' correspond quant à elle à la chute de $R_{\text{int,Glu}}$ à un flux donné $J_v = 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

Hormis les résultats concernant la membrane DK13, ces valeurs sont toutes très supérieures à la diminution de $R_{\text{int,Glu}}$ inhérente au "vieillissement" de la membrane (diminution estimée entre 5 et 20 % - Chapitre III). Il ne fait donc aucun doute qu'une diminution de rétention du glucose a bien lieu en présence de lactate de sodium. Notons ici que l'ampleur de cette chute est très variable d'une membrane à l'autre. Elle peut atteindre jusqu'à environ 90 % sur la membrane DK12 mais reste relativement faible et ne dépasse pas 25 % sur la membrane DK13. Dans tous les cas, la rétention en glucose résultante est proche de celle du lactate de sodium.

Il est intéressant de voir comment cette diminution se module en fonction des concentrations des solutés en présence. Les rétentions du glucose, obtenues à concentration constante en NaLac, à différentes concentrations en glucose sont portées sur la figure suivante.

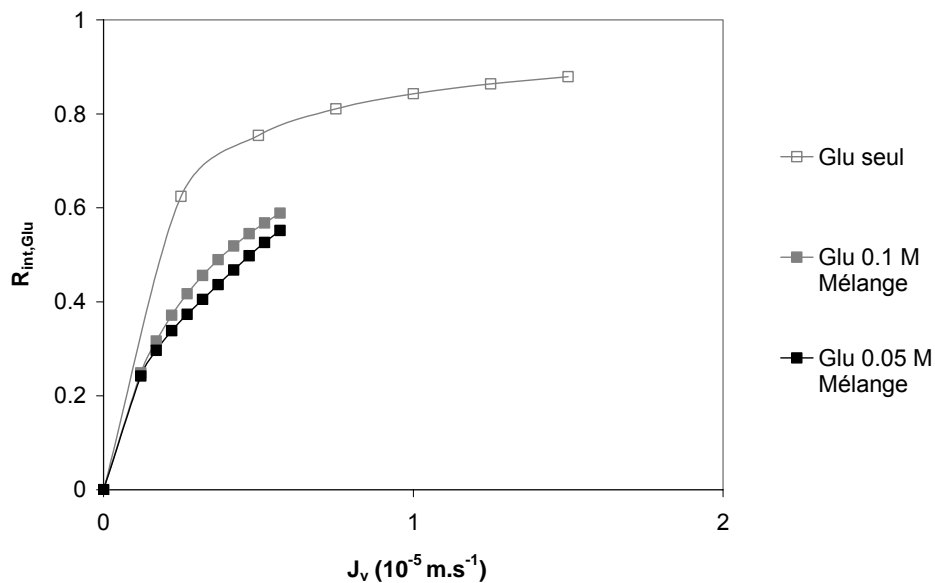


Figure IV-9 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétention intrinsèque du glucose - Influence de la concentration initiale en glucose - Membranes DK14 - $[\text{NaLac}] = 0.5 \text{ M}$

On constate une légère diminution de la rétention du glucose lorsque sa concentration diminue ($\alpha = 33\%$ pour $[\text{Glu}] = 0.05\text{ M}$ contre 27% pour $[\text{Glu}] = 0.1\text{ M}$ à $J_v = 0.5 \cdot 10^{-5}\text{ m.s}^{-1}$). L'écart constaté est cependant relativement faible et ne permet pas de valider entièrement cette observation (écart entre les deux rétentions pouvant correspondre au "vieillissement" de la membrane).

Les résultats obtenus à concentration en glucose constante pour des concentrations variables en lactate de sodium sont présentés sur les figures suivantes (membranes DK10 et DK14).

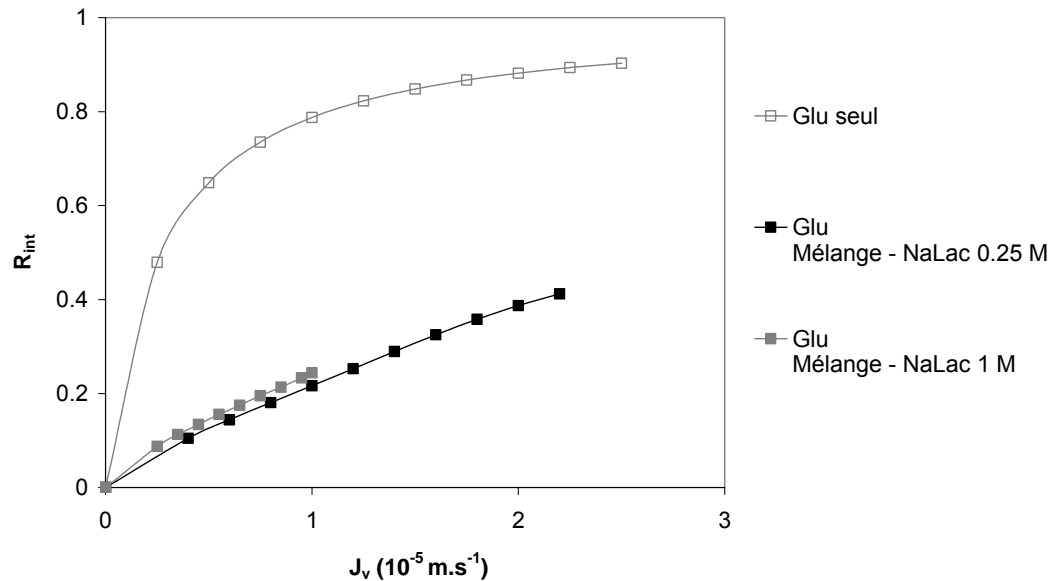


Figure IV-10 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétention intrinsèque du glucose - Influence de la concentration initiale en lactate de sodium - Membranes DK10 - $[\text{Glu}] = 0.1\text{ M}$

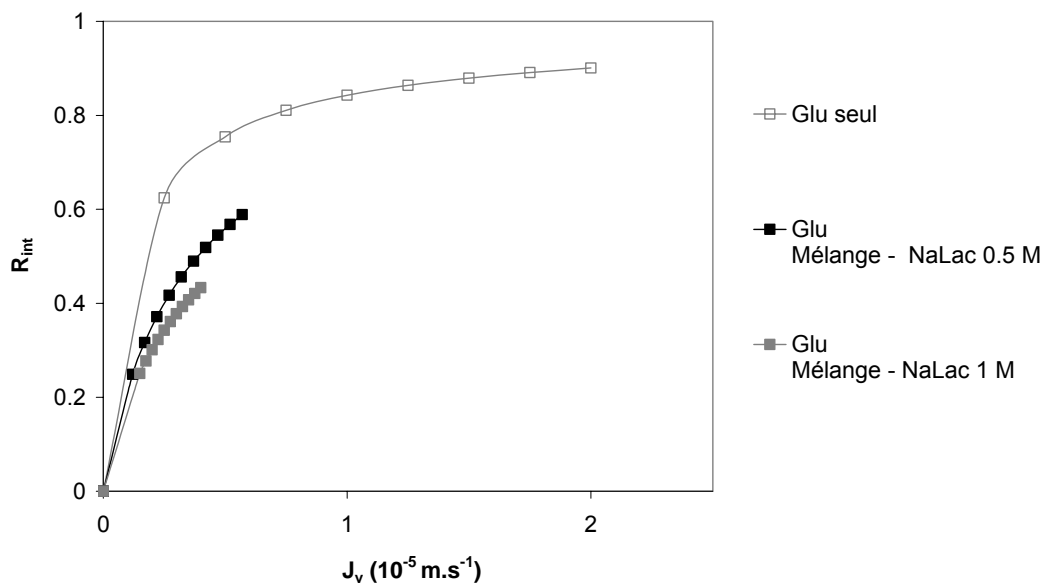


Figure IV-11 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétention intrinsèque du glucose - Influence de la concentration initiale en lactate de sodium - Membranes DK14 - $[\text{Glu}] = 0.1\text{ M}$

Les résultats obtenus avec la membrane DK14 montrent que la rétention du glucose diminue quand la concentration en NaLac augmente ($\alpha = 35 \%$ pour $[\text{NaLac}] = 0.5 \text{ M}$ contre 44% pour $[\text{NaLac}] = 0.1 \text{ M}$ à $J_v = 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$). L'écart constaté reste cependant relativement faible. De plus, aucun effet de la concentration en NaLac n'est observé sur la membrane DK10. Par conséquent, l'influence de la concentration en lactate sur la rétention intrinsèque du glucose, si elle existe, reste négligeable dans les conditions étudiées.

L'ensemble des résultats présentés ici montre toutefois dans tous les cas que la présence de lactate provoque une diminution de la rétention du glucose. L'efficacité de la séparation Glu / NaLac s'en trouve donc affectée. Nous reviendrons en détail sur les conséquences d'un tel effet lors de l'évaluation des performances de la purification (dernière partie de ce chapitre). Nous nous proposons dans la suite d'identifier les mécanismes à l'origine de ces observations, rarement mises en évidence jusqu'à présent.

III - Discussion

Nous avons vu précédemment que la présence d'acide lactique n'avait aucune répercussion sur la sélectivité des membranes envers le glucose. Il est donc vraisemblable que les phénomènes responsables de la chute de $R_{int,Glu}$ soient liés au caractère chargé de l'espèce NaLac, et donc à la présence spécifique d'ions Na^+ et Lac^- . D'une manière générale, la répercussion de la présence d'une espèce chargée sur la rétention d'une espèce neutre en nanofiltration est donc mise en évidence. Ce type d'effet a très rarement été reporté jusqu'à présent. A notre connaissance, seuls les travaux, relativement récents, de Freger [Freger 2000³⁷] et Wang [Wang 2002¹³³] y font allusion. Toutefois, ces études ont été réalisées dans des conditions expérimentales parfois assez éloignées de celles utilisées ici (notamment en termes de concentration - tableau IV-4).

	Freger et al. [Freger 2000³⁷]	Wang et al. [Wang 2002¹³³]	Ce travail
Membrane [couche active - seuil de coupure (g.mol ⁻¹)]	NF-200 - Dow/Filmtec [polyamide - 400]	NF45 - Dow/Filmtec [polyamide - 300]	Desal DK - GE Osmonics [\approx polyamide - 150-300]
Soluté neutre Concentration	Acide lactique 0.2 M	Glucose 10^{-3} M	Glucose 0.05 M - 0.1 M
Soluté chargé Concentration	NaCl 0.7 M - 1.6 M	NaCl 0.01 M - 0.1 M	Lactate de sodium 0.25 M - 1 M
Type d'approche	R_{obs} VS ΔP	R_{obs} VS ΔP	R_{int} VS J_v

Tableau IV-4 - Travaux mettant en évidence une diminution de rétention d'un soluté neutre en présence d'un sel - Conditions expérimentales et type d'approche choisie

De plus, une différence majeure réside dans l'approche adoptée par ces auteurs (analyses de courbes R_{obs} VS ΔP). Celle-ci ne leur permet effectivement pas de tirer de conclusions rigoureuses, et ceci pour deux raisons.

Dans un premier temps, la seule connaissance des valeurs de R_{obs} ne permet pas de faire la distinction entre transfert de soluté dans la membrane et dans la couche de polarisation. Il est donc impossible de localiser précisément les mécanismes responsables des phénomènes observés. L'ajout d'un sel en solution à une concentration relativement élevée peut par exemple entraîner une

polarisation plus importante du composé initialement en solution. Ce phénomène est expliqué par Vellenga et Trägårdh par l'intermédiaire d'une augmentation de viscosité dans la couche de polarisation [Vellenga 1998¹²⁴]. En présence du sel, la rétro-diffusion du composé présent en minorité est diminuée dans la couche de polarisation. Une augmentation du degré de polarisation est alors engendré, accompagné d'une diminution de la rétention observée. Il est donc impossible de déterminer si les diminutions de rétention reportées par ces auteurs sont le fait d'un phénomène, connu, localisé dans la couche de polarisation ou d'un phénomène, jusqu'alors inconnu, propre au mélanges sel / soluté neutre qui viendrait modifier le transfert dans la membrane.

De plus, raisonner à pression transmembranaire constante ne permet pas non plus d'identifier précisément les causes d'une telle diminution de rétention. En effet, l'ajout d'un sel en solution engendre obligatoirement une différence de pression osmotique plus importante entre rétentat et perméat lors de la filtration. Ainsi, à même pression transmembranaire, un flux de perméation moins important sera obtenu pour le mélange sel / soluté neutre que pour la solution simple du composé non chargé. Or, ces auteurs se situent dans des domaines où la rétention augmente avec le flux de perméation. Il est donc parfaitement normal d'observer une rétention plus faible en mélange qu'en solution simple pour une pression transmembranaire donnée. De la même façon que précédemment, il est donc impossible de vérifier si le phénomène observé est dû au seul effet de la diminution de flux de perméation, ou à une autre effet, inconnu, propre au mélange sel / soluté neutre.

Au contraire, les résultats reportés ici, i.e. la variation de la rétention intrinsèque en fonction du flux de perméation, indiquent clairement que le transfert du glucose à travers la membrane est modifié en présence d'une espèce chargée, le lactate de sodium.

Afin de vérifier si ces résultats pouvaient se reproduire avec un sel différent du lactate de sodium, nous avons effectué des expériences avec des mélanges contenant du glucose et du NaCl, sel minéral simple, également utilisé par Wang et Freger (tableau IV-4).

III.1 - Solutions de glucose / chlorure de sodium

La figure IV-12 montre les rétentions en glucose obtenues avec des mélanges glucose 0.1 M et NaCl 0.5 M pour différentes membranes.

Ces résultats montrent que, pour les membranes DK12 et DK14, la rétention en glucose est également affectée par la présence de NaCl. Les valeurs de α correspondantes sont consignées dans le tableau IV-5.

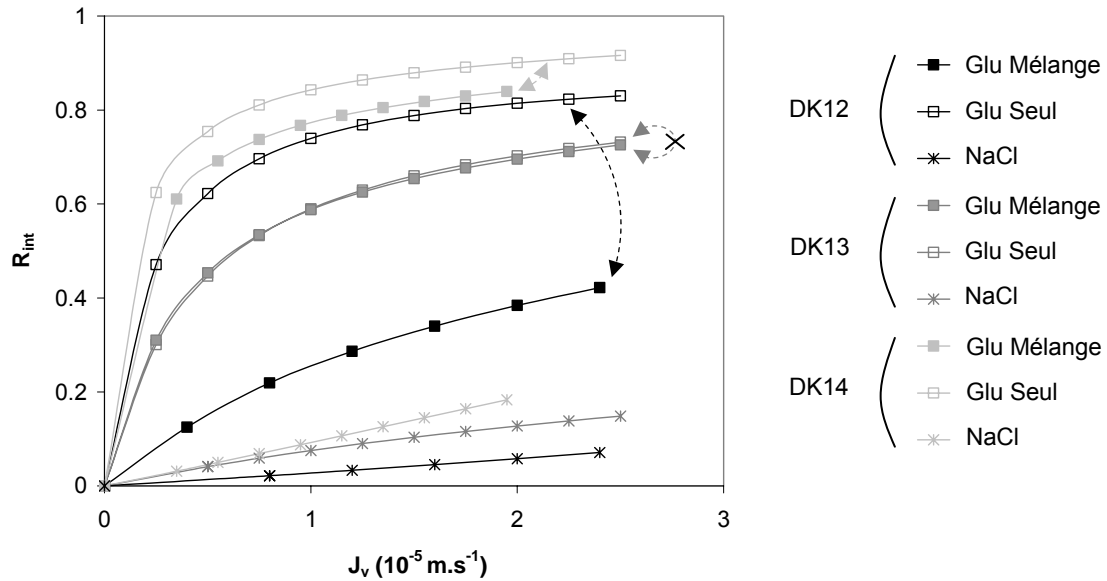


Figure IV-12 . Mélange glucose / NaCl - Rétention intrinsèque du glucose -Comparaison avec les rétentions du soluté seul en solution - Membranes DK12, DK13, DK14 - [Glu] = 0.1 M - [NaCl] = 0.5 M

	α_{\min} (%)	α_{\max} (%)	α' (%)
DK12	50	78	76
DK13	0	1	0
DK14	7	12	11

Tableau IV-5 - Valeurs de α (équation [IV-5]) correspondant à la diminution de rétention du glucose - Conditions de la figure IV-12

Par comparaison avec les résultats obtenus avec des mélanges Glu / NaLac, et en se fondant qualitativement sur les valeurs de α reportées dans les tableaux IV-3 et IV-5, on constate que la diminution observée avec NaCl est cependant moins importante que celle observée avec le lactate de sodium. Aucune diminution significative n'est visible avec la membrane DK13. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus pour le mélange Glu / NaLac avec cette membrane (cf tableau IV-3).

Les rétentions en NaCl sont également portées sur la figure IV-12. Il s'agit des rétentions obtenues pour les mélanges uniquement, aucune manipulation sur solution simple de NaCl n'ayant été effectuée. Ces rétentions sont bien entendu plus faibles que celles du NaLac (effets stériques moins importants). De plus, les différences observées entre chaque membrane laissent penser que les

densités de charge effectives résultantes sont qualitativement en accord avec celles déterminées en présence de NaLac (figure IV-7 - $R_{\text{int,NaCl}}^{\text{DK14}} > R_{\text{int,NaCl}}^{\text{DK13}} > R_{\text{int,NaCl}}^{\text{DK12}}$). Le calcul montre que c'est effectivement le cas. Nous reviendrons sur ces résultats par la suite (tableau IV-6).

De la même façon que précédemment, l'influence de la concentration en sel a été évaluée sur deux membranes différentes (figures IV-13 et IV-14). On constate que la rétention en glucose diminue lorsque la concentration en NaCl augmente.

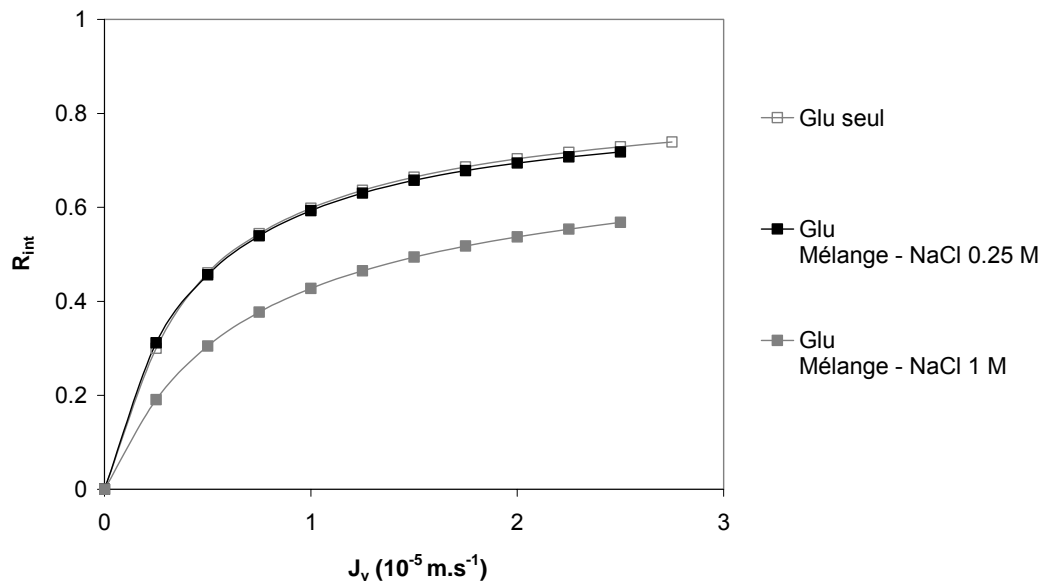


Figure IV-13 . Mélange glucose / NaCl - Rétention intrinsèque du glucose - Influence de la concentration en chlorure de sodium - Membranes DK11- [Glu] =0.1 M

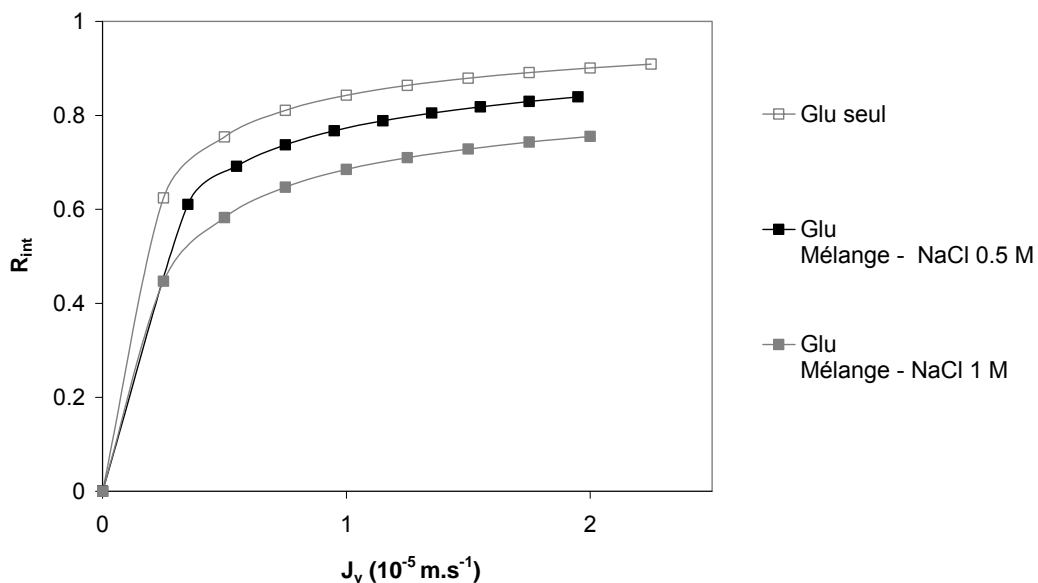


Figure IV-14 . Mélange glucose / NaCl - Rétention intrinsèque du glucose - Influence de la concentration en chlorure de sodium - Membranes DK14- [Glu] =0.1 M

Tout comme le montrent Wang et Freger, le chlorure de sodium a donc un effet sur la rétention d'un soluté neutre, le glucose, en nanofiltration. En outre, il est montré ici que les phénomènes associés à cette diminution sont liés au transfert de soluté dans la membrane et non aux variations de propriétés de la couche de polarisation. Par ailleurs, nous avons montré que l'ampleur de cette diminution de rétention varie selon la nature du sel mis en jeu. Une diminution plus importante est en effet observée en présence de NaLac comparée à celle obtenue en présence de NaCl, pour un même flux de perméation. Dans notre cas, la variation de $R_{int,Glu}$ dépend d'ailleurs plus exactement de la nature de l'anion associé au sodium. Toute la difficulté est à présent de comprendre les raisons d'une telle variation de rétention. En considérant les phénomènes de transfert mis en jeu dans le cas spécifique du glucose (modèle hydrodynamique), plusieurs hypothèses peuvent être dégagées.

Le glucose, espèce neutre, est retenu exclusivement par des effets stériques. Sa rétention est donc reliée au flux de perméation J_v à travers les différents paramètres r_p , r_s , K_c , K_d , et le coefficient de partage Φ (cf. chapitre II). Nous avons vu précédemment que des interactions entre solutés du type thermodynamique (modification du profil radial de concentration entraînant une augmentation de Φ) ou hydrodynamique (gêne mutuelle entre soluté entraînant des fluctuations de K^{-1} et G) au sein du pore ne sont pas visibles pour des mélanges glucose / acide lactique. Nous considérerons donc par la suite que les paramètres K_c , K_d et Φ propres au glucose sont également indépendants de la présence de lactate de sodium aux concentrations utilisées et restent donc ceux définis au chapitre II. Ainsi, la diminution de rétention du glucose ne peut être expliquée que par la variation des paramètres r_p et r_s , i.e. une augmentation de r_p , une diminution de r_s , ou la combinaison des deux phénomènes.

III.2 - Hypothèse 1 - Augmentation du rayon de pore moyen

Une première hypothèse est donc que la diminution de $R_{int,Glu}$ est due à une augmentation de la taille de pores. Il est possible de quantifier cette augmentation de r_p à partir du modèle hydrodynamique et des rétentions de glucose en mélange. Il s'agit, de la même façon que pour la caractérisation des membranes, de déterminer les rayons de pore r_p^* correspondant aux nouvelles rétentions en glucose. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV-6.

La différence ($r_p^* - r_{p,i}$) représente l'augmentation apparente de la taille moyenne de pore en présence d'un sel. Comme il était attendu, cette augmentation est plus importante en présence de lactate de sodium qu'en présence de chlorure de sodium. Elle reste cependant relativement faible dans la plupart des cas et est en général de quelques centièmes de nanomètre (membranes DK13, DK14 et DK15). Les valeurs obtenues pour la membrane DK12 supposent quant à elles un quasi doublement de r_p quel que soit le sel utilisé.

	Glucose seul $r_{p,i}$ (nm)	+ NaLac 0.5 M			+ NaCl 0.5 M		
		r_p^* (nm)	$r_p^* - r_{p,i}$ (nm)	X_d (mol.m-3)	r_p^* (nm)	$r_p^* - r_{p,i}$ (nm)	X_d (mol.m-3)
DK12	≈ 0.55	1.03 - 1.22	≈ 0.58	≈ -890	0.73 - 0.81	≈ 0.48	≈ -1130
DK13	≈ 0.59	0.62 - 0.65	≈ 0.04	≈ -2610	0.59 - 0.61	≈ 0.02	≈ -1500
DK14	≈ 0.5	0.56 - 0.57	≈ 0.06	≈ -2970	0.53	≈ 0.05	≈ -1850
DK15	≈ 0.49	0.6 - 0.62	≈ 0.12	≈ -2650	-	-	-

Tableau IV-6 - Mélange glucose / sel - Rayons de pore déterminés à partir des rétentions du glucose - Comparaison avec le rayon de pore, $r_{p,i}$, déterminé à partir de la rétention du glucose seul en solution

Il est malheureusement particulièrement difficile de valider physiquement de telles évolutions. L'explication la plus probable s'appuie sur les propriétés de charge des membranes utilisées. Il a été montré que la Desal DK, comme la plupart des membranes de nanofiltration, ne tient sa charge que de la présence d'un sel en solution. Les membranes peuvent donc être considérées comme non chargées lors de la filtration de solution simple de glucose. Au contact d'une solution saline (NaLac, NaCl), les membranes vont acquérir une certaine charge (selon une isotherme de type Freundlich ou Langmuir - cf partie I-2 de ce chapitre). Cette densité de charge va donc provoquer l'apparition d'une double couche électrique au sein du pore. Il est alors envisageable que les ions constituant cette double couche (ions sodium dans notre cas), se repoussent les uns les autres et provoquent ainsi un "gonflement" des pores. Ce "gonflement" serait alors d'autant plus important que la densité de charge de la membrane est élevée. Les densités de charge X_d des membranes utilisées sont reportées dans le tableau précédent. Par souci de cohérence, celles-ci ont bien évidemment été estimées à partir des rétentions de NaLac et de NaCl en mélange pour $r_p = r_p^*$ (modèle électrocinétique, chapitre II).

Pour les membranes DK13 et DK14, les densités de charge calculées en présence de NaLac sont supérieures à celles calculées en présence de NaCl. En tout état de cause, ces membranes montrent donc un comportement qualitativement en accord avec l'hypothèse selon laquelle r_p croît avec X_d . A l'inverse, la membrane DK12 présente une densité de charge plus élevée en présence de NaCl qu'en présence de NaLac, observation en contradiction avec notre hypothèse.

L'utilisation des densités de charge X_d telles qu'elles sont déterminées par le modèle électrocinétique est cependant discutable; ces valeurs étant sans doute assez éloignées de la réalité (non prise en compte des phénomènes d'exclusion diélectrique). Notons qu'il est toutefois parfaitement clair que X_d augmente avec la concentration en sel (partie I-2 de ce chapitre + résultats de nombreux auteurs - voir chapitre II). Ce dernier point est donc en accord avec la diminution de rétention du glucose à des concentrations en sel croissantes (observation entièrement validée avec NaCl uniquement).

Pour toutes ces raisons, il est donc difficile d'évaluer avec certitude cette première hypothèse générale selon laquelle la diminution de $R_{\text{int,Glu}}$ en présence d'un sel serait due à une augmentation du rayon des pores.

III.3 - Hypothèse 2 - Diminution du rayon apparent du glucose

La seconde hypothèse est que la présence d'un sel affecte cette fois-ci non les propriétés de la membrane mais directement celles du soluté tiers non chargé. En d'autres termes, la présence de NaLac ou de NaCl en solution impliquerait dans notre cas une diminution de la taille apparente du glucose, et donc de r_s . De la même façon que précédemment, il est possible de calculer ce nouveau rayon r_s^* à partir du modèle hydrodynamique en considérant alors que $r_p = r_{p,i}$ (voir tableau IV-7).

	+ NaLac 0.5 M		+ NaCl 0.5 M	
	r_s^* (nm)	$r_{s,i}-r_s^*$ (nm)	r_s^* (nm)	$r_{s,i}-r_s^*$ (nm)
DK12	0.22 - 0.24	≈ 0.13	0.27 - 0.29	≈ 0.09
DK13	0.33 - 0.35	≈ 0.02	0.35 - 0.36	≈ 0.01
DK14	0.32	≈ 0.04	0.34	≈ 0.02
DK15	0.3 - 0.31	≈ 0.05	-	-

Tableau IV-7 - Rayons r_s^* de l'espèce glucose déterminés à partir des rétentions obtenues en présence de NaLac ou de NaCl - Comparaison avec le rayon de Stokes $r_{s,i} = 0.36$ nm

Par comparaison avec les valeurs reportées dans le tableau IV-6, il apparaît clairement que la différence ($r_{s,i}-r_s^*$) est dans tous les cas plus faible que la différence ($r_p^*-r_{p,i}$). Ceci signifie, d'une manière générale, que la rétention d'un soluté est plus sensible à une modification du rayon apparent de l'espèce mise en jeu qu'à une modification de la taille moyenne des pores de la membrane.

L'éventuelle diminution de rayon du glucose est dans la plupart des cas estimée autour de quelques centièmes de nanomètre (nouveau rayon à comparer avec le rayon de Stokes à dilution infinie $r_{s,i} = 0.36$ nm). Des résultats différents sont obtenus suivant la membrane. En particulier, le rayon le plus faible est celui calculé à partir des rétentions du glucose sur la membrane DK12, membrane pour laquelle la chute de $R_{\text{int,Glu}}$ est la plus importante. Les rayons apparents obtenus en présence de NaLac sont enfin, comme attendu, inférieurs à ceux obtenus en présence de NaCl.

Ce rayon est dans tous les cas le rayon hydraté apparent de l'espèce glucose. Sa diminution en présence d'un sel pourrait donc s'expliquer à travers une modification de sa couche d'hydratation et plus exactement résulter d'une légère "déshydratation" du glucose. Ce phénomène s'apparenterait alors à l'effet de "salting-out", mis en évidence par Hofmeister en 1888 [Hofmeister 1888⁴⁴]. Cette étude fût récemment traduite de l'allemand par Kunz et al. [Kunz 2004⁵⁷]. On peut d'ailleurs remarquer ici que les travaux de Hofmeister connaissent un regain d'intérêt certain ces dernières années (voir par exemple le numéro spécial de "Current Opinion in Colloid & Interface Science" [2004¹]). Ils montrent que de nombreux sels ont pour particularité d'entraîner la précipitation d'une protéine (protéine du blanc d'oeuf en l'occurrence) en solution aqueuse. L'explication qu'il propose à l'époque est encore celle adoptée à l'heure actuelle. Elle se résume de la façon suivante. De par leur nature chargée, les sels ont une très forte disposition à être solvatés par l'eau. En solution avec une protéine, elle même solvatée mais de manière moins importante (molécule peu chargée ou simplement polaire), le sel va donc être préférentiellement hydraté. La protéine va ainsi perdre une partie de sa capacité à être solvatée. Aux concentrations en sel élevées, la protéine ,complètement dépossédée des molécules d'eau la solvant, précipite. Par analogie, il est concevable d'imaginer que le glucose perde une partie de sa capacité à être hydraté lorsqu'il est en présence de chlorure de sodium ou de lactate de sodium. Ceci se traduirait alors par une diminution du rayon hydraté apparent de la molécule, diminution d'autant plus forte que la concentration en sel est importante. De nombreux auteurs ont en effet montré que l'effet de "salting-out" ne se limite pas aux protéines. Zheng et al. montrent plus particulièrement par différentes techniques expérimentales (diffusion de rayons X aux petits angles, calorimétrie et spectroscopie infrarouge) que la présence d'un sel minéral en solution avec un tensioactif neutre de type polyoxyéthylène modifie certaines propriétés thermodynamiques propres à ce composé. Ils concluent que ce phénomène ne peut s'expliquer que par une légère "déshydratation" du soluté [Zheng 2003¹³⁹]. Pour ce type de tensioactif également, Kenkare et al. arrivent à la même conclusion, en utilisant une approche théorique fondée sur des modèles issus de la thermodynamique statistique [Kenkare 1996⁵²]. Enfin, tout à fait récemment, quelques auteurs se sont intéressés aux interactions possibles entre différents sucres et certains sels minéraux (NaCl et CsCl) en solution aqueuse [Jiang 2004⁴⁸, Yucheng 2002¹³⁷, Zhuo 2000¹⁴⁰, Zhuo 2000¹⁴¹]. Les travaux de Zhuo et al. montrent plus particulièrement que le chlorure de sodium entraîne une "déshydratation" partielle du glucose en solution aqueuse, et ceci dans des gammes de concentration proches de celles utilisées ici [Zhuo 2000¹⁴⁰, Zhuo 2000¹⁴¹].

Bien qu'extrêmement intéressants car qualitativement en accord avec les résultats de notre étude, aucun des travaux précédemment cités ne permet de quantifier la répercussion exacte de l'effet de "salting-out" sur le volume hydraté apparent du glucose dans notre cas. Moyennant un certain nombre d'approximations, il est en effet possible d'estimer le volume hydraté d'une espèce à partir des volumes molaires partiels à dilution infinie déterminés par l'expérience à différentes concentrations en sel (calcul faisant intervenir un certain nombre de concepts qu'il est inutile d'aborder ici - se reporter à [Millero 1971⁷⁴] [Padova 1967⁸⁷, Wang 1999¹²⁸]). Ce calcul nécessite cependant de nombreux paramètres, propres aux mélanges utilisés, dont nous ne disposons pas ici.

Le phénomène dit de "salting-out" permet de valider qualitativement l'hypothèse selon laquelle le rayon apparent du glucose diminue en présence d'un sel. De plus, comme nous l'avons vu, l'ampleur de cette diminution semble augmenter avec la concentration en sel. Ce dernier point est donc également en accord avec les résultats des auteurs cités précédemment selon lesquels la "déshydratation" engendrée par le sel est d'autant plus importante que sa concentration est élevée.

Enfin, nous avons vu que la diminution de rétention du glucose est plus importante en présence de NaLac qu'en présence de NaCl. La théorie de Hofmeister permet d'expliquer qualitativement cette différence. Il a en effet démontré que le phénomène de "salting-out" dépend de la nature des ions impliqués. En outre, ses travaux ont permis de classer un certain nombre de sels suivant leur aptitude à précipiter la protéine choisie [Kunz 2004⁵⁷]. Le classement obtenu fût complété par la suite [Chaplin 2004²⁵, López-León 2003⁶⁵]. Cette série, appelée série de Hofmeister, est présentée sur la figure suivante. Il s'agit bien évidemment ici d'une liste non exhaustive ne regroupant que les ions les plus couramment rencontrés.

	<i>Fortement hydraté</i>	<i>Faiblement hydraté</i>								
Anions	citrate ³⁻ > SO ₄ ²⁻ > HPO ₄ ²⁻ > acétate ⁻ > Cl ⁻ > Br ⁻ > I ⁻ > NO ₃ ⁻ > ClO ₄ ⁻									
Cations	Al ³⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > H ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ > Cs ⁺ > NH ₄ ⁺ > N(CH ₃) ₄ ⁺									
	<i>Kosmotrope</i>	<i>Chaotrope</i>								

Figure IV-15 . Série de Hofmeister [Chaplin 2004²⁵]

Les ions monovalents de masse moléculaire élevée (ClO₄⁻, NO₃⁻, N(CH₃)₄⁺, NH₄⁺,...) présentent une faible densité de charge et sont donc les moins hydratés. Ils ont en effet une affinité plus faible envers les molécules d'eau que les molécules d'eau entre elles. Leur présence par conséquent déstabilise le réseau initial de liaisons hydrogène constituant le milieu. En raison de cet effet destructurant (engendrant un "désordre" / chaos), ces ions sont qualifiés d'ions chaotropes. A l'inverse, les ions de densité de charge importante (citrate³⁻, SO₄²⁻, Al³⁺, Mg²⁺,...) sont fortement hydratés. Ils montrent une affinité plus importante envers les molécules d'eau que ces dernières entre elles. Leur présence a donc pour effet de "structurer" le milieu en créant en son sein un réseau plus consistant de liaisons hydrogène. Ces ions sont alors qualifiés d'ions kosmotropes (engendrant un "ordre").

L'effet de "salting-out" est donc d'autant plus important que le sel est kosmotrope, i.e. constitué d'ions kosmotropes. Dans notre cas, l'hypothèse est que le lactate de sodium entraîne une diminution plus importante du rayon hydraté apparent du glucose que le chlorure de sodium (tableau IV-8). L'ion

lactate serait donc "plus kosmotrope" que l'ion chlorure. Malheureusement, aucun auteur ne s'est à notre connaissance attaché à caractériser l'ion lactate en terme d'hydratation. Nous ne disposons donc pas d'élément direct permettant de valider ce postulat. Le lactate est cependant relativement proche d'un point de vue structurel de l'ion acétate. Il est certes de masse moléculaire légèrement plus importante (89 g.mol^{-1} contre 59 g.mol^{-1}) mais comporte une fonction polaire (alcool) supplémentaire. Son hydratation s'apparente à celle de l'acétate et est donc très probablement supérieure à celle du chlorure (figure IV-15). Cette supposition reste néanmoins à confirmer par des manipulations complémentaires que nous n'avons pu effectuer. Notons enfin qu'un travail systématique permettant de déterminer la diminution de rétention du glucose en présence de sels occupant différentes places sur l'échelle de Hofmeister constituerait également une perspective pour le moins intéressante.

Cette deuxième hypothèse générale expliquant la chute de rétention du glucose en présence d'un sel paraît donc satisfaisante sur plusieurs points. Toutefois, les rayons apparents du glucose calculés à partir du modèle hydrodynamique et reportés dans le tableau IV-8 montrent des valeurs variables selon la membrane pour des solutions de même composition. Or, à une même composition du mélange glucose / NaLac devrait correspondre un même rayon hydraté du glucose d'après la théorie de Hofmeister. Il apparaît donc que ces effets de déshydratation, ne peuvent, à eux seuls, expliquer totalement la diminution de rétention du glucose.

Deux hypothèses générales permettant d'expliquer la diminution de rétention du glucose en présence de NaLac ou de NaCl ont été émises. Il ne s'agit ici que de deux pistes possibles qu'il reste à valider lors de travaux ultérieurs. Ces hypothèses ne permettent à ce stade que d'expliquer qualitativement les tendances observées et ne peuvent en aucun cas prédire quantitativement la variation de $R_{\text{int,Glu}}$. Il est de plus difficile de considérer que seule une augmentation de la taille des pores de la membrane ou seule une diminution du rayon apparent du glucose est responsable de la chute de $R_{\text{int,Glu}}$; une combinaison des deux effets étant effectivement envisageable. Enfin, notons que la nature même de ces hypothèses laisse penser que les phénomènes mis en jeu ne sont pas particuliers aux mélanges Glu / NaLac ou Glu / NaCl mais généralisables à tout mélange soluté neutre / soluté chargé en nanofiltration.

IV - Evaluation de la séparation glucose / lactate de sodium et glucose / acide lactique

Les rétentions intrinsèques d'acide lactique, lactate de sodium et glucose, obtenues en solutions simples et en mélanges ont été reportées précédemment. Ces résultats ont permis d'étudier de manière approfondie la sélectivité de la membrane choisie envers les différents solutés. Il a été montré en particulier que la présence de lactate de sodium affecte dans des proportions parfois importantes la rétention du glucose.

Il s'agit à présent d'évaluer les performances d'une opération visant à séparer soluté cible (acide lactique - lactate de sodium) et impureté (glucose). Ces performances sont ici évaluées à partir des rétentions observées, directement obtenues expérimentalement. Ces valeurs sont le reflet d'une séparation dans des conditions réelles de polarisation de concentration. Une purification effective est atteinte lorsque le glucose est d'avantage retenu par la membrane que le soluté cible (acide lactique ou lactate de sodium). Le perméat constitue donc la solution purifiée, utilisée par la suite au sein du procédé, tandis que le rétentat constitue un effluent, à éliminer, ou à recycler.

Afin d'évaluer quantitativement la séparation obtenue, nous utiliserons par la suite le paramètre S , appelé facteur de séparation, et définit comme suit (d'après Szaniawska et al. [Szaniawska 1996¹¹⁰]) :

$$S = \frac{c_{p,cible}/c_{p,imp}}{c_{r,cible}/c_{r,imp}} = \frac{1 - R_{obs,cible}}{1 - R_{obs,imp}} \quad [IV-6]$$

La grandeur intéressante est en effet le rapport entre la concentration de l'espèce cible et celle de l'espèce à éliminer (notée imp - impureté). Le facteur S représente l'évolution de c_{cible}/c_{imp} entre solution initiale (\approx rétentat) et solution finale (perméat), i.e. avant et après filtration. Une valeur supérieure à 1 indique une purification partielle de la solution. Cette purification sera d'autant plus importante que S est élevé. A l'inverse, un facteur S inférieur à 1 indique une diminution du rapport c_{cible}/c_{imp} et est donc le reflet d'une opération inverse de celle attendue.

Les évaluations des séparations glucose / lactate de sodium et glucose / acide lactique sont présentées successivement dans la suite. Elles correspondent respectivement aux niveaux d'intégration NF1_a et NF2_a dégagés au chapitre I (figure I-4).

IV.1 - Séparation glucose / lactate de sodium (niveau NF1_a)

Les rétentions du glucose et du lactate de sodium, obtenues à partir d'un mélange de ces deux composés à des concentrations respectives de 0.5 M et 0.1 M sont portés sur la figure IV-16 pour quatre membranes différentes. Il s'agit dans tous les cas de rétentions observées à vitesse tangentielle $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$. A des fins de comparaison, la rétention observée du glucose, seul en solution, à même vitesse tangentielle et même concentration, figure également sur chaque graphique.

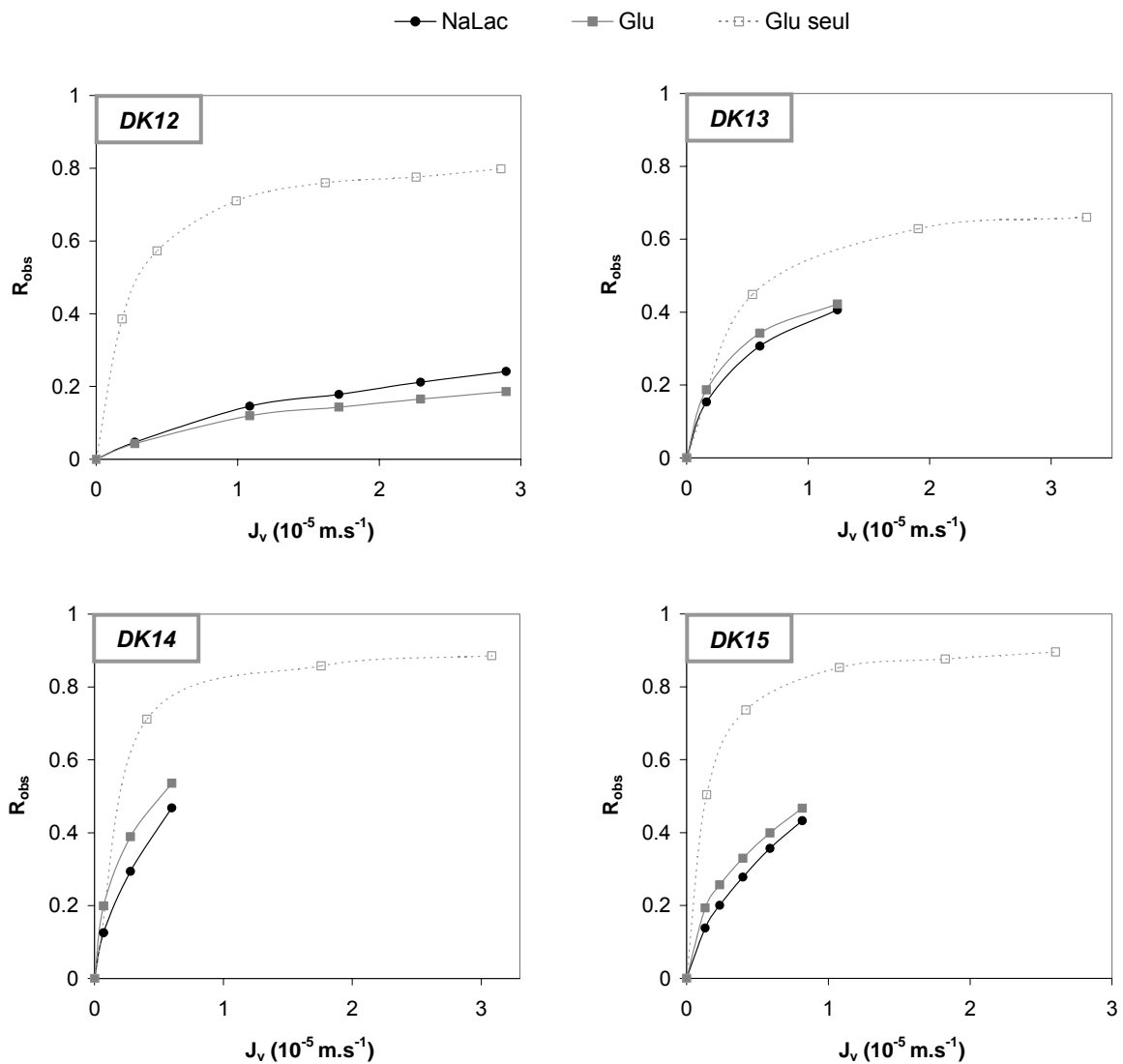


Figure IV-16 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétentions observées - $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$ - [Glu] = 0.1 M - [NaLac] = 0.5 M - Membranes DK12, DK13, DK14 et DK15

Les facteurs de purification S correspondant aux rétentions présentées sur cette figure ont été calculés. Ils sont reportés dans le tableau IV-8 pour les différentes pressions transmembranaires appliquées.

ΔP (bar)	Facteur de séparation S à $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$			
	DK12	DK13	DK14	DK15
4	-	1.04	1.09	-
8	0.97	-	-	1.08
12	0.96	1.05	1.16	1.08
16	0.94	-	-	1.07
20	0.93	1.03	1.15	1.06

Tableau IV-8 - Mélange glucose / lactate de sodium - Valeurs du paramètre S relatif à la séparation Glu / NaLac (équation [IV-6])- Influence de la pression transmembranaire - Membranes DK12, DK13, DK14, DK15

Dans tous les cas, l'effet de la présence du lactate de sodium sur la sélectivité de la membrane envers le glucose est tel que les rétentions observées des deux composés sont pratiquement identiques. Les facteurs de purification S résultants sont par conséquent, quelle que soit la pression transmembranaire appliquée, très proches de 1.

Les résultats obtenus avec la membrane DK12 indiquent des valeurs de S inférieures à 1, i.e. un enrichissement en glucose dans le perméat par rapport au lactate de sodium. La rétention de ce dernier est en effet supérieure à celle du glucose dans ce cas. Sur la figure IV-17a sont portés les facteurs de séparation S selon le flux de perméation J_v . Pour comparaison, les valeurs de S , appelé par la suite $S_{\text{Glu,seul}}^*$, calculées à partir de la rétention du glucose seul en solution, sont portées sur la figure IV-17b.

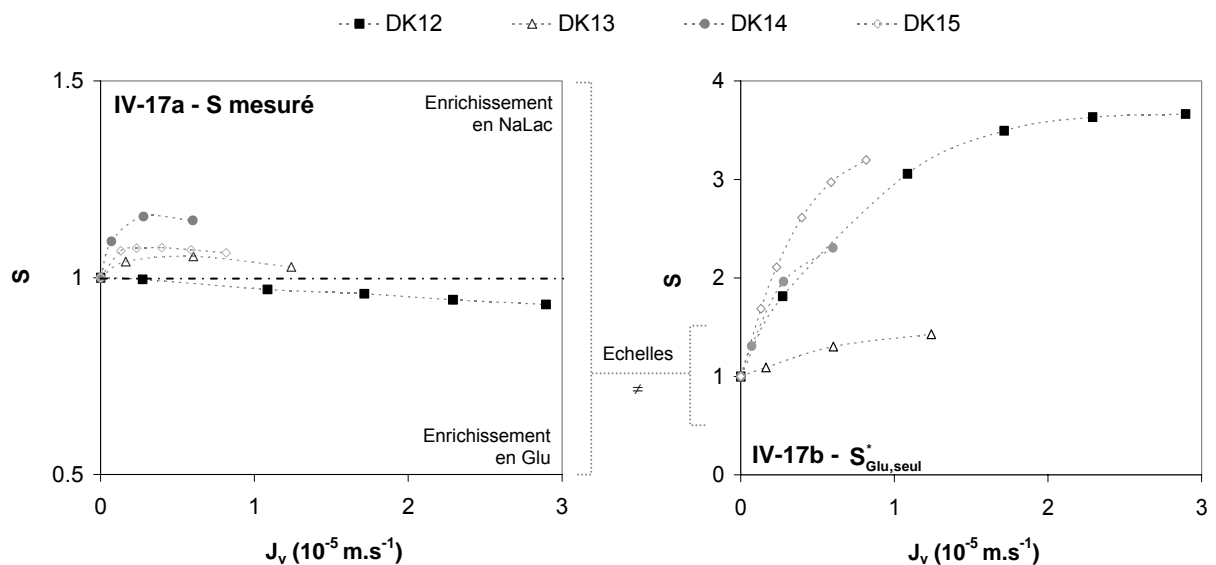


Figure IV-17 . Mélange glucose / lactate de sodium - Evolution du facteur de séparation S en fonction de J_v - $[\text{Glu}] = 0.1 \text{ M}$ - $[\text{NaLac}] = 0.5 \text{ M}$ - Membranes DK12, DK13, DK14, DK15

Les facteurs de séparation $S_{\text{Glu,seul}}^*$ sont bien plus importants que ceux calculés à partir des rétentions observées en mélange (remarquer la différence d'échelle entre les deux graphiques - figure IV-17). Ceux-ci ne prennent effectivement pas en compte la répercussion de la présence du lactate de sodium sur la sélectivité de la membrane envers le glucose. On voit donc ici qu'il est impossible de prévoir l'efficacité réelle de la séparation à partir de résultats obtenus à partir de solutions simples.

D'une manière générale, ces résultats montrent qu'aucune purification partielle en glucose d'une solution Glu 0.1 M / NaLac 0.5 M n'est envisageable dans la gamme de pression utilisée. Notons que cette conclusion est valable quelles que soient les vitesses tangentielles appliquées et donc quel que soit le degré de polarisation de concentration (résultats non présentés ici).

Sur les figures suivantes sont présentés les résultats, en termes de rétention observée (figure IV-18) et de facteur de séparation (figure IV-19), obtenus à une concentration en lactate de sodium supérieure $[\text{NaLac}] = 1 \text{ M}$.

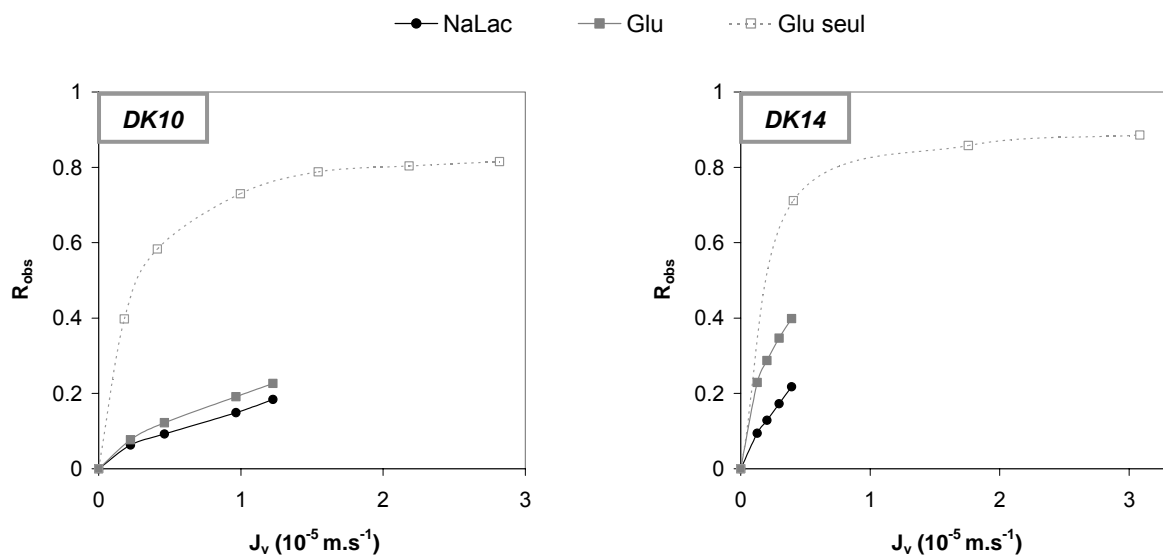


Figure IV-18 . Mélange glucose / lactate de sodium - Rétentions observées - $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$ - $[\text{Glu}] = 0.1 \text{ M}$ - $[\text{NaLac}] = 1 \text{ M}$ - Membranes DK10 et DK14

L'écart entre les rétentions des deux solutés semble à première vue plus important dans ce cas qu'à une concentration en lactate de sodium de 0.5 M pour la membrane DK14. Il reste cependant minime est très inférieur à celui observé entre la rétention du glucose présent seul en solution et $R_{\text{obs,NaLac}}$.

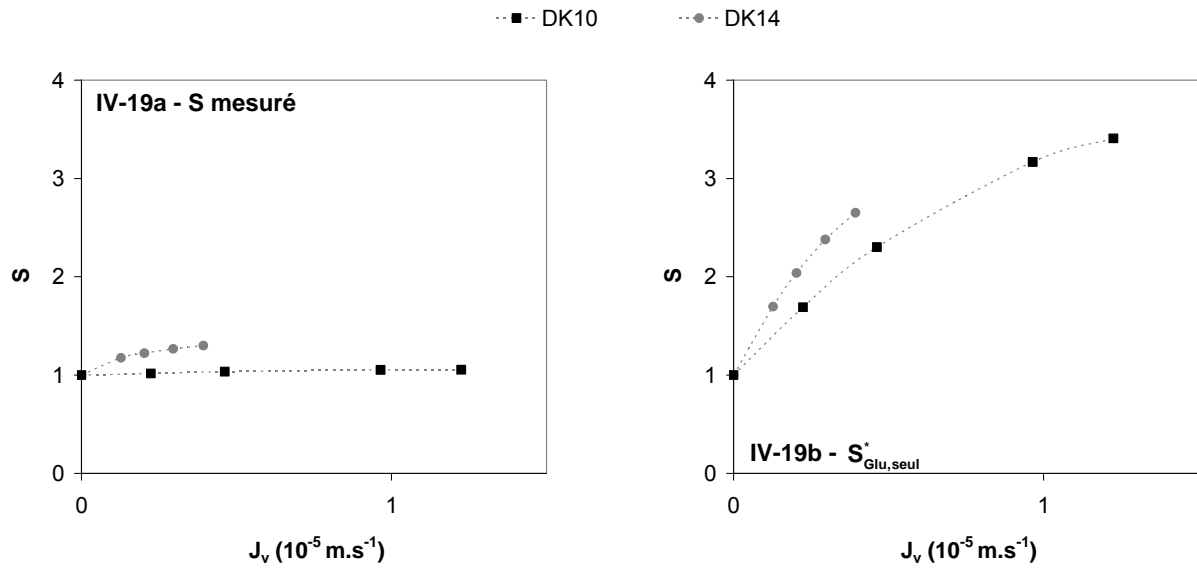


Figure IV-19 . Mélange glucose / lactate de sodium - Evolution du facteur de séparation S en fonction de J_v - $[\text{Glu}] = 0.1 \text{ M}$ - $[\text{NaLac}] = 1 \text{ M}$ - Membranes DK10 et DK14

Les facteurs de séparation correspondants sont dans tous les cas très proches de 1 ($S_{\text{max}} = 1.3$ pour la membrane DK14) et $S_{\text{max}} = 1.05$ pour la membrane DK10). La nanofiltration est donc également inefficace à cette concentration en lactate de sodium. De la même façon que précédemment, les facteurs de séparation tracés sur la figure IV-19b illustrent bien l'éventuelle erreur d'appréciation si seules des expériences avec des solutions simples avaient été effectuées.

IV.2 - Séparation glucose / acide lactique (niveau NF2_a)

Sur la figure IV-20 sont reportées les rétentions observées du glucose et de l'acide lactique pour des mélanges de compositions différentes. Il s'agit ici des rétentions observées obtenues à une même vitesse tangentielle $v_t = 1.33 \text{ m.s}^{-1}$. Les facteurs de séparation S correspondant sont tracés en fonction de J_v sur la figure IV-21.

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que la présence d'acide lactique ne modifie pas la rétention du glucose. Celle-ci reste donc relativement élevée et est dans tous les cas supérieure à celle de l'acide lactique.

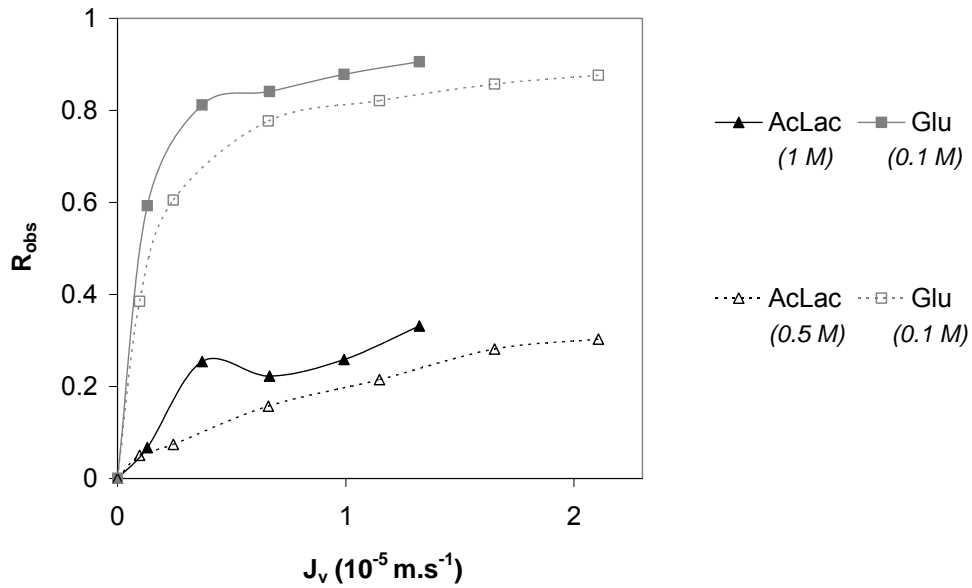


Figure IV-20 . Mélange glucose / acide lactique - Rétentions observées - $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$ - Membrane DK15

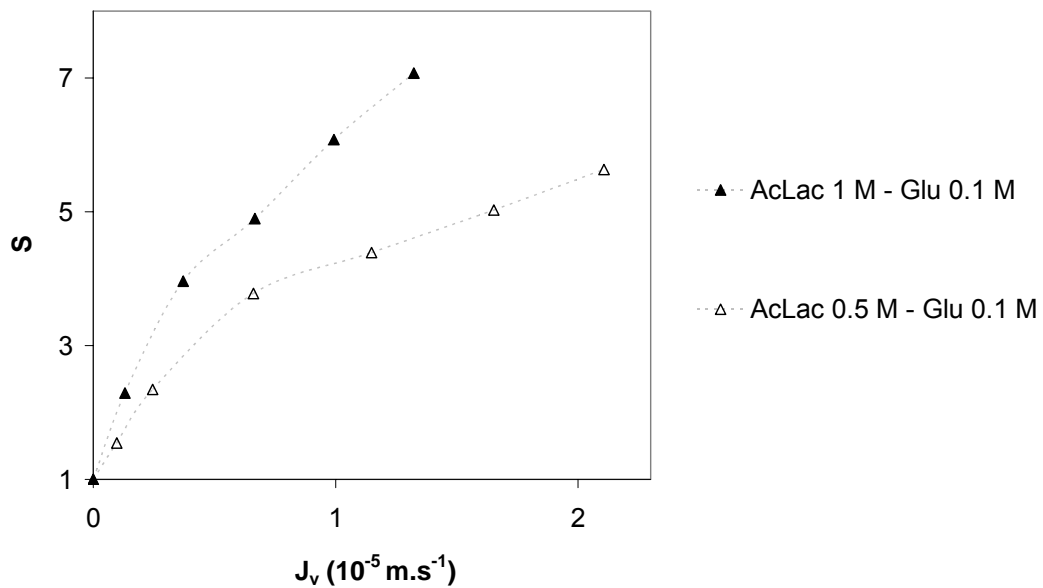


Figure IV-21 . Mélange glucose / acide lactique - Evolution du facteur de séparation S en fonction de J_v - Membrane DK15

D'une manière générale, le facteur de séparation S augmente de façon monotone avec J_v (figure IV-21). La séparation apparaît donc la plus favorable aux pressions transmembranaires élevées. De plus, des facteurs de séparation plus importants sont obtenus à une concentration en acide lactique de 1 M. Quelle que soit la concentration en acide lactique, S atteint toutefois des valeurs supérieures à 5 pour

des pressions de l'ordre de 15 bar. Le rapport concentration en acide lactique sur concentration en glucose est donc 5 fois plus important dans le perméat que dans la solution initiale.

Les facteurs de séparation, correspondant à l'un de ces mélanges (AcLac 1 M / Glu 0.1 M), ont été calculés pour les différentes vitesses tangentielles utilisées. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau IV-9 et présentées sur la figure IV-22.

ΔP (bar)	Facteur de séparation - S			
	$v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$	$v_t = 0.98 \text{ m.s}^{-1}$	$v_t = 0.65 \text{ m.s}^{-1}$	$v_t = 0.33 \text{ m.s}^{-1}$
4	2.3	2.3	2.5	2.3
8	4.0	3.9	3.9	3.6
12	4.9	4.9	4.9	4.2
16	6.1	5.9	5.5	5.2
20	7.1	6.8	6.5	5.6

Tableau IV-9 - Mélange glucose / acide lactique - Valeurs du paramètre S relatif à la séparation Glu / AcLac (équation [IV-6]) - Influence de la pression transmembranaire et des condition hydrodynamiques - Membranes DK15 - [AcLac] = 1 M - [Glu] = 0.1 M

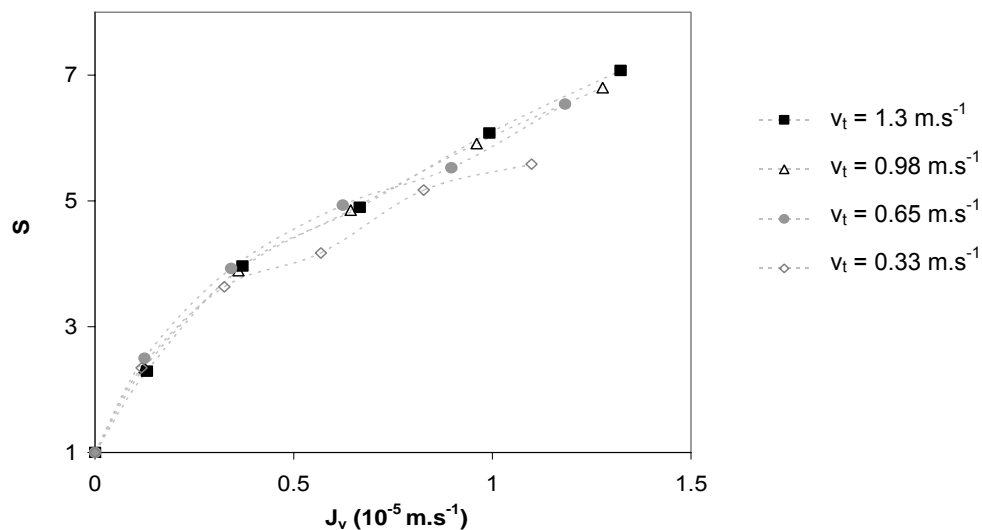


Figure IV-22 . Mélange glucose / acide lactique - Evolution du facteur de séparation S en fonction de J_v - Influence des conditions hydrodynamiques - Membrane DK15 - [AcLac] = 1 M - [Glu] = 0.1 M

On constate que des valeurs très proches sont obtenues quelle que soit la vitesse tangentielle appliquée. Le phénomène de polarisation de concentration n'a donc pas de répercussion significative sur la séparation.

A titre d'illustration, la composition d'une solution de glucose et d'acide lactique, avant (initial) et après filtration (perméat), est donnée sur le diagramme suivant (figure IV-23). Il s'agit ici des résultats obtenus dans le cas où le facteur de séparation est le plus élevé.

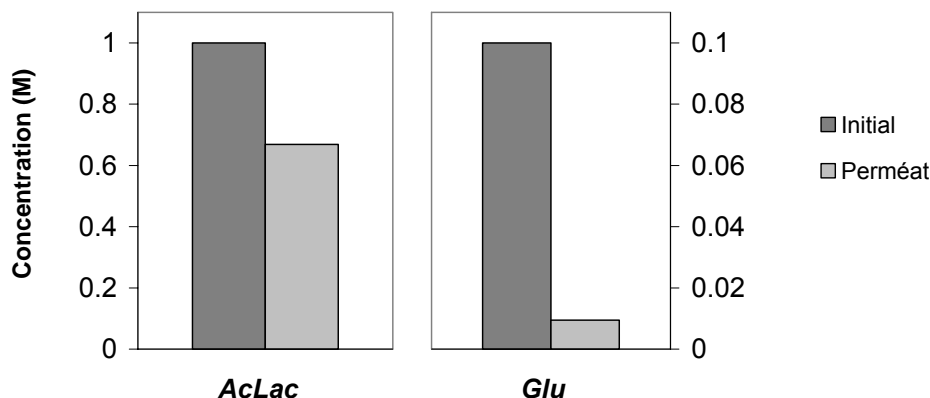


Figure IV-23 . Mélange glucose / acide lactique - Composition initiale et après filtration - $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$ et $\Delta P = 20 \text{ bar}$ - Membrane DK15

Conclusion

Le but de ce chapitre a été, dans un premier temps, d'identifier et de comprendre les mécanismes responsables de la rétention des composés utilisés (glucose, acide lactique, lactate de sodium), en solution simple, et en mélange. Les résultats obtenus à partir de solutions simples ont montré, dans les gammes de concentrations utilisées, que les rétentions de l'acide lactique et du glucose sont indépendantes de la concentration de ces espèces. De façon classique en nanofiltration, la rétention du lactate de sodium, soluté chargé, est par contre clairement reliée à sa concentration initiale en solution. Les rétentions du NaLac, obtenues à différentes concentrations en sel, nous ont permis de calculer la densité de charge volumique X_d de la membrane dans chaque cas. Nous avons montré que X_d suit une isotherme d'adsorption de type Langmuir ou Freundlich, observation déjà reportée dans le cas où la membrane est au contact de sels minéraux.

Les résultats obtenus à partir de mélanges acide lactique + glucose ont indiqué que la sélectivité de la membrane envers chaque composé n'était pas affectée par la présence du soluté tiers. A l'inverse, la

rétenction du glucose est significativement affectée par la présence de lactate de sodium. Nous avons vu que ce résultat se rapproche des observations de Freger et al. et Wang et al. [Freger 2000³⁷, Wang 2002¹³³]. Contrairement à ces travaux, l'approche adoptée dans notre travail s'appuie sur des résultats obtenus en termes de rétentions intrinsèques. Nous montrons donc ici que le transfert du glucose, dans la membrane (et donc la sélectivité intrinsèque de cette dernière), est directement affecté par la présence du lactate de sodium.

Afin d'évaluer dans quelle mesure ces effets pouvaient être rencontrés avec d'autres types de sels, des expériences avec des mélanges NaCl + glucose ont été effectuées. De la même façon, la rétention du glucose diminue en présence de NaCl. Cette diminution est cependant d'ampleur plus faible que celle relevée en présence de lactate de sodium. Ces résultats ont également montré que la chute de rétention du glucose est d'autant plus élevée que la concentration en NaCl est importante.

Deux hypothèses permettant d'expliquer cette diminution de rétention du glucose ont été émises. Toutes deux reposent sur le principe que seuls des effets stériques sont responsables de la rétention du glucose, espèce neutre. La chute de $R_{\text{int,Glu}}$ serait alors causée par une augmentation de la taille moyenne des pores de la membrane, ou par une diminution de la taille apparente du soluté, ou encore par une combinaison des deux phénomènes. Les modèles de rétention présentés au chapitre II ont permis de discuter de manière approfondie chacune de ces hypothèses par l'intermédiaire du calcul de la répercussion de la présence de chaque sel (NaLac et NaCl) sur r_p ou r_s .

De nouvelles pistes de réflexion, qu'il serait intéressant d'approfondir à l'avenir, ont été proposées. La seconde hypothèse s'appuie effectivement sur une diminution de la taille apparente du glucose, diminution qui pourrait être due à une "déshydratation" partielle de cette espèce. Nous avons montré que les différences observées entre les résultats obtenus avec NaLac et NaCl pouvaient correspondre au positionnement de ces sels sur l'échelle de Hofmeister. Un travail systématique, permettant de déterminer la diminution de rétention du glucose en présence de sels occupant différentes places sur cette échelle, constituerait par exemple une des perspectives de ce travail.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, l'efficacité des séparations glucose / lactate de sodium et glucose / acide lactique, dans des conditions réelles de fonctionnement, i.e. de polarisation de concentration, a été directement évaluée. Les rétentions observées obtenues à différentes pressions transmembranaires et vitesses tangentielles ont permis de quantifier ces séparations par l'intermédiaire d'un coefficient S , appelé facteur de séparation. Dans le cas d'un mélange lactate de sodium / glucose, nous avons vu que la nanofiltration n'entraînait pas de purification en glucose, même partielle, des solutions utilisées. En effet, la diminution de rétention du glucose, due à la présence du NaLac (à des concentrations de 0.5 M et 1 M), est dans tous les cas telle que les rétentions des deux composés sont très proches; et ceci quelle que soit la membrane utilisée, la pression transmembranaire, ou la vitesse tangentielle appliquée.

A l'inverse, les résultats des expériences effectuées avec des mélanges acide lactique / glucose, à deux concentrations en acide lactique différentes (0.5 M et 1 M), ont montré qu'une purification partielle en glucose de ce type de solution était obtenue par nanofiltration. En effet, comme nous l'avons montré dans la première partie de ce chapitre, la présence d'acide lactique n'a aucune répercussion sur la sélectivité de la membrane envers le glucose, qui reste donc fortement retenu. Les facteurs de séparation obtenus à différentes pressions transmembranaires et vitesses tangentielles ont été reportés. Il a été montré, dans les conditions opératoires adoptées, que S est d'autant plus élevé que la pression transmembranaire est importante (= flux de perméation élevé). La vitesse tangentielle n'a par contre qu'un faible impact sur la séparation. Dans tous les cas, ces résultats ont montré que la nanofiltration peut être utilisée en tant qu'étape de purification finale en glucose au sein du procédé de production d'acide lactique (niveau NF2_a - chapitre I - figure I-4).

CHAPITRE V

Filtration de jus de fermentation réels

CHAPITRE V

Filtration de jus de fermentation réels

La dernière partie de ce travail s'appuie sur une étude expérimentale effectuée à partir de jus de fermentation de lactate de sodium, issus de l'industrie. Trois jus distincts, correspondant à différents niveaux d'intégration de la nanofiltration au sein du procédé (cf chapitre 1), ont été utilisés.

Le but est ici d'évaluer directement les performances de la nanofiltration dans des conditions réelles de fonctionnement, et donc, de polarisation de concentration. Ces performances seront par conséquent évaluées à partir des rétentions observées des différents solutés.

La composition des différents jus, déterminée à l'aide de techniques analytiques spécifiques, sera tout d'abord présentée. Les rétentions observées des principaux composés présents dans chaque jus seront ensuite reportées. Ces rétentions seront celles obtenues à une vitesse tangentielle fixée ($v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$). D'un point de vue quantitatif, l'efficacité de la purification effectuée dans chaque cas sera estimée, de la même façon que précédemment, à partir des facteurs de séparation S correspondant aux différentes impuretés à éliminer.

I - Approche expérimentale

I.1 - Composition initiale des jus utilisés

Les trois jus étudiés sont listés dans le tableau V-1. Deux d'entre eux (jus n°1 et jus n°3) correspondent à des niveaux d'intégration dégagés au chapitre I (figure I-4). Le jus n°2 correspond quant à lui à une intégration de la nanofiltration entre les étapes de concentration et de conversion, niveau d'intégration potentiel qui n'a pas été mis en évidence par l'analyse faite au chapitre I mais qu'il nous a toutefois semblé intéressant d'évaluer.

Jus	Abréviation	Description	Niveau d'intégration
Jus n°1	<i>MF</i>	Moût de fermentation clarifié par microfiltration	NF1_a
Jus n°2	<i>MF+EDC</i>	Moût de fermentation clarifié par microfiltration et concentré par EDC	-
Jus n°3	<i>MF+EDC+EDMB</i>	Moût de fermentation clarifié par microfiltration, concentré par EDC et converti par EDMB	NF2_a

Tableau V-1 . Jus "réels" utilisés et niveaux d'intégration potentielle de la nanofiltration correspondant (chapitre I - figure I-4)

Les compositions initiales de ces trois jus, ainsi que leur principales propriétés, avant filtration, sont indiquées dans le tableau V-2. Les concentrations reportées ont été déterminées à partir des différentes techniques analytiques présentées au chapitre III (partie I-3). Un exemple typique de chromatogramme obtenu par HPLC Shodex est donné en Annexe A-VI. Les pics numérotés de 1 à 5 sur ce chromatogramme ne correspondent à aucun composé connu en termes de temps d'élution et n'ont donc pas pu être identifiés. De la même façon, un certain nombre de composés non identifiables, mais présents en faible quantité, ont été détectés par chromatographie liquide ionique (HPLC Dionex). Seules les concentrations des composés majoritaires, dont la présence a clairement été constatée, sont données dans le tableau V-2 (hormis le glucose, soluté sur lequel nous reviendrons dans la suite) et seront exploitées par la suite.

Les concentrations en lactate de sodium et acide lactique des différents jus illustrent parfaitement les différentes étapes du procédé, i.e. concentration puis conversion du sel d'acide. Les jus n°1 et 2 sont

composés en grande majorité d'ions lactate et sodium. L'acide lactique sous sa forme non dissociée y est dans tous les cas très peu présent (0.004 et 0.006 M). A l'inverse, le jus n°3, converti par EDMB, est composé en grande majorité d'acide lactique. Notons qu'il contient cependant encore une faible quantité d'ions lactate (0.04 M soit 3 % de l'espèce dans sa globalité).

		Jus n°1 <i>MF</i>	Jus n°2 <i>MF+EDC</i>	Jus n°3 <i>MF+EDC+EDMB</i>
Neutres	Acide lactique (M)	$(4. \cdot 10^{-3})$	$(6. \cdot 10^{-3})$	1.57
	Glucose (M)	$5.3 \cdot 10^{-4}$ (traces)	$2.4 \cdot 10^{-5}$ (traces)	-
Anions	Lactate (M)	0.86	1.47	$(4 \cdot 10^{-2})$
	Cl ⁻ (M)	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
	H ₂ PO ₄ ⁻ (M)	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$
	SO ₄ ²⁻ (M)	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
Cations	Na⁺ (M)	1	1.59	$9.7 \cdot 10^{-2}$
	K ⁺ (M)	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	-
	Ca ²⁺ (M)	$5.6 \cdot 10^{-3}$	-	-
	Mg ²⁺ (M)	$1.2 \cdot 10^{-2}$	-	-
Autres propriétés	pH à 25 °C	6.2	6.2	2.3
	Conductivité à 25 °C (mS/cm)	41.2	56.8	7.5
	COT (M)	3.4	5.1	5.4

Tableau V-2 . Composition initiale des jus utilisés

Les autres composés majoritaires présents dans les jus sont des ions minéraux. Ces ions, de différentes natures (anions et cations mono- et divalents), constituent les impuretés à éliminer. Notons que les ions calcium et magnésium sont uniquement présents dans le jus n°1, jus de fermentation brut clarifié par microfiltration. Le potassium est quant à lui absent du jus n°3, jus concentré et converti.

Aucun sucre résiduel connu (sucrose, lactose, fructose, maltose), n'a été identifié dans les trois jus par chromatographie liquide (HPLC Shodex). Des traces de glucose ont cependant été décelées dans deux d'entre eux (jus clarifié et jus clarifié et concentré) à l'aide d'une technique plus sensible et

spécifique à cette espèce (kit enzymatique). Etant déjà présent en très faible quantité dans les jus bruts, le glucose ne peut ici être considéré comme une impureté à éliminer.

Notons enfin qu'un bilan sur les espèces ioniques indique une différence de concentration comprise entre 15 et 20 % entre espèces anioniques (minoritaires) et espèces cationiques (majoritaires). De la même façon, un bilan sur le carbone organique indique une différence comprise entre 10 et 20 % entre la concentration totale en carbone organique (COT) et la concentration en carbone apportée par les différentes espèces organiques présentes dans le tableau V-2. Ces différences s'expliquent par le fait que certains composés n'ont pu être identifiés.

Nous avons vu précédemment que la rétention d'un composé est le résultat d'effets purement stériques (soluté neutre) ou du couplage entre des effets stériques et des phénomènes de répulsion électrostatique (soluté chargé).

Les effets stériques vont dépendre du rayon moyen des pores de la membrane et du rayon apparent des solutés mis en jeu (rayon de Stokes). Les rayons de Stokes des différents composés présents dans les jus sont reportés dans le tableau suivant (tableau V-3). Il est également possible de positionner chaque soluté sur une même échelle en fonction de ce paramètre (figure V-1).

Soluté	Rayon de Stokes r_s (m)
Mg^{2+}	$3.47 \cdot 10^{-10}$
Ca^{2+}	$3.09 \cdot 10^{-10}$
$H_2PO_4^-$	$2.78 \cdot 10^{-10}$
Lac-	$2.31 \cdot 10^{-10}$
SO_4^{2-}	$2.30 \cdot 10^{-10}$
AcLac	$2.23 \cdot 10^{-10}$
Na^+	$1.84 \cdot 10^{-10}$
K^+	$1.25 \cdot 10^{-10}$
Cl^-	$1.21 \cdot 10^{-10}$

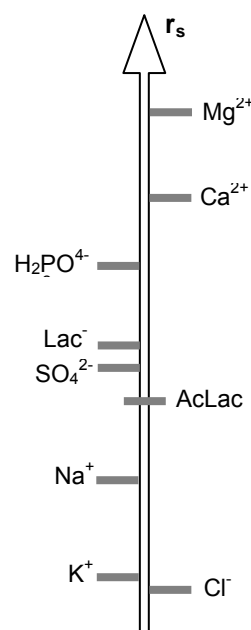


Tableau V-3 et Figure V-1 . Rayons de Stokes des espèces majoritaires contenues dans les jus

D'un point de vue qualitatif, ces valeurs indiquent que les espèces les plus sujettes à des phénomènes de rétention liés à la taille sont les cations divalents Mg^{2+} et Ca^{2+} , ainsi que le phosphate

H_2PO_4^- . A l'inverse, les espèces de taille relativement faible, comme le sodium, potassium et chlorure sont moins susceptibles d'être retenues par ce type d'effet.

Les phénomènes de répulsion électrostatique jouent cependant, également, un rôle important lors de la rétention de ces espèces chargées. Comme nous l'avons vu précédemment, les effets électrostatiques dépendent de nombreux paramètres, i.e. signe et charge de la membrane, valence et nature des ions, et concentrations de ces ions (chapitre II). Ils s'avèrent relativement simples à décrire, d'un point de vue qualitatif, dans le cas de solutions ne comportant qu'une espèce dissociée (deux ions d'un sel minéral ou organique), en présence ou non d'une espèce neutre. Ces cas de figure sont ceux rencontrés précédemment au chapitre IV. Le problème est en réalité beaucoup plus complexe dans le cas de solutions comportant de nombreux composés chargés comme les jus de fermentation. En effet, lorsque plus de deux composés chargés sont en présence, il devient particulièrement difficile de tenir compte précisément des équilibres ioniques, (respect de l'électroneutralité) dans la membrane et dans les solutions qui l'entourent (rétentat et perméat), dans les équilibres de Donnan intervenant en entrée et sortie de pores. Ces équilibres sont donc beaucoup plus complexes que ceux décrits au chapitre II (équation [II-15]).

I.2 - Caractéristiques de la membrane

Une seule membrane (DK17) a été utilisée lors de cette campagne expérimentale. Elle a été caractérisée en termes de résistance membranaire, rayon moyen de pore et densité de charge, avant chaque filtration d'un jus réel. Les résultats, déjà présentés dans le chapitre III, sont rappelés ici dans le tableau V-4 de manière chronologique. Afin d'éviter d'éventuelles "contaminations" entre manipulations, nous avons utilisé en premier lieu le jus comportant le moins d'impuretés (jus n°3). Le jus "intermédiaire" (jus n°2), puis le jus situé le plus en amont dans le procédé (jus n°1), ont ensuite été filtrés.

	$R_m (10^{13} \text{ m}^{-1})$	$r_p \text{ (nm)}$		$X_d \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	
		min	max	min	max
Avant Jus 3 : MF+EDC+EDMB	5.38	0.59	0.62	-710	-850
Avant Jus 2 : MF+EDC	5.25	0.54	0.55	-460	-580
Avant Jus 1 : MF	5.29	0.64	0.67	-620	-740

Tableau V-4 . Rayon moyen de pores r_p et densité de charge X_d estimés avant chaque filtration

La perméabilité hydraulique (et donc la résistance R_m) de cette membrane a été stable au cours de son utilisation (voir aussi figure III-4 - chapitre II). Les valeurs de r_p et X_d reportées dans le tableau V-4 sont par contre la marque de variations importantes des rétentions du glucose et du lactate de sodium, composés utilisés lors de la caractérisation. Ces rétentions sont portées sur la figure suivante (rétentions intrinsèques).

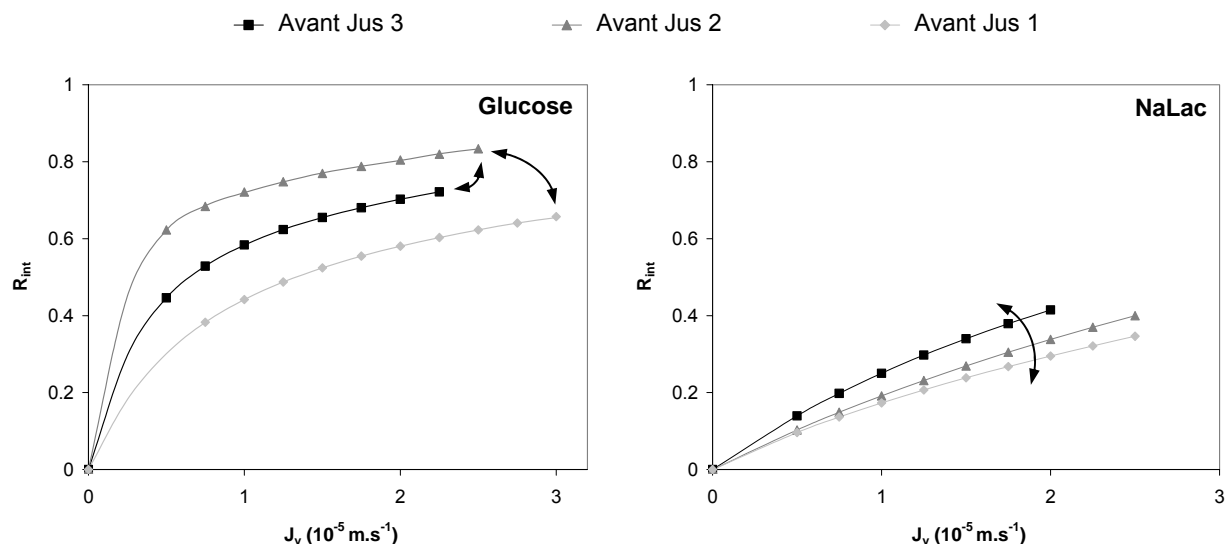


Figure V-2 . Caractéristiques de la membrane (DK17) - Rétentions intrinsèques de glucose et NaLac avant chaque filtration - [Glu] = 0.1 M - [NaLac] = 0.5 M

Les résultats obtenus pour d'autres membranes ont montré que r_p avait tendance à augmenter régulièrement lors de l'utilisation d'une membrane (chapitre III - partie II-2). Les résultats concernant la membrane DK17 montrent au contraire un rayon moyen de pore qui diminue après filtration du jus n°3, pour ensuite augmenter après filtration du jus n°2.

D'autre part, il a été montré au chapitre III (partie II-3) que X_d variait peu pour une même membrane mais avait également tendance à diminuer légèrement (en valeur absolue) au cours de son utilisation. De la même façon, les densités de charge de la membrane DK17 ne suivent pas ce type de variation. X_d diminue après passage du jus n°3 et augmente ensuite après passage du jus n°2.

Il est difficile d'expliquer le comportement singulier de la membrane DK17 par rapport à ses homologues. Ces informations sont uniquement données ici à titre de rappel afin de montrer que la membrane Desal DK reste, quelle que soit le type de solution filtrée, une membrane montrant des variabilités parfois importantes en cours d'utilisation.

II - Résultats et discussion

Les rétentions de chacun des composés majoritaires présents dans les trois jus utilisés ont été déterminées à différentes pressions transmembranaires pour une vitesse tangentielle constante $v_t = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$. Les facteurs de purification correspondant aux différentes impuretés ont également été calculés. Ces résultats sont présentés ici de manière chronologique (filtration des jus n°3, n°2 puis n°1).

II.1 - Jus n°3 - MF+EDC+EDMB - Niveau d'intégration NF2_a

Les rétentions observées des différents composés présents dans le jus n°3, jus concentré et converti par EDMB, sont présentées sur la figure V-3. La rétention observée du lactate de sodium, seul en solution, déterminée préalablement à des fins de caractérisation, est également portée à titre de comparaison.

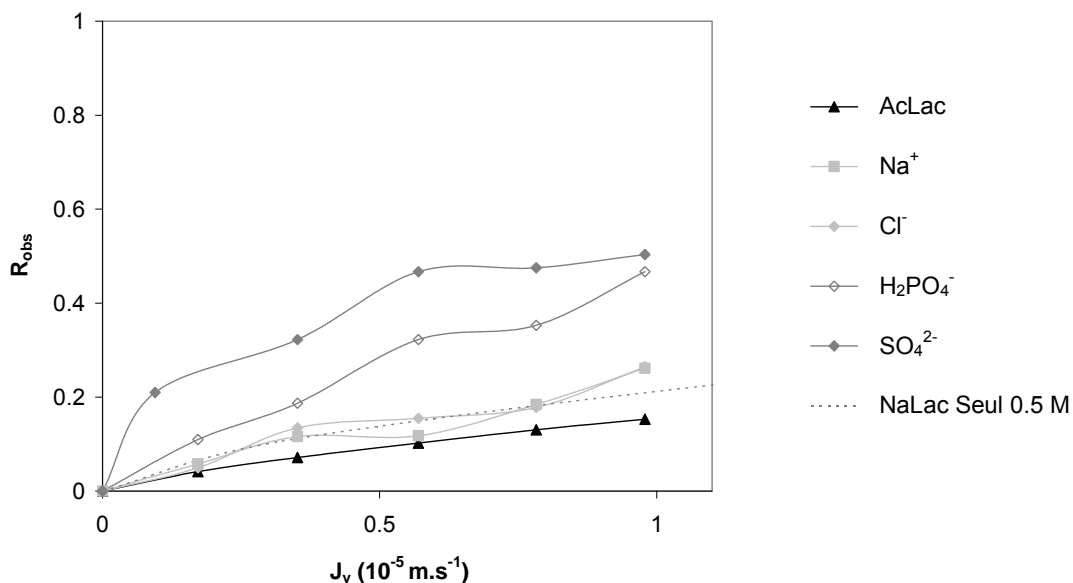


Figure V-3 . Jus n°3 - Rétentions observées des composés majoritaires

D'un point de vue qualitatif, l'acide lactique est l'espèce la moins retenue. Les ions monovalents Na^+ et Cl^- présentent également des rétentions relativement faibles. Les espèces les plus retenues sont le phosphate H_2PO_4^- et le sulfate SO_4^{2-} .

Certains effets de rétention liés à la taille des ions sont ici visibles. On constate effectivement que les ions chlorure, présents en même quantité et de même charge (anion monovalent) que les ions phosphate, sont moins retenus que ces derniers, du fait d'un rayon de Stokes plus faible (tableau V-3).

Il est cependant tout à fait clair que les phénomènes électrostatiques jouent un rôle important et rendent difficile toute tentative d'interprétation précise des résultats présentés. Pour exemple, le sulfate, de rayon de Stokes très proche de l'acide lactique mais également de taille plus faible que le phosphate, est mieux retenu que ces deux espèces. On ne peut, de plus, imputer directement la rétention élevée des ions SO_4^{2-} à des phénomènes de répulsions électrostatiques directs entre la membrane et cette espèce, la membrane étant chargée positivement à ce pH ($\text{pH} = 2.3 < \text{pI} = 4$ - voir chapitre III - partie I-1).

Les facteurs de séparation S , correspondant à chacune des impuretés (ions minéraux), et à l'espèce cible (acide lactique), sont tracés sur la figure V-4. On voit ici qu'aucune purification en ions chlorure et sodium n'est opérée ($S \approx 1$). Seuls les ions phosphate et sulfate sont partiellement éliminés. De la même façon que précédemment (séparation glucose / acide lactique - chapitre IV), le facteur de séparation S augmente avec J_v . La séparation est donc meilleure aux flux élevés. Les valeurs de S atteintes sont cependant relativement faibles et ne dépassent pas 1.7.

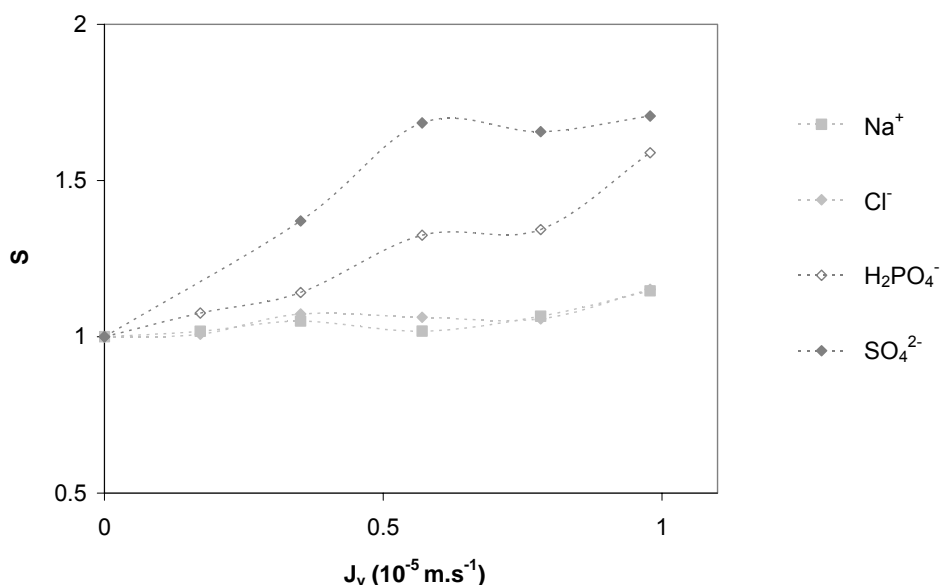


Figure V-4 . Jus n°3 - Facteur de séparation AcLac / impuretés

Les compositions de la solution avant et après filtration sont également reportées sur la figure V-5 pour $\Delta P = 20$ bar (pression pour laquelle la séparation est la plus efficace). On voit ici que le jus filtré

contient encore de nombreuses impuretés à différentes concentrations. La nanofiltration ne semble donc pas efficace en tant qu'opération de purification finale visant à éliminer les ions minéraux résiduels (niveau d'intégration NF2_a).

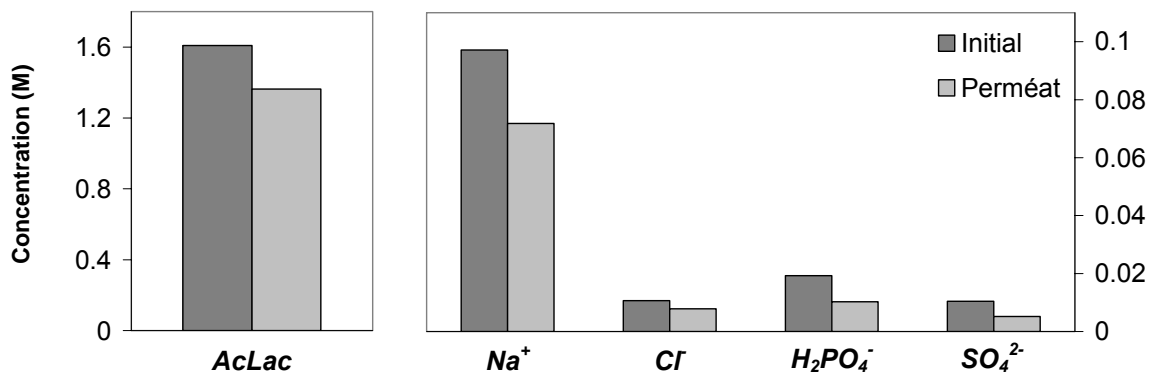


Figure V-5 . Jus n°3 - Composition initiale et après filtration - $\Delta P = 20$ bar

II.2 - Jus n°2 - MF+EDC

Les rétentions observées des différents composés présents dans le jus n°2 sont reportées sur la figure V-6.

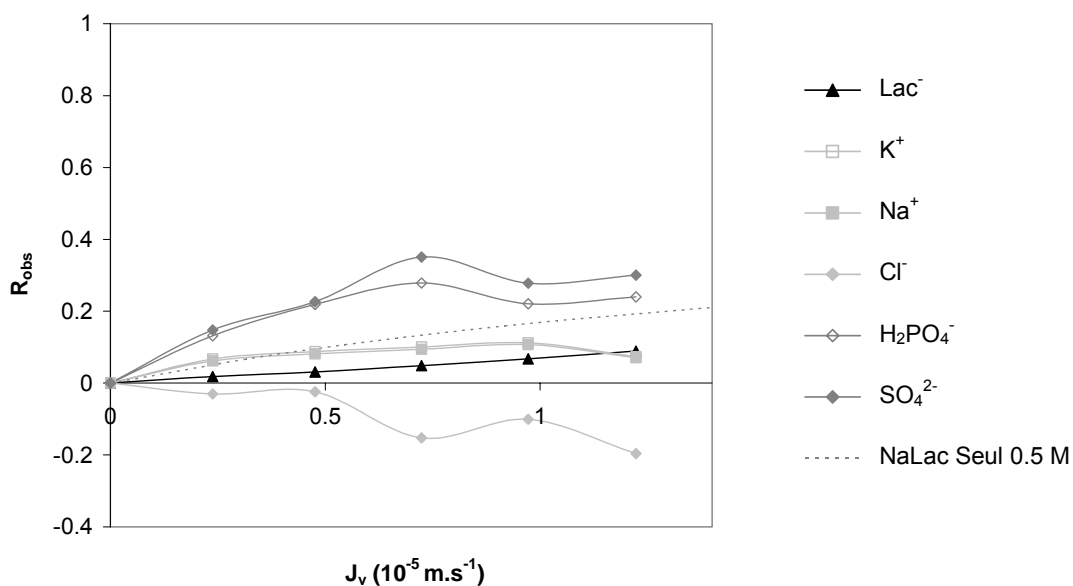


Figure V-6 . Jus n°2 - Rétentions observées des composés majoritaires

Malgré la présence d'impuretés, on constate que les rétentions des ions lactate et sodium, espèces présentes en grande majorité dans le jus, sont très proches. Ces rétentions sont de plus situées en dessous de celle du NaLac, obtenue à partir d'une solution simple à 0.5 M. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus précédemment, à partir desquels nous avons montré que la rétention de cette espèce diminue lorsque sa concentration augmente (phénomène relevé au chapitre IV - partie I-2).

Notons que le jus présente également une quantité non négligeable d'ion potassium K^+ ($[K^+] \approx 0.2 \text{ M}$), dont la rétention est rigoureusement identique à celle du sodium. Sodium et potassium possèdent en effet des propriétés très proches en termes de charge (cation monovalent) et de taille (tableau V-2).

Enfin, de la même façon que précédemment, les espèces les plus retenues sont les ions phosphate et sulfate.

Il est encore une fois difficile d'expliquer rigoureusement les positions relatives des rétentions de chaque composé. Elles dépendent en effet des équilibres de Donnan aux interfaces membrane-solution, équilibres particulièrement complexes lorsqu'un grand nombre d'espèces chargées sont en solution. D'un point de vue qualitatif, la rétention observée du chlorure est toutefois caractéristique des phénomènes que ces équilibres sont susceptibles de provoquer. On constate en effet une rétention négative ($c_p > c_r$) de cet ion quel que soit le flux de perméation.

L'apparition d'une rétention négative est un phénomène couramment rencontré en nanofiltration et reporté par de nombreux auteurs [Bowen 1996¹⁴, Hagmeyer 1998⁴⁰, Perry 1989⁹⁴, Straatsma 2002¹⁰⁹, Tsuru 1991¹¹⁷, Tsuru 1991¹¹⁸, Tsuru 1991¹¹⁹, Yaroshchuk 2001¹³⁶]. Il concerne tout particulièrement les ions monovalents et apparaît quand ceux-ci sont en solution avec des ions multivalents, de même signe, i.e. Cl^- en présence de SO_4^{2-} dans notre cas.

Concernant spécifiquement la membrane Desal DK, une rétention négative des ions chlorure a été observée pour des solutions modèles NaCl / Na_2SO_4 par Hagmeyer et al. [Hagmeyer 1999⁴¹]. De la même façon, une rétention négative des ions sodium a été observée lors de la filtration de solutions modèles $CaCl_2$ / NaCl [Straatsma 2002¹⁰⁹]. Enfin, des rétentions négatives des ions chlorure ont également été reportées lors de la filtration de solutions complexes, i.e. comportant plus de trois espèces chargées, avec cette membrane. C'est le cas par exemple lors de la filtration de lactosérum ([Bouchoux 2004¹²]) ou de lait écrémé ([Balannec 2002⁶]).

Dans le cas d'une solution modèle de deux sels possédant un ion commun (NaCl et Na_2SO_4 par exemple), ce phénomène s'explique par le fait qu'une compétition s'instaure entre les co-ions mono- et multivalent (Cl^- et SO_4^{2-} dans le cas de cet exemple) pour "accompagner" le contre-ion (Na^+), présent en quantité relative plus importante, à travers la membrane. En raison de répulsions électrostatiques moins importantes, le transfert du co-ion de valence la plus faible est alors facilité au détriment du transfert du co-ion multivalent. Ceci donne lieu à une diminution de la rétention du co-ion

monovalent, diminution telle qu'une rétention négative est obtenue. Dans le cas de solutions complexes comportant plus de trois composés chargés, le même type de mécanisme, bien que plus difficile à décrire de façon simple, intervient également et provoque l'apparition, comme dans notre cas, d'une rétention négative de certains ions.

Les facteurs de séparation S calculés à partir des rétentions de chaque composé, relativement à la rétention de l'ion lactate (espèce cible), sont tracés en fonction de J_v sur la figure V-7. On voit ici que des facteurs de séparation supérieurs à 1 sont obtenus pour les seuls ions H_2PO_4^- et SO_4^{2-} . Les valeurs atteintes aux flux élevés restent cependant relativement faibles (< 1.5). Le chlorure présente quant à lui un facteur de séparation inférieur à l'unité, conséquence du phénomène de rétention négative. Enfin, les ions Na^+ et K^+ , contre-ions de l'espèce cible montrent bien évidemment tous les deux un facteur de séparation proche de 1.

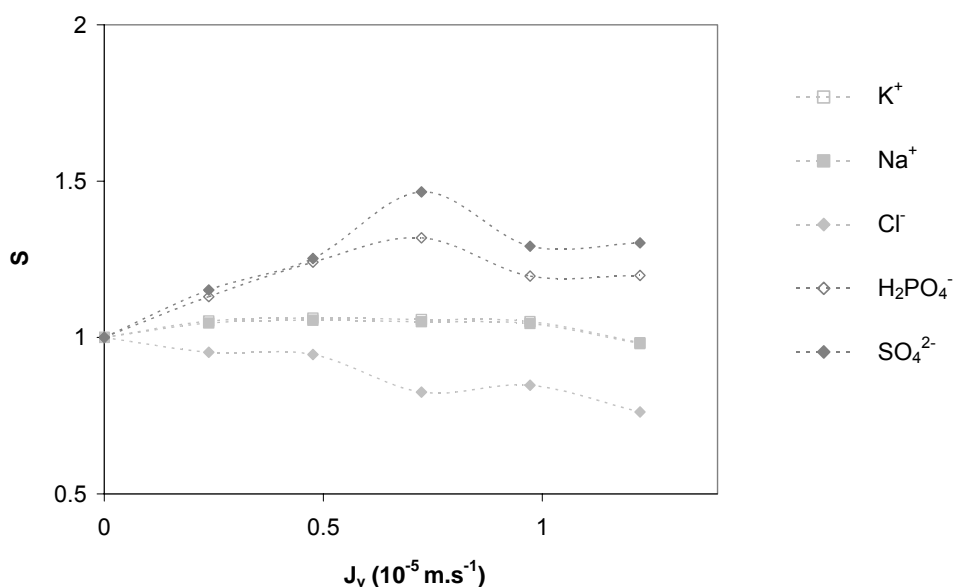


Figure V-7 . Jus n°2 - Facteur de séparation Lac^- / impuretés

Sur la figure V-8 sont données les compositions du jus avant et après filtration pour une pression transmembranaire de 20 bar. On constate ici que la nanofiltration n'entraîne qu'une faible purification vis-à-vis des différents ions présents en solution.

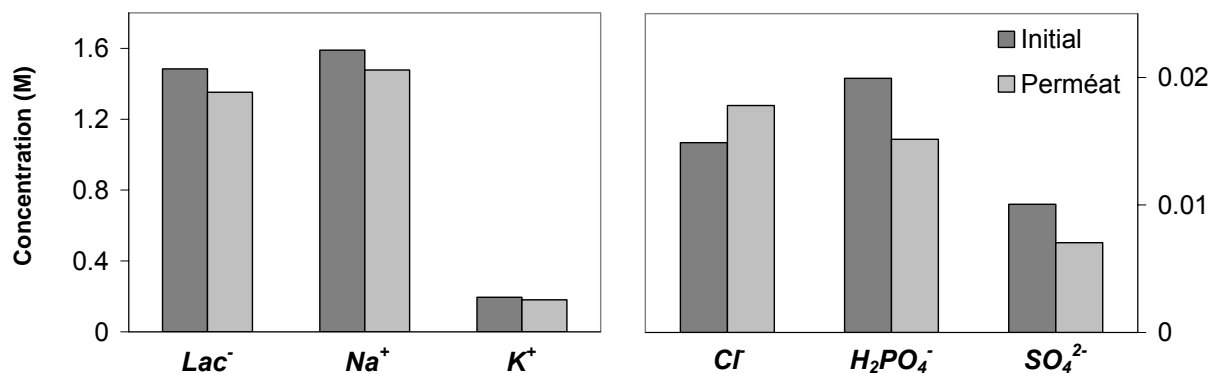


Figure V-8 . Jus n°2 - Composition initiale et après filtration - $\Delta P = 20$ bar

II.3 - Jus n°1 - MF

Les rétentions obtenues lors de la filtration du jus n°3, jus de fermentation clarifié par microfiltration, sont présentées sur la figure V-9. Contrairement aux jus précédents, celui-ci contient initialement une quantité non négligeable de cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} (tableau V-2).

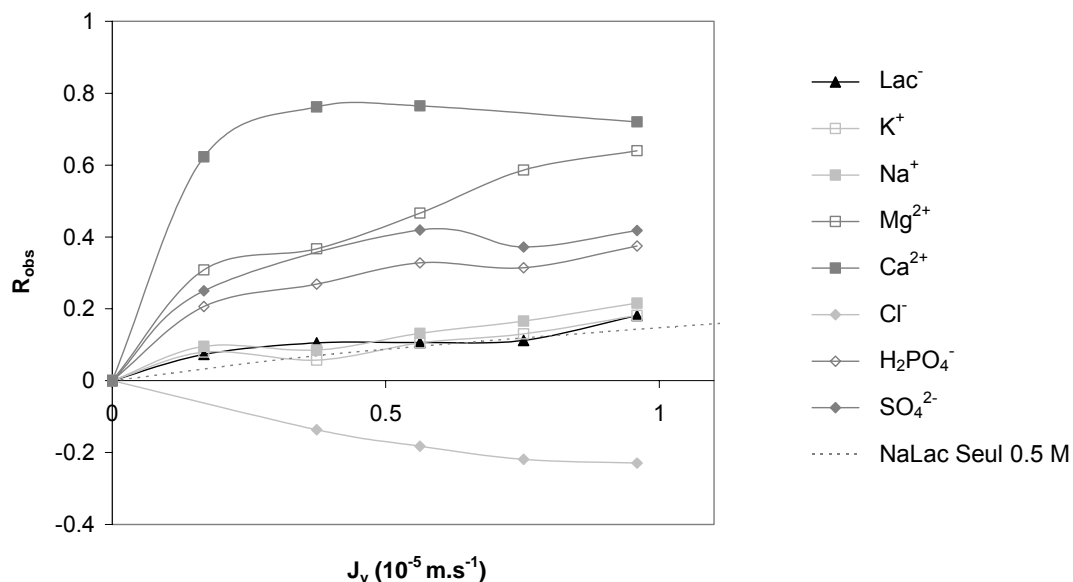


Figure V-9 . Jus n°1 - Rétentions observées des composés majoritaires

Les ions Na^+ ($[\text{Na}^+] \approx 1$ M) et Lac^- ($[\text{Lac}^-] \approx 0.9$ M) sont, comme précédemment, les espèces majoritaires. Leurs rétentions sont par conséquent pratiquement identiques. Elles sont par contre

relativement proches de la rétention du lactate de sodium seul en solution à 0.5 M. La diminution de la rétention de ce sel à des concentrations croissantes n'est donc pas observée ici.

Les positions relatives des rétentions des ions potassium, chlorure, phosphate et sulfate sont identiques à celle obtenues avec le jus n°2. Le point important concerne ici les rétentions des cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces deux composés ont en effet des rétentions particulièrement élevées, atteignant respectivement 0.7 et 0.6 aux flux de perméation les plus importants. Bien qu'il soit difficile de connaître les raisons exactes de telles rétentions, la taille importante de ces composés est sans doute la cause principale de ce résultat (voir tableau V-4 et figure V-2). Des phénomènes de répulsion directs entre la membrane et ces cations ne peuvent effectivement être mis en cause, la membrane étant chargée négativement à ce pH ($\text{pH} = 6.3 > \text{pI} = 4$ - voir chapitre III - partie I-1).

Dans tous les cas, ces fortes rétentions indiquent une purification possible en cations divalents. Les facteurs de séparation correspondant sont effectivement relativement élevés et atteignent des valeurs supérieures à 2 dans la plupart des cas (figure V-10).

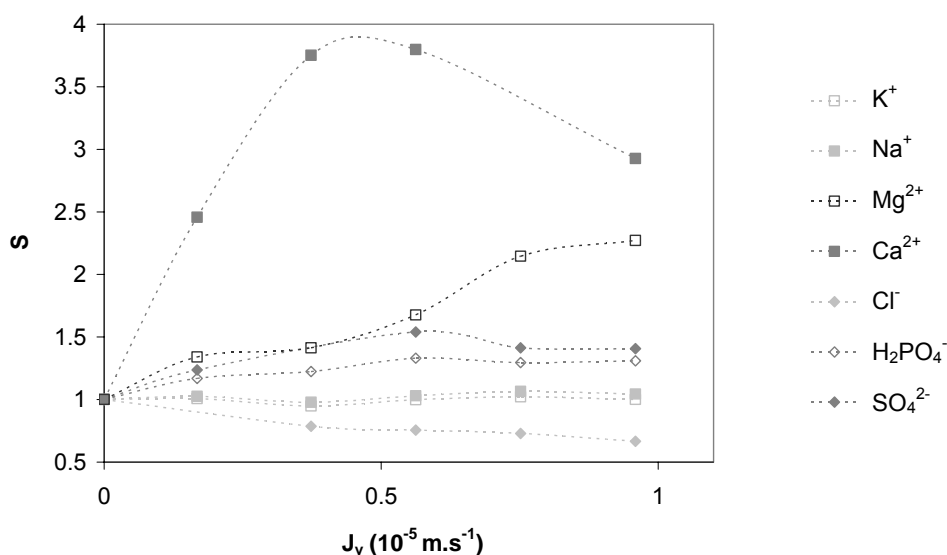


Figure V-10 . Jus n°1 - Facteur de séparation Lac^- / impuretés

D'après les résultats en termes de compositions initiale et finale (figure V-11), une purification particulièrement satisfaisante est en effet opérée. Jusqu'à présent, seuls les travaux de Kang et al. ont montré que la nanofiltration pouvait permettre d'éliminer certains ions minéraux d'un jus de fermentation d'un sel d'acide lactique (lactate d'ammonium [Kang 2004⁵⁰]). Ces travaux se sont par contre focalisés sur l'élimination des ions magnésium uniquement (présents à 1.8 mM dans les jus de fermentation utilisés par ces auteurs). Nous montrons ici que cette technique conduit d'une manière générale à un abattement significatif en cations divalents (Mg^{2+} et Ca^{2+}), mais aussi à une purification

partielle, en ions phosphate et sulfate. Notons toutefois que cette purification s'accompagne d'un léger enrichissement en ions chlorure (rétention négative).

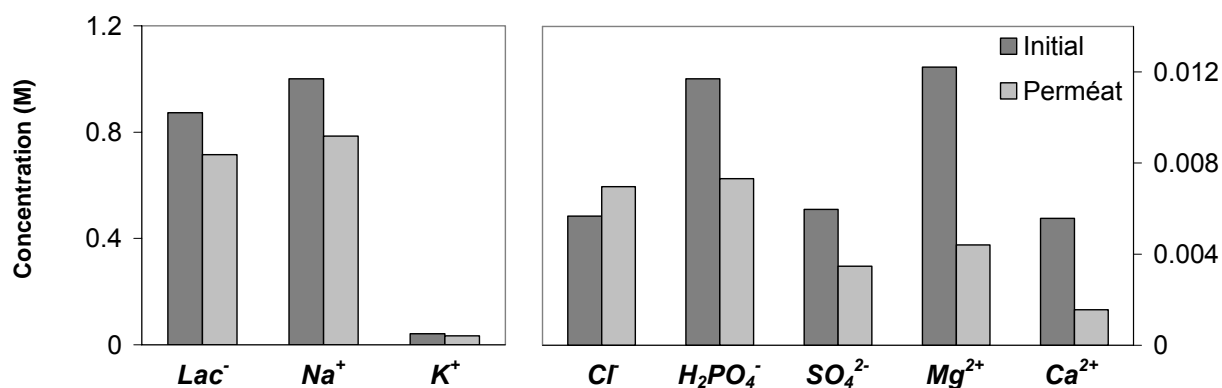


Figure V-11 . Jus n°1 - Composition initiale et après filtration - $\Delta P = 20$ bar

Enfin, comme en témoigne la figure V-12, la nanofiltration permet aussi d'obtenir une décoloration significative du jus de fermentation. Ce point est en accord avec les résultats obtenus par Kang et al. ainsi que Boergardts et al. lors de la filtration de moûts de lactate de sodium et de lactate d'ammonium respectivement [Boegardts 1998¹⁰, Kang 2004⁵⁰]. La couleur du produit peut constituer un critère important, notamment pour une utilisation dans l'industrie agro-alimentaire. Dans ce dernier cas, un produit final à l'aspect le plus neutre possible est en effet souvent désiré.



Fig. V-12 . Décoloration opérée par la nanofiltration d'un jus de fermentation brut clarifié - Jus n°3 - $\Delta P = 20$ bar

Pour toutes ces raisons, il semble donc tout particulièrement intéressant d'utiliser la nanofiltration pour le traitement de ce type de jus, i.e. en amont des opérations de concentration et de conversion (niveau d'intégration NF1_a). Si l'élimination partielle en cations divalents est suffisante, la nanofiltration pourrait notamment constituer une alternative à l'utilisation de résines échangeuse d'ions, au sein d'un procédé centré sur une étape de conversion par EDMB (voir chapitre I - figure I-4). Dans le cas présenté ici, les concentrations en Ca²⁺ et Mg²⁺ dans le jus de fermentation sont réduites de 220 et 300 ppm à 60 et 100 ppm respectivement. Notons qu'il s'agit ici des concentrations obtenues dans des conditions opératoires données et qu'il est probable que des teneurs en cations divalents encore inférieures puissent être atteintes après optimisation de ces conditions (pressions transmembranaires plus importantes, vitesses tangentielles différentes,...). Ce dernier point pourrait d'ailleurs constituer une des perspectives de notre travail.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, la nanofiltration, en tant qu'opération de purification, a directement été évaluée par l'intermédiaire de filtrations effectuées avec différents jus de fermentation "réels", issus de l'industrie. Ces jus correspondent à trois niveaux d'intégration distincts de la nanofiltration au sein d'un procédé de production d'acide lactique à partir d'un moût de fermentation de lactate de sodium. Les facteurs de purification correspondant aux principales impuretés (sels minéraux de différentes natures) ont permis de quantifier l'efficacité des purifications obtenues.

Il a ainsi été montré que la nanofiltration entraîne une purification partielle en sels minéraux divalents et en phosphate dans tous les cas. Cette élimination partielle n'est cependant pas suffisante pour pouvoir envisager d'utiliser la nanofiltration comme étape de purification finale du jus après conversion (niveau NF2_a - jus n°3) ou comme étape de purification partielle après concentration du jus non converti (jus n°2).

La nanofiltration permet cependant d'éliminer de manière significative une partie des cations divalents contenus dans un moût de fermentation clarifié (jus n°1 - niveau NF1_a). Elle s'accompagne alors non seulement d'une purification partielle en ions sulfate et phosphate mais aussi d'une décoloration certaine du jus de fermentation. Pour toutes ces raisons, la nanofiltration pourrait être utilisée à ce niveau et même constituer une alternative aux résines échangeuses d'ions, utilisées jusqu'à présent dans ce type de procédé. Une étude spécifique visant à déterminer les conditions optimales de la séparation reste cependant à mener.

Enfin, il faut noter que la possibilité d'une élimination en sucre résiduel, aux différents niveaux d'intégration, n'a pas pu être évaluée, eu égard à la composition des jus étudiés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'intégration de la nanofiltration au sein d'un procédé de production d'acides organiques issus d'une fermentation.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à rechercher les différents niveaux d'intégration potentielle de cette technique au sein de ce type de procédé. Une analyse, s'appuyant d'une part sur une description détaillée des différents pôles d'opérations constituant le procédé, et d'autre part sur des travaux concernant l'utilisation spécifique de la nanofiltration, a pour cela été effectuée.

Les niveaux potentiels ainsi mis en évidence ont ensuite été évalués dans le cas de la production d'acide lactique à partir de lactate de sodium, produit de l'étape initiale de fermentation. Cette évaluation a été effectuée en s'appuyant sur une approche expérimentale réalisée avec des fluides de complexité croissante : solutions synthétiques (solutions simples puis mélanges binaires), et jus industriels.

Une première étude expérimentale a donc été effectuée avec des solutions contenant en proportions variables l'espèce cible, lactate de sodium ou acide lactique, et du glucose (sucre résiduel constituant l'espèce à éliminer). Les rétentions intrinsèques de ces composés ont été déterminées afin d'étudier spécifiquement le transfert de soluté à travers la membrane. Nous avons montré en particulier que la présence de lactate de sodium entraîne une diminution significative de la rétention du glucose. Un phénomène identique a été observé avec un sel minéral simple, NaCl. La mise en évidence de ces effets, jusqu'alors rarement reportés, est un des points importants de ce travail. Différentes hypothèses ont été proposées dans le but d'expliquer de tels effets. Elles ouvrent de nouvelles pistes de réflexion et constituent des perspectives intéressantes à explorer.

Les performances de la nanofiltration ont ensuite été déterminées en considérant les facteurs de séparation calculés à partir des rétentions observées du glucose et de l'espèce cible. Nous avons montré que les effets, reportés ci-dessus, de "couplage" entre rétentions étaient tels que la nanofiltration ne peut séparer de manière efficace le glucose du lactate de sodium. A l'inverse, nous avons vu que la nanofiltration entraîne une purification partielle significative d'un mélange acide

lactique / glucose. Dans ce cas, la rétention élevée du glucose n'est en effet pas affectée par la présence de l'acide sous sa forme neutre.

La dernière partie de ce travail est consacrée à la filtration de jus de fermentation "réels", issus de l'industrie. Trois jus différents, obtenus à divers stades d'élaboration de l'acide lactique (avant et après conversion du lactate de sodium), ont été utilisés. Ces jus ne contenant pas, ou très peu, de sucres résiduels, seule l'élimination potentielle des ions minéraux a été évaluée. Comme il est couramment reporté en nanofiltration, une rétention importante des espèces ioniques divalentes a été obtenue. Nous avons vu que ce résultat s'explique vraisemblablement plutôt par la taille apparente relativement importante de ces composés que par des phénomènes de répulsion électrostatique directs liés à la charge de la membrane. Des rétentions négatives en ion chlorure, phénomène classiquement observé lors de la nanofiltration de solutions complexes comportant de nombreux composés chargés, ont également été observées. Dans ce cas, des phénomènes de répulsion électrostatiques sont directement à mettre en cause. D'une manière générale, la complexité des solutions étudiées ne nous a pas permis d'expliquer entièrement l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons toutefois montré, du point de vue du procédé, que l'élimination en ions minéraux est suffisante pour pouvoir envisager la nanofiltration en tant qu'étape de purification vis-à-vis de ces ions en aval de la conversion du sel d'acide.

En résumé, cette étude a montré que la nanofiltration peut vraisemblablement jouer un rôle important dans le domaine de la production d'acide organique. Dans le cas particulier de l'acide lactique, produit à partir d'un jus de fermentation de lactate de sodium, la nanofiltration peut en effet permettre :

- Une purification vis-à-vis des sels minéraux résiduels, et notamment vis-à-vis des cations divalents en amont de la conversion du sel d'acide
- Une purification en sucre résiduel (glucose) après la conversion du lactate de sodium en acide lactique

Certains travaux complémentaires demeurent nécessaires afin d'envisager l'intégration effective de la nanofiltration au sein du procédé. En effet, seule une étude expérimentale plus systématique, menée à partir de jus aux compositions caractéristiques, dans des conditions de filtration variables, pourrait permettre d'optimiser les performances de la séparation effectuée. Des critères liés au coût de fonctionnement pourront notamment jouer un rôle important lors de la détermination de ces conditions optimales. Enfin, l'intégration de la nanofiltration se fera au sein du procédé, en complément, ou en substitution d'opérations déjà existantes. Par conséquent, une approche globale, prenant en compte l'ensemble de la chaîne d'opérations unitaires, sera nécessaire afin de garantir une amélioration efficace du procédé dans son intégralité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- 1 *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9, 1-197, (2004).
- 2 **Akerberg C., Zacchi G.**, An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour, *Bioresource Technology* 75, 119-126, (2000).
- 3 **Bailly M.**, Stratégie de Dimensionnement de Procédés de Production d'Acides Organiques Intégrant des Etapes Electromembranaires, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique Toulouse*, (2000).
- 4 **Bailly M., Roux-de Balmann H., Aimar P., Lutin F., Cheryan M.**, Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: design of the concentration step by conventional electrodialysis, *Journal of Membrane Science* 191, 129-142, (2001).
- 5 **Bailly M.**, Production of organic acids by bipolar electrodialysis: realizations and perspectives, *Desalination* 144, 157-162, (2002).
- 6 **Balannec B., Gesan-Guiziou G., Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Daufin G.**, Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, *Desalination* 147, 89-94, (2002).
- 7 **Bandini S., Vezzani D.**, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chemical Engineering Science* 58, 3303-3326, (2003).
- 8 **Barry P. H.**, Ionic Mobility Tables, http://www.med.unsw.edu.au/PHBSoft/mobility_listings.htm (2004).
- 9 **Bequet S., Remigy J.-C., Rouch J.-C., Espenan J.-M., Clifton M., Aptel P.**, From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process, *Desalination* 144, 9-14, (2002).
- 10 **Boegardts P., Krische W., Troesch W.**, Process for purifying dairy wastewater, *Brevet américain n° 5,746,920* (1998).
- 11 **Boniardi N., Rota R., Nano G., Mazza B.**, Analysis of the sodium lactate concentration process by electrodialysis, *Separations Technology* 6, 43-54, (1996).
- 12 **Bouchoux A., Roux de Balmann H., Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., Lutin F.**, Etude des Mécanismes de Sélectivité en Nanofiltration en vue de l'Intensification des Procédés, *Colloque Prosetia 2004 - Toulouse* (2004).

- 13 **Bowen W. R., Sharif A. O.**, Transport through Microfiltration Membranes-Particle Hydrodynamics and Flux Reduction, *Journal of Colloid and Interface Science* 168, 414-421, (1994).
- 14 **Bowen W. R., Mukhtar H.**, Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 112, 263-274, (1996).
- 15 **Bowen W. R., Mohammad A. W., Hilal N.**, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science* 126, 91-105, (1997).
- 16 **Bowen W. R., Mohammad A. W.**, Characterization and Prediction of nanofiltration Membrane Performance - A General Assessment, *Trans IChemE* 76, 885-893, (1998).
- 17 **Bowen W. R., Doneva T. A.**, Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion, *Desalination* 129, 163-172, (2000).
- 18 **Bowen W. R., Doneva T. A., Stoton J. A. G.**, The use of atomic force microscopy to quantify membrane surface electrical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 201, 73-83, (2002).
- 19 **Bowen W. R., Doneva T. A., Williams P. M.**, Linearized transport model for nanofiltration : development and assessment, *AIChE Journal* 48, 760-773, (2002).
- 20 **Bowen W. R., Welfoot J. S.**, Modelling of membrane nanofiltration--pore size distribution effects, *Chemical Engineering Science* 57, 1393-1407, (2002).
- 21 **Bowen W. R., Welfoot J. S.**, Modelling the performance of membrane nanofiltration--critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science* 57, 1121-1137, (2002).
- 22 **Brun J. P.**, Procédés de Séparation par Membranes. Transport - Techniques Membranaires - Applications, *Masson* (1989).
- 23 **Carrere H., Blaszkow F., Roux de Balmann H.**, Modelling the microfiltration of lactic acid fermentation broths and comparison of operating modes, *Desalination* 145, 201-206, (2002).
- 24 **Cauwenberg V., Peels J., Resbeut S., Pourcelly G.**, Application of electrodialysis within fine chemistry, *Separation and Purification Technology* 22-23, 115-121, (2001).
- 25 **Chaplin M.**, Water Structure and Behavior, <http://www.martin.chaplin.btinternet.co.uk/index.html> (2004).

-
- 26 **Combe C.**, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transport., *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique* (1996).
- 27 **Combe C., Guizard C., Aimar P., Sanchez V.**, Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 129, 147-160, (1997).
- 28 **CRC-Press**, Handbook of Chemistry and Physics, (1967-1968).
- 29 **Da Costa A. R., Fane A. G., Fell C. J. D., Franken A. C. M.**, Optimal channel spacer design for ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 62, 275-291, (1991).
- 30 **Datta R., Tsai S.-P., Bonsignore P., Moon S.-H., Frank J. R.**, Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives, *FEMS Microbiology Reviews* 16, 221-231, (1995).
- 31 **Deen W. M.**, Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores, *AIChE Journal* 33, 1409-1425, (1987).
- 32 **Donnan F. G.**, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *Journal of Membrane Science* 100, 45-55, (1995).
- 33 **Dresner L.**, Some Remarks on the Integration of the Extended Nernst-Planck Equations in the Hyperfiltration of Multicomponent Solutions, *Desalination* 10, 27-46, (1972).
- 34 **Espinasse B.**, Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique Toulouse*, (2003).
- 35 **Ferrarini R., Versari A., Galassi S.**, A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment, *Journal of Food Engineering* 50, 113-116, (2001).
- 36 **Ferry J. D.**, Ultrafilter Membranes and Ultrafiltrations, *Chemical Reviews* 18, 373, (1936).
- 37 **Freger V., Arnot T. C., Howell J. A.**, Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 178, 185-193, (2000).
- 38 **Gekas V., Hallstrom B.**, Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow ; I. Critical literature review and adaptation of existing sherwood correlations to membrane operations, *Journal of Membrane Science* 30, 153-170, (1987).

- 39 **Guu Y.-K.**, Desalination of Spent Brine from Prune Pickling Using a Nanofiltration Membrane System, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 2384-2387, (1996).
- 40 **Hagmeyer G., Gimbel R.**, Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination* 117, 247-256, (1998).
- 41 **Hagmeyer G., Gimbel R.**, Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements, *Separation and Purification Technology* 15, 19-30, (1999).
- 42 **Han I. S., Cheryan M.**, Nanofiltration of model acetate solutions, *Journal of Membrane Science* 107, 107-113, (1995).
- 43 **Hernandez-Gimenez A., Martinez L., Gomez M. V.**, Concentration Dependence of the Adsorbed Charges and the Zeta Potential on the Walls of Neutral and Charged Microporous Membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* 158, 429-438, (1993).
- 44 **Hofmeister F.**, On the Understanding of the Effects of Salts, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie (Leipzig)* 24, 247-260, (1888).
- 45 **Howell J. A., Sanchez V., Field R. W.**, Membranes in Bioprocessing : Theory and Applications, *Chapman and Hall* (1993).
- 46 **Jacazio G., Probstein R. F., Sonin A. A., Yung D.**, Electrokinetic Salt Rejection in Hyperfiltration through Porous Materials. Theory and Experiment., *The Journal of Physical Chemistry* 76, 4015-4023, (1972).
- 47 **Jeantet R., Maubois J. L., Boyaval P.**, Semicontinuous production of lactic acid in a bioreactor coupled with nanofiltration membranes, *Enzyme and Microbial Technology* 19, 614-619, (1996).
- 48 **Jiang Y., Hu M., Wang J., Zhuo K., Xia S.**, Volumetric properties and volumetric interaction parameters for the CsCl-monosaccharide (-galactose, -xylose and -arabinose)-water systems at T=298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36, 671-676, (2004).
- 49 **Jung Y. H., Kang S. H., Lee E. G., Chang Y. K., Chang H. N.**, Recovery of Organic Acid by 2-Stage Electrodialysis, *Proceedings of Engineering with Membranes, Granada, Spain* (2001).
- 50 **Kang S. H., Chang Y. K., Chang H. N.**, Recovery of ammonium lactate and removal of hardness from fermentation broth by nanofiltration, *Biotechnology Progress* 20, 764-770, (2004).
- 51 **Kedem O., Katchalsky A.**, Thermodynamic Analysis Of The Permeability Of Biological Membranes To Non-Electrolytes, *Biochimica Et Biophysica Acta* 27, 2229-2246, (1958).

-
- 52 **Kenkare P. U., Hall C. K., Kilpatrick P. K.**, The Effects of Salts on the Lower Consolute Boundary of a Nonionic Micellar Solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 184, 456-468, (1996).
- 53 **Kim Y. H., Moon S.-H.**, Lactic acid recovery from fermentation broth using one-stage electrodialysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 469-178, (2001).
- 54 **Kiriukhin M. Y., Collins K. D.**, Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophysical Chemistry* 99, 155-168, (2002).
- 55 **Koyuncu I., Topacik D.**, Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 195, 247-263, (2002).
- 56 **Kulozik U., Kessler H. G.**, Effects of salt ions and deposit formation on the permeation of organic molecules in complex media in reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 54, 339-354, (1990).
- 57 **Kunz W., Henle J., Ninham B. W.**, 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9, 19-37, (2004).
- 58 **Labbez C., Fievet P., Szymczyk A., Vidonne A., Foissy A., Pagetti J.**, Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane, *Separation and Purification Technology* 30, 47-55, (2003).
- 59 **Labbez C., Fievet P., Thomas F., Szymczyk A., Vidonne A., Foissy A., Pagetti P.**, Evaluation of the "DSPM" model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability, *Journal of Colloid and Interface Science* 262, 200-211, (2003).
- 60 **Lazzara M. J., Blankschtein D., Deen W. M.**, Effects of Multisolute Steric Interactions on Membrane Partition Coefficients, *Journal of Colloid and Interface Science* 226, 112-122, (2000).
- 61 **Levenstein R., Hasson D., Semiat R.**, Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 116, 77-92, (1996).
- 62 **Ling L.-P., Leow H.-F., Sarmidi M. R.**, Citric acid concentration by electrodialysis: ion and water transport modelling, *Journal of Membrane Science* 199, 59-67, (2002).
- 63 **Lo Presti S., Moresi M.**, Recovery of sodium gluconate from model solutions by reverse osmosis, *Journal of Food Engineering* 44, 109-117, (2000).
- 64 **Lo Presti S., Moresi M.**, Recovery of selected microbial metabolites from model solutions by reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 174, 243-253, (2000).

- 65 **López-León T., Jódar-Reyes A. B., Bastos-González D., Ortega-Vinuesa J. L.,** Hofmeister Effects in the Stability and Electrophoretic Mobility of Polystyrene Latex Particles, *Journal of Physical Chemistry B* 107, 5696 -5708, (2003).
- 66 **Luo G. S., Shan X. Y., Qi X., Lu Y. C.,** Two-phase electro-electrodialysis for recovery and concentration of citric acid, *Separation and Purification Technology* 38, 265-271, (2004).
- 67 **Madzingaidzo L., Danner H., Braun R.,** Process development and optimisation of lactic acid purification using electrodialysis, *Journal of Biotechnology* 96, 223-239, (2002).
- 68 **Mani K. N., Hadden D. K.,** Process for the recovery of organic acids and ammonia from their salts, *Brevet américain n° 5,814,498* (1998).
- 69 **Mani K. N.,** Apparatus and process for electrodialysis of salts, *Brevet américain n° 6,294,066* (2001).
- 70 **Manttari M., Puro L., Nuortila-Jokinen J., Nystrom M.,** Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 165, 1-17, (2000).
- 71 **Manttari M., Pihlajamaki A., Kaipainen E., Nystrom M.,** Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes, *Desalination* 145, 81-86, (2002).
- 72 **Mauerhofer E., Rösch F.,** Secondary and Total Hydration Numbers of Actinyl ions, *Institut für Kernchemie - Universität Mainz - Rapport annuel 2000* (2000).
- 73 **Mauerhofer E., Zhernosekov K., Rösch F.,** Limiting Transport Properties of Lanthanide and Actinide Ions in Pure Water, *Radiochimica Acta* 91, 473-477, (2003).
- 74 **Millero F. J.,** The molal volume of electrolytes, *Chemical Reviews* 71, 147-176, (1971).
- 75 **Mohammad A. W., Takiiff M. S.,** Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes, *Desalination* 157, 105-111, (2003).
- 76 **Molina C., Victoria L., Arenas A., Ibanez J. A.,** Streaming potential and surface charge density of microporous membranes with pore diameter in the range of thickness, *Journal of Membrane Science* 163, 239-255, (1999).
- 77 **Moresi M., Sappino F.,** Electrodialytic recovery of some fermentation products from model solutions: techno-economic feasibility study, *Journal of Membrane Science* 164, 129-140, (2000).

- 78 **Moresi M., Ceccantoni B., Lo Presti S.**, Modelling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 209, 405-420, (2002).
- 79 **Nabetani H., Nakajima M., Watanabe A., Nakao S.-H., Kimura S.**, Prediction of the Flux for the Reverse Osmosis of a Solution Containing Sucrose and Glucose, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 25, 575-580, (1992).
- 80 **Nakao S.-H., Kimura S.**, Analysis of solutes rejection in ultrafiltration, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 14, 32-37, (1981).
- 81 **Nightingale E. R.**, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions., *Journal of Physical Chemistry* 63, 1381-1387, (1959).
- 82 **Nomura S., Yang Y.-G., Inoue C., Chida T.**, Observation and Evaluation of Proton Diffusion in Porous Media by the pH-Imaging Microscope Using a Flat Semiconductor pH Sensor, *Analytical Sciences* 18, (2002).
- 83 **Novalic S., Jagschits F., Okwor J., Kulbe K. D.**, Behaviour of citric acid during electrodialysis, *Journal of Membrane Science* 108, 201-205, (1995).
- 84 **Osmonics**, NF-Desalination. Nanofiltration Technology for Seawater Desalination, *Brochure commerciale* (2003).
- 85 **Osmonics**,
http://www.gewater.com/equipment/membranehousing/243_Nanofiltration_Membrane.jsp
(Source Web).
- 86 **Ousman M., Bennasar M.**, Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of a starch grain suspension through inorganic membranes, *Journal of Membrane Science* 105, 1-21, (1995).
- 87 **Padova J.**, Ion-Solvent Interactions in Aqueous Lanthanide Solutions, *Journal of Physical Chemistry* 71, 2347, (1967).
- 88 **Palmeri J., Blanc P., Larbot A., David P.**, Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 160, 141-170, (1999).
- 89 **Pastor R., Calvo J. I., Pradanos P., Hernandez A.**, Surface charges and zeta potentials on polyethersulphone heteroporous membranes, *Journal of Membrane Science* 137, 109-119, (1997).

- 90 **Pedersen F. M., Norddahl B.**, Purification of organic acids on combined nanofiltration and bipolar electrodialysis, *Proceedings of Engineering with Membranes, Granada, Spain* (2001).
- 91 **Pedersen F. M., Soerden E., Norddahl B.**, Method for Purifying Lactic Acid, *Brevet n° WO-0192555* (2001).
- 92 **Peeters J. M. M., Boom J. P., Mulder M. H. V., Strathmann H. U.**, Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science* 145, 199-209, (1998).
- 93 **Peeters J. M. M., Mulder M. H. V., Strathmann H.**, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 150, 247-259, (1999).
- 94 **Perry M., Linder C.**, Intermediate reverse osmosis ultrafiltration (RO UF) membranes for concentration and desalting of low molecular weight organic solutes, *Desalination* 71, 233-245, (1989).
- 95 **Probstein R. F., Sonin A. A., Yung D.**, Brackish Water Salt Rejection by Porous Hyperfiltration Membranes, *Desalination* 13, 303-316, (1973).
- 96 **Rautenbach R., Albrecht R.**, Membrane Processes, (1989).
- 97 **Robinson R. A., Stokes R. H.**, Electrolyte Solutions - Second Edition Révisée, (1968).
- 98 **Rosa M. J., de Pinho M. N.**, Separation of organic solutes by membrane pressure-driven processes, *Journal of Membrane Science* 89, 235-243, (1994).
- 99 **Roux-de Balmann H., Bailly M., Lutin F., Aimar P.**, Modelling of the conversion of weak organic acids by bipolar membrane electrodialysis, *Desalination* 149, 399-404, (2002).
- 100 **Russo J., Lawrence J.**, Membrane-based Process for the Recovery of Lactic Acid by Fermentation of Carbohydrate Substrates Containing Sugars, *Brevet américain n° 5,503,750* (1996).
- 101 **Sapienza F. J., Gill W. N., Soltanieh M.**, Separation of ternary salt/acid aqueous solutions using hollow fiber reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 54, 175-189, (1990).
- 102 **Schaep J., Vandecasteele C., Wahab Mohammad A., Richard Bowen W.**, Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 22-23, 169-179, (2001).
- 103 **Schafer A. I., Fane A. G., Waite T. D.**, Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination* 118, 109-122, (1998).

- 104 **Schock G., Miquel A.**, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination* 64, 339-352, (1987).
- 105 **Schwinge J., Neal P. R., Wiley D. E., Fletcher D. F., Fane A. G.**, Spiral wound modules and spacers: Review and analysis, *Journal of Membrane Science* 242, 129-153, (2004).
- 106 **Sicard P. J.**, Bio-industries : la nouvelle donne, *Info Chimie Magazine* 415, 68-72, (2000).
- 107 **Siebold M., Rindfleisch D., Schugerl K., Frieling P. v., Joppien R., Roper H.**, Comparison of the Production of Lactic Acid by Three Different Lactobacilli and its Recovery by Extraction and Electrodialysis, *Process Biochemistry* 30, 81-95, (1995).
- 108 **Spiegler K. S., Kedem O.**, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination* 1, 311-326, (1966).
- 109 **Straatsma J., Bargeman G., Van der Horst H. C., Wesselingh J. A.**, Can nanofiltration be fully predicted by a model?, *Journal of Membrane Science* 198, 273-284, (2002).
- 110 **Szaniawska D., Spencer H. G.**, Solute-solute separations of binary-solute solutions using formed-in-place membranes, *Desalination* 105, 21-24, (1996).
- 111 **Szaniawska D., Spencer H. G.**, Non-equilibrium thermodynamics analysis of the transport properties of formed-in-place Zr(IV) hydrous oxide-polyacrylate membranes: III. Ternary lactose-NaCl-water solutions, *Desalination* 113, 1-6, (1997).
- 112 **Timmer J. M. K., Van der Horst H. C., Robbertsen T.**, Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 85, 205-216, (1993).
- 113 **Timmer J. M. K., Kromkamp J., Robbertsen T.**, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 92, 185-197, (1994).
- 114 **Timmer J. M. K.**, Properties of Nanofiltration Membranes : Model Development and Industrial Application, *Thèse de l'Univeristé Technique de Eindhoven* (2001).
- 115 **Tongwen X.**, Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection--a review, *Resources, Conservation and Recycling* 37, 1-22, (2002).
- 116 **Tongwen X., Weihua Y.**, Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes, *Chemical Engineering and Processing* 41, 519-524, (2002).
- 117 **Tsuru T., Nakao S.-H., Kimura S.**, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24, 511-517, (1991).

- 118 **Tsuru T., Urairi M., Nakao S.-H., Kimura S.**, Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes : experiment and analysis, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24, 518-524, (1991).
- 119 **Tsuru T., Urairi M., Nakao S.-I., Kimura S.**, Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono- and divalent ion mixtures, *Desalination* 81, 219-227, (1991).
- 120 **Van Boxtel A. J. B., Otten Z. E. H., Van der Linden H. J. L. J.**, Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey, *Journal of Membrane Science* 58, 89-111, (1991).
- 121 **Van den Berg G. B., Racz I. G., Smolders C. A.**, Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 47, 25-51, (1989).
- 122 **Van der Bruggen B., Schaep J., Wilms D., Vandecasteele C.**, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 156, 29-41, (1999).
- 123 **Van der Bruggen B., Vandecasteele C.**, Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration, *Water Research* 36, 1360-1368, (2002).
- 124 **Vellenga E., Tragardh G.**, Nanofiltration of combined salt and sugar solutions: coupling between retentions, *Desalination* 120, 211-220, (1998).
- 125 **Venkatesh K. V.**, Metabolic flux analysis of lactic acid fermentation: effects of pH and lactate ion concentration, *Process Biochemistry* 32, 651-655, (1997).
- 126 **Vidal C., Dewe G., Pierre B.**, Au-delà de l'équilibre, (1994).
- 127 **Von Frieling P., Schugerl K.**, Recovery of lactic acid from aqueous model solutions and fermentation broths, *Process Biochemistry* 34, 685-696, (1999).
- 128 **Wang J., Yan Z., Zhuo K., Lu J.**, Partial molar volumes of some [alpha]-amino acids in aqueous sodium acetate solutions at 308.15 K, *Biophysical Chemistry* 80, 179-188, (1999).
- 129 **Wang X.-L., Tsuru T., Nakao S.-i., Kimura S.**, Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model, *Journal of Membrane Science* 103, 117-133, (1995).
- 130 **Wang X.-L., Tsuru T., Togoh M., Nakao S.-I., Kimura S.**, Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 28, 186-192, (1995).

-
- 131 **Wang X.-L., Tsuru T., Nakao S.-i., Kimura S.**, The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 135, 19-32, (1997).
- 132 **Wang X.-L., Ying A.-L., Wang W.-N.**, Nanofiltration of -phenylalanine and -aspartic acid aqueous solutions, *Journal of Membrane Science* 196, 59-67, (2002).
- 133 **Wang X.-L., Zhang C., Ouyang P.**, The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, *Journal of Membrane Science* 204, 271-281, (2002).
- 134 **Yankov D., Molinier J., Albet J., Malmay G., Kyuchoukov G.**, Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane, *Biochemical Engineering Journal* 21, 63-71, (2004).
- 135 **Yaroshchuk A. E.**, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Advances in Colloid and Interface Science* 85, 193-230, (2000).
- 136 **Yaroshchuk A. E.**, Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Separation and Purification Technology* 22-23, 143-158, (2001).
- 137 **Yucheng J., Shiyang G., Shuping X., Jianji W., Kelei Z., Mancheng H.**, Thermodynamic parameters of the interaction of CsCl with monosaccharide (-glucose, -galactose, -xylose, and -arabinose) in water at T=298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34, 1959-1973, (2002).
- 138 **Yun J.-S., Wee Y.-J., Ryu H.-W.**, Production of optically pure (+)-lactic acid from various carbohydrates by batch fermentation of *Enterococcus faecalis* RKY1, *Enzyme and Microbial Technology* 33, 416-423, (2003).
- 139 **Zheng L., Minamikawa H., Harada K., Inoue T., Chernik G. G.**, Effect of Inorganic Salts on the Phase Behavior of an Aqueous Mixture of Heptaethylene Glycol Dodecyl Ether, *Langmuir* 19, 10487-10494, (2003).
- 140 **Zhuo K., Wang J., Wang H.**, Activity coefficients for NaCl-monosaccharide (-glucose, -galactose, -xylose, -arabinose)-water systems at 298.15 K, *Carbohydrate Research* 325, 46-55, (2000).
- 141 **Zhuo K., Wang J., Yue Y., Wang H.**, Volumetric properties for the monosaccharide (-xylose, -arabinose, -glucose, -galactose)-NaCl-water systems at 298.15 K, *Carbohydrate Research* 328, 383-391, (2000).
- 142 **Zimmerer C. C., Kottke V.**, Effects of spacer geometry on pressure drop, mass transfer, mixing behavior, and residence time distribution, *Desalination* 104, 129-134, (1996).

- 143 **Zirchrom**, Dissociation Constants Of Organic Acids And Bases,
<http://www.zirchrom.com/organic.htm> (Source web).

NOMENCLATURE

Nomenclature

c	Concentration	mol.m^{-3}
\bar{c}	Concentration dans le pore	mol.m^{-3}
c_r	Concentration dans le rétentat	mol.m^{-3}
c_p	Concentration dans le perméat	mol.m^{-3}
c_m	Concentration à la surface de la membrane - côté rétentat	mol.m^{-3}
c_{VVM}	Coefficient intervenant dans la méthode "VVM"	$\text{m}^{(q-1)}.\text{s}^{(1-q)}$
d_f	Diamètre d'un filament	m
d_h	Diamètre hydraulique équivalent	m
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_∞	Coefficient de diffusion à dilution infinie	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
E	Energie potentielle	J
ΔE_{str}	Potentiel d'écoulement	V
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
G	Coefficient de gêne stérique	-
h_c	Hauteur du canal	m
h_{SP}	Epaisseur de l'espaceur	m
J_s	Densité de flux de soluté molaire	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J_v	Densité de flux de perméation volumique	m.s^{-1}
k	Coefficient de transfert de matière	m.s^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
K	Coefficient de gêne stérique	-
K_c	Coefficient de gêne stérique (convectif)	-
K_d	Coefficient de gêne stérique (diffusif)	-
K_f	Paramètre de l'isotherme de Freundlich	$(\text{mol.m}^{-3})^{1-n}$
K_l	Paramètre de l'isotherme de Langmuir	$\text{mol}^{-1}.\text{m}^3$
l_c	Largeur du canal	m
l_m	Longueur d'une maille de l'espaceur	m
L	Longueur du module de filtration	m
L_p	Perméabilité hydraulique	$\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$
m	Masse	kg
M	Masse molaire	g.mol^{-1}
n	Paramètre de l'isotherme de Freundlich	-
N_A	Nombre d'Avogadro	-
p, q, r, s	Coefficients intervenant dans la méthode "VVM"	-
ΔP	Pression transmembranaire	bar
ΔP_e	Différence de pression efficace	Pa
P_l	Perméabilité hydraulique locale	$\text{m}^2.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$

\bar{P}	Perméabilité locale du soluté	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Pe_p	Nombre de Peclet dans le pore	-
P_{SK}	Perméabilité du soluté (Spiegler et Kedem)	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
Q	Paramètre de l'isotherme de Langmuir	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
r_s	Rayon de Stokes	m
r_p	Rayon moyen de pore	m
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
R_m	Résistance membranaire	m^{-1}
R_{int}	Rétention intrinsèque	-
R_{obs}	Rétention observée	-
R_{∞}	Rétention à flux infini	-
S	Facteur de séparation	-
Sc	Nombre de Schmidt	-
Sh	Nombre de Sherwood	-
S_m	Surface membranaire	m^2
S_y	Ecart moyen entre rétentions modèles et rétentions expérimentales	-
t	Temps	s
T	Température	K
u	Mobilité	$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
U	Vitesse de la particule au sein du pore	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
v_t	Vitesse tangentielle à la membrane	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
V	Vitesse du solvant au sein du pore	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
V_m	Volume molaire	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
V_{SP}	Volume occupé par l'espaceur	m^3
V_{Tot}	Volume total du canal	m^3
ΔW	Différence d'énergie de solvation entre la solution et la membrane	J
x	Distance axiale par rapport à l'entrée d'un pore	m
X_d	Densité de charge volumique	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
z	Valence	-

α	Paramètre relatif à la chute de rétention du glucose en présence d'un sel	%
β	Position radiale relative dans le pore	-
δ	Epaisseur de la couche de polarisation	m
ε	Porosité surfacique	-
ε_{mem}	Constante diélectrique relative de la membrane	-
$\varepsilon_{\text{pore}}$	Constante diélectrique relative de la solution dans le pore	-
ε_{sol}	Constante diélectrique relative de la solution	-
ε_{SP}	Porosité équivalente d'un espaceur	-
Φ	Coefficient de partage	-
Φ_F	Coefficient de partage de Ferry	-
λ	Rapport entre rayon du soluté et rayon du pore	-
λ_D	Longueur de Debye	m
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
μ_0	Viscosité de l'eau	Pa.s
μ^0	Potentiel chimique de référence	J.mol ⁻¹
ν	Coefficient stoechiométrique	-
$\Delta\pi$	Différence de pression osmotique	Pa
π_m	Pression osmotique à la surface de la membrane (côté rétentat)	Pa
π_p	Pression osmotique côté rétentat	Pa
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
σ	Coefficient de réflexion	-
σ_d	Densité de charge surfacique	C.m ⁻²
ω	Coefficient phénoménologique	-
ξ	Rapport entre densité de charge de la membrane et concentration en sel	-
ψ	Potentiel électrique	V
Ψ	Contribution radiale au potentiel électrique dans le pore	V
$\overline{\Psi}$	Potentiel électrique total dans le pore	V
$\Delta\psi_D$	Potentiel de Donnan	V

ANNEXES

Annexes

Annexe A-I - page 159

Relations viscosité - pression osmotique / concentrations pour le calcul de R_{int} par la méthode OPM (solutions simples)

Annexe A-II - page 161

Rétention intrinsèque d'un sel monovalent par une membrane non chargée - Expressions analytiques

Annexe A-III - page 163

Exemple de chromatogramme - HPLC - Colonne Shodex
Jus modèles

Annexe A-IV - page 165

Détermination de r_p - modèle hydrodynamique

Annexe A-V - page 167

Détermination de X_d - modèle électrocinétique "linéarisé"

Annexe A-VI - page 169

Exemple de chromatogramme - HPLC - Colonne Shodex
Jus réel

Annexe A-I

Relations viscosité - pression osmotique / concentrations pour le calcul de R_{int} par la méthode OPM (solutions simples)

- Solution de glucose [Nabetani 1992⁷⁹]

Viscosité μ

$$\mu = \mu_w \exp \left[2.41 \frac{M_{Glu} c_{Glu}}{\rho - M_{Glu} c_{Glu}} \right] \quad [A-I-1]$$

Soit à 25°C :

$$\mu(\text{Pa.s}) = 0.8905 \cdot 10^{-3} \cdot \exp \left[2.41 \cdot \frac{180.16 \cdot c_{Glu} (\text{mol.L}^{-1})}{\rho (\text{g.L}^{-1}) - 180.16 \cdot c_{Glu} (\text{mol.L}^{-1})} \right] \quad [A-I-2]$$

Pression osmotique π

$$\pi = -\frac{RT}{V_w} \ln \left[\frac{\rho - c_{Glu} (M_{Glu} + 2M_w)}{\rho - c_{Glu} (M_{Glu} + M_w)} \right] \quad [A-I-3]$$

Avec : - Volume molaire de l'eau à 25 °C: $V_w = 18.07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Soit à 25°C :

$$\pi(\text{Pa}) = -1.372 \cdot 10^8 \cdot \ln \left[\frac{\rho (\text{g.L}^{-1}) - 216.19 \cdot c_{Glu} (\text{mol.L}^{-1})}{\rho (\text{g.L}^{-1}) - 198.18 \cdot c_{Glu} (\text{mol.L}^{-1})} \right] \quad [A-I-4]$$

Où ρ est la masse volumique de la solution, calculée par :

$$\rho = \rho_w \left[1 + M_{Glu} c_{Glu} \left(\frac{1}{\rho_w} - \overline{v_{Glu}} \right) \right] \quad [A-I-5]$$

Avec : - Volume spécifique partiel du glucose à 25 °C : $\overline{v_{Glu}} = 0.626 \cdot 10^{-3} \text{ L.g}^{-1}$

Soit à 25°C :

$$\rho (\text{g.L}^{-1}) = 997.05 \cdot \left[1 + 6.79 \cdot 10^{-2} \cdot c_{Glu} (\text{mol.L}^{-1}) \right] \quad [A-I-6]$$

- Solution d'acide lactique - Relations empiriques [CRC-Press 1967-1968²⁸]

Viscosité μ (25°C)

$$\mu(\text{Pa.s}) = 2.522527 \cdot 10^{-5} * \left[c_{\text{AcLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) \right]^2 + 2.01 \cdot 10^{-4} * c_{\text{AcLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) + 0.8905 \cdot 10^{-3} \quad [\text{A-I-7}]$$

Pression osmotique π (25°C)

$$\pi(\text{Pa}) = 1.30 \cdot 10^4 * \left[c_{\text{AcLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) \right]^2 + 2.17 \cdot 10^6 * c_{\text{AcLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) \quad [\text{A-I-8}]$$

- Lactate de sodium - Relations empiriques de Lo Presti et al. corrigées pour $T = 25^\circ\text{C}$ [Lo Presti 2000⁶⁴]

Viscosité μ (25°C)

$$\mu(\text{Pa.s}) = 0.8905 \cdot 10^{-3} * \exp \left[0.68 * c_{\text{NaLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) - 0.23 * \left[c_{\text{NaLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) \right]^2 \right] \quad [\text{A-I-9}]$$

Pression osmotique π (25°C)

$$\pi(\text{Pa}) = 58.35 \cdot 10^5 * c_{\text{NaLac}} \left(\text{mol.L}^{-1} \right) \quad [\text{A-I-10}]$$

Annexe A-II

Rétention intrinsèque d'un sel monovalent par une membrane non chargée - Expressions analytiques

Soit un *sel monovalent* en solution. Cation et anion sont notés respectivement 1 et 2. Avec :

$$\langle \bar{c}_1 \rangle = \langle \bar{c}_2 \rangle = \langle \bar{c} \rangle \quad [\text{A-II-1}]$$

$$c_{p,1} = c_{p,2} = c_p \quad [\text{A-II-2}]$$

$$c_{m,1} = c_{m,2} = c_m \quad [\text{A-II-3}]$$

$$z_1 = -z_2 = 1 \quad [\text{A-II-4}]$$

$$D_{p,i} = K_{d,i} D_{\infty,i} \quad [\text{A-II-5}]$$

- Gradient de concentration des espèces 1 et 2 dans le pore (équation II-64) :

$$\frac{d\langle \bar{c} \rangle}{dx} = \frac{\langle V \rangle (K_{c,1} \langle \bar{c} \rangle - c_p)}{D_{p,1}} - \frac{\langle \bar{c} \rangle}{RT} F \frac{d\bar{\Psi}}{dx} \quad [\text{A-II-6}]$$

$$\frac{d\langle \bar{c} \rangle}{dx} = \frac{\langle V \rangle (K_{c,2} \langle \bar{c} \rangle - c_p)}{D_{p,2}} + \frac{\langle \bar{c} \rangle}{RT} F \frac{d\bar{\Psi}}{dx} \quad [\text{A-II-7}]$$

- Expression du gradient de potentiel dans le pore (équations [A-II-6] et [A-II-7]) :

$$\frac{d\bar{\Psi}}{dx} = \frac{1}{2} \langle V \rangle \frac{RT}{\langle \bar{c} \rangle F} \left[\frac{(K_{c,1} \langle \bar{c} \rangle - c_p)}{D_{p,1}} - \frac{(K_{c,2} \langle \bar{c} \rangle - c_p)}{D_{p,2}} \right] \quad [\text{A-II-8}]$$

- Expression de $\langle J_s \rangle$ (équations [II-63] et [A-II-8]) :

$$\langle J_s \rangle = -D_{p,1} \frac{d\langle \bar{c} \rangle}{dx} + K_{c,1} \langle V \rangle \langle \bar{c} \rangle - \frac{1}{2} D_{p,1} \langle V \rangle \left[\frac{(K_{c,1} \langle \bar{c} \rangle - c_p)}{D_{p,1}} - \frac{(K_{c,2} \langle \bar{c} \rangle - c_p)}{D_{p,2}} \right] \quad [\text{A-II-9}]$$

Soit, sachant que $\langle J_s \rangle = c_p \langle V \rangle$

$$\langle J_s \rangle = -\frac{2D_{p,1}D_{p,2}}{D_{p,1} + D_{p,2}} \frac{d\langle \bar{c} \rangle}{dx} + \frac{K_{c,1}D_{p,2} + K_{c,2}D_{p,1}}{D_{p,1} + D_{p,2}} \langle V \rangle \langle \bar{c} \rangle \quad [\text{A-II-10}]$$

Ainsi, avec :

$$D_p^* = \frac{2D_{p,1}D_{p,2}}{D_{p,1} + D_{p,2}} \quad [\text{A-II-11}]$$

et

$$K_c^* = \frac{K_{c,1}D_{p,2} + K_{c,2}D_{p,1}}{D_{p,1} + D_{p,2}} \quad [\text{A-II-12}]$$

On a :

$$\langle J_s \rangle = -D_p^* \frac{d\langle \bar{c} \rangle}{dx} + K_c^* \langle V \rangle \langle \bar{c} \rangle \quad [\text{A-II-13}]$$

- Intégration de [A-II-13] entre $x=0$ et $x=L$:

$$\langle J_s \rangle = K_c^* \langle V \rangle \frac{\langle \bar{c}_{1,(x=L)} \rangle - \langle \bar{c}_{1,(x=0)} \rangle \exp(\text{Pe}_p^*)}{1 - \exp(\text{Pe}_p^*)} \quad [\text{A-II-14}]$$

Avec :

$$\text{Pe}_p^* = \frac{K_c^* \langle V \rangle L}{D_p^*} \quad [\text{A-II-15}]$$

- Coefficients de partage membrane-solution - Equilibre de Donnan+effets stériques (équation [II-70]) :

$$\langle \bar{c}_{1,(x=0)} \rangle = c_m \sqrt{\Phi_{F,1}\Phi_{F,2}} \quad \text{et} \quad \langle \bar{c}_{1,(x=L)} \rangle = c_p \sqrt{\Phi_{F,1}\Phi_{F,2}} \quad [\text{A-II-16}]$$

D'où :

$$\langle J_s \rangle = K_c^* \sqrt{\Phi_{F,1}\Phi_{F,2}} \langle V \rangle \frac{c_p - c_m \exp(\text{Pe}_p^*)}{1 - \exp(\text{Pe}_p^*)} \quad [\text{A-II-17}]$$

et

$$R_{\text{int}} = \frac{R_\infty^* [1 - \exp(\text{Pe}_p^*)]}{R_\infty^* - \exp(\text{Pe}_p^*)} \quad [\text{A-II-18}]$$

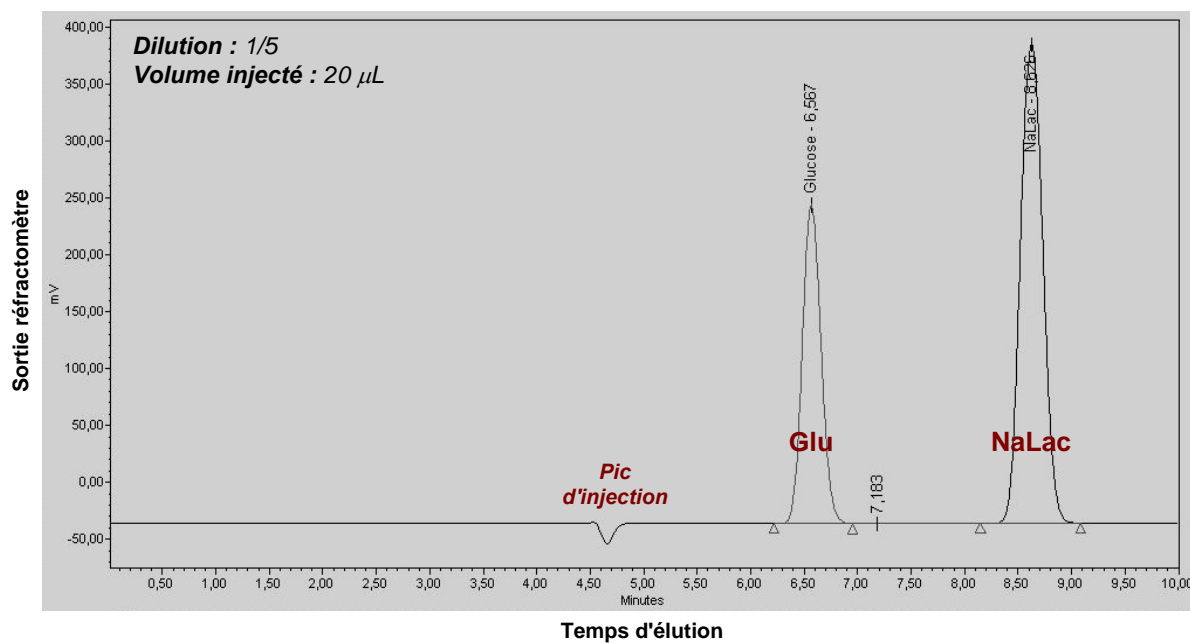
Avec

$$R_\infty^* = 1 - K_c^* \sqrt{\Phi_{F,1}\Phi_{F,2}} \quad [\text{A-II-19}]$$

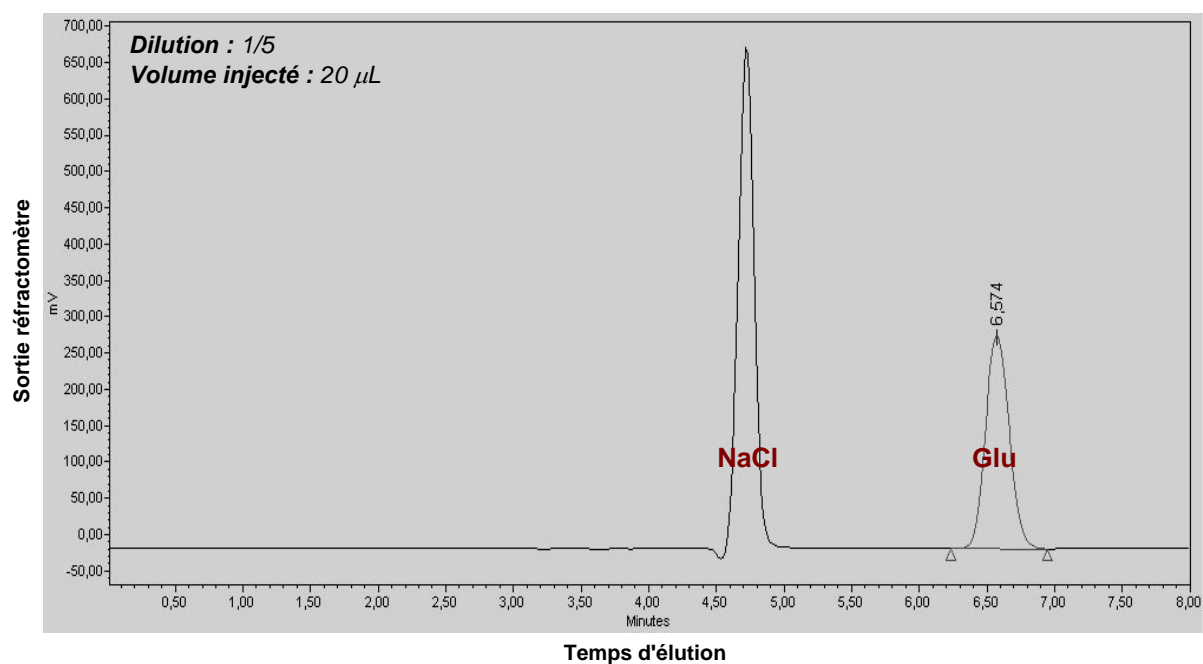
Annexe A-III

Exemples de chromatogramme - HPLC - Colonne Shodex Solutions modèles

- Solution de glucose (Glu 0.1 M) et de lactate de sodium (NaLac 0.5 M)



- Solution de glucose (Glu 0.1 M) et de chlorure de sodium (NaCl 0.5 M)



Annexe A-IV

Détermination de r_p - modèle hydrodynamique

- **Principe** : Calcul du rayon moyen de pore r_p d'une membrane à partir des rétentions intrinsèques d'un soluté neutre à différents flux de perméation. Les données utiles sont les suivantes :

- Données utiles :

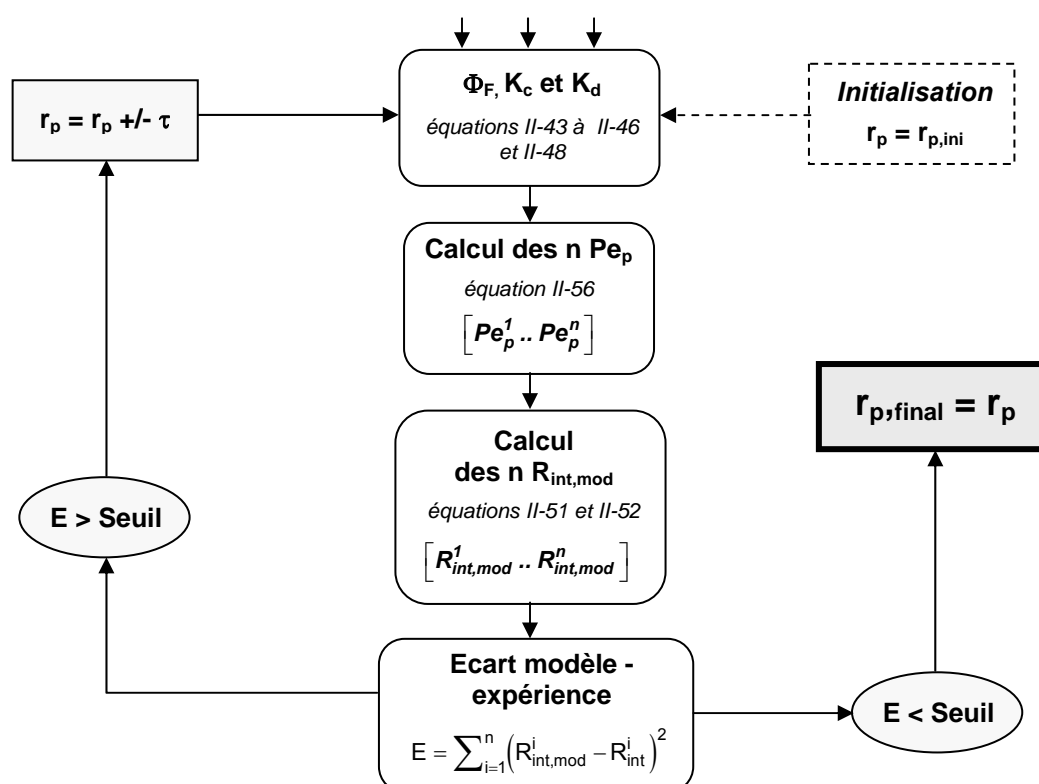
Expérimental

- Flux eau à $\neq \Delta P$ $\rightarrow R_m$
- R_{obs} à $\begin{cases} \neq \Delta P \\ \neq v_t \end{cases}$ $\xrightarrow[VVM]{R_{int} \text{ VS } J_v}$ $\begin{bmatrix} R_{int}^1(J_v^1) \\ \dots \\ R_{int}^n(J_v^n) \end{bmatrix}$

Littérature

- Diffusivité - D_∞
- Rayon de Stokes - r_s

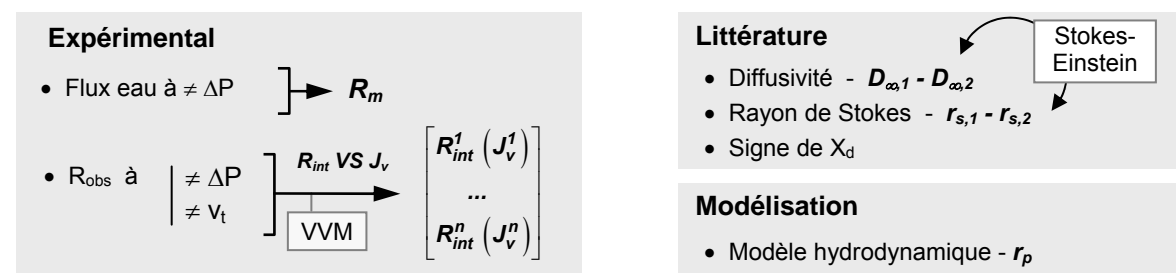
Stokes-Einstein



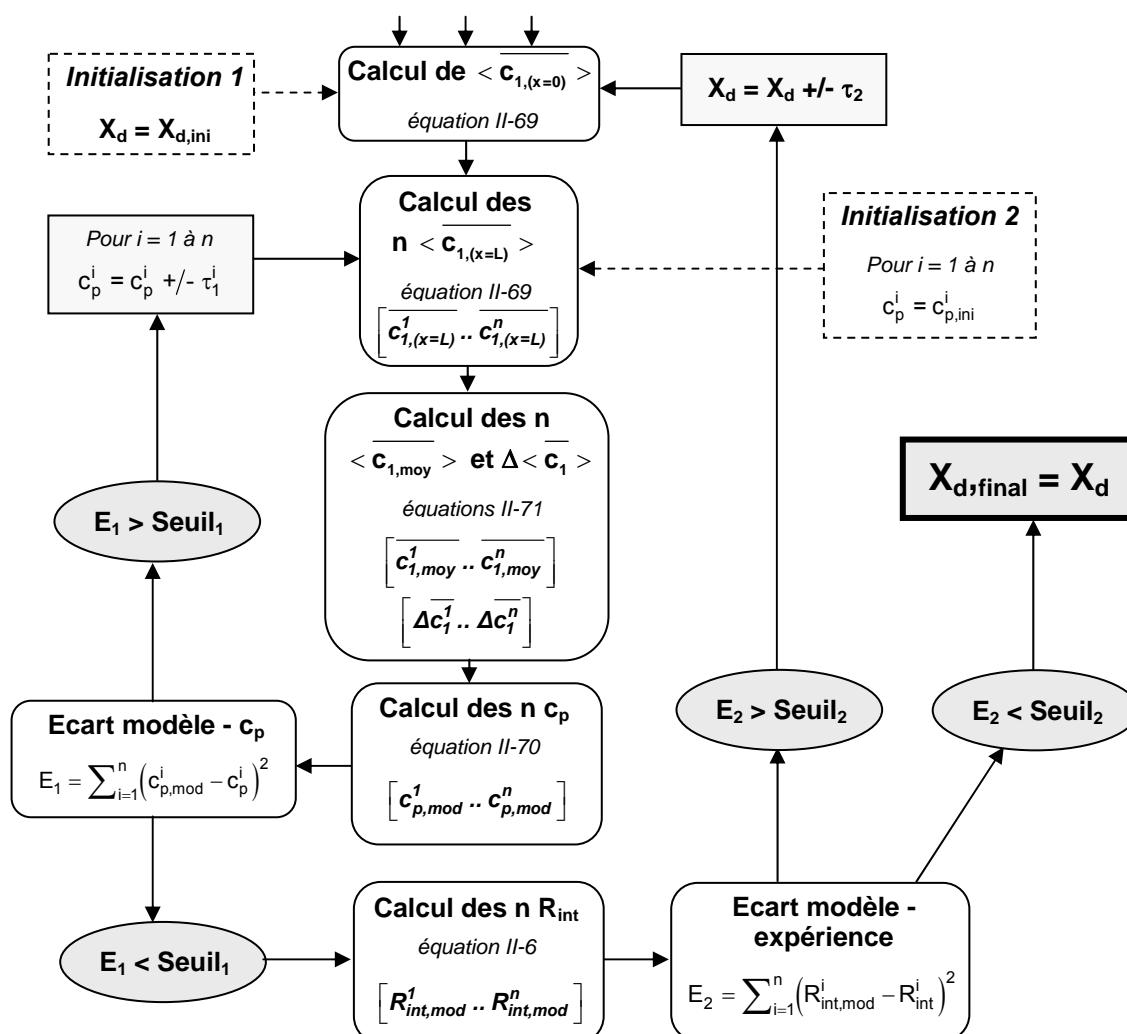
Annexe A-V

Détermination de X_d - modèle électrocinétique "linéarisé" [Bowen 2002¹⁹]

- Principe : Calcul de la densité de charge moyenne X_d à partir des rétentions intrinsèques d'un soluté chargé (sel monovalent) à différents flux de perméation. Cation noté 1 et anion noté 2.

- Données utiles :

- Calculs préliminaires : Cation 1 : $\Phi_{F,1} - K_{c,1} - K_{d,1} - [Pe_{p,1}^1 \dots Pe_{p,1}^n]$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{équations II-43 à II-46, II-48 et} \\ \text{II-72} \end{array} \right.$
 Anion 2 : $\Phi_{F,2} - K_{c,2} - K_{d,2} - [Pe_{p,2}^1 \dots Pe_{p,2}^n]$

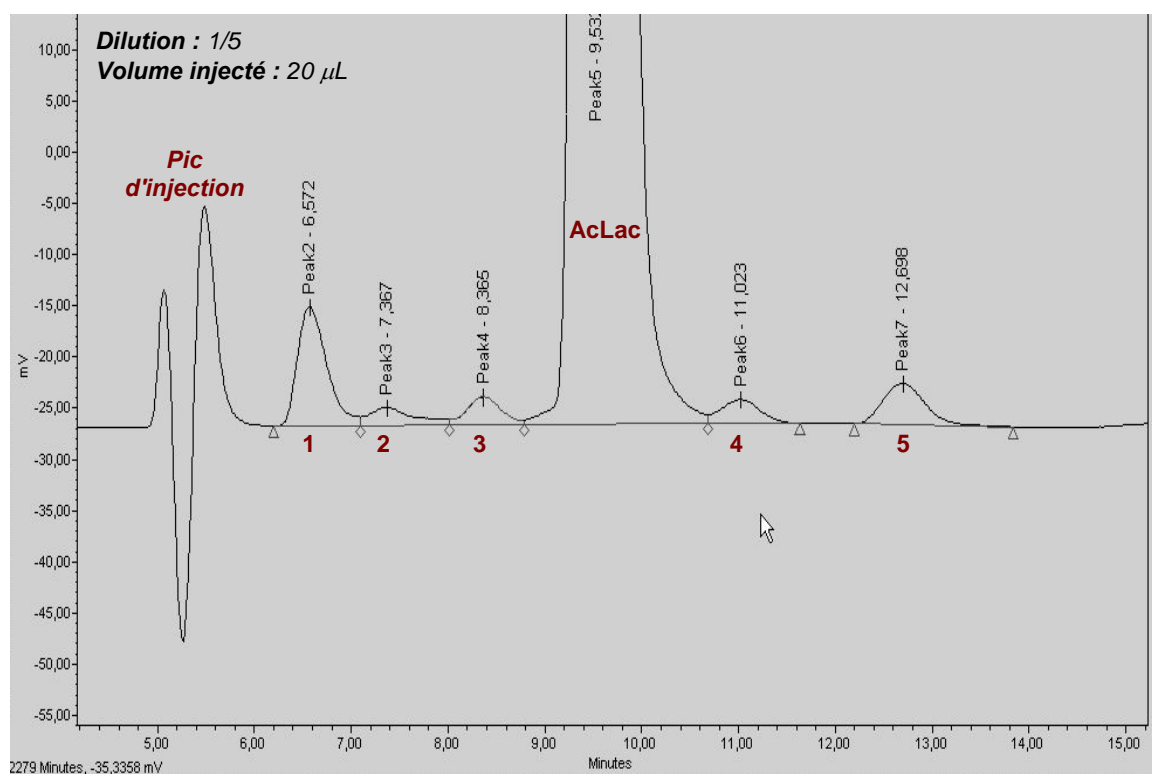


Annexe A-VI

Exemple de chromatogramme - HPLC - Colonne Shodex

Jus réel n°2

- Jus n°2 : Jus de fermentation clarifié par microfiltration et concentré par EDC



→ 5 pics non identifiables

LISTE DES TRAVAUX

LISTE DES TRAVAUX

- Publication dans des revues à comité de lecture :

"Nanofiltration of single- and mixed-solute solutions of glucose and sodium lactate : experimental observations" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
Journal of Membrane Science
En cours de révision au 15 Décembre 2004

- Communication avec actes et comité de lecture :

"Evaluation de la nanofiltration pour son intégration dans un procédé de production d'acides organiques reposant sur une étape d'électrodialyse à membranes bipolaires" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
Edité dans "Récents Progrès en Génie des Procédés" - Vol.89-2003, p.75-82
Mempro2 - Montpellier - 14-16 Mai 2003
Poster

- Communication avec actes :

"Intégration de la nanofiltration dans les procédés de production d'acides organiques alimentaires" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
Prosetia 2002 - Compiègne - 19-20 Mars 2002
Communication orale

"Etude de la nanofiltration pour son introduction dans un procédé de production d'acides organiques" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
Prosetia 2003 - Rennes - 19-20 Mars 2003
Communication orale

"Experimental approach of nanofiltration as a purification step in a production process of organic acids" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
ECCE4 - Grenade (ES) - 21-25 Septembre 2003
Poster

"Evaluation of nanofiltration for the purification of an organic acid fermentation broth" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
ICEF9 - Montpellier - 7-11 Mars 2004
Communication orale

"Etude des mécanismes de sélectivité en nanofiltration en vue de l'intensification des procédés" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, M. Vourch, B. Balannec; B. Chaufer, G. dorange, F. Lutin
Prosetia 2004 - Toulouse - 22-23 Mars 2004
Communication orale

"Introduction of nanofiltration in a production process of fermented organic acids" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
WFC9 - Nouvelle Orléans (USA) - 18-24 Avril 2004
Communication orale

- Communication sans actes :

"Integration of nanofiltration in production processes of fermented organic acids" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
ICOM 2002 - Toulouse - 8-12 Juillet 2002
Poster

"Integration of nanofiltration in production processes of fermented organic acids" A. Bouchoux
4th NYM - Toulouse - 5-7 Juillet 2002
Communication orale

"Evaluation de la nanofiltration pour son intégration dans un procédé de production d'acides organiques" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
SFGP - St-Nazaire - 9-11 Septembre 2003
Poster Jeunes Chercheurs

"Introduction of nanofiltration in a production process of organic acids" A. Bouchoux
5th NYM - Barcelone (ES) - 2-3 Octobre 2003
Communication orale

"Integration of nanofiltration in a production process of fermented organic acids - Theoretical considerations and Experimental results" A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin
Eurodia Technical Meeting - Wissous - 28-30 Janvier 2004
Communication orale

Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques

Résumé :

L'objectif de ce travail a été d'évaluer la NF en tant qu'étape de purification au sein d'un procédé de production d'acide lactique. Une étude bibliographique a tout d'abord permis d'identifier différents niveaux potentiels d'intégration. Ceux-ci ont été évalués à partir d'une étude expérimentale réalisée pour une membrane donnée (Desal DK, Ge Water) avec des solutions de complexité croissante contenant en proportions variables l'espèce cible (acide lactique / lactate de sodium) et une impureté (glucose). Les rétentions intrinsèques de chaque soluté ont dans tous les cas été déterminées. Il est montré en particulier que la rétention du sucre diminue en présence d'une espèce dissociée (sel). Cet effet, dépendant à la fois de la nature et de la concentration du sel, provient vraisemblablement d'une diminution du rayon apparent du glucose dû au phénomène de "salting-out". L'ampleur de cette diminution a pu être quantifiée à partir de modèles de transport spécifiques.

Evaluation of nanofiltration for its introduction in production processes of organic acids

Abstract :

The purpose of this study was to investigate the use of NF as a purification step in a production process of lactic acid. In a review of previously published articles, presented in the first part of this work, different potential integration levels were pointed out. Each of these levels was evaluated for a given membrane (Desal DK, Ge Water) and with solutions of increasing complexity containing in different proportions the solute of interest (sodium lactate / lactic acid) and a given impurity (glucose). The intrinsic retentions of each solute were determined in all cases. A decrease of sugar retention when in presence of a dissociated species (salt) is thus demonstrated. This effect, which depends both on the nature and the concentration of the involved salt, is more probably due to a decrease of the glucose apparent radius, coming from a "salting-out" effect. This decrease was quantified using different transport models.