

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT

Présentée par

Courfia Kéba DIAWARA
Maître es sciences

Le 10 janvier 2004

Sur le sujet:

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA RÉTENTION DU FLUOR ET DE
MÉTAUX LOURDS EN SOLUTION PAR DES PROCÉDÉS
MEMBRANAIRES DE NANOFILTRATION ET D'ULTRAFILTRATION.
APPLICATION À DES EAUX DE BOISSON DE FRANCE ET DU
SÉNÉGAL ET À DES SOLUTIONS DE MÉTAUX LOURDS.**

Mention: Chimie Minérale et Analytique

Devant le Jury:

Président:	Libasse DIOP	Professeur	FST/UCAD-SENEGAL
Rapporteurs:	Michel RUMEAU	Professeur	Université Montpellier-FRANCE
	Maxime PONTIÉ	Maître de Conférences Habilité	ENSCP-FRANCE
	Omar GUEYE	Maître de Conférences	FST/UCAD-SENEGAL
Examineurs:	Codou MAR-DIOP	Maître de Conférences	ESP/UCAD-SENEGAL
	Sidy Mambaye LÔ	Maître de Conférences	ESP/UCAD-SENEGAL
	Hervé BUISSON	Directeur de Recherche	Anjou/Véolia Environnement

DEDICACE

Ce travail est dédié à son initiateur, mon maître,



le Professeur feu Oumar SARR.

Paix à son âme

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le grand père spirituel Professeur Libasse DIOP pour avoir mis sur pied le Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, pour son soutien et ses conseils riches et permanents, pour sa disponibilité et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse de doctorat d'Etat.

Je remercie particulièrement le Professeur Michel RUMEAU pour avoir accepté de co-diriger mes travaux de recherche après la disparition du Professeur Oumar SARR et d'effectuer le déplacement pour la soutenance. Le Professeur RUMEAU m'a constamment encouragé et soutenu; je lui exprime ma plus sincère reconnaissance pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir.

Mes vifs remerciements à Monsieur Maxime PONTIÉ Maître de Conférences Habilité, pour avoir accepté de m'accueillir à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris sur cette thématique concernant la problématique du fluor au Sénégal, pour m'avoir mis dans d'excellentes conditions de travail, aussi pour sa serviabilité et sa compréhension qui m'ont permis parallèlement au programme de travail prévu, de mener à bout la rédaction de ce document. Monsieur PONTIÉ a accepté très gentilement d'être membre du jury et rapporteur de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Omar GUEYE Maître de Conférences pour avoir suivi de près ce travail, d'en être rapporteur mais surtout pour avoir pris la responsabilité d'encadrer, d'accompagner ce travail jusqu'à son aboutissement tant sur le plan administratif que scientifique.

Je suis très honoré que Madame Codou MAR-DIOP Maître de Conférences, Responsable du Laboratoire d'Analyses et Essais de l'Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar ait accepté d'examiner ce travail et de siéger dans le jury.

Je suis également honoré que Monsieur Sidy Mambaye LÔ Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar ait accepté en plus de son soutien moral tout au long de cette formation, de juger ce travail et de siéger dans le jury.

Mes remerciements très chaleureux vont également à Monsieur Hervé BUISSON Responsable du centre d'ANJOU-RECHERCHE à Maisons-laiffite, structure spécialisée dans le domaine de l'eau de Véolia Environnement en France. Monsieur BUISSON m'a accueilli et encadré dans le milieu industriel de traitement des eaux pendant dix mois, m'a constamment soutenu et encouragé sans compter les discussions scientifiques fructueuses.

Je tiens à associer à ces remerciements tous les collègues du département de chimie pour leur solidarité grâce à la quelle ce travail s'est réalisé, le personnel administratif de la Faculté des Sciences et Techniques et tous mes collègues et collaborateurs du Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique.

Et pour leur patience, leur compréhension et leur soutien moral: Rama et les enfants.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	4
I. ETAT DE L'ART	7
I.1. Procédés Chimiques	9
I.2. Procédés Physico-chimiques ou à Membranes	14
I.3. Conclusion et Choix du Procédé	15
II. TECHNIQUES MEMBRANAIRES	16
II.1 Classification des Techniques à membrane	17
II.2.Polarisation et Colmatage	21
II.3.Facteurs réduisant le colmatage et Nettoyage	32
II.4.Limitation des Techniques à membrane	38
II.5.Intérêts des Techniques à membrane	39
II.6.Applications	40
II.6.5 Filtration Frontale ou Tangentielle à gradient de pression	45
II.7.Définitions principales en procédés membranaires	47
II.8.Conclusion	49
III. NANOFILTRATION ET MECANISMES DE TRANSFERT DE MATIÈRE	51
III.1. Coefficient de transfert global	53
III.2. Énergie de solvation et d'hydratation	55
III.3. Modèle de Spiegler, Kedem et Katchalsky	57
IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS	61
IV.1. Principe du pilote	62
IV.2. Membranes utilisées	66
IV.3. Eau du réseau d'ANJOU RECHERCHE	67
IV.4. Filtration d'une eau de boisson fluorurée de VIELMUR-TOULOUSE	72

IV.5. Filtration d'eaux de boisson fluorurées du SENEGAL	75
IV.6. Transfert de Masse et modélisation pour une élimination sélective des ions fluorure	83
IV.7. Influence des sels de Chlorure, Nitrate et/ou de sulfate sur la rétention de Fluorure à partir de solutions synthétiques	91
V. ÉTUDE DE CONDITIONS MICELLAIRES DE TENSIOACTIFS DÉRIVÉS DE LA DIÉTHYLÈNE TRIAMINE	103
V.1. Matériels utilisés	105
V.2. Théorie sur la Méthode	112
V.3. Résultats et discussions sur différents Tensioactifs	114
V.4. Conclusion	135
VI. ULTRAFILTRATION	137
VI.1. Place de l'Ultrafiltration parmi les différents procédés de filtration	138
VI.2. Résultats d'Ultrafiltration	139
CONCLUSION	142
CONCLUSION GÉNÉRALE	143
BIBLIOGRAPHIE	146
LISTE DES FIGURES	152
LISTE DES TABLEAUX	152
VII. LISTE DES TRAVAUX	156
PUBLICATIONS	157
COMMUNICATIONS	157
POSTERS	158
VII.1. Colloque Francophone MemPro2, "INTEGRATION DES MEMBRANES DANS LES PROCÉDES" du 12-14 Mai 2003 à Montpellier, France.	159
VII.2. 3^{ème} Journées d'Electrochimie du 3-6 juin 2003 à Poitiers, France.	160
VII.3. The 39th IUPAC Congress and the 86th Conference of The Canadian Society for Chemistry. August 10 – 15 , 2003 Ottawa, Canada	161

**VII.4. 9^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés du 9 au 11
septembre 2003 à Saint-Nazaire, France**

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une ressource naturelle indispensable très inégalement répartie sur la planète. Elle recouvre 70 % de la surface de la terre. Mais la plus grande partie de cette eau, environ 97 %, est très salée et donc inutilisable directement pour la boisson ou l'irrigation. Les 3 % restants sont en partie ($\approx 2\%$) inaccessibles, car constituant de glaciers ou de nappes trop profondes pour être exploitées. Au bout du compte, il ne reste que 1 % d'eau douce disponible principalement sous forme de lacs et de cours d'eau[1].

En un siècle, la population mondiale a été multipliée par trois et devrait augmenter de 50% au cours des cinquantes prochaines années, les surfaces irriguées ont été par six et la consommation d'eau par sept[2]. Cette forte consommation a entraîné une diminution de la quantité d'eau disponible d'un tiers en vingt-cinq ans. Parallèlement la qualité de l'eau disponible se dégrade d'année en année. La pollution a augmenté de façon inquiétante, aussi bien dans les pays développés (nappes phréatiques gravement menacées par les rejets industriels ou agricoles) que dans les pays pauvres (rejets en milieu aqueux sans traitement préalable, mauvaise gestion des déchets).

La possession de l'eau est vitale et ce n'est pas un hasard si la bataille pour le contrôle du Tigre et de l'Euphrate a opposé la Turquie à l'Irak et au Kurdistan . Les eaux du Jourdain restent une source intarissable de « conflits » entre Israël, la Palestine et la Jordanie. Le fleuve Cenepa en Amérique du Sud, le fleuve Amour, qui sépare la Chine de la Sibérie, font craindre, dans l'avenir, les pires des débordements. Les quelques tensions frontalières liées à l'eau çà et là, dans le passé et dont les riverains ont toujours fini par s'entendre en sont des prémices. Le fleuve Sénégal, source de production de quelques milliers de Kwh/an, est un exemple d'intégration et de gestion commune entre le Mali, la Mauritanie et le Sénégal dans le domaine de l'énergie à travers l'Organisation de la Mise en Valeur du Fleuve Sénégal.

Au Sénégal la population est estimée à plus de 10 589 571 avec une demande journalière en eau croissante, laquelle du reste est loin d'être satisfaite. Dans le domaine de l'eau, ce pays est confronté à deux problèmes majeurs que sont :

- La qualité et la quantité de l'eau de boisson
- L'évacuation des eaux usées

La zone qui s'étend entre le fleuve Sénégal et l'ex - Sine Saloum donne des eaux de boisson dont la teneur en fluor est considérable. Cette situation est accentuée par une consommation

élevée de thé dans ces milieux car une tasse de thé apporte 0,5 mg de fluor[3] et par un usage régulier de pâtes dentifrices à haute teneur en fluor sans tenir compte de la spécificité locale.

A l'exception de la presqu'île du Cap-Vert, la région Ouest du pays est une zone de concentrations largement au-dessus des normes en vigueur.(dose alarmante). On observe une diminution progressive de la teneur en fluorure dans les eaux souterraines en s'éloignant vers l'Est pour atteindre une concentration presque nulle dans la partie orientale du territoire.

Une eau contenant environ 1,5mg/L d'ions fluorures contribue à renforcer l'émail des dents(réduction des risques d'apparition de caries dentaires) alors que pour une concentration plus élevée, la fluorose dentaire est favorisée et les dents marbrées. Par conséquent pour une eau de qualité destinée à la consommation, il faut selon les cas augmenter ou réduire la concentration en ions fluorures.

La plupart des rejets industriels et domestiques sont déversés en mer sans pré-traitement. Des volumes de plus en plus importants d'eaux usées rejetés(13,24 millions de m³/an)[4] contenant certaines substances chimiques(métaux lourds) font peser des menaces sur la santé des populations soit directement(dermatose, intoxication) soit indirectement(répercussion sur la faune et la flore). La maladie d'itaï itaï due à l'effet cumulatif du cadmium dans l'organisme des poissons en est un exemple.

Dans le cadre des activités du Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université Cheikh Anta Diop qui adhère au fait que l'eau et l'assainissement constituent l'un des cinq piliers du développement durable aux côtés de l'énergie, de la santé, de l'agriculture et de la biodiversité, nous avons entrepris de nous intéresser à l'étude de l'excès de fluor dans l'eau de boisson et la présence de cations métalliques toxiques dans les eaux de rejet. Dans la première partie de ce document nous présentons l'état de l'art sur l'élimination du fluor, une étude bibliographique sur les techniques membranaires et les mécanismes de transfert de matière en nanofiltration suivis des résultats de nos recherches qui vont permettre de montrer qu'il est possible de baisser les teneurs en fluorure par nanofiltration conformément aux recommandations de l'O.M.S et d'envisager avantageusement son application pour une production d'eau potable dans les localités concernées par le problème du fluor au Sénégal.

Dans une deuxième partie, nous avons essayé de mettre au point une technique d'élimination sélective de métaux lourds en solution par ultrafiltration assistée de micelles à partir d'une famille de molécules tensioactives synthétisées et caractérisées dans le cadre d'un travail antérieur ; nous tentons ici de montrer que l'efficacité d'une telle méthode est fonction des conditions physico-chimiques du milieu et de la nature des ions métalliques à éliminer.

PREMIERE PARTIE

I. ETAT DE L'ART

Les effets des fluorures contenus dans les eaux de boisson, bénéfiques ou néfastes en fonction de leur concentration, sont connus depuis de nombreuses années[5,6]. Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes[7]. En France, un arrêté interministériel du 31 octobre 1985 a autorisé la fabrication et la vente de sel de table fluoré à 250 mg/kg de sel[8]; même si l'usage n'est cependant pas autorisé dans les collectivités ou dans l'industrie alimentaire. Le fluor est utile contre les caries et durcit l'émail des dents ; à plus forte concentration il fragilise les os ou provoque des points de cristallisation favorisant l'apparition d'arthroses articulaires déformantes : c'est la fluorose[9]. La consommation courante d'une eau de concentration en ions fluorure entre 2 et 4 mg/L par un enfant de moins de six ans entraîne inéluctablement une **fluorose dentaire** qui se traduit par des dents marbrées (coloration définitivement jaune ou marron foncé). La fluorose dentaire se définit comme étant une hyperminéralisation de l'émail dentaire induite par le fluor à proximité de la dent en développement pendant la phase sécrétoire et de maturation des phénomènes menant à la formation de l'émail. Lorsque la concentration en ions fluorure est supérieure à 4 mg/L avec une exposition d'au moins 2 années consécutives, il se produit dans le temps une **fluorose osseuse** qui se traduit par des problèmes de santé beaucoup plus importants (gonflement des membres supérieures et/ou inférieures, déformation de la colonne vertébrale, blocage de certaines articulations....).

Il a été établi selon une étude menée en juillet 2000 par des médecins de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar dans le cadre du groupement COWI-Polyconsult-Projet Sectoriel Eau au Sénégal, que la sévérité d'une fluorose dentaire est liée entre autres facteurs à la concentration en ions fluorure et à la durée d'exposition. Par contre aucune corrélation n'a pu être établie entre la concentration des ions fluorure dans l'eau de boisson et la sévérité des lésions de type fluorose osseuse.

La réglementation concernant la qualité de l'eau destinée à la consommation pour le fluor tient compte, en principe, de la consommation journalière et de la température moyenne du milieu.

Exemple de quelques normes en vigueur:

- Institut Sénégalais de Normalisation (ISN) : 2 mg/L
- Normes Françaises (décret 2001 – 1220): 1,5 mg/L
- Recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) : 1,5 mg/L suivant la température.

De nombreux pays possèdent des régions où certaines eaux présentent des teneurs en fluor supérieures à ces normes: Moyen orient, Afrique du nord, Sénégal, Kenya, Inde, USA, France.....cependant, face à des facteurs comme l'accroissement démographique et la relative rareté des eaux de pluie dans certaines zones, les ressources en eaux alimentaires et de bonne qualité se font de plus en plus rares. « Aujourd'hui déjà plus de 1,5 milliards de personnes n'ont pas accès à une eau potable saine. Selon l'OMS, ce sont 15 millions d'être humains qui meurent chaque années après avoir bu de l'eau non potable, ou faute de n'avoir pas accès à l'eau potable[10]». La possibilité de recueillir l'eau météorique pour la consommation humaine devient désespérée malgré qu'elle présentait des inconvénients essentiellement dus à son mode de collecte et de stockage. Une seconde possibilité consiste à prélever l'eau de surface qui, pour être consommable, nécessite une dépollution très difficile à réaliser et à développer en raison des activités humaines diverses et croissantes. Le traitement des eaux fluorées des réserves souterraines devient alors progressivement une nécessité.

Ce chapitre se propose de faire l'état de l'art sur les possibilités de traitement des eaux de boisson naturellement riches en fluor.

I.1. PROCÉDES CHIMIQUES

I.1.1. Réaction de précipitation

Ce procédé fréquemment utilisé en traitement de l'eau, utilise des quantités importantes de réactifs et dans certains cas entraîne l'apparition d'éléments indésirables.

Coagulation – Flocculation – Décantation

Elle se fait en trois étapes et sa cinétique conditionne le dimensionnement des appareils dont la mise en œuvre n'est pas toujours aisée.

L'exploitation d'un de nos résultats de Jar test sur une eau du réseau de Maisons Laffite(Paris) dopée en fluorures de sodium, à la limite puis au dessus de la saturation en coagulant (CaCO_3) avec et sans flocculant WAC HB, a permis de valider cette méthode. La présence de carbonate dissous dans le milieu entraîne une compétition avec les ions fluorure, du moins, lorsque le titre alcalimétrique complet(TAC) est inférieure à 15°F . Lorsque la quantité de carbonate est maximale, le taux d'élimination des fluorures reste sensiblement le même quelle que soit la sursaturation en coagulant ou l'ajout de WAC HB qui ne pourra qu'améliorer la taille des floes (tableau 1) donc le temps de décantation, mais pas l'abattement en fluorure résiduel. Le WAC HB est un PACS (PolyAluminium ChloroSulfate) de haute basicité.

[NaF] _{initial} =5ppm	J1	J2	J3	J4	J5
Coagulant (mg)	10	50	100	250	500
F ⁻ résiduel (ppm)	2,42	2,48	2,26	2,34	1,96
Coagulant (mg)	10	50	100	250	500
Floculant (ppm)	10	10	10	10	10
F ⁻ résiduel (ppm)	2,06	2,16	2,34	2,00	2,16

Table 1 Résultats de différents Jar - tests à Veau = 1 L, pH = 8,06 et T = 20°C

Ce procédé qui a pour inconvénient d'être discontinu en jar - test, nécessite une décantation après l'étape de coagulation - floculation et engendre de fortes quantités de réactifs.

Sulfate d'aluminium

Cette méthode a fait l'objet de plusieurs études notamment dès 1934 par Boruff[11], en 1936 par Kempf et al.[12], en 1958 par Culp and al.[13], en 1984 par Travy[14] et récemment en février 2000, revue par Rebeyrol et Euzen. Le sulfate d'aluminium, sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25 µm, se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium.

En plus de la nécessité d'une quantité élevée de produit pour une faible teneur en fluorure, la concentration en sulfate devient très élevée dans l'eau traitée lorsqu'on utilise le sulfate d'aluminium. Cependant dans les cas où le sulfate d'aluminium est remplacé par du polychlorosulfate basique d'aluminium, la teneur en sulfate n'est pas modifiée à cause du pouvoir floculant mais celle des chlorures s'élève de 28% environ par rapport à l'eau brute. Ce qui pose le problème d'apparition d'ions indésirables. Mazounie et Mouchet[15] ont constaté une évolution du fluor résiduel en fonction du pH à dose constante de sulfate d'alumine, et ont trouvé que la zone de pH pour une élimination optimale des fluorures par cette méthode, se situe au voisinage de pH = 6,5.

Des résultats de laboratoires qui n'ont pas encore fait l'objet d'expérimentation à l'échelle industrielle montrent qu'il est possible de rendre potable une eau contenant un excès de fluor par utilisation du phosphate d'aluminium[16]. Leurs auteurs soutiennent que c'est une

méthode meilleure que celles en cours puisque qu'elle est extensible à d'autres sels, couvre une très large gamme de pH et reste moins sensible aux variations de températures.

1.1.2. Défluoruration par adsorption

Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique du fluor avec une nécessité de maîtriser le pH du milieu. Des études approfondies sur l'utilisation d'adsorbant locaux dans les pays en développement pourrait baisser les coûts de façon significative et rendre le procédé plus attrayant. Les matériaux adsorbants actuels présentent une faible durée de vie et les difficultés de leur régénération limitent la possibilité d'utilisation à grande échelle.

Alumine activée

L'alumine activée est obtenue par calcination, sans dépasser 500°C, de l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ provenant d'une attaque alcaline de la bauxite.

La filtration sur alumine activée intéresse un large domaine d'activités. L'alumine activée est susceptible de fixer des anions comme des cations; on parle dans la littérature d'échange d'ions, de précipitation, de polymérisation et d'adsorption[17-20]. Rappelons que la surface des alumines est constituée d'acides de Brønsted et d'acides de Lewis dont seuls les premiers seraient actifs.

Il ressort de la littérature que les données sur la capacité de rétention des ions fluorure de cet adsorbant varient considérablement d'un auteur à l'autre en fonction de différentes conditions opératoires. Les paramètres comme la granulométrie du matériau filtrant, la concentration initiale en fluorure, l'alcalinité et le pH de l'eau brute sont des paramètres très influents sur la capacité de fixation des ions. Néanmoins, l'alumine activée assure de façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure (> 80%) avec de plus une élimination quasi totale du fer présent dans la solution. Cependant son manque d'efficacité sur l'élimination de la salinité compromettrait la pertinence de son utilisation pour le traitement des eaux saumâtres fluorurées. C'est pourquoi sa mise en œuvre devrait tenir compte des critères techniques (caractéristiques de l'eau à traiter) et économiques (coût de la régénération au sulfate d'alumine ou à la soude et à l'acide, ou bien à l'aluminate de soude qui pourraient être remplacés par des produits locaux tel que le charbon de noix de coco).

La régénération au sulfate d'alumine ne dépend pas de sa concentration ; 70 kg de sulfate d'alumine sont obtenus par mètre cube d'alumine activée traitée et ce système est plus rentable lorsqu'on procède à une régénération à co-courant suivie d'un lavage à contre

courant. Le fer est totalement éliminé en même temps pendant qu'on assiste à un relargage d'aluminium dans l'eau traitée.

La régénération à la soude se fait en deux étapes : contre courant et co-courant avec un lavage intermédiaire à l'eau. Ensuite on neutralise progressivement le lit filtrant par de l'eau brute acidifiée à l'acide sulfurique.

La régénération à l'acide sulfurique se fait à contre courant avec dégagement de dioxyde de carbone et obtention d'une solution de pH 3,5 environ. Cette méthode est moins onéreuse et son efficacité est en moyenne meilleure que celle au sulfate d'alumine.

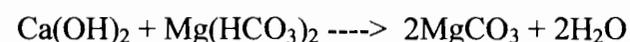
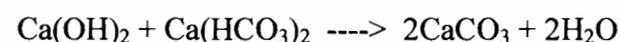
La régénération à l'aluminate de soude est techniquement possible mais n'est pas compétitive économiquement.

Il ressort de ces différentes méthodes de régénération que celle à la soude s'avère en moyenne plus efficace et moins coûteuse que les autres, bien que sa mise en œuvre soit plus compliquée.

Décarbonatation à la chaux

L'excès de chaux en présence d'hydrogénocarbonate de calcium et de magnésium, produit une co-précipitation du carbonate de calcium et surtout de la magnésie qui adsorbe le fluor. C'est une méthode employée pour des eaux fortement magnésiennes avec de faibles teneurs en ions fluorure. Par exemple une concentration de 130 ppm en magnésium est nécessaire pour adsorber 4 ppm de fluorures. Une installation industrielle basée sur ce principe a été construite à Bloomdale (Ohio, USA) où la teneur en fluorure a été réduite de 2,2 à 1,2 mg/L.

Les réactions chimiques sont décrites comme suit :



Matériaux à faible coût

Ce sont des produits naturels en quantité inestimable et qui présentent une capacité d'adsorption de l'ion fluorure en fonction du temps de contact, du pH puis de la quantité utilisée. Ces matériaux connus sous les noms de bentonite, charfine, kaolinite, lignite et la graine nirmali peuvent sous certaines conditions, extraire environ 40% de fluorures. La bauxite activée à un rendement inférieur à celui de l'alumine activée; mais la combinaison de son faible coût et de sa facilité d'accès, la rend très attrayante.

I.1.3. Défluoruration par échange d'ions

L'Apatite

Le précipité de fluoroapatite insoluble ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2) s'obtient à partir de l'apatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3), en présence de fluorures de calcium. On retrouve ce même principe d'échange d'ions (Fluorure – carbonate) dans le cas de l'hydroxy apatite qui peut être obtenu à partir des os de bétail ou par voie synthétique.

Les os de bétail calcinés ont été mis au point en Thaïlande pour une défluoruration des eaux de consommation à l'échelle familiale. L'appareil est constitué d'un tube en PVC (75 cm de long et 9 cm de diamètre muni d'un robinet sur sa partie inférieure et d'un trou au sommet pour la recirculation de l'eau. De bas en haut on note une couche de charbon actif d'environ 300 grammes pour éliminer les odeurs, une couche de 1000 grammes d'os calcinés dans un four à 600°C pendant 20 minutes et une couche de 200 grammes de cailloux environ pour éviter le flottement. Avec un débit de 4 l/h, la teneur en fluorure d'un volume de 480 litres d'eau de boisson passe de 5 mg/L en fluorure à 1 mg/L. La durée de vie de telles installations à l'échelle familiale est de l'ordre de 3 mois.

À l'échelle industrielle, les os calcinés sont remplacés par des phosphates synthétiques qui sont des mélanges d'acide phosphorique et de chaux. Ce produit synthétique se présente sous forme de poudre ou de granules. La forme granulaire fonctionne mieux que la poudre. La teneur initiale en fluor n'influe pas sur la capacité de fixation, qui diminue cependant lorsque la dureté de l'eau augmente. Le pH est compris entre 6,5 et 8 et ce matériau peut être régénéré à la soude à 1% suivi d'un rinçage à l'acide chlorhydrique 0,7%. On trouve un re-largage souvent important de phosphates dans l'eau traitée.

Une unité industrielle appliquant cette méthode et basée à Britton (Dakota, USA) a changé de matériau de filtration au bout de 4 ans de fonctionnement (la cendre d'os a remplacé le phosphate tricalcique synthétique) à cause des pertes excessives de matériau allant jusqu'à 52% par an.

Résines échangeuses d'ions

Il n'existe actuellement pas à notre connaissance de résine spécifique aux ions fluorures. Les résines anioniques fortes disponibles sur le marché mondial ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis à vis des ions fluorure. Leur coût élevé les rend inadaptées pour ce genre d'étude.

I.2. PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES OU A MEMBRANES

Ces procédés ont l'avantage de pouvoir se passer de réactifs chimiques et d'une étape de régénération. L'application industrielle des techniques à membrane dans ce domaine dépendra en grande partie de leur sélectivité pour les ions fluorure et de la consommation énergétique afin de les rendre économiquement compétitifs.

I.2.1. Electrodialyse

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiment de même parité augmente alors (concentrat) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât). L'électrodialyse est une technique qui permet une élimination du fluor afin que le produit réponde aux normes prescrites par l'ISN ou l'OMS. Cependant elle est inadaptée aux eaux saumâtres (salinité >1 g/L) et n'assure pas une désinfection de l'eau à traiter.

L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorure. La compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur.

I.2.2. Osmose inverse

La sélectivité des membranes d'osmose inverse est d'origine physico - chimique, basée essentiellement sur le mécanisme de solubilisation – diffusion pour le transfert de solutés. Ce mécanisme d'élimination ionique dépend donc de l'interaction entre la membrane et les ions présents dans l'eau. Ce sont des membranes de type dense permettant de travailler entre 8 et 100 bars (coût énergétique élevé). L'osmose inverse est une technique très efficace pour éliminer la quasi totalité des sels minéraux présents en solution (pas de sélectivité entre les sels), ce qui justifie son utilisation sur plusieurs installations mondiales de dessalement. Pour les besoins d'une eau de boisson, il faut re-minéraliser par la suite (sans fluor) pour qu'elle puisse être considérée comme potable.

La phase de pré traitement (clarification) généralement très importante peut atteindre 60% du coût du traitement global.

Ainsi, l'osmose inverse, malgré son avantage d'être simple, compact et pouvant fonctionner en continu, présente un coût d'investissement et de fonctionnement élevé en plus des inconvénients comme la reminéralisation et la forte sensibilité vis à vis des solutions oxydantes.

I.2.3. Nanofiltration

Les membranes sont de type microporeuse permettant des pressions ne dépassant pas 20 bars. La nanofiltration n'est pas à proprement parlé une nouvelle technique, mais son domaine d'application, compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, est particulièrement étudiée depuis quelques années. La sélectivité est à la fois d'origine physique (convection) et chimique (solubilisation–diffusion)[21]. Sous certaines conditions la nanofiltration permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures[22-24] et de garder une minéralisation suffisante à l'eau (adoucissement partiel) pour quelle soit directement potable et ceci à un coût inférieur à celui de l'osmose inverse.

I.3. CONCLUSION ET CHOIX DU PROCEDE

Les réactions de précipitation ou de co précipitation ont montré leurs limites de performance à cause des quantités importantes de produits chimiques ayant une incidence sur le coût du traitement sans compter la production de boues engendrées.

La filtration sur alumine activée semble la plus répandue car étant l'un des rares procédés à assurer une élimination spécifique des fluorures, même à concentration élevée, en plus de la possibilité de régénération du matériau. Par ailleurs ce procédé paraît inadaptée pour traiter à la fois l'excès de fluor et de salinité.

L'osmose inverse ne peut répondre à cette question à cause de l'élimination quasi totale des sels minéraux et nécessitant une re-minéralisation afin de revenir dans les normes d'eau potable. Son coût peut être revu à la baisse dans le cas d'un mitigeage, c'est à dire le mélange de la solution traitée et de celle à traiter dans des proportions définies, et améliorer sa compétitivité vis à vis de la nanofiltration.

La nanofiltration apparaît finalement comme l'unique procédé qui permet à la fois un abattement suffisant en ions fluorure et également une déminéralisation partielle des eaux à caractère saumâtre. Ce qui justifie, en dehors des considérations de coût, le choix du procédé de nanofiltration pour le traitement des eaux saumâtres et l'étude des conditions optimales tenant compte des caractéristiques de l'eau à traiter.

II. TECHNIQUES MEMBRANAIRES

Les opérations de filtration, de séparation membranaire ont envahi le monde moderne et sont utilisées quotidiennement dans les industries où elles occupent une place de plus en plus importante.

L'essentiel des fluides qui interviennent dans l'industrie moderne sont filtrés ou purifiés par des techniques membranaires avant leur utilisation.

II.1 CLASSIFICATION DES TECHNIQUES A MEMBRANES

Il n'est pas aisé de faire une classification des procédés à membrane destinés aux traitements des solutions. Néanmoins, deux types de classifications peuvent être dégagés :

- ◆ composés qui passent à travers la membrane : soluté et solvant
- ◆ types de membranes et d'énergie mise en jeu, pour assurer le transfert du solvant et/ou des solutés .

II.1.1. Cas de transfert de soluté ou de solvant

Lorsqu'on veut séparer les composés d'une solution, on peut choisir de faire passer les solutés, moins concentrés, à travers la membrane plutôt que la grande masse de solvant. Les solutés qui traversent plus ou moins sélectivement la membrane permettent leur séparation ; c'est ce que l'on appelle dialyse et qui est la plus ancienne des techniques à membranes.

Des années 60 aux années 70, on est donc passé de membranes assurant un transfert sélectif des solutés, sans transfert de solvants, à des membranes assurant le transfert de solvants, avec rétention sélective des solutés. Ces dernières techniques ont pris un essor considérable durant les années 70 en particulier dans les industries agro-alimentaires : laiteries (ultrafiltration) et pour le dessalement des eaux saumâtres (osmose inverse).

Les cas de transfert de solvant à travers la membrane, en entraînant sélectivement les solutés, constituent des techniques plus récentes appelées osmose, osmose inverse, micro, ultra et nanofiltration .

Pour ces dernières, le transfert du solvant est proportionnel à la pression et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

Or pour que la membrane puisse résister à la pression, il était nécessaire d'augmenter son épaisseur. Cette difficulté fût résolue grâce à la création de membranes « asymétriques » constituées d'une fine couche active sélective sur un support macro poreux dont l'intérêt est d'améliorer la résistance mécanique de la membrane[25]. Avec de telles conditions, il est tout

à fait possible de travailler à des pressions élevées en maintenant une forte perméabilité et donc augmenter considérablement les débits de solvant. Ce qui explique que les techniques de solvotransfert soient de loin les plus développées dans le milieu industriel.

On peut donc faire un premier type de classification qui distingue d'une part les dialyses où ce sont les solutés qui passent sélectivement à travers la membrane et d'autre part la technique de solvotransfert où c'est le solvant qui traverse la membrane avec entraînement sélectif des solutés (osmose, ultrafiltration).

Le développement de la deuxième catégorie, où c'est le solvant qui passe à travers la membrane, n'a pu se faire de façon rentable, qu'après l'apparition, des membranes asymétriques. En effet seules ces dernières permettent un débit de solvant suffisant, par unité de surface de membrane.

Ceci étant, les techniques avec transfert de solvant, sous l'action de la pression, se sont développées beaucoup plus rapidement et sont actuellement celles qui sont le plus utilisées.

Pratiquement toutes les membranes industrielles sont des membranes asymétriques.

II.1.2. Cas du type de membrane et de l'énergie de transfert

Les membranes tiennent leurs caractéristiques de « barrière » essentiellement de leurs propriétés structurales et de leurs compositions. Toute membrane doit répondre à plusieurs exigences difficilement compatibles :

- réaliser la séparation, ce qui implique une structure relativement fermée,
- posséder une bonne résistance mécanique, ce qui implique une épaisseur suffisante,
- permettre un débit de perméation élevé, ce qui implique à la fois une structure

relativement ouverte et une faible épaisseur.

La recherche de compromis satisfaisant amène les constructeurs à jouer simultanément sur quatre caractéristiques que sont la nature du matériau, la texture, la structure et la polarisation électrique de la membrane.

Chacun de ces choix détermine un type de membrane. Les membranes sont principalement divisées en trois grandes familles :

- les membranes microporeuses caractérisées par leur diamètre de pores ou par leur « seuil de coupure » ; c'est à dire la masse molaire au dessus de la quelle les molécules sont retenues par la membrane,
- les membranes denses, sans porosité apparente ou dont le diamètre des pores est de l'ordre de grandeur des molécules qui la composent.

On peut les considérer comme des milieux hydro-organiques car elles sont gonflées à l'eau et à l'échelle macroscopique,

- les membranes ioniques. Elles sont denses, comportent des groupements fonctionnels chargés et sont analogues aux résines échangeuses d'ions : d'anions, de cations ou amphotères ou encore bipolaire (anion sur une face, cation sur l'autre).

Le transfert sélectif à travers ces membranes se fait dans tous les cas grâce à une différence de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Ce transfert est provoqué par l'action de trois principales sources d'énergie :

- ◆ une différence de concentration
- ◆ une différence de potentiel électrochimique,
- ◆ une différence de pression.

À partir des trois types de membranes et des trois sources d'énergie énoncées, on peut établir neuf principales techniques à membranes

Type de membrane \ Source d'énergie	Microporeuse	Dense	ionique
Différence de Concentration	Dialyse moléculaire	Osmose	Dialyse ionique
Différence de Potentiel	Electro ultrafiltration	Electro Osmose	Electro dialyse
Différence de Pression	Micro, ultra ou nanofiltration	Osmose Inverse ou Nanofiltration	Piézo dialyse

Table 2 Différentes techniques à membranes en fonction du type de membrane et de l'énergie de transfert

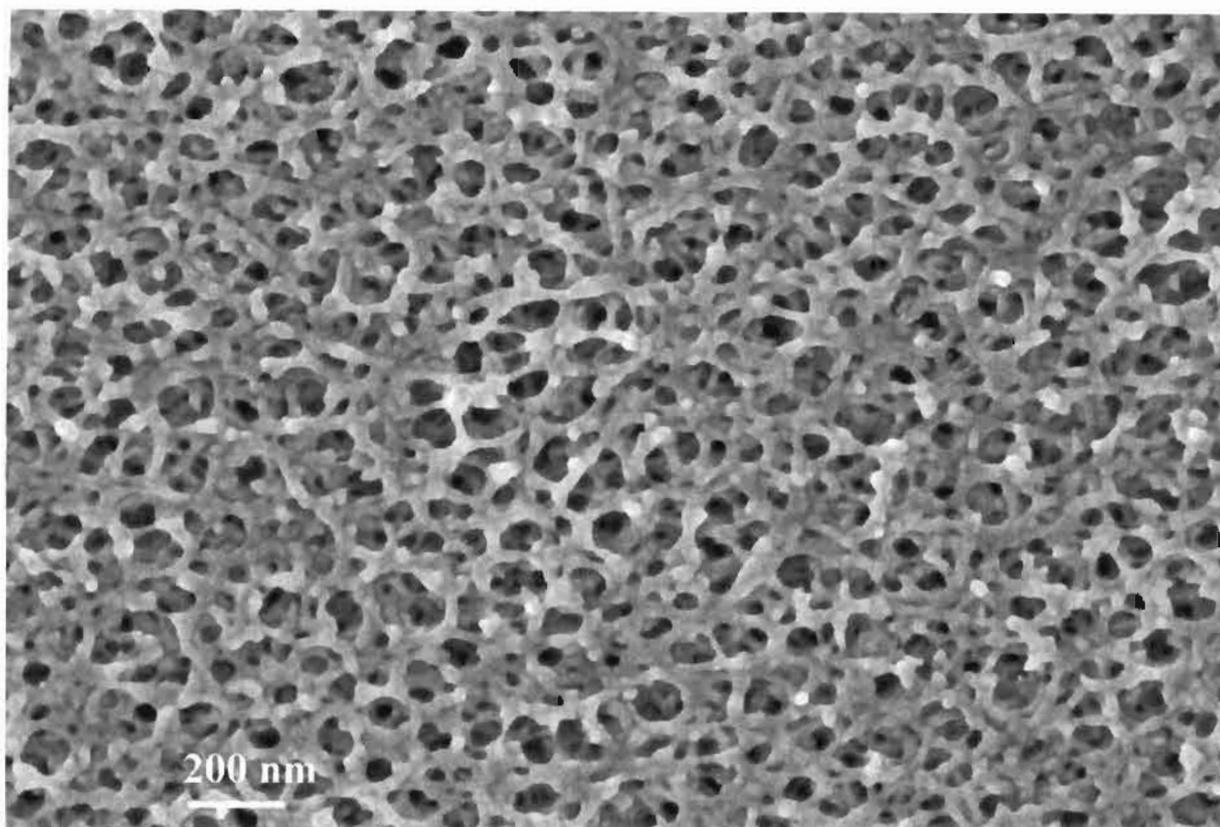


Figure 1 Image MEB de la membrane PES vierge de seuil de coupure 100 kDa (Tension 2kV ; Grossissement 5000000 ; Détecteur à 90 ; dépôt Pd-Pt 2nm)

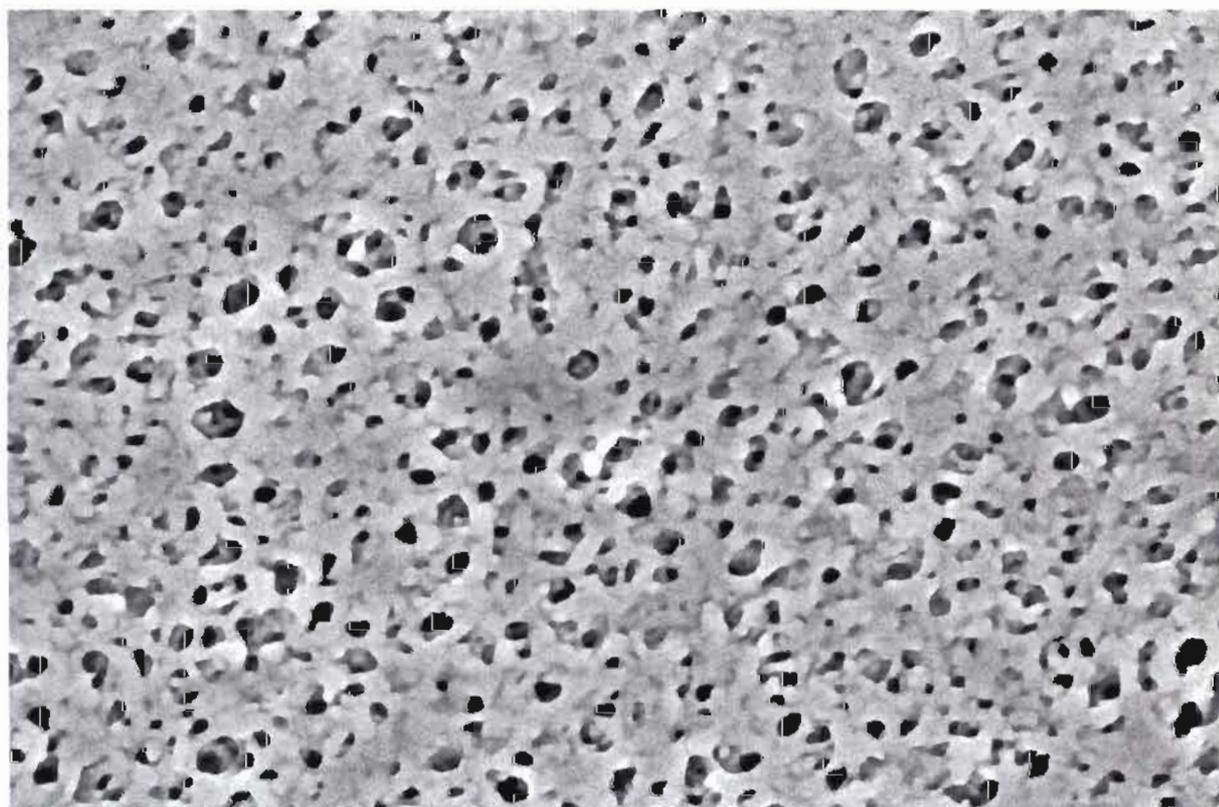


Figure 2 Image MEB de la membrane PES colmatée par de l'albumine de sérum de bovins de seuil de coupure 60 kDa (Tension 2kV ; Grossissement 5000000 ; Détecteur à 90 ; dépôt Pd-Pt 2nm)

II.2. POLARISATION ET COLMATAGE

II.2.1. Polarisation

Lorsque le débit de perméat augmente, la concentration du soluté au voisinage de la membrane augmente jusqu'à atteindre la limite de solubilité : un gel de concentration peut se former à la surface de la membrane, qui subit une polarisation ; le débit de perméat atteint une limite qui dépend essentiellement du régime d'écoulement (turbulence) et des concentrations (diffusion).

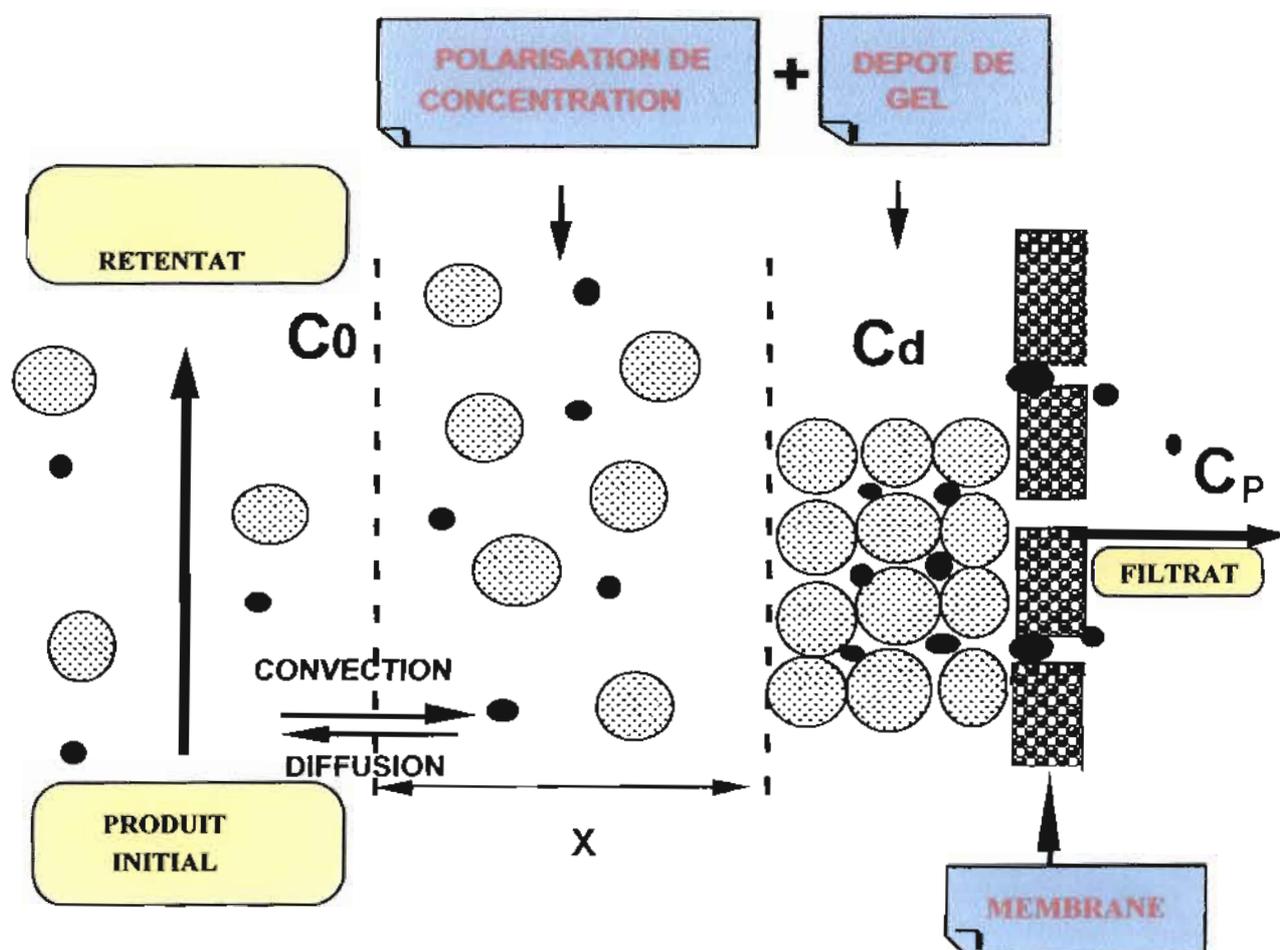


Figure 3 Mécanisme de polarisation et de colmatage

II.2.1.1 Théorie du film de gel

Dans une opération de filtration tangentielle, la solution initiale constituée de molécules de tailles inférieures et supérieures au diamètre de pores moyens, circule généralement en régime turbulent.

Dans la pratique l'opération de filtration tangentielle est limitée par le phénomène de polarisation de concentration qui se crée toujours au voisinage de la membrane et dont le régime est laminaire.

L'étude de cette couche dite de « polarisation de concentration » a fait apparaître la notion de « théorie du film »[26-28].

L'accumulation de soluté dans la couche de polarisation est due à deux phénomènes :

- un mouvement de convection, dû au gradient de pression.
- un mouvement de diffusion-solubilisation inverse dû au gradient de concentration.

Le rejet par la membrane de grosses molécules de taille supérieures au diamètre moyen des pores crée un dépôt au contact direct de la membrane de concentration C_d supérieure à la concentration initiale C_0 . Lorsque ce dépôt atteint une concentration critique de gélification C_g , il se forme une couche de gel souvent appelée « membrane dynamique » car, en général, sa perméabilité est plus faible que celle de la membrane. Cette couche de gel diminue fortement la densité de flux de perméat et se comporte comme une nouvelle membrane qui régule le transport de matière[29].

Lorsque l'on atteint la limite de solubilité des sels en osmose inverse ou lorsque l'accumulation de solutés de tailles supérieures au diamètre moyen des pores à l'interface peut former une couche concentrée plus ou moins gélatineuse, appelée couche de gel, la couche de polarisation devient le siège du colmatage[30].

Le flux massique de solutés s'exprime pour un mouvement de convection : $J_s = J_p \cdot C_x \cdot R$ (1)

avec: J_s = Débit massique de soluté par unité de surface, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

J_p = Débit volumique de perméat par unité de surface, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

C_x = concentration en soluté dans la couche de diffusion variable de C_0 à C_d , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

R = résistance hydraulique totale

et pour un mouvement de diffusion, d'après la loi de FICK : $J_s = D \cdot \frac{dC}{dx}$ (2)

avec D = coefficient de diffusion du soluté à l'interface membrane-soluté.

$\frac{dC}{dx}$ = gradient de concentration du soluté dans la couche de diffusion d'épaisseur x , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$

A l'équilibre, en régime stationnaire, on doit avoir :

$$\{\text{densité de flux massique}\} = [\text{densité de flux massif convectif}] - [\text{densité de flux diffusionnel}]$$

$$J_p \cdot C_p = J_p \cdot C_x \cdot R - D \cdot dC/dx \quad (3)$$

Considérant que les mouvements de diffusion compensent les mouvements de convection et que les flux de soluté sont opposés et égaux, on doit avoir :

$$J_p \cdot C_x \cdot R = D \cdot dC/dx \quad (4)$$

L'intégration de cette équation ci-dessous permet d'écrire le flux de perméat selon que le soluté est totalement ou partiellement retenu :

$$\text{-Rétention totale de soluté :} \quad J_p = (D / xR) \cdot \text{Ln } C_d/C_o \quad (5)$$

$$\text{-Rétention partielle de soluté :} \quad J_p = (D / x \cdot R) \text{Ln } (C_d - C_p)/(C_o - C_p) \quad (6)$$

$$\text{On en déduit } \text{Ln } C_d/C_o \text{ ou } \text{Ln } (C_d - C_p)/(C_o - C_p) = J_p R x/D = J_p R/K \quad (7)$$

avec K le coefficient de transport = D/x

Le facteur de polarisation noté γ , est défini comme étant le rapport de concentration de soluté à la surface de la membrane (C_d) par la concentration de soluté dans la solution d'alimentation C_o

$$\gamma = C_d/C_o \text{ ou } (C_d - C_p)/(C_o - C_p) = e^{J_p R/K} \quad (8)$$

Toute évolution du flux de solvant dans le perméat se traduit par une variation simultanée du flux de soluté au niveau de la membrane et donc du facteur de polarisation dans le même sens. L'idéal recherché étant un flux de solvant dans le perméat très élevé et un facteur de polarisation réduit au minimum, il s'agira simplement de jouer sur le coefficient de diffusion D et de l'épaisseur de la couche de diffusion x qui dépendent aussi des propriétés de la solution et des conditions opératoires.

Ainsi la « théorie de film » et la « théorie de gel » sont intimement liées, par le facteur de polarisation γ , aux conditions physico-chimiques régnant en amont (pH, température, conductivité...).

II.2.1.2 Facteurs de Résistance hydraulique

La perméabilité A de la membrane au solvant est une caractéristique intrinsèque de celle-ci, à laquelle on associe une résistance totale par unité de surface R_m . $R_m = (A/L)^{-1} \quad (9)$

L : épaisseur de la membrane, m et R_m représente la résistance hydraulique de la membrane.
La loi de Hagen-Poiseuille montre que la densité de flux de perméat (J_p) pour un solvant pur est directement proportionnelle à la pression transmembranaire appliquée :

$$J_p = (1/R_m) (\Delta P / \eta) \quad (10)$$

ΔP = différence de pression de part et d'autre de la membrane, Pa

η : viscosité dynamique du perméat, Pa.s

Dans la pratique il s'ajoute à la résistance hydraulique de la membrane une résistance du colmatage composée de la résistance hydraulique de dépôt (R_d) et la résistance de la couche de polarisation de concentration (R_{cp}). En tenant compte de la pression osmotique dans la couche limite ($\Delta\Pi$) qui s'oppose à la pression transmembranaire appliquée (ΔP), la pression de transfert efficace ΔP_{eff} devient ($\Delta P - \Delta\Pi$) [31].

Compte tenu de la pression de transfert efficace et de la somme des résistances opposées aux transferts de matières par la membrane, le dépôt et la couche de concentration, on rencontre souvent dans la littérature l'équation de Poiseuille modifiée :

$$J_p = 1 / (R_m + R_d + R_{cp}) \cdot (\Delta P - \Delta\Pi) / \eta \quad (11)$$

Ce phénomène de résistance hydraulique est d'autant plus important que le diamètre des pores de la membrane est petit.

II.2.2. Colmatage

L'agent de colmatage ou la couche colmatante sont des termes généraux pour désigner des dépôts sur ou dans la membrane qui affectent la filtration. Le terme "colmatage" est souvent utilisé de façon indifférenciée pour désigner tout phénomène qui est responsable d'une diminution du flux de perméat.

Le colmatage dans ce sens peut mettre en jeu plusieurs mécanismes distincts. Ces mécanismes peuvent être bénéfiques ou non, réversibles ou non. Différents termes techniques s'appliquent à chacune de ces possibilités. Le colmatage n'est pas toujours nuisible. Le terme membrane dynamique décrit des dépôts qui avantagent le procédé de séparation par la réduction du seuil effectif de coupure de la membrane si bien que le composé d'intérêt est mieux retenu.

Comme vu précédemment, le colmatage est l'un des principaux facteurs limitant les performances des procédés de filtration. Dans cette partie, nous nous proposons d'expliquer ce phénomène. La diminution de la densité de flux au cours du temps de filtration est attribuée à un colmatage de la membrane qui est définie par Audinos et al. [32] comme « le résultat d'un

phénomène physique, chimique ou biologique qui obstrue les pores d'une membrane à la surface, et/ou dans son épaisseur ».

II.2.2.1 Raisons Principales du Colmatage

Les causes du colmatage sont multiples. Schaegis et Audinos[33] différencient les mécanismes impliqués dans l'encrassement des molécules suivant la dimension des substances à retenir (micro-organismes, molécules ou ions, particules ou macromolécules).

Bennasar[34] considère deux phénomènes distincts que sont le colmatage externe et le colmatage interne de la membrane pendant que Rumeau[35] préfère parler de colmatage physique et de colmatage chimique.

La décroissance initiale du flux est une résultante de l'ensemble de ces phénomènes et peut être modélisé sous plusieurs formes[36-37].

En dehors des phénomènes de polarisation de concentration, gélification ou dépôts bien connus, avec éventuellement formation d'une membrane dynamique, il existe d'autres problèmes moins bien élucidés et surtout plus difficiles à maîtriser. Le mode d'utilisation optimal d'une membrane va dépendre essentiellement du type de colmatage observé, celui-ci dépendant lui-même de la solution que l'on à traiter.

On distingue généralement le colmatage « physique », que l'on peut limiter, voire éliminer, par des procédés physiques (flux tangentiel, contre-courant ou rétro-lavage) et le colmatage « chimique » qui nécessite un nettoyage et l'utilisation de détergents (soude, acide, oxydant, surfactant...). C'est le colmatage chimique, qui pose le plus de problèmes et est le plus limitant pour la maintenance dans les techniques à membranes.

Si le colmatage physique est causé par la présence de produits majoritaires dans une solution, le colmatage chimique est dû à des composés minoritaires, ce qui rend son étude et sa prévision beaucoup plus difficiles. C'est la raison pour laquelle les premiers ont été largement étudiés, par de nombreux chercheurs (souvent sur des solutions synthétiques, qui permettent de s'affranchir des colmatages chimiques) et très largement publiés, mais qu'il existe beaucoup moins de travaux concernant les colmatages chimiques.

Malheureusement, les colmatages physiques ne représentent que la partie la plus simple, la plus facile à modéliser, mais pas la plus importante sur le plan des applications.

Des études expérimentales plus complètes seront nécessaires, surtout si l'on veut traiter des eaux ou des effluents, qui sont obligatoirement des solutions (ou des suspensions) extrêmement variables dans l'espace et dans le temps (*cas des eaux hyperfluorées du Sénégal*).

D'une façon générale, les composés qui sont la cause des colmatages les plus tenaces et qui nécessitent des nettoyages chimiques, sont ceux dont les particules ont un diamètre voisin ou légèrement inférieur à celui des pores de la membrane. Dans une répartition globale de la taille des composés contenus dans la solution, on comprend que ceux dont la taille est voisine de celle des pores de la membrane, soient minoritaires. La prévision du colmatage par une analyse physico-chimique est pratiquement impossible. En micro-filtration par exemple, une solution très claire peut être colmatante, alors qu'une autre solution, beaucoup plus turbide, ne le sera pas.

Les composés les plus colmatants, en ultra et micro filtration, sont donc ceux dont la taille est voisine de celle des pores de la membrane. Il s'agit généralement de fins colloïdes ou de grosses molécules polaires, ou ayant des propriétés tensio-actives. Les fins colloïdes peuvent flocculer à l'intérieur des pores et les grosses molécules s'adsorber en formant un film hydrophobe à la surface, ou à l'intérieur des pores, de la membrane. Les débits sont alors fortement diminués et un nettoyage chimique est nécessaire pour retrouver l'intégrité de la membrane.

La polarisation de concentration fait référence à la mise en place réversible de solutés proches de la surface de la membrane. La polarisation de concentration peut mener à un colmatage irréversible en altérant les interactions entre le solvant, les solutés et la membrane.

La formation d'un gâteau de filtration a lieu sur la surface de la membrane et s'étend dans le canal d'alimentation. Les constituants de la couche colmatante peuvent être plus petits que les pores de la membrane. Une couche de gel peut apparaître du fait de la dénaturation de protéines. De façon générale, l'augmentation de la concentration de soluté en surface peut conduire à des valeurs supérieures à la limite de solubilité : un gel colloïdal peut alors se former à la surface de la membrane.

Le colmatage interne est un phénomène qui peut avoir lieu chaque fois que les distributions de tailles des macromolécules ou particules ont un domaine commun avec la distribution des tailles de pores. Il peut y avoir alors pénétration partielle des espèces dans les pores et obstruction progressive de ces derniers. La taille des pores est réduite et le flux à la sortie du pore est restreint. Le colmatage interne est généralement difficile à nettoyer. Le tableau 3 résume les différents types de colmatage susceptibles d'apparaître à la surface de la membrane

II.2.2.2 Mécanismes de colmatage

Le colmatage peut être caractérisé par le mécanisme mis en jeu et la localisation du phénomène. Les membranes peuvent colmater à différents endroits: à la surface ou dans les pores de la membrane comme illustré dans les figures 4, 5 et 6.



Figure 4 Colmatage par blocage des pores

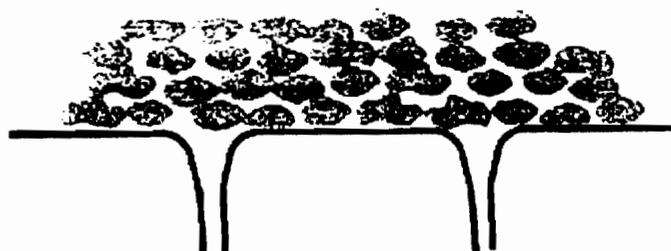


Figure 5 Colmatage par formation d'un gâteau de filtration



Figure 6 Colmatage interne des pores

Le colmatage peut être aussi compris en terme de forces physiques et chimiques mises en jeu. Les agents colmatants résultent de l'attraction entre des solutés ou de l'attraction entre les

solutés et la membrane. Le solvant et les environnements ioniques sont aussi des facteurs clé qui influencent les interactions soluté-soluté et soluté-membrane.

L'agglomération est un terme général décrivant les précipités colloïdaux résultant d'attractions soluté-soluté. Les agglomérats peuvent se déposer sur la surface de la membrane, réduisant la perméabilité. D'un autre côté, l'agrégation contrôlée de solutés peut faciliter l'ultrafiltration. Par exemple, une meilleure rétention de β -lactoglobuline a été obtenue en ajustant le pH de la solution d'alimentation si bien que la protéine s'est agrégée en clusters de deux ou huit molécules[38].

L'adsorption désigne le dépôt d'agents colmatants sur la surface de la membrane résultant d'interactions électrostatiques et chimiques. Ces attractions proviennent de forces intermoléculaires non covalentes telles que les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène. L'adsorption est associée avec un colmatage interne des pores puisque la majeure partie de la surface de la membrane est interne. L'aire interne des membranes d'UF est apparente sur des photographies de section des membranes d'UF. Les photographies dans la littérature montrent aussi des structures comme des éponges qui suggèrent des pores tortueux. L'adsorption peut mener à un colmatage plus extensif. Par exemple, une protéine peut se dénaturer en s'adsorbant à la surface des matériaux des ultrafiltres. La protéine dénaturée attire d'autres protéines, le processus se répète et un dépôt se construit à la surface de la membrane et peut finir par former un gel.

II.2.2.3 Modèles de colmatage

Pour modéliser les colmatages internes ou externes, les lois de filtration frontale à pression constante ou à débit constant, élaborées par Hermans et Bredee en 1936 et citées par Minier et al.[39], sont souvent utilisées. Les calculs complets permettant d'obtenir les équations de filtration à pression constante sous forme linéaire, en intégrant diverses hypothèses quant à l'origine du colmatage, ont été présentés par Peuchot[40]. Ces lois fournissent des relations explicites d'évolution du débit de perméat en fonction du temps. Le tableau 3 résume les hypothèses de colmatage et les différentes formulations de ces lois, chacune pouvant s'exprimer sous la forme d'une relation linéaire. Toutes ces lois prévoient un débit de perméat qui tend vers 0 quand t tend vers l'infini et ne peuvent donc être utilisées que pour modéliser le régime transitoire conduisant au régime stabilisé.

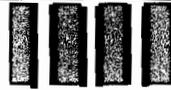
Loi de filtration	Q	Modèle de colmatage de la membrane	Relation linéaire	
Loi d'obturation pure (loi limite)	$Q_0 e^{-K_b t}$		Chaque particule qui se dépose obstrue un pore. Les particules ne peuvent ni se superposer, ni se déposer entre deux pores.	$Q = Q_0 - K_b V$
Loi intermédiaire (loi normale)	$Q_0 / (1 + K_i Q_0 t)$		Chaque particule qui se présente à l'entrée d'un pore l'obstrue. Les particules ne peuvent pas se superposer, mais peuvent se déposer entre deux pores.	$1/Q = 1/Q_0 + K_i t$
Loi d'obturation progressive (loi standard)	$Q_0 / (1 + K_s Q_0 t / 2)$		Le diamètre des pores décroît proportionnellement au volume de filtrat ayant traversé la membrane, par dépôt sur la paroi interne des pores.	$t/V = 1/Q_0 + K_s t$
Loi de filtration sur gâteau	$Q_0 / (1 + 2K_c Q_0^2 t)$		Formation d'un gâteau d'épaisseur croissante au cours du temps	$t/V = 1/Q_0 + K_c V / 2$

Table 3 Lois de la filtration frontale à pression constante inspiré de Minier et Jolival

$$K_c = (a \rho s) / (S^2 \Delta P (1 - m.s))$$

$$K_i = \beta / S_0$$

$$K_s = (2 C_v) / (L S_0) \cdot Q_0^{1/2}$$

$$K_b = J_0 \beta_0$$

avec $J = Q/S = \Delta P / R \eta$ et l'indice « o » correspond à l'instant initiale

J = Densité de flux de filtrat [$L T^{-1}$]

Q = Débit de filtrat, [$L^3 T^{-1}$]

S = Surface filtrante, [L^2]

V = Volume de perméat recueilli, [L^3]

t = temps, [T]

a = résistance spécifique du gâteau, [LM^{-1}]

ρ = masse volumique du liquide, [ML^{-3}]

m = masse de gâteau humide / masse de gâteau sec

s = fraction massique de solides dans la suspension

β = aire bloquée par unité de volume de filtrat, [L^{-1}]

C_v = concentration volumique

L = longueur des pores, [L]

II.2.2.4 Facteurs influençant le colmatage

Comme expliqué précédemment le colmatage résulte d'interactions spécifiques entre les membranes et divers solutés présents dans le flux d'alimentation. Les propriétés du matériau membranaire, celles des solutés ont une influence directe sur le colmatage. D'autres paramètres jouent aussi un rôle important ; ce sont les conditions opératoires telles que la vitesse de circulation tangentielle, la pression et la température.

II.2.2.4.a Propriétés de la membrane

Certaines caractéristiques intrinsèques de la membrane peuvent avoir pour conséquence un colmatage plus ou moins extensif. Les plus importantes sont :

- l'hydrophilie : pour des effluents aqueux, une membrane non colmatante doit être hydrophile. Un matériau hydrophobe aura tendance à adsorber des composés hydrophobes et donc à colmater comme expliqué auparavant.
- la topographie de surface : plus la membrane est rugueuse, plus les composés auront tendance à rester bloqués sur sa surface. Une membrane lisse présentera un plus faible colmatage.
- la charge de surface : Pour des composés chargés, la charge de surface de la membrane joue un rôle crucial. La plupart des membranes étant chargées négativement, des composés chargés positivement seront attirés et adhéreront à la surface de la membrane.
- la taille de pores : le choix des pores de même taille ou un peu plus petits que la taille des particules à séparer intensifie le colmatage qui est alors moins important qu'avec des pores plus gros car ceux-ci ne pouvant être bloqués en interne.

II.2.2.4.b Paramètres du procédé de filtration

En plus des interactions physico-chimiques entre les solutés et la membrane, les paramètres du procédé comme la température, la vitesse de circulation, la pression et la concentration d'alimentation aussi bien que le design de l'équipement peuvent avoir une grande influence sur le colmatage de la membrane.

- Effet de la température : l'effet de la température n'est pas suffisamment élucidé. D'après le modèle de Hagen-Poiseuille, augmenter la température devrait résulter en un flux plus important, ce qui est souvent constaté en pratique. Pourtant dans certains cas, pour la filtration de petit lait de fromage par exemple, le phénomène inverse est observé. A des températures inférieures à 30°C, les débits diminuent avec l'augmentation de la température à cause de la diminution de la solubilité du phosphate de calcium. Mais, lorsque la température augmente davantage, les effets bénéfiques de la température (plus faible viscosité, plus haute diffusivité) surpassent les effets néfastes et entraînent une augmentation du flux. Evidemment, pour des systèmes biologiques, une trop haute température résultera dans un débit plus faible dû à la dénaturation de la protéine. L'adsorption de protéines entre 30 et 60°C augmente généralement avec la température.
- Effet de la vitesse de circulation : de façon générale, plus la vitesse de circulation est élevée, plus le colmatage est faible comme illustré sur la figure 7 car des vitesses élevées tendent à détacher de la surface les matériaux déposés.

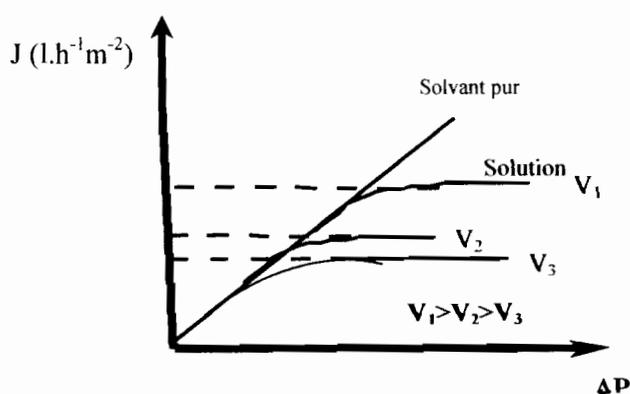


Figure 7 Effet de la vitesse de circulation sur le colmatage

Mais le phénomène inverse peut être observé. Deux effets peuvent l'expliquer. Tout d'abord la pression transmembranaire joue aussi un rôle important. A de basses pressions, les forces de cisaillement sont assez importantes pour minimiser le dépôt de toutes particules sur la surface de la membrane. A pression élevée, les particules vont à la surface de la membrane plus rapidement que les forces de cisaillement ne les en éloignent. Le colmatage est donc plus important. L'autre effet à prendre en compte est la stratification des particules due à la diffusion induite par le cisaillement. Les plus grosses particules sont rejetées loin de la surface. Les petites particules restent proches de la surface en colmatant cette dernière par blocage des pores.

- Effet de la pression : quand la pression transmembranaire est dans la région de pré-gel, le débit augmente. Si la pression augmente davantage, la concentration de polarisation atteint une concentration limite et le débit devient indépendant de la pression. La situation change quand la couche colmatante se forme et commence à être compressée sous les hautes pressions. Augmenter la pression au-dessus de ce point critique diminue davantage le débit.

II.3. FACTEURS REDUISANT LE COLMATAGE ET NETTOYAGE

II.3.1. Facteurs réduisant le colmatage

Les performances des procédés membranaires sont souvent limitées par le phénomène de colmatage qui n'est malheureusement pas possible d'éviter totalement jusqu'à nos jours. Néanmoins de nombreuses études ont permis de limiter ou de retarder son apparition. Elles interviennent sur la membrane, la solution et les conditions opératoires. Mathiasson et Sivik[41] ainsi que Belfort et Altena[42] ont réalisé de bonnes synthèses bibliographiques à ce sujet. Nous décrirons brièvement dans ce qui suit différentes méthodes défavorisant le colmatage .

II.3.1.1 Choix de la membrane

En fonction du diamètre des matières en suspension ou des particules, on doit choisir un diamètre moyen de pores de membrane afin d'éviter une coïncidence des diamètres qui entraînerait une obstruction des pores. Le type de membrane à choisir tient compte de la nature de la solution à traiter dans le sens de la limitation des interactions possibles entre les deux.

II.3.1.2 Prétraitement de la solution d'alimentation

La solution d'alimentation peut subir soit un prétraitement « physique » (préfiltration, floculation-coagulation, dilution...) soit un traitement « chimique » (variation du pH, de la force ionique, désinfection...). Dans les deux cas l'objectif sera d'éliminer les causes du colmatage.

II.3.1.3 Choix des conditions opératoires

Un fonctionnement prolongé à pression élevée entraîne un vieillissement de la membrane se traduisant par une diminution du flux de solvant au cours du temps. L'élévation de la pression transmembranaire est accompagnée d'une augmentation de la résistance hydraulique de l'encrassement. Il n'est donc pas souhaité de travailler à une pression supérieure à celle qui correspond au flux limite[43].

L'épaisseur de la couche de polarisation et la résistance du dépôt sont réduites lorsqu'on utilise une vitesse tangentielle.

II.3.2. Nettoyage

Après un temps de dilution relativement long, il est fortement indiqué de procéder à un nettoyage de la membrane de façon à retrouver ses caractéristiques initiales. L'élimination du colmatage est un facteur non négligeable dans l'optimisation des procédés membranaires à long terme[44]. Entre autres, le nettoyage à contre courant et le lavage chimique sont les méthodes les plus courantes.

II.3.2.1 Remèdes Physiques

On appelle remèdes physiques ceux qui permettent de limiter ou d'éviter le colmatage physique des membranes. Ils sont généralement sans action sur le colmatage chimique.

Le flux tangentiel :

En ultrafiltration on a toujours utilisé un écoulement tangentiel pour limiter la couche de polarisation et la formation de membranes dynamiques s'opposant au transfert de solvant à travers la membrane. Ce flux tangentiel a également été étendu à la microfiltration. Il limite les dépôts sur la membrane et permet généralement de garder plus longtemps, un débit de solution acceptable. Ce flux tangentiel est le plus souvent indispensable, mais la consommation énergétique est importante (fonction du carré de la vitesse tangentielle). Ce flux

tangenciel n'est généralement pas suffisant car il est, entre autre, sans action sur la couche limite hydrodynamique au voisinage de la membrane.

Promoteurs de turbulence :

Afin de diminuer l'épaisseur de la couche limite, certains chercheurs ont étudié l'influence de promoteurs de turbulence fixes ou mobiles placés à la surface de la membrane. Les promoteurs de turbulence fixes, outre qu'ils sont à l'origine d'une consommation énergétique importante, ont l'inconvénient de diminuer la section de passage et de faciliter l'encrassement par de grosses particules. Les promoteurs de turbulence mobiles (lits fluidisés) sont efficaces mais difficiles à mettre en œuvre.

Contre-courant :

C'est une opération qui consiste à envoyer une solution de perméat à contre courant dans la membrane, pendant une période très courte et sous pression élevée. Elle permet théoriquement de déboucher les pores ou de décoller le dépôt.

Une inversion du sens du flux, rapide et brutale, permet d'éliminer les dépôts et de déboucher, au moins partiellement les pores de la membrane. La consommation énergétique est faible, ainsi que la perte de rendement. C'est un excellent moyen physique de nettoyage des membranes. Une fréquence importante des inversions de flux permet d'éviter les flux tangentiels à grande vitesse, gros consommateurs d'énergie. En microfiltration, il est tangenciel et permet d'augmenter la fréquence des contre courants.

L'inconvénient de ce procédé est que toutes les membranes n'acceptent pas ces inversions brutales de flux à cause de leur texture.

Rétro-lavages :

Pour les membranes qui n'acceptent pas les contre-courants, on effectue des contre-lavages lents, ce procédé est efficace, mais est la cause d'une baisse importante de rendement.

Le rétrolavage périodique est réalisé par injection du perméat à travers la membrane pour décoller les composés déposés sur la surface (figure 8).

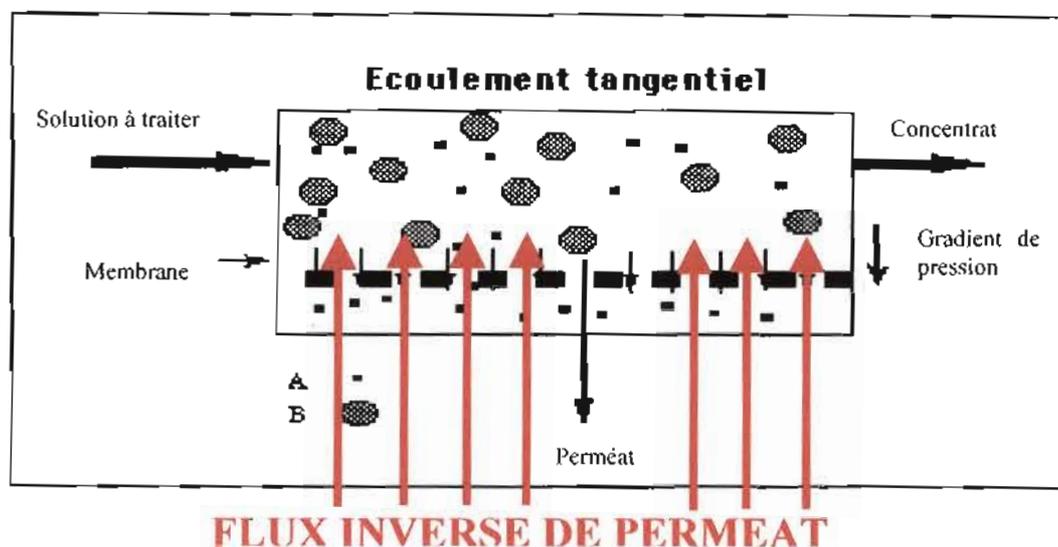


Figure 8 Rétrolavage (nettoyage physique) des membranes

Son efficacité dépend de la nature du dépôt (les dépôts gélatineux et la polarisation due à des composés solubles sont plus difficiles à rétrolaver). La pression de rétrolavage doit être plus élevée que la pression normale d'utilisation pour être efficace. La plupart des rétrolavages sont réalisés avec le perméat pendant 1 à 5 secondes à une fréquence de 1 à 10 fois par minute à des pressions de 1-10 bar.

Des rétrolavages très rapides sont supposés être plus efficaces.

Electro-ultrafiltration :

L'adjonction d'un champ électrique de part et d'autre de la membrane, peut avoir une influence sur les espèces chargées (protéines par exemple). Cela permet de modifier les couches de polarisation et dans certains cas, d'augmenter notablement les transferts. Cette technique est souvent efficace mais difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle.

II.3.2.2 Remèdes Chimiques

Lorsque le nettoyage à contre courant n'est plus satisfaisant, il existe plusieurs agents nettoyants dont l'efficacité dépend à la fois de la solution à traiter et du type de membrane.

On appelle remède chimique ceux qui ont une action sur le colmatage chimique des membranes. Les techniques utilisées sont généralement plus récentes, voire même encore à l'étude, mais elles permettent de maintenir des débits importants, pendant beaucoup plus longtemps et de limiter considérablement les opérations de nettoyage.

Les composés les plus colmatants sont ceux dont la taille est voisine de celle des pores de la membrane et /ou qui peuvent s'adsorber à la surface, ou dans les pores de la membrane. Pour éviter ce colmatage, il faut donc modifier la taille des particules incriminées, soit en les cassant, soit en les grossissant, ou encore en modifiant leur adsorbabilité.

Cassage des composés colmatants

Par oxydation, il est possible de casser certaines grosses molécules en particules plus petites, qui passent alors à travers la membrane sans la colmater. Les oxydants forts donnent souvent de bons résultats : Ozone, Chlore avec des temps de contact plus longs, oxydation électrochimique... le mélange Ozone peroxyde d'hydrogène serait à priori le plus efficace des traitements chimiques[45].

Grossissement des composés colmatants

La coagulation est le procédé chimique le plus anciennement utilisé, il permet de coaguler les colloïdes et d'éviter qu'ils pénètrent à l'intérieur des pores et viennent éventuellement y flocculer.

L'opération est simple et rapide, elle se traduit souvent par un gain de débit important. Dans le même ordre d'idées, on peut remarquer également, qu'un lait emprésuré donne généralement de meilleurs débits qu'un lait frais.

L'adsorption, permet de fixer certaines molécules et d'éviter ainsi qu'elles ne pénètrent dans les pores ou s'adsorbent dans la membrane.

Le plus efficace est le charbon actif en poudre, mais d'autres adsorbants peuvent être utilisés. Le charbon actif en poudre augmente le colmatage physique, mais diminue le colmatage chimique. L'effet global est souvent très positif et se traduit par des gains de débit importants. de plus, l'utilisation d'absorbants permet de retenir certains composés de petite taille, que l'ultrafiltration seule ne permet pas d'arrêter, (pesticides...).

Les détergents acides ou basiques sont les plus courants, et ils doivent être adaptés aux produits colmatants, de façon à éviter toute aggravation du colmatage.

- ◆ La soude est utilisée à faible concentration (quelques %), et si possible à chaud, pour renforcer son action. C'est un détergent basique qui permet par conséquent d'éliminer les matières organiques.

- ◆ L'acide nitrique, couramment utilisé et dans des conditions similaires à la soude, agit essentiellement sur les dépôts minéraux à l'image des autres détergents acides.

- ◆ L'hypochlorite de sodium (Eau de Javel), surtout utilisé pour son action bactéricide, peut également permettre une certaine élimination de la pollution organique grâce à son

pouvoir oxydant élevé. Il est généralement utilisé à de très faibles concentrations (quelques centaines de ppm en chlore libre).

Le phénomène de colmatage impose la réalisation d'un cycle régulier de nettoyage pour restaurer la capacité initiale de la membrane.

Celle-ci obtenue par la mesure et la comparaison des paramètres de transfert avant manipulation et après nettoyage ne permet pas de dire si toutes les propriétés de la membrane sont encore inchangées.

En effet, bien que la technologie de protection et de conditionnement soit actuellement au point, les membranes peuvent malgré un bon nettoyage subir des agressions physiques (pression, température), chimiques (pH, effet de solvant) ou biologiques par une dégradation bactérienne. Ainsi la durée de vie des membranes est limitée soit par perte de résistance mécanique, soit par rupture de fibre ou par mauvaise tenue aux procédures de nettoyage et de stérilisation.

Généralement on obtient des résultats satisfaisants en effectuant un cycle acide-base qui permet à la fois d'agir sur les matières minérales et organiques ; en tenant compte du fait que les membranes organiques se prête mal aux conditions extrêmes : oxydation et inversion brutale de pression. L'action des acides et des bases peut être optimisée en jouant sur les paramètres hydrodynamiques, sur la température et la durée du nettoyage. La fréquence des lavages est de quelques jours et dure quelques dizaines de minutes. Ces procédures de nettoyage chimique tendent à rétablir les propriétés de filtration initiales de la membrane (figure 9).

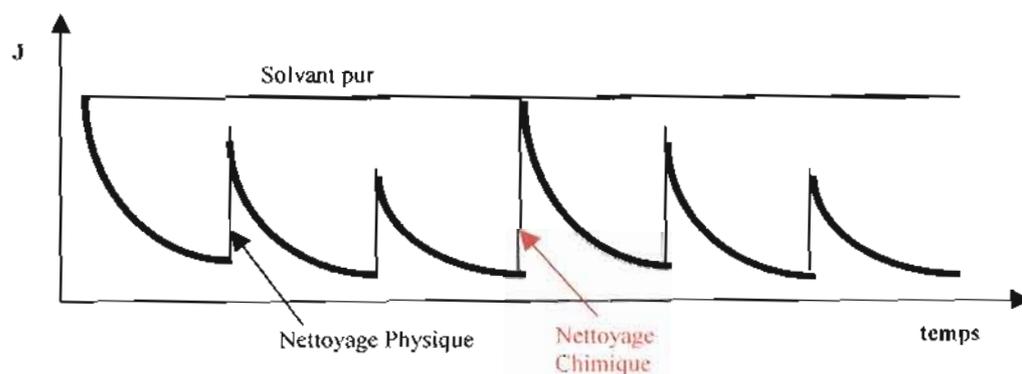


Figure 9 Cycles de nettoyage et conséquences sur le colmatage

Toutefois ces nettoyages physiques et chimiques ne peuvent être employés en milieu médical afin d'éviter la dénaturation des constituants du sang ; d'où l'intérêt de faire des modifications des matériaux membranaires biocompatibles au milieu physiologique.

II.4. LIMITATION DES TECHNIQUES À MEMBRANES

La limitation actuelle, au développement des techniques à membranes, vient essentiellement d'un problème de coût. Il s'agit donc de mettre en œuvre tous les moyens permettant d'abaisser ces coûts. On peut penser alors à plusieurs orientations :

- ◆ abaissement du coût des membranes,
- ◆ amélioration des performances des membranes,
- ◆ abaissement de la consommation énergétique.

II.4.1 Abaissement du coût des membranes

Pour abaisser les coûts, la première idée qui vient à l'esprit est de diminuer le prix des membranes. Il faut toutefois remarquer que dans une installation, le coût des membranes ne représente souvent que 20 % du coût total de l'installation.

Il faut également tenir compte de la longévité, de la fréquence de renouvellement et surtout de la fiabilité des membranes, de ce point de vue, les membranes minérales coûtent plus cher, mais sont plus résistantes et durent beaucoup plus longtemps que les membranes organiques. Il ne faut pas non plus considérer le coût des membranes en fonction de la surface développée, mais des débits assurés par unité de surface. La présentation dans des modules robustes simples et performants est souvent aussi importante que la membrane elle-même.

II.4.2 Amélioration des performances des membranes

Il est évident que, pour une surface de membrane donnée, plus le débit obtenu sera important, plus on abaissera le coût d'une installation. Ceci étant, on s'aperçoit rapidement que pour un débit donné, en régime stationnaire, la résistance hydraulique de la membrane est rapidement négligeable devant les résistances additives liées à la polarisation de concentration, à la formation d'une couche de gel, ou tout simplement au colmatage. C'est donc beaucoup plus dans la limitation de ces phénomènes d'encrassement et de colmatage, que dans l'amélioration du débit propre à la membrane, qu'il faut chercher les améliorations.

De ce point de vue, le choix du module et des conditions d'utilisation est souvent plus important que celui de la membrane.

II.4.3 Abaissement de la consommation énergétique

Pour accélérer les transferts, afin de limiter les surfaces des membranes et/ou gagner du temps, on est amené à apporter une énergie supplémentaire (pression, champ électrique). Il ne faut pas que cet apport d'énergie soit trop important, si l'on veut qu'une installation reste rentable. Il s'agit donc de trouver les systèmes d'apport d'énergie sur le système à membrane lui-même, (écoulement tangentiel, contre courant, promoteurs de turbulence, champ électrique associé à une pression hydrostatique), depuis quelques années, des chercheurs ont étudié des techniques associées aux techniques à membranes et qui permette d'améliorer les performances de l'ensemble (oxydation, coagulation, adsorption, complexation, électrolyse...).

II.5. INTERETS DES TECHNIQUES À MEMBRANE

Les opérations de séparations anciennement utilisées ne permettaient de séparer que des phases différentes (gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide). Ainsi une séparation à partir d'un milieu homogène nécessite plusieurs opérations : changement sélectif de phase et retour à la phase initiale. Cette méthode utilise dans le cas de séparation liquide-liquide des quantités importantes de solvant organiques dont le coût est de plus en plus élevé sans considérer son effet polluant.

Depuis trente ans environ, les techniques de membranes se sont développées dans le secteur industriel. Après les premières applications dans le secteur agro-alimentaire, les techniques de membranes se sont orientées vers le traitement des effluents et la mise au point de technologies propres développant un nouveau concept de non-pollution. En effet toutes les techniques de membranes permettent d'obtenir, d'un côté une concentration de soluté qui permet le recyclage ou la récupération en éliminant le solvant et l'autre un liquide purifié en éliminant des impuretés ou de fractionner un mélange de composés.

II.6. APPLICATIONS

Une grande variété de produits sont traités en utilisant des membranes mais les procédés de dessalement mobilisent 80 % de l'ensemble des membranes. Les 20 % restant sont utilisés par l'industrie laitière principalement mais aussi pour d'autres liquides (tableau 4). Certains liquides sont des déchets tandis que d'autres sont des produits pharmaceutiques de haute valeur ajoutée. Le perméat ou le concentrat peuvent être les produits désirés. Parfois les deux peuvent être valorisés.

Le tableau 4 présente quelques applications des procédés membranaires.

		Perméat	concentrat
Osmose Inverse	Effluent de teinturerie	Eau propre	DBO, sels, produits chimiques, déchets
	Eau	Eau de faible salinité	Eau salée
	Petit lait	Perméat de faible DBO	Concentré de petit lait
Nanofiltration	Antibiotiques	Déchets salés	Antibiotiques concentrés, désalés
	Effluent de teinturerie	Eau propre, salée	DBO/DCO, couleur
	Eau	Eau adoucie	déchet
	Petit lait	Eau usée salée	Concentré de petit lait non salé
Ultrafiltration	Antibiotiques	Bouillon clarifié de fermentation	déchet
	Déchet de biogaz	Liquide clarifié pour décharge	Microbes à recycler
	Enzymes	Déchet	Produit de haute valeur
	Lait	Solution de lactose	Concentré de protéines pour la production de fromage
	Emulsion huileuse	Eau sans huile (<10 ppm)	Emulsion huileuse hautement concentrée
	Effluent de lavage	Eau clarifiée	Eau sale
	Eau	Eau clarifiée	déchet
	Petit lait	Solution de lactose	Concentré de protéines de petit lait
	Xantan	Déchet	Xantan concentré

Table 4 Exemple d'application de procédés membranaires

En plus des exemples d'application des membranes dans les domaines cités ci-dessus, nous pouvons rappeler que chaque jour dans le domaine médical, des centaines de personnes ont besoin d'une hémodialyse pour survivre.

II.6.1 Principes Physiques de l'Hémodialyse

L'hémodialyse consiste à utiliser un autre support que le rein pour épurer l'organisme de l'eau et des substances toxiques accumulées en raison de l'incapacité des reins détruits à assurer cette fonction. Les vitesses moyennes de filtration pour l'hémodialyse sont entre 1 et 3 litres par heure. Dans le dialyseur, l'eau pure enlève les impuretés du sang et l'eau est traitée pour empêcher toute contamination.

II.6.2 Les mécanismes physiques de l'hémodialyse

Le principe de l'hémodialyse est de mettre en contact le sang du malade et un liquide de composition déterminée ("dialysat"). ces deux compartiments liquides sont séparés par une membrane semi-perméable. La membrane semi-perméable ne laisse passer que certaines molécules de faibles dimensions du plasma sanguin comme l'urée, la créatinine, le glucose, les électrolytes en particulier sodium et potassium, l'acide urique, et retient les grosses molécules comme les globules rouges, les lipides et protides.

II.6.3 Les membranes de dialyse

Les membranes de dialyse essaient d'imiter le plus possible les propriétés de perméabilité de la membrane de filtration du glomérule rénal. Elles sont des polymères d'origine soit naturelle (cellulose) soit synthétique.

L'industrie a mis au point un grand nombre de membranes qui se différencient en fonction des critères de perméabilité :

**perméabilité à l'eau;*

**perméabilité aux solutés* (coefficient de tamisage): l'urée et la créatinine (poids moléculaire 60 et 130 daltons) passeront plus facilement que la vitamine B12 (PM 1350) considérée comme un marqueur des "moyennes molécules" accumulées et en grande partie responsables de l'intoxication urémique;

**résistance à la diffusion des solutés .*

Les structures biochimiques et les propriétés des membranes de dialyse permettent de fournir une grande diversité de dialyseurs.

On distingue deux types de membranes :

- les membranes cellulosiques sont dérivées de la cellulose naturelle, régénérée par différents procédés et éventuellement modifiée pour améliorer leurs performances. Elles sont hydrophiles et lorsqu'elles sont suffisamment fines elles procurent une excellente élimination des petites molécules combinée à une élimination d'eau modérée. Leur inconvénient est leur interaction avec les éléments du sang qui est à l'origine de problèmes de biocompatibilité. Cette interaction est due à la présence de groupes hydroxyles à la surface. Les principales sont la cuprophane, l'acétate de cellulose, le triacétate de cellulose, l'hémophan.
- les membranes synthétiques ont une perméabilité hydraulique supérieure et une meilleure compatibilité biologique. Les principales sont la polyacrylonitrile, l'AN69, la polysulfone, la polyamide.

II.6.4 Types de Membranes en Traitement de l'Eau

Les membranes de nanofiltration existent sous forme de polymère et sous forme minérale. Celles utilisées en traitement de l'eau sont généralement en polymère.

On distingue deux groupes de membranes NF organiques :

- les membranes à base d'acétate de cellulose, qui sont des membranes asymétriques intégrales, sensibles au pH, à durée de vie plutôt limitée. Ces membranes sont les moins coûteuses.
- les membranes à base des polyamides ou des polyéthers, qui sont des membranes asymétriques composites (couche de membrane NF très fine d'une épaisseur d'environ 0,2 μm sur plusieurs couches de support), plus résistantes, plus perméables et bien plus répandues que les membranes à base d'acétate de cellulose.

Ces membranes sont disponibles en plane et en modules spiralés, quelques membranes sont sous forme tubulaire, très peu de membranes de NF se présentent sous forme de fibres creuses. La faible valeur ajoutée de l'eau potable implique l'utilisation de membranes peu coûteuses. Ces dernières années, la standardisation, la production en quantités importantes et la concurrence accrue sur le marché ont permis une baisse des prix considérable des modules spiralés d'osmose inverse. Les membranes de nanofiltration en modules spiralés ont suivi la même tendance puisque les équipements pour leur fabrication sont principalement ceux des membranes d'osmose inverse. Ainsi, dans le traitement d'eau potable, les membranes utilisées sont exclusivement sous forme de modules spiralés.

En traitement d'eaux industrielles, d'autres modules peuvent être utilisés, malgré leur coût plus élevé. Leur utilisation peut se justifier par la possibilité d'un traitement direct sans prétraitement sophistiqué en amont en utilisant des modules tubulaires ou vibrants par exemple. Ceci simplifie la filière de traitement et peut ainsi permettre de réduire les coûts d'investissement dans les cas où le débit d'eau à traiter est faible.

Une installation de filtration met en oeuvre un ensemble de membranes organisées en modules; ceux-ci sont assemblés en étages ; l'ensemble de ces étages constitue l'architecture de l'installation. Les types de modules présentés ci-après dérivent de deux géométries initiales: la surface plane et le tube. Suivant la mise en forme, on distingue quatre catégories de modules:

- **le module plan** : Il s'agit d'un empilement de plaques séparatrices et de plaques porte-membranes. Ce type de module présente un faible volume mort et une bonne accessibilité des membranes.
- **le module spiralé** :

Un module spiralé (figure 10) comporte une ou plusieurs pochettes de membrane collées sur un tube de perméat et enroulées sous forme spiralée autour de celui-ci. Ces pochettes consistent en deux feuilles de membranes et, intercalé entre celles-ci, un espaceur, un filet fin récoltant le perméat. Les deux feuilles sont attachées par des joints de colle sur trois bordures, le quatrième côté étant collé sur le tube de perméat par lequel le perméat est évacué. Les couches actives de NF se trouvent à l'extérieur des pochettes. Celles-ci sont séparées entre elles par des espaceurs, eux aussi sont une sorte de filet. Ces espaceurs ont deux fonctions, former un espace pour la circulation tangentielle de l'eau du côté alimentation et promouvoir des turbulences dans cet écoulement.

Ces modules ont un grand succès sur le marché. Ils sont rugueux, et ont une bonne résistance à la pression. Le design en spirale permet de produire un flux élevé de perméat par rapport à la taille de l'équipement. Ces modules sont assez faciles à maintenir propres avec un programme de routine de nettoyage. Un des avantages majeurs est l'auto-nettoyage du fait du flux turbulent à la surface de la membrane. Cette caractéristique réduit énormément le colmatage et augmente les performances et la durée de vie de la membrane. Les enroulements spiralés offrent aussi un grand choix de matériaux de membranes.

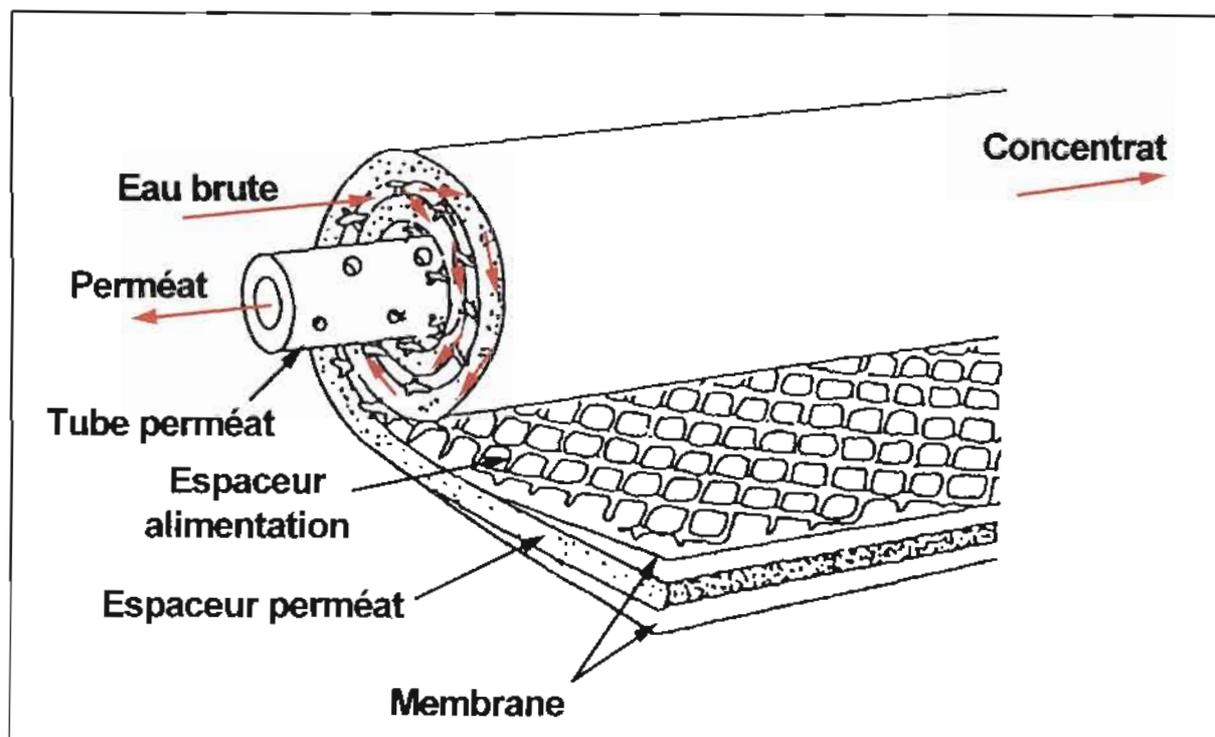


Figure 10 Module spiralé à enroulement simple

- **le module à fibres creuses** : Les fibres sont disposées en faisceaux de plusieurs centaines d'unités. Le fluide à filtrer s'écoule à l'intérieur du canal de la fibre ou à l'extérieur. Il peut être nécessaire de prévoir une préfiltration pour éviter le colmatage, dans le cas où le fluide à traiter s'écoule à l'extérieur des fibres. Ce type de module est compact et généralement moins coûteux.
- **le module tubulaire** : Egalement constitués de faisceaux de tubes contenant les membranes, ils ont des diamètres plus élevés (4 à 25 mm). Ce type de modules ne nécessite pas de préfiltration et permet la filtration de tous les liquides. Les modules sont assemblés dans des systèmes pouvant fonctionner en continu ou en discontinu. Dans le cas d'un procédé discontinu, l'installation fonctionne en circuit fermé sur de petites quantités. Ce dispositif a l'avantage d'être très souple, mais nécessite des temps de séjour plus longs. Le procédé continu peut être à simple passage ou avec une recirculation partielle. Pratiquement, le montage est souvent avec recirculation. Celle-ci permet de rendre vitesse et pression indépendantes et d'assurer une grande vitesse de balayage lorsque l'on dispose d'un faible débit d'alimentation.

Le tableau 5 résume les caractéristiques des différents types de modules de filtration.

Modules	Compacité (m^2/m^3)	Coût	Types de membranes	Résistance au colmatage	Nettoyage
Spiralés	300 à 1000	Faible	Nombreux	Normal	Normal
Fibres creuses	40000	Faible	Peu	UF-Bon RO-Faible	UF-Bon RO-Faible
Tubulaires	Fonction du nombre de tubes dans le carter	Elevé	Peu	Très bon	Très bon
Plans	100 à 400	Elevé	Nombreux	Normal	Normal

Table 5 Caractéristiques des différentes types de modules de filtration

II.6.5 FILTRATION FRONTALE OU TANGENTIELLE A GRADIENT DE PRESSION

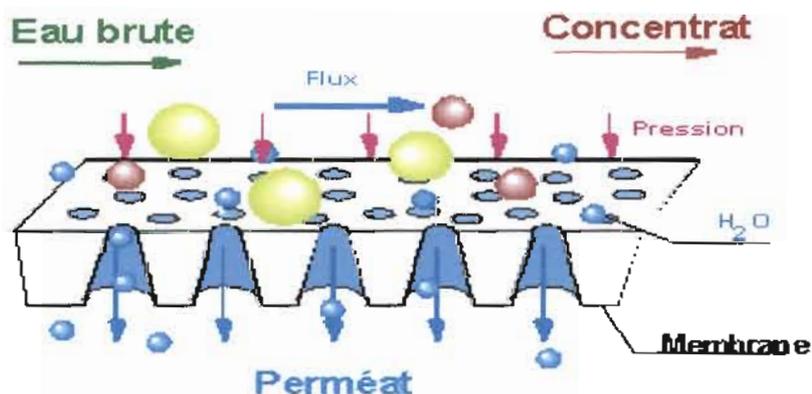


Figure 11 Principe de la filtration tangentielle

La membrane se présente comme une pure barrière mécanique laissant passer les composés de taille inférieure au diamètre des pores.

Deux types de fonctionnement sont possibles (figure 12) :

- **filtration frontale** : l'eau à traiter circule perpendiculairement à la membrane. Les particules retenues s'accumulent sous forme d'un gâteau de filtration dont l'épaisseur croît et la porosité décroît, conduisant à un colmatage de la membrane (celle-ci est généralement jetée une fois

colmatée). Ce mode de filtration est utilisé en laboratoire (membranes planes de mesure des MES, de l'indice de colmatage...) et dans les cartouches de filtration sur membranes planes, plissées...

◦ **filtration tangentielle** (figure 11) : le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane et en assure donc l'auto-nettoyage de par sa vitesse d'écoulement. Cette technique permet de limiter le colmatage qui se produit au cours du temps (les membranes sont "régénérées" après décolmatage).

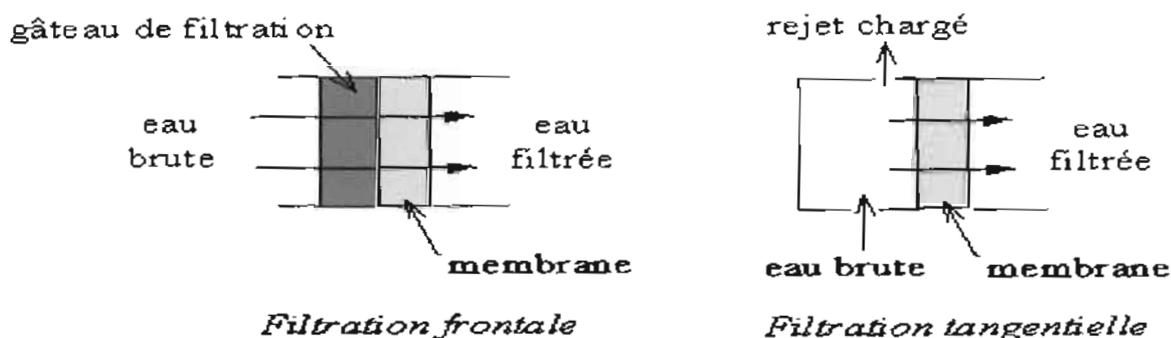


Figure 12 Modes de filtration

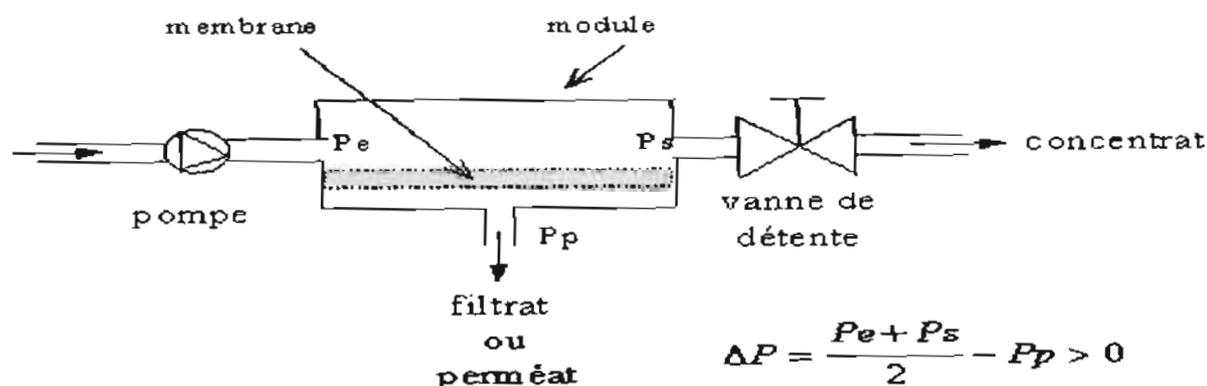


Figure 13 Schéma du procédé de filtration tangentielle

La pompe permet la mise sous pression et la circulation de l'effluent à traiter. Le système de filtration tangentielle sépare le flux entrant en deux flux sortant: le perméat et le concentrat. Le perméat désigne le flux ayant traversé la membrane semi-perméable. Le concentrat contient les constituants qui ont été rejetés par la membrane.

II.7. DEFINITIONS PRINCIPALES EN PROCÉDES MEMBRANAIRES

La solution alimentant la membrane à un débit Q_a , une pression p_a , une pression osmotique π_a et à des concentrations $c_{i,a}$ des différents solutés 'i' est séparée en deux fractions, le concentrat (rétentat) et le perméat (figure 14). Ces définitions de base et les définitions et équations liées ci-après peuvent s'appliquer à différents niveaux : à un module, à un étage ou au système membranaire entier.

Le perméat, la fraction qui a traversé la membrane, est le *produit* dans le domaine du traitement d'eau potable.

Le **flux** J de perméat est défini comme le rapport entre le débit de perméat et la surface membranaire active correspondante. Il exprime la charge à laquelle la membrane est exposée et représente un paramètre principal de dimensionnement. Pour un débit de perméat donné, la surface membranaire dépendra du flux choisi. Le flux optimal correspond à un compromis entre le contrôle du colmatage et la consommation énergétique d'une part et le coût d'investissement d'autre part. Le colmatage, la fréquence de nettoyage et la pression d'attaque augmentent et les coûts d'investissement baissent avec une augmentation du flux.

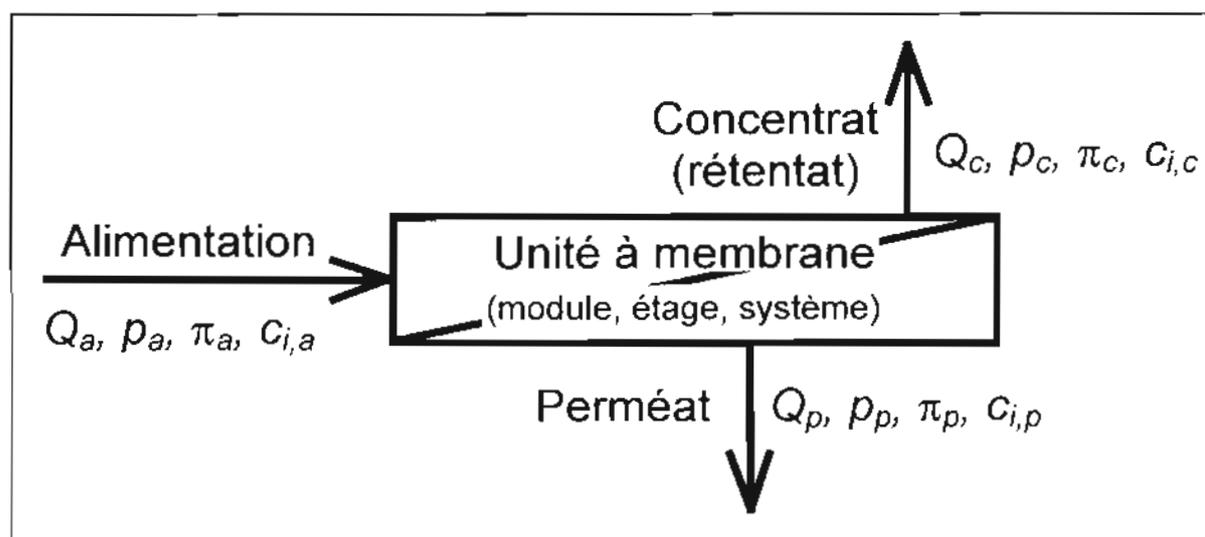


Figure 14 Définitions de base

La **pression transmembranaire moyenne appliquée** Δp_{im} est la différence entre la pression moyenne du côté alimentation/concentrat et la pression moyenne du côté perméat. Dans la plupart des cas, la moyenne arithmétique entre la pression d'alimentation et la pression du concentrat donne une valeur suffisamment précise de la pression moyenne du côté alimentation/concentrat et les pertes de charges dans le compartiment collecteur de perméat sont négligeables. La pression transmembranaire moyenne appliquée se calcule donc par la différence entre la moyenne arithmétique des pressions alimentation/concentrat et la pression à la sortie du perméat.

Nom	Définition	Unité	Dimension
Pression transmembranaire (appliquée)	$\Delta p_{im} = \frac{P_a + P_c}{2} - p_p$	bar	$L^{-1} \cdot M \cdot T^{-2}$
Pression osmotique transmembranaire	$\Delta \pi_{im} = \frac{\pi_a + \pi_c}{2} - \pi_p$	bar	$L^{-1} \cdot M \cdot T^{-2}$
Pression efficace	$\Delta p_{eff} = \Delta p_{im} - \Delta \pi_{im}$	bar	$L^{-1} \cdot M \cdot T^{-2}$
Perte de charge longitudinale	$\Delta p_{long} = P_a - P_c$	bar	$L^{-1} \cdot M \cdot T^{-2}$
Flux (volumique) de perméat	$J = \frac{Q_p}{S}$	$L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	$L \cdot T^{-1}$
Perméabilité (hydraulique)	$L_p = \frac{J}{\Delta p_{eff}}$	$L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$	$L^2 \cdot M^{-1} \cdot T$
Taux de conversion	$Y = \frac{Q_p}{Q_a}$	%	-
Facteur de concentration volumique	$FCV = \frac{Q_a}{Q_c}$	-	-
Taux de passage	$TP = \frac{c_p}{c_a}$	-	-
(Taux de) Rétention	$R = 1 - TP$	-	-

Table 6 Principales définitions

De façon analogue, la **pression osmotique transmembranaire** moyenne $\Delta\pi_{tm}$ peut être définie comme la différence entre la moyenne arithmétique de la pression osmotique du côté alimentation/concentrat et la pression osmotique à la sortie du perméat.

La **pression efficace** Δp_{eff} (en anglais *NDP* = 'net driving pressure') est la différence entre la pression transmembranaire moyenne appliquée et la pression osmotique moyenne transmembranaire. Cette pression est la force motrice du transfert de la matière.

La **perméabilité hydraulique** L_p est le flux de perméat divisé par la pression efficace. Elle exprime la performance de la membrane en terme de perméation de l'eau. Elle ne dépend que de la membrane, de la température et de l'état du colmatage de la membrane. La perméabilité normalisée pour la température (25°C) de la membrane non-colmatée permet de comparer les performances de différentes membranes. Le suivi de la perméabilité normalisée à 25°C sert à déterminer et suivre l'état de colmatage des membranes.

Le **taux de conversion** Y (anglais: 'yield') est le rapport entre le débit de perméat et le débit d'alimentation.

Le **facteur de concentration volumique** FCV est le rapport entre le débit d'alimentation et le débit de concentrat.

Le **taux de passage** TP d'un soluté est défini comme le rapport entre sa concentration massique dans le perméat et celle dans la solution d'alimentation.

Le **taux de rétention** R (abattement) est égal à un moins le taux de passage.

Les équations de ces principales définitions sont résumées dans le tableau 6.

II.8. CONCLUSION

Les techniques membranaires permettent d'améliorer la qualité des traitements, d'économiser des matières premières, et d'éviter toute pollution[46]. Elles ont lieu à température ambiante en général, ce qui évite la dénaturation de molécules fragiles (protéines) et ne font pas intervenir de changement de phase, le tout en une seule opération(économie d'énergie). Ces procédés peuvent fonctionner en continue et sont simples et faciles à automatiser[47]. C'est pourquoi le choix des techniques de purification devra tenir compte des caractéristiques d'optimisation d'un procédé de séparation en distinguant les dialyses, où c'est le soluté qui est transféré, des techniques de solvotransferts, où c'est le solvant qui passe à travers la membrane.

Outre les techniques classiques illustrées précédemment dans le chapitre I, d'autres techniques comme la piézodialyse, l'ultrafiltration électrolyse, l'électrodialyse électrolyse etc... se sont développées dans divers types d'industries.

Plus que l'amélioration des membranes elles-mêmes, leur mode d'utilisation, permet d'améliorer leurs performances.

Après l'utilisation de techniques physiques internes au procédé : flux tangentiel, contre-courant etc..., des techniques chimiques associées, externes au module membranaire, se sont développées comme prétraitement permettant d'assurer des débits plus stables et plus durables. C'est sur ces techniques associées que l'on trouve les nouvelles voies de recherches, pour l'amélioration, le développement et l'abaissement du coût des procédés à membranes.

III. NANOFILTRATION ET MECANISMES DE TRANSFERT DE MATIÈRE

La nanofiltration est une technique à membrane particulièrement étudiée depuis peu et décrite dans les années quatre-vingt sous l'appellation d'hyper filtration. Elle est située à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Les membranes d'hyper filtration étaient considérées comme des membranes d'osmose inverse qui présentent des fuites en soluté.

Aujourd'hui la nanofiltration est considérée comme une technique à part entière en ce sens que les membranes mises en œuvre ont leurs caractéristiques propres qui les différencient fondamentalement des membranes d'osmose inverse et d'ultrafiltration; on a une structure micro poreuse avec des pores de diamètre de l'ordre du nanomètre et un matériau membranaire qui, généralement, porte des charges ioniques superficielles.

La nanofiltration est une technique de séparation membranaire qui permet de moduler la sélectivité de rétention des solutés en fonction de leur taille et/ou de leur charge, des paramètres opératoires physiques ou chimiques, et du seuil de coupure ou diamètre de pore de la membrane. Le transfert des solutés se fait par un double mécanisme, l'un diffusionnel comme en osmose inverse et l'autre convectif comme en ultrafiltration .

En effet, l'ultrafiltration fait appel à un phénomène essentiellement physique où seuls les éléments de tailles supérieures au seuil de coupure de la membrane sont retenus, elle est liée au coefficient de transfert et fonction de la taille des solutés[48-49].

En osmose inverse, la sélectivité est liée au coefficient de partage et est fonction de la solubilité et de chaque soluté dans la membrane ; elle est chimique[50] parfaitement efficace et permet une déminéralisation presque totale. Mais elle est relativement coûteuse et en plus il faut re minéraliser l'eau traitée pour qu'elle soit potable[51-52].

Avec l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la microfiltration, la nanofiltration fait partie des procédés à membranes dont la force motrice est un gradient de pression. La pression appliquée est de l'ordre de 5 à 20 bars. Le seuil de coupure des membranes de nanofiltration, pour des molécules non-chargées, se situe dans une gamme de 200 à 1000 g/mol. Les ions sont partiellement retenus à cause d'une charge électrique (le plus souvent négative) à la surface de la membrane. Donc en plus de ce critère de la taille, la séparation des solutés électriquement chargés se fait aussi en fonction de leur charge et puis les pressions de travail sont plus basses et les flux de solvants plus importants qu'en osmose inverse. Les flux de matières à travers les membranes sont analysés sur les bases théoriques des phénomènes physiques et chimiques. La nanofiltration prend ainsi une place intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration (tableau7).

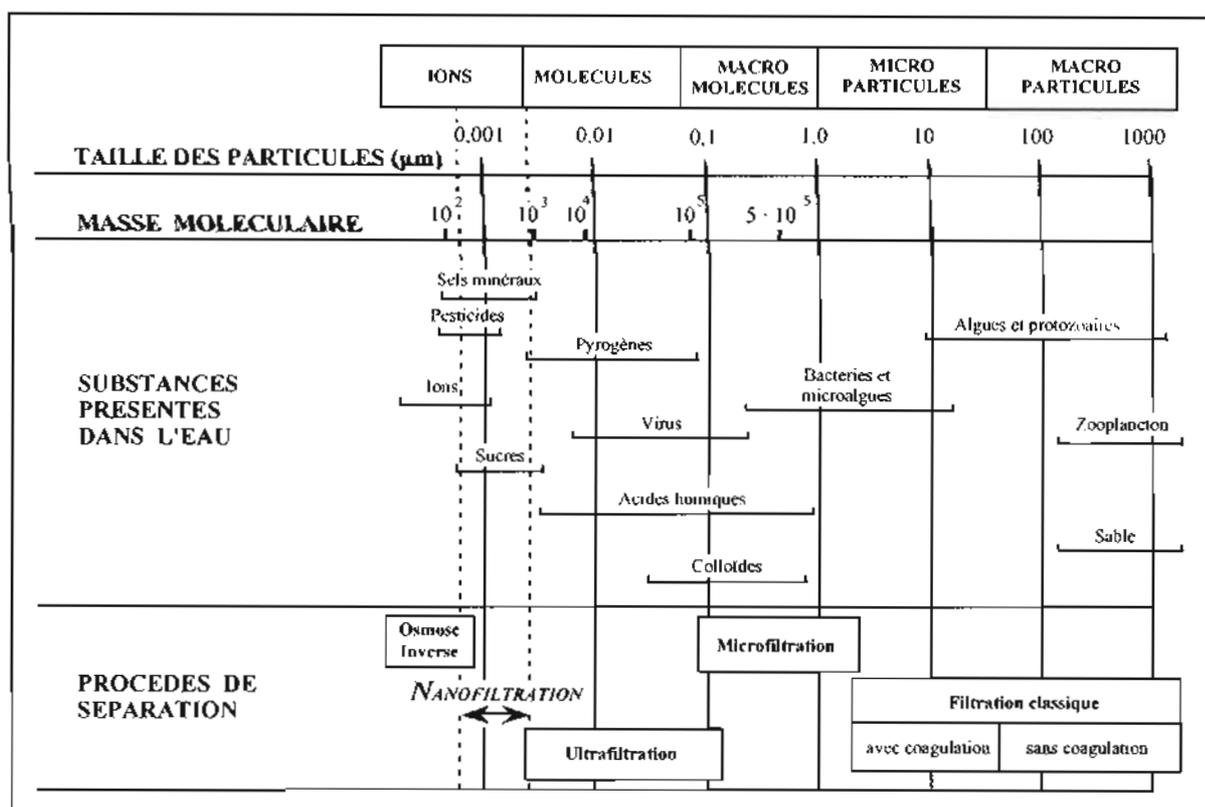


Table 7 Place de la nanofiltration dans les techniques de filtration à membrane

III.1. COEFFICIENT DE TRANSFERT GLOBAL

Lors d'une diffusion simple à travers une membrane, différents paramètres physico-chimiques influent sur le transfert des espèces. Si l'on considère le transfert d'un soluté par solubilisation-diffusion en tenant compte des trois phases traversées : la solution en amont (x), la membrane (y) et la solution en aval (z), on peut définir un coefficient de transfert global qui sera fonction des coefficients de transfert k_x , k_y , k_z dans chacune des trois phases et des coefficients de partage P_{yx} et P_{yz} entre la membrane et la solution[53].

L'écriture de ce coefficient de transfert global d'un soluté ne peut être envisagée que dans le cas d'un transfert de soluté régi exclusivement par la solubilisation – diffusion et sans flux de solvant(c'est à dire le flux de solvant traversant les trois phases restant nul).

$$1/K = 1/K_x + 1/K_y \cdot P_{yx} + 1/K_z \cdot P_{zx} \quad (12)$$

$$\text{avec } P_{zx} = P_{zy}/P_{yx} \text{ et } P_{zy} = 1/P_{yz}$$

Ce coefficient de transfert global permet de montrer l'influence à la fois des coefficients de transferts dans les phases liquides qui dépendent en particulier des conditions

hydrodynamiques, du coefficient de transfert dans la membrane qui dépend de la structure physique de celle-ci et de son épaisseur puis des coefficients de partage entre la membrane et les solutions, qui sont fonctions des énergies de solvation et des paramètres chimiques.

Il faut remarquer que pour les différents solutés, le coefficient de transfert ne peut guère varier que d'un facteur 10 environ, alors que le coefficient de partage, peut varier de plusieurs puissances de dix. Le coefficient de partage entre la membrane et la solution amont P_{xy} représentant la participation chimique au transfert, est donc le facteur le plus important de sélectivité. L'influence relative de chacun de ces paramètres, dépend également de la nature chimique de la membrane et de sa structure physique. K_y représente la participation physique au transfert, il dépend du coefficient de transfert dans la solution et du rapport entre le diamètre du soluté et celui des pores de la membrane (d/d_0) [54].

En nanofiltration, le transfert de certains solutés peut se faire à la fois par solubilisation-diffusion et par convection. L'eau faiblement liée à la membrane peut également avoir des propriétés particulières de solvation: les coefficients de partage et les transferts dans cette couche d'eau peuvent être spécifiques. De toute façon, en nanofiltration, le coefficient de partage et le coefficient de transfert vont tous les deux intervenir sur la sélectivité. Ce sont les gros ions fortement chargés qui sont les mieux retenus. En effet le coefficient de partage est d'autant plus petit (donc la rétention meilleure) que la charge ionique est grande ; le coefficient de transfert est d'autant plus petit (et la rétention plus grande) que la particule est grosse.

La pression a une influence sur le transfert par convection, mais n'en a pas sur le transfert par solubilisation-diffusion. Avec certaines membranes il sera donc possible de passer de l'osmose inverse à la nanofiltration, simplement en jouant sur la pression. En effet, la diminution de la pression diminue la convection, donc l'influence du coefficient de transfert; par contre la pression n'a aucune influence sur le coefficient de partage et la solubilisation-diffusion. Par ailleurs, il faut remarquer qu'en osmose inverse l'augmentation de pression se traduit généralement par une amélioration de la rétention. En effet, la pression augmente le flux de solvant sans avoir d'effet sur le flux de solutés, la concentration en soluté à la sortie de la membrane est donc plus faible. Cet effet est toutefois limité à cause du gradient de concentration qui augmente au voisinage de la membrane quand la rétention devient plus importante, ce qui se traduit alors par une augmentation de la diffusion.

III.2. ÉNERGIE DE SOLVATATION ET D'HYDRATATION

La fonction solvatante d'une membrane se traduit par son affinité pour différents solutés ; une membrane non chargée aura, de façon générale, moins d'affinité pour les ions que pour les molécules neutres et parallèlement les ions sont beaucoup plus fortement solvatés par l'eau que par les solvants organiques ; cependant la membrane gonflée à l'eau peut être considérée, à l'échelle macroscopique comme un solvant hydro organique ayant des propriétés de solvation spécifique .

La faible solvation des sels par la membrane permet de considérer que les différences de solvation entre chacun d'eux sont faibles. Et son effet sera donc négligeable devant l'énergie d'hydratation qui est très forte pour les sels. En plus l'énergie de solvation des différents solutés par la membrane est difficile à évaluer. Par contre l'énergie d'hydratation, qui est très forte pour les sels, peut beaucoup varier d'un sel à un autre et peut être facilement évaluée [18]. Cette énergie est fonction du carré de la charge et inversement proportionnel au rayon (ou racine cubique de la masse molaire). Le diamètre de sel est lié à sa masse molaire par la relation $d = 1,34M^{1/3}$ [51]. Avec des valeurs connues de l'énergie d'hydratation [55], on peut tracer une courbe de l'énergie d'hydratation (E_{hyd}) en fonction de $(q^2/M^{1/3})$. La courbe obtenue correspond à (figure 15) une équation $E_{hyd} = 127 + 634(q^2/M^{1/3}) + 534(q^2/M^{1/3})^2$ (13)

Cette relation permet à partir des seules masses molaires, pour une charge donnée, de déterminer les énergies d'hydratation des solutés avec une assez bonne approximation; ce qui simplifie largement les possibilités de prévisions lorsqu'on se trouve en présence de membrane pratiquement inerte ou non chargée. Dans le cas des membranes réactives et/ou chargées, l'énergie de solvation par la membrane ne peut plus être considérée comme une constante caractéristique de celle ci; il est alors nécessaire de connaître son affinité pour les différents solutés.

Si un ion est particulièrement hydraté par rapport aux autres ions présents, il aura un coefficient de partage plus faible et sera mieux retenu par des membranes à solvotransfert, il faudra donc utiliser la nanofiltration (cas de la défluoruration). Si un ion est moyennement solvaté, il sera facile de le distinguer des autres avec une membrane à solvotransfert ; il sera alors plus difficile de le transférer préférentiellement par dialyse en utilisant une membrane sélective de cet ion. Par exemple, l'ion fluorure (le plus petit des anions monovalents) peut être retenu sélectivement par nanofiltration et il sera beaucoup plus difficile d'obtenir son transfert préférentiel à travers une membrane de dialyse.

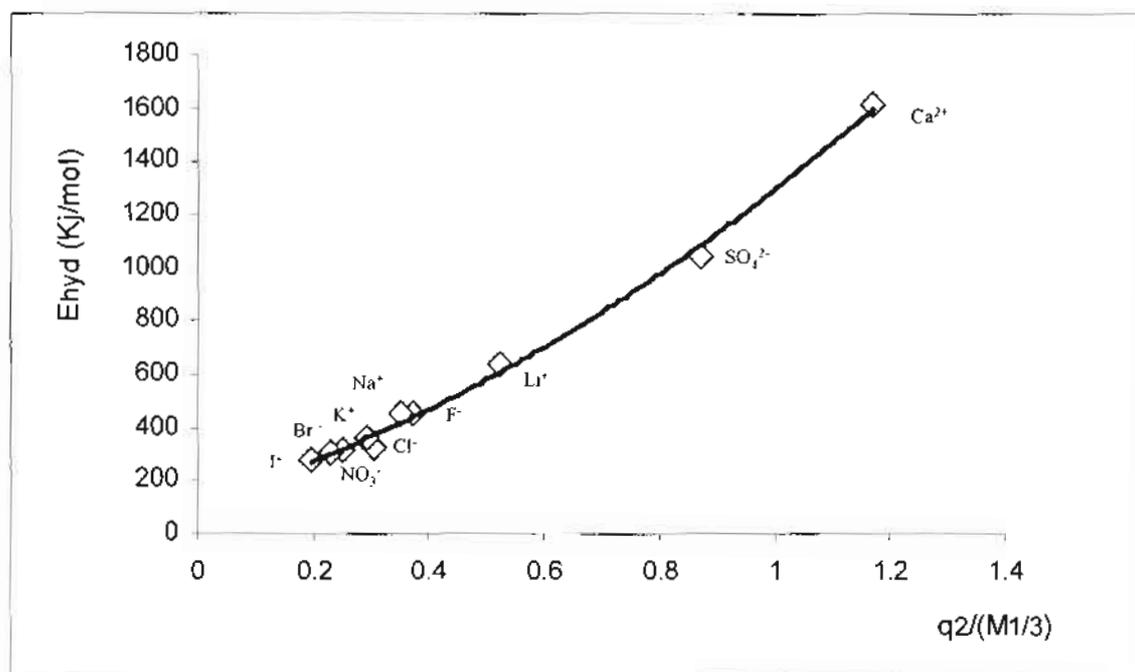


Figure 15 Energie d'hydratation des ions en fonction de leur charge et de leur masse molaire

L'importance de différences relatives des énergies d'hydratation qui sont d'autant plus marquées pour les ions et les molécules polaires montre que ce sont souvent les propriétés de l'eau qui modifient le plus les valeurs de coefficients de partage, surtout pour les sels. Il apparaît alors que le transfert d'un soluté donné est essentiellement fonction de son coefficient de partage entre la membrane et la solution amont.

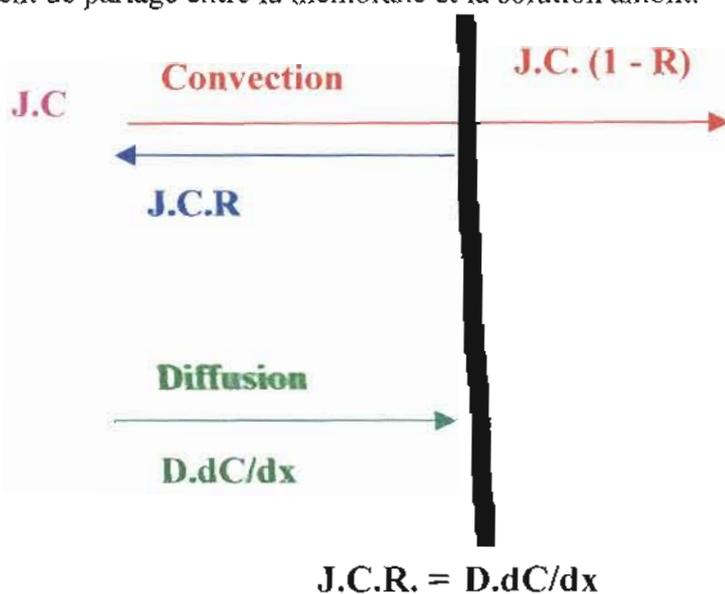


Figure 16 Schéma de mécanisme de transfert en nanofiltration

Le transfert de masse global de soluté à travers la nanofiltration sous une pression trans membranaire (figure 16) peut s'écrire :

$$J_s = J_{\text{diff}} + J \cdot C_{\text{conv}} \quad (14)$$

avec J_s : flux de soluté et $J = J_e$: flux de solvant (eau).

Cette équation peut s'écrire

$$J_e \cdot C_p = J_{\text{diff}} + J_e \cdot C_{\text{conv}} \quad (15)$$

D'où la concentration dans le perméat devient alors:

$$C_p = J_{\text{diff}} / J_e + C_{\text{conv}} \quad (16)$$

Ainsi la courbe expérimentale $C_p = f(1/J_e)$ doit être une droite d'ordonnée à l'origine C_{conv} et de pente J_{diff} . Ce qui permet de déterminer expérimentalement les valeurs du flux de diffusion J_{diff} et de la concentration de soluté C_{conv} entraînée sélectivement par convection.

III.3. MODELE DE SPIEGLER, KEDEM ET KATCHALSKY

Les efforts consentis pour décrire et comprendre les mécanismes inhérents aux transports membranaires remontent aujourd'hui à plus d'un siècle. La mise à disposition de modèles mathématiques capables de transcrire ces phénomènes dans le but de prévoir la sélectivité et le flux des matériaux, a longtemps été entravé par la diversité des membranes et des effluents pouvant entraîner de fortes disparités de résultats. Ce n'est qu'en 1958 avec l'approche basée sur la thermodynamique des processus irréversibles proposée par Kedem et Katchalsky sur la base des travaux antérieurs (Onsager, Staverman), que l'étude théorique du transport dans les membranes a véritablement posé ses premiers fondements cohérents de travail.

Les modèles phénoménologiques traitent la membrane comme une boîte noire, où les mécanismes de transport sont inconnus. On considère que les flux de solvant J_e et de soluté J_s sont provoqués par des forces motrices, respectivement F_e et F_s . Pour des conditions proches de l'équilibre, des relations linéaires entre les flux et ces forces sont supposées et une dépendance entre le flux du solvant et le flux du soluté est présumé [56]:

$$J_e = L_{11} \cdot F_e + L_{12} \cdot F_s \quad (17)$$

$$J_s = L_{21} \cdot F_e + L_{22} \cdot F_s \quad (18)$$

F : Forces généralisées ($L \cdot M \cdot T^{-2} \cdot N^{-1}$)

J : Flux molaires ($L^{-2} \cdot T^{-1} \cdot N$)

L : Coefficients phénoménologiques ($L^{-3} \cdot M^{-1} \cdot T \cdot N^2$)

Ces quatre coefficients L sont réduits à trois coefficients indépendants par le postulat de symétrie des coefficients d'Onsager[57], basé sur le principe de micro-réversibilité de la mécanique statistique :

$$L_{21} = L_{12} \quad (19)$$

Kedem et Katchalsky[58] ont déduit les deux équations suivantes à partir d'un système d'équations équivalentes aux équations 17 à 19 (ils ont utilisé une équation de flux de solvant *relatif* aux flux de solvant à la place de l'équation 18) :

$$J_e = L_p \cdot (\Delta p - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (20)$$

$$J_s = \omega \cdot \mathfrak{R} \cdot T \cdot \Delta c_{s,m} + (1 - \sigma) \cdot J_e \cdot c_s \quad (21)$$

σ : Coefficient de réflexion de Staverman (-)

ω : Mobilité du soluté ($L^{-1} \cdot M^{-1} \cdot T \cdot N$)

Les trois coefficients L_p , σ et ω sont des fonctions simples des trois coefficients phénoménologiques L_{11} , L_{12} ($= L_{21}$) et L_{22} . Le coefficient de réflexion de Staverman σ décrit l'influence du gradient de pression sur le flux de soluté. $\sigma = 1$ indique que la membrane est parfaitement semi-perméable (ω devient 0 dans ce cas) puis a tendance à se comporter comme une membrane d'osmose inverse ; alors que $\sigma = 0$ signifie que la membrane n'est pas suffisamment sélective et aurait plutôt tendance à se comporter comme une membrane d'ultrafiltration.

Spiegler et Kedem[56] signalent que les relations linéaires, sur toute l'épaisseur de la membrane dans le modèle Kedem/Katchalsky, ne sont plus exactes à des flux importants et des gradients de concentration élevés. Ils proposent d'appliquer les équations 20 et 21 dans une forme différentielle :

$$J_e = P_l \cdot \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \cdot \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (22)$$

$$J_s = \bar{P} \cdot \frac{dc_s}{dx} + (1 - \sigma) \cdot J_e \cdot c_a \quad (23)$$

P_l : Perméabilité hydraulique spécifique ($L^3 \cdot M^{-1} \cdot T$)

\bar{P} : Perméabilité locale du soluté ($L^2 \cdot T^{-1}$)

Considérant que P_l , \bar{P} et σ sont constants, on obtient par intégration de l'équation 23 en tenant compte de l'équivalence déduite ($J_s = J_e \cdot C_p$) des équations 14 et 15:

$$\frac{J_e \cdot (1 - \sigma) \cdot \Delta x}{\bar{P}} = \ln \frac{c_a \cdot \sigma}{c_a - c_p \cdot (1 - \sigma)} \quad (24)$$

et ensuite pour le taux de passage

$$TP = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \cdot e^{-J_e \frac{1 - \sigma}{\bar{P}} \Delta x}} \quad (25)$$

avec la définition

$$F = e^{-J_e \frac{1 - \sigma}{\bar{P}} \Delta x} \quad (26)$$

on obtient

$$TP = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \cdot F} \quad (27)$$

ce qui donne pour le taux de rétention :

$$R = 1 - \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \cdot F} = \frac{(1 - F) \cdot \sigma}{1 - \sigma \cdot F} \quad (28)$$

F : Paramètre de flux (-)

Ce modèle montre que la valeur de σ est égale à la rétention observée (R_{obs}) lorsque le flux de solvant J_e tend vers l'infini et la forme de la courbe de rétention en fonction du flux de solvant permet d'accéder à une estimation sur la quantité de soluté à éliminer. La rétention observée est fonction du flux de solvant J_e , et de la perméabilité locale du soluté \bar{P} . Il ressort de l'équation précédente(28) que le taux de rétention augmente avec le flux de solvant et atteint une valeur limite σ aux flux de solvant très élevés tendant vers l'infini. A ces valeurs élevées de flux solvant, le coefficient de réflexion σ est une caractéristique essentielle du transport convectif de soluté. Ce qui explique que ce dernier soit totalement gêné lorsque la caractéristique σ tend vers son maximum. C'est le cas idéal de l'osmose inverse où la membrane présente une structure dense, c'est à dire sans pores disponibles pour le transport convectif de soluté. Néanmoins la rétention devrait être inférieure à 100% car le transport de soluté n'est pas seulement diffusif mais de type solubilisation-diffusion.

Dans ce cas, le phénomène de transport de soluté pourrait être décrit par un processus thermodynamique irréversible. Spiegler, Kedem et Katchalsky ont proposé une relation entre le flux de solvant et le logarithme des paramètres de soluté liés à la membrane qui considèrent le taux de rétention observé et le coefficient de réflexion.

$$\ln[X] = - \frac{(1 - \sigma)}{P_s} J_e \quad (29)$$

$$\text{avec } X = \left(\frac{1}{1 - \sigma} - \frac{1}{1 - R_{obs}} \right) * \frac{(1 - \sigma)}{\sigma}$$

et $P_s = \Delta x / \bar{P}$: perméabilité au soluté

La pente de la droite de l'équation 29 permet de déterminer la valeur de la perméabilité au soluté (P_s), connaissant celle du coefficient de réflexion (σ) obtenue à partir de l'équation 28 en faisant tendre le flux de solvant vers l'infini. En nanofiltration, il a été démontré que les membranes possèdent des pores et que des coefficients de réflexion inférieurs à 100% devraient être trouvés pour des solutés suffisamment petits pouvant entrer dans les pores des membranes. Ces explications tiennent compte du fait que l'on soit capable de limiter la concentration polarisation puis de négliger l'influence de la charge de membrane dans le transport des ions halogénures en solution diluées. En effet le modèle de Spiegler, Kedem et Katchalsky a été initialement développé sur des membranes non chargées telle que l'osmose inverse [56,59] pendant que celles de nanofiltration généralement chargées, de façon négative ou positive [60-67], dépendant des conditions physico chimiques (pH, force ionique) et de la nature du matériau utilisé. Ce modèle s'applique aux membranes de nanofiltration non chargées présentant des comportements similaires à celles d'osmose inverse et le transfert de masse global de soluté à travers la membrane de nanofiltration sous pression transmembranaire s'écrira selon l'équation (14) décrite précédemment.

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette étude porte sur la double possibilité d'élimination sélective du fluor et du dessalement partiel, par nanofiltration, des eaux de boisson de certaines villes du Sénégal provenant de l'exploitation des eaux souterraines par le biais de forages. Ces eaux présentent des quantités excessives en sels dissous dues au lessivage des sols et du contact avec la roche captive. Parmi les éléments dissous affectant la qualité de l'eau dans ces villes, nous pouvons citer entre autres le fluor, les chlorures. Les concentrations en ions fluorure couramment rencontrées dans ces zones peuvent dépasser 3 mg/L avec une salinité supérieure à 1 g/L alors que pour la salinité le seuil de potabilité recommandé est inférieure à 0,5 g/L [68].

Après une revue bibliographique sur les différentes méthodes chimiques et physico-chimiques connues pour l'élimination du fluor (chapitre I), le procédé de nanofiltration a été retenu et mis en œuvre d'abord pour des eaux du réseau d'Anjou Recherche dopées en fluorures de sodium à des concentrations supérieures aux normes (≈ 3 ppm), ensuite pour une eau de consommation réelle de la région Toulousaine (Vielmur, France), avec une concentration de 3,76 ppm en fluor et aussi pour des eaux saumâtres contenant un excès de fluor et couramment consommées à Diourbel, Fatick, Gossas, Kaolack et Thiadiaye, au Sénégal.

Ce travail a permis également une étude comparative de l'efficacité de la nanofiltration pour la défluoruration d'une eau saumâtre ou douce en changeant des conditions opératoires tels que la pression transmembranaire, la vitesse de circulation et le facteur de concentration volumique, pour différents matériaux de membranes de nanofiltration commercialisées par la société *Dow Chemical*, dénommées: NF90, NF200, NF270 et d'une membrane d'osmose inverse de la société *Hydranautics*, dénommée: ESPA3.

De plus, nous avons abordé la perspective de traitement des concentrats de nanofiltration pour un développement durable de ce procédé. Nous avons déduit des résultats obtenus le type de matériau et les conditions opératoires les plus appropriés pour le traitement d'eaux naturelles (douce ou saumâtres) par nanofiltration.

Nous présentons dans ce document un procédé de traitement des eaux riches en fluorures utilisant la nanofiltration qui permet de réaliser une hyper filtration à basse pression et sans ajout de produits chimiques.

IV.1. PRINCIPE DU PILOTE

Le fluide à filtrer circule parallèlement à la surface de la membrane. La solution qui traverse la membrane, pièce maîtresse du procédé, sous l'action d'une force motrice provenant d'un

gradient de pression, est recueillie à pression atmosphérique sous l'appellation de perméat et celle qui ne traverse pas, appelée rétentat, revient à la solution mère pour une re circulation.

Le montage est représenté sur la figure 17 et comporte:

- un module plan pour une membrane de 464 cm² avec de part et d'autre un espaceur grande maille coté alimentation et petite maille coté perméat.
- une cuve-procédé en inox d'un volume utile de 40 litres et possédant un système de thermostat.
- une pompe à vitesse variable pouvant fonctionner jusqu'à une pression de 70 bars.
- des manomètres sont fixés au niveau de l'alimentation, du perméat et du concentrat avec des tubes inox et des raccords Swagelok.

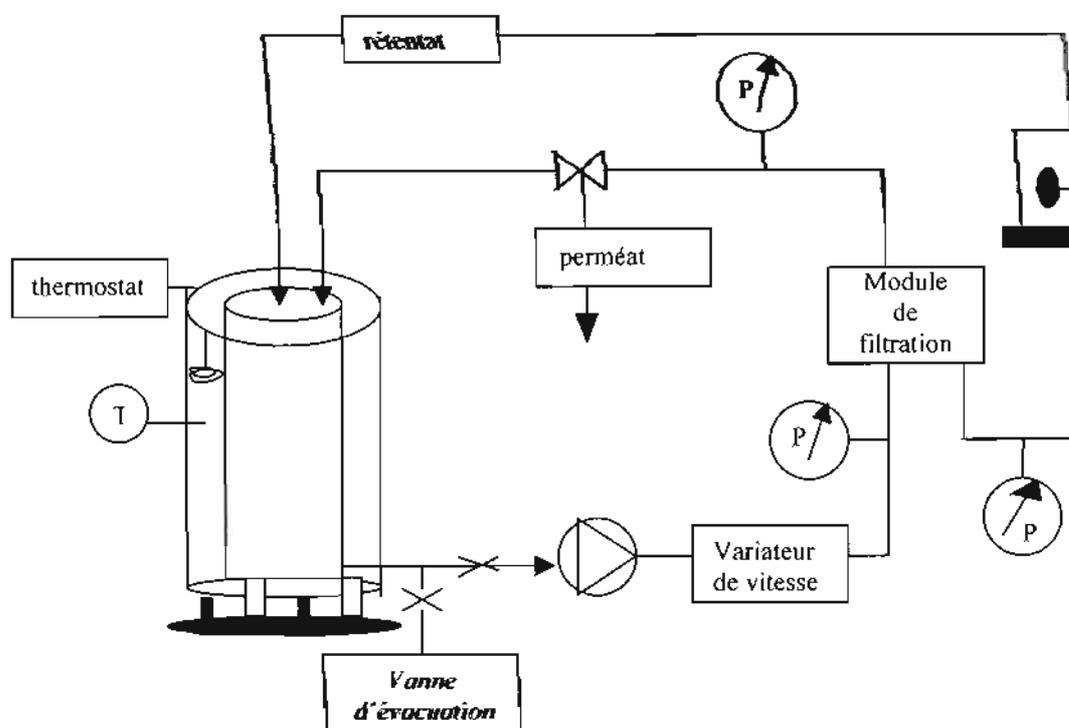


Figure 17 Module plan de nanofiltration

La moyenne de la pression d'entrée et de sortie, diminuée de la pression atmosphérique permet d'accéder à différentes valeurs de la pression transmembranaire moyenne qui caractérise la pression de travail (P_{tm}).

$$P_{tm} = (P_c + P_s)/2 - P_p \quad (30)$$

La vitesse d'écoulement du fluide dans le module est donnée par la formule :

$$V(\text{m/s}) = Q_c/S \quad (31)$$

Q_c : débit de concentrat ou rétentat en m^3/s

S : section de séparateur grande maille traversée par la solution d'entrée (m^2)

Cette section du module plan expérimenté est de $1,080 \text{ cm}^2$ (épaisseur de $0,071 \text{ cm}$ et largeur de $15,200 \text{ cm}$). Ce qui a permis de travailler à des vitesses de balayage de $0,11$; $0,15$; $0,22$ et $0,44 \text{ m/s}$ obtenues par le rapport du débit sur la section.

Le flux du perméat ne subit pas d'influence de la vitesse d'écoulement tangentielle, il dépend exclusivement de la pression transmembranaire. Par contre une augmentation de ce paramètre conduit à une augmentation du taux de rétention. En effet plus la vitesse d'écoulement tangentiel est faible, plus les interactions membrane-soluté seraient facilitées. C'est pourquoi, pour une faible vitesse, la quantité de soluté à pénétrer dans le pore est élevée. C'est ce qui explique que la diminution de l'écoulement tangentiel a pour effet d'augmenter la polarisation de concentration, qui diminue la rétention. Par contre, pour une vitesse d'écoulement tangentiel élevée, l'entraînement du soluté vers le rétentat serait plus importante et la quantité de soluté pénétrant dans les pores de la membrane est réduite. Plus cette quantité de soluté dans le pore est faible, moins la pression (forces d'entraînement) est influente car les forces de surface seraient, dans ce cas, plus efficaces.

La température du fluide dans le module modifie sa viscosité et est susceptible de modifier à la fois l'hydrodynamique de l'écoulement à la surface de la membrane et de la perméabilité membranaire. C'est pour cette raison que toutes les manipulations sont réalisées à température constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) à l'aide d'un bain thermostaté.

La variation linéaire du flux de perméat en fonction de l'évolution de la pression transmembranaire permet de déterminer la perméabilité à l'eau pure pour chaque type de membrane:

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta \Pi) \quad \text{loi de DARCY} \quad (32)$$

Avec:

J_v : Flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

L_p : coefficient de perméabilité au solvant ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

ΔP : différence de pression (bar)

$\Delta \Pi$: différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (bar)

L_p est une valeur intrinsèque pour chaque membrane qui joue un rôle non moins important dans les critères de choix.

Les quantités d'anions contenus dans les prélèvements de perméat ont été analysées, à l'exception des fluorures, au Laboratoire Central de Saint Maurice. Ces différentes prises d'échantillons effectuées sur un système semi-ouvert, après la stabilisation du système, au niveau du perméat tiennent compte du facteur de concentration volumique (FCV) qui rappelons le, est le rapport du volume initial de l'effluent à traiter sur le volume final de concentrat dans le bac d'alimentation. Cette notion de FCV quantifiée en terme de recyclage donne les correspondances suivantes :

FCV = 2	—————▶	50% de recyclage ou taux de conversion
FCV = 5	—————▶	80% de recyclage ou taux de conversion
FCV = 10	—————▶	90% de recyclage ou taux de conversion

Mesure de fluorures par la méthode SPADNS

Les mesures de concentration en fluorure sont faites à l'aide d'un spectro photomètre UV-visible/DR4000 de type "HACH". Cette méthode est approuvée par l'USEPA pour les rapports d'analyse d'eau potable et la limite de détection pour le programme choisi est de 0,02 mg/l de fluorure avec une longueur d'onde fixée à 580 nm. C'est une méthode basée sur le principe de mise en œuvre de la réaction du fluorure avec une solution de laque rouge de zirconium. Le fluorure se combine à une partie du zirconium pour former un complexe zirconium-fluorure incolore, produisant une diminution de la couleur proportionnelle à la concentration du fluorure. C'est cette diminution de couleur qui est mesurée pour déterminer la concentration en fluorure.

A chaque mesure, 2ml de réactif sont ajoutés à 10ml de solution à mesurer dans une cuvette sèche avec une légère agitation de la cuve avant mesure. Préalablement la mise à zéro s'est faite par 10ml d'eau déminéralisée et 2ml de réactif. Pour vérifier l'exactitude, une solution étalon de 0,1mg/l est utilisée à la place des échantillons. Le temps de réaction est d'une minute.

Avec une gamme de mesure comprise entre 0,02 et 2 mg/L de fluorure, cette méthode reste très sensible à de nombreuses possibilités d'interférences qui peuvent fausser la mesure.

Substances interférant	Niveaux d'interférence
Alcalinité (CaCO ₃)	à 500 mg/L, erreur négative: - 0,1 mg/L F ⁻
Aluminium	à 0,1 mg/L, erreur négative: - 0,1 mg/L F ⁻ . Pour vérifier l'interférence de l'aluminium, lire la concentration 1 minute après l'addition du réactif, puis à nouveau après 15 minutes. Une augmentation sensible de la lecture suggère une interférence de l'aluminium. Une attente de 2 heures avant la lecture finale élimine l'effet de l'aluminium jusqu'à 3,0 mg/L d'aluminium.
Chlorure	à 7000 mg/L, erreur positive: + 0,1 mg/L F ⁻
Chlore	Le réactif de "SPADNS" contient suffisamment d'arsénite pour éliminer l'interférence de 5 mg/L de chlore. Pour des concentrations plus élevées, ajouter 1 goutte de solution d'arsénite de sodium à 25 ml d'échantillon pour 2 mg/L de chlore.
Fer, ferrique	à 10 mg/L, erreur négative: - 0,1 mg/L F ⁻
Phosphate, ortho	à 16 mg/L, erreur positive: + 0,1 mg/L F ⁻
Sodium hexaméthaphosphate	à 1,0 mg/L, erreur positive: + 0,1 mg/L F ⁻
Sulfate	à 200 mg/L, erreur positive: + 0,1 mg/L F ⁻

Source: Notice d'utilisation HACH, DR4000/U

Table 8 Substances interférant

Ces mesures réalisées par spectrophotomètre ont permis de quantifier le pourcentage d'abattement, c'est à dire le taux de rétention observé (R_{obs}) en ions fluorure à partir de la concentration dans la solution d'alimentation (C_a) et dans la solution de perméat (C_p).

$$R_{obs} = [1 - (C_p / C_a)] \times 100 \quad (33)$$

IV.2. MEMBRANES UTILISEES

Membrane Dow NF 90

C'est une membrane composite de nanofiltration dont la couche permselective, en polyamide, est déposée sur un support macroporeux en polysulfone.

Membrane Dow NF 200

C'est une membrane composite de nanofiltration dont la couche permselective est constituée de polypipérazine amide et est posée sur un support macroporeux en polysulfone. Elle possède un abattement en ions monovalents et divalents plus faible que la NF 90.

Membrane Dow NF 270

C'est une membrane composite de nanofiltration récemment commercialisée et dont nous n'avons pas encore pris connaissance des caractéristiques.

Membrane Hydranautics ESPA3

Membrane composite d'osmose inverse basse pression, constituée d'une couche microporeuse en polyamide sur un support moins macroporeux que les précédentes.

IV.3. EAU DU RÉSEAU D'ANJOU RECHERCHE

Les premières études ont porté sur l'eau de distribution du réseau de Maisons-Laffite pour permettre de caractériser les différentes membranes et d'optimiser les conditions hydrauliques du module.

IV.3.1. Etude de la perméabilité

La détermination de la perméabilité hydraulique a été réalisée à partir d'une eau déminéralisée de conductivité $1,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C et à une vitesse d'écoulement constante $V = 0,15 \text{ m/s}$. Les résultats suivants sont obtenus:

Membrane	NF 90	NF 200	NF 270	ESPA 3
$L_p (\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1})$	13,66	5,93	18,75	6,18

Table 9 Perméabilité des différentes membranes

Ensuite l'eau déminéralisée enrichie en sels (KCl: 0,1M) a permis d'étudier l'influence de la pression transmembranaire sur le flux de fonctionnement à différentes vitesses: $V_1 = 0,11 \text{ m/s}$; $V_2 = 0,22 \text{ m/s}$ et $V_3 = 0,40 \text{ m/s}$.

Les résultats observés sur les figures 18a, 18b, 18c et 18d ci dessous montrent que les droites des trois premières figures passent par l'origine; ce qui illustre parfaitement le fonctionnement en nanofiltration contrairement à la figure 18d dont le décalage des droites dès les basses pressions, correspondant à l'eau déminéralisée dopée en sels (V_1, V_2, V_3), traduit la variation de coefficients d'activité du milieu entraînant un moindre gonflement à l'eau de la membrane qui se justifie encore plus dans le cas d'une osmose inverse. L'écart relativement faible observé entre les droites à l'eau et celles correspondant à la solution de sel s'explique par le fait que les ions sont rejetés loin de la surface membranaire et que le gradient de concentration est faible; ce qui entraîne une différence de pression osmotique quasi nulle ayant pour conséquence un maintien de la pression effective.

Ainsi la loi de DARCY à faible pression pourra s'écrire pour les trois types de fonctionnement en nanofiltration: $J_v = L_p \Delta P$ (34)

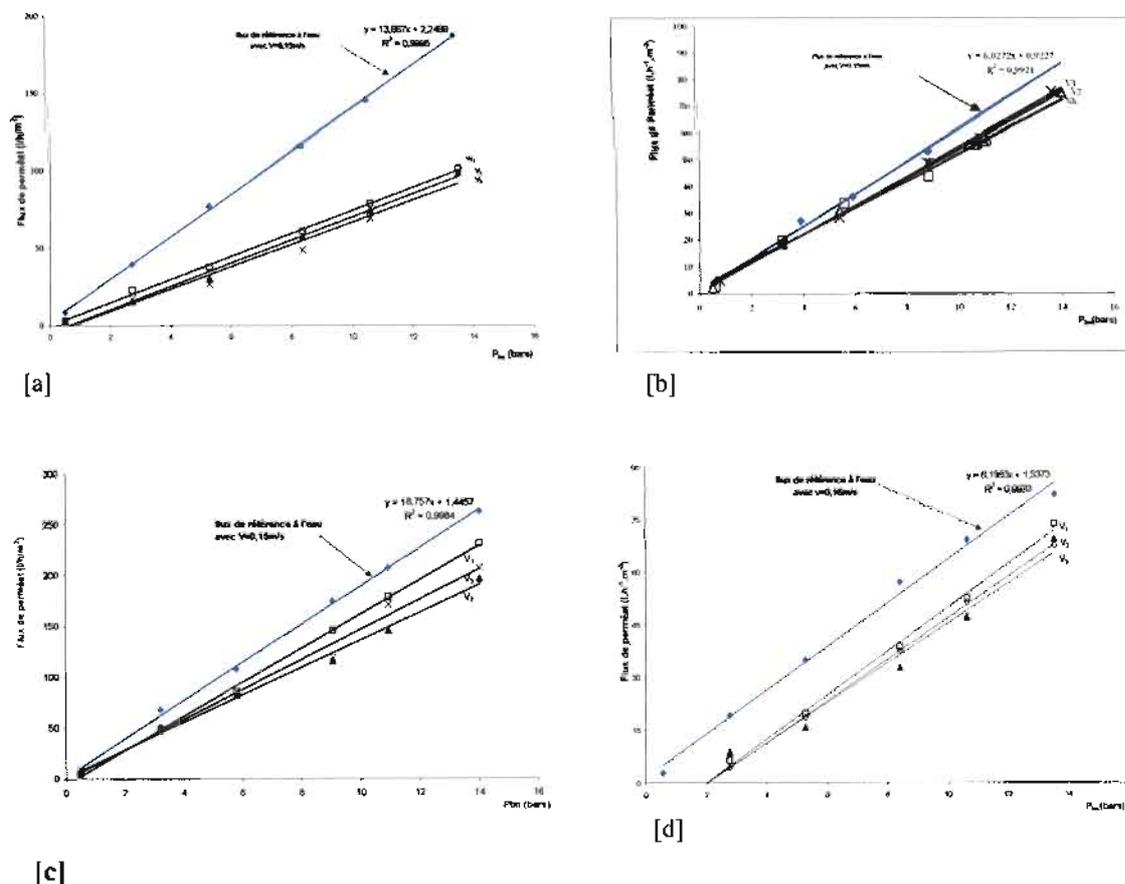


Figure 18 Perméabilité sur une membrane [a] : NF90 ; [b] : NF200 ; [c] : NF270 ; [d] : ESPA3

Nous pouvons déduire de ces figures que l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire dépend de la nature de la membrane considérée et, quelle que soit la membrane concernée, le flux de perméat varie de façon linéaire avec la pression et

indépendamment de la vitesse. On constate un effet très réduit de la vitesse sur les membranes NF90, NF200 et ESPA3. La NF270 est plus sensible que les autres sur la variation de vitesse (v_1, v_2, v_3) pour une même eau traitée. L'écart à la droite de flux de référence à l'eau traduit une pression osmotique qui devient de plus en plus significative avec l'augmentation pression concernant les membranes de nanofiltration alors que pour la membrane d'osmose inverse, cette pression osmotique est plus importante que dans les cas précédents dès les basses pressions. L'écart presque constant entre la droite de flux de référence à l'eau et celles dues au sel à différentes vitesses semble montrer que dans ce dernier cas, la pression osmotique reste presque constante dès les basses pression jusqu'aux environs de 14 bars.

IV.3.2. Polarisation – Concentration

Le but de cette partie est d'observer comparativement aux membranes classiques si la rétention en sels augmente régulièrement avec la pression transmembranaire et atteint au bout d'un certain moment un plateau qui traduit le maximum de rétention possible malgré une augmentation de la pression. Quelle que soit la vitesse étudiée, l'évolution du taux de rétention des sels de potassium avec la pression présente la même allure (figures 19a, 19b, 19c et 19d). Notons que cette rétention augmente dans un premier temps continuellement avec la pression et devient constante au delà d'une certaine pression. Ces résultats corroborent ceux présentés dans la littérature [69–73] et relatifs à la nanofiltration de solutions salines binaires.

L'influence de la vitesse d'écoulement tangentiel sur le taux de rétention est présentée sur les figures 19a, 19b, 19c et 19d. Une augmentation de la vitesse n'entraîne pas de façon significative celle de la rétention principalement pour les membranes de type NF90 et NF200. En effet, à vitesse d'écoulement tangentiel élevée, l'entraînement du soluté vers le rétentat est plus important et la quantité de soluté pénétrant dans le pore de la membrane est réduite. Dans ce cas de figure les forces de surfaces (pressions) sont plus importantes que les forces d'entraînement dans le pore alors ce qui explique qu'une variation de pression puisse changer le taux de rétention mais pas une variation de vitesse.

La rétention sur NF270 est plus sensible à la variation de vitesse que sur les deux membranes précédentes de nanofiltration. Plus la vitesse est faible, plus la polarisation concentration s'établit tôt; donc devra nécessiter une plus grande pression pour une bonne rétention avant d'atteindre le plateau.

La rétention sur la membrane ESPA3 est très sensible à la variation de vitesse à faible pression. Le plateau limite apparaît à pression plus élevée (> 8 bars) ce qui correspond à la

description des membranes d'osmose inverse pour l'apparition de la concentration polarisation. La gamme de rétention de sel est logiquement beaucoup plus importante avec la membrane ESPA3 (85% - 96%) qu'avec les autres. Cependant la NF90 se démarque des deux autres avec une gamme de rétention pouvant atteindre le voisinage de 80%.

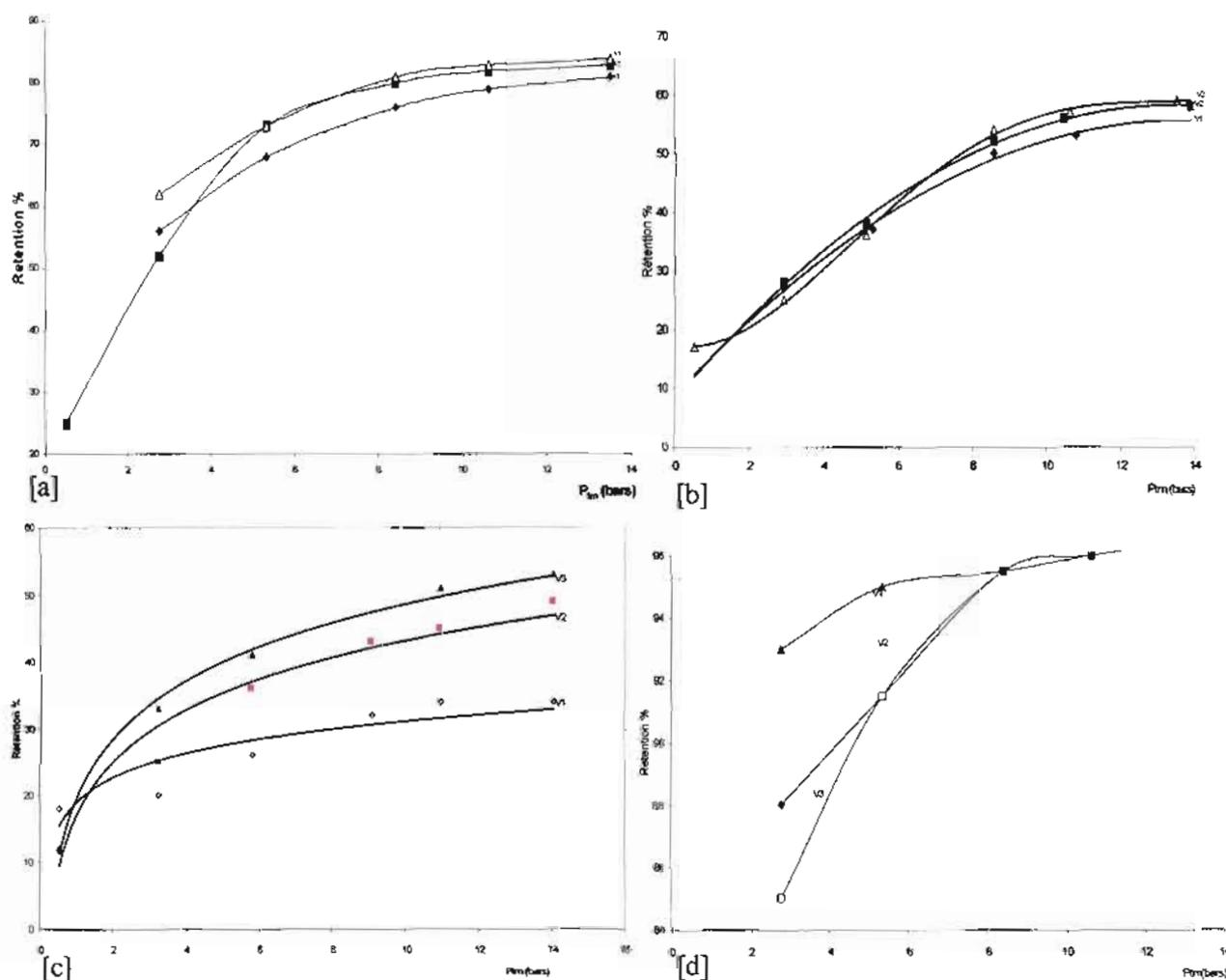


Figure 19 Influence de la vitesse ($v_1=0,11\text{m/s}$; $v_2=0,22\text{m/s}$; $v_3=0,44\text{m/s}$) sur la rétention d'un sel ($\text{KCl} = 0,1\text{ M}$) en fonction de la pression pour [a] : une membrane NF90 ; [b] : une membrane NF200 ; [c] : une membrane NF270 ; [d] : une membrane ESPA3.

Le flux de perméat ne subit pas d'influence du débit de recirculation, il dépend exclusivement de la pression transmembranaire. Par contre, une augmentation de ce paramètre conduit à une augmentation du taux de rétention. En effet, plus la vitesse d'écoulement tangentiel est faible, plus les interactions membrane-soluté seraient facilitées. C'est pourquoi pour une faible vitesse, la quantité de soluté à pénétrer dans le pore est élevée. En ce qui nous concerne, lorsque les forces d'entraînement dans le pore deviennent plus fortes que les forces de surface,

la rétention diminue rapidement comme cela a été démontré dans les figures de nanofiltration 19a, 19b et 19c. Par contre pour une vitesse d'écoulement élevée, l'entraînement du soluté vers le rétentat serait plus importante et la quantité de soluté pénétrant dans les pores de la membrane est réduite. Plus cette quantité de soluté dans le pore est faible, moins la pression (forces d'entraînement) est influente car les forces de surface seraient, dans ce cas, plus efficaces.

IV.3.3. Influences des chlorures sur la rétention des fluorures à partir de solutions synthétiques en module plan

L'eau de réseau de Maisons - Laffite dopée en fluorure de sodium à différentes concentrations a été traitée par nanofiltration. Dans un premier temps une concentration de 3,08 ppm a été utilisée pour une membrane NF90, ensuite 2,74 ppm pour une NF200 et 2,76 pour une NF270. Dans un deuxième temps les manipulations sont reproduites dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en ajoutant du chlorure de potassium à hauteur de 7,45 grammes par litre afin de se rapprocher des conditions réelles d'une eau saumâtre fluorurée.

Les expériences sont réalisées sur des volumes de 10 litres en continu et les prélèvements de perméat sont faits à 30 minutes après la stabilisation de la pression. Cette durée de filtration fixée pour toutes les expériences de l'étude sur l'influence de la présence des ions chlorure, correspond au temps au delà duquel les concentrations ne variaient plus.

Les résultats, consignés dans la figure 20, montrent que:

- A vitesse et température constantes (0,22 m/s et 25°C), la NF90 retient mieux les ions fluorure que la NF200 et la NF270 pour des pressions transmembranaires évoluant au moins jusqu'à 14 bars. La différence de performance est beaucoup plus accentuée aux basses pressions; cette différence semble devenir constante au delà de 3,5 bars.
- Il apparaît clairement pour chaque membrane et à chaque pression fixée, que le taux de rétention en ions fluorure est plus faible dans le cas des solutions contenant 7,45 g/L de chlorure de potassium que lorsqu'il s'agit de solutions non dopées en ions chlorure conformément à l'effet Donnan.
- L'ordre de performance des membranes (NF90 > NF270 > NF200) décrit dans le cas de solutions pauvres en KCl, semble être respecté pour les solutions enrichies en KCl seulement à partir de 9 bars. En dessous de cette valeur, aucune généralisation ne peut être faite.

- L'abattement des fluorures par nanofiltration avec les membranes testées, reste considérablement influencé par la présence des ions chlorure dans l'effluent à traiter. En exemple le taux de rétention à une même pression passe respectivement de 90,26% à 63,96% pour une membrane NF90; puis de 77,86% à 68,85% pour une NF200 et enfin de 84% à 76% pour une NF270. La présence de chlorure de potassium diminue le rayon ionique du fluorure solvaté, ce qui entraîne l'augmentation de la convection et en même temps l'énergie d'hydratation diminue, ce qui augmente la diffusion.

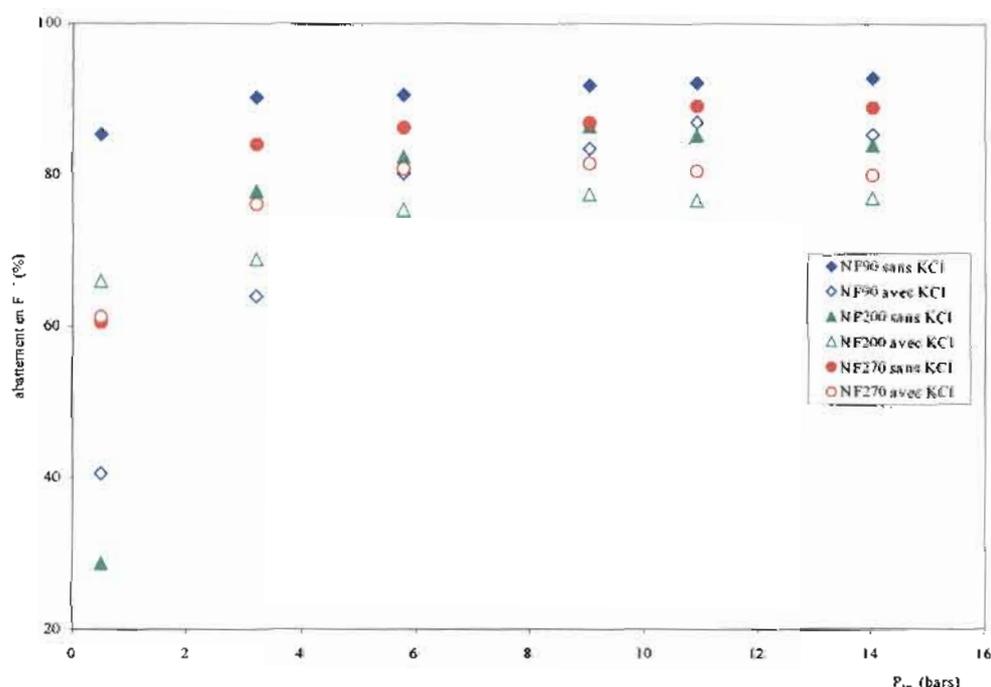


Figure 20 Influence de KCl 0,1M sur l'abattement d'ions fluorure suivant le type de membrane sur module plan

Ce résultat obtenu à partir de solution synthétique permet de conclure que le rendement d'une défluoruration des eaux de boisson douces ou saumâtres, même avec des conditions opératoires identiques, dépend du type de membrane et du niveau de la salinité[74].

IV.4. FILTRATION D'UNE EAU DE BOISSON FLUORURÉE DE VIELMUR-TOULOUSE

Il s'agit d'une eau pour étude de faisabilité demandée par Vielmur-siaep (Toulouse) à Anjou Recherche. Elle présente les caractéristiques suivantes:

	F (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	TH (°F)	Turbidité(NTU)	PH
Eau brute	3,76	87,2	<0,4	58,4	7	0,3	8,49
OMS	< 1,5*	< 200	< 50	< 250	< 25	< 1	6,5-9

*suivant la température

Table 10 Caractéristiques d'une eau de Vielmur et normes OMS

10 litres d'eau ont été utilisés pour chaque membrane testée à pression, vitesse et température constantes: ($P_{tm} = 5,3$ bars; $V = 0,22$ m/s; $T = 25^{\circ}\text{C}$). L'ensemble des résultats enregistrés suivant les différentes valeurs de facteurs de concentration volumique, (FCV), sont consignés dans les tableaux 11a et 11b ci-dessous.

Les flux de perméat des cas suivants ne peuvent en aucun cas être assimilables à ceux d'une station réelle limités en général à un maximum de $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Membrane	NF 90					NF200				
	55,80 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$					55,22 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$				
FCV	1,25	1,66	2,5	3,33	5	1,25	1,66	2,5	3,33	5
F ⁻ (mg/L)	0,24	0,26	0,29	0,32	0,38	0,66	0,7	0,81	0,94	1,16
Cl ⁻ (mg/L)	10,7	11,85	13,83	15,64	19,16	43,2	46,2	52,13	57,7	64,75
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1,9	1,85	1,97	2,17	2,57	2,4	2,4	2,5	2,64	2,94
TH (°F)	1,6	-	-	-	-	1	1,2	1,4	1,4	3

[a]

Membrane	NF 270					ESPA3				
	94,97 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$					55,80 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$				
FCV	1,25	1,66	2,5	3,33	5	1,25	1,66	2,5	3,33	5
F ⁻ (mg/L)	0,69	0,79	0,94	1,05	1,19	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cl ⁻ (mg/L)	53,5	57,65	63,36	67,03	72,27	4,5	4,25	4,6	5,07	5,96
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	2,2	2,1	2,33	2,57	3,01	1,1	1,0	0,97	1,01	1,09
TH (°F)	1,4	1,2	1,6	1,2	2	-	-	-	-	-

[b]

Table 11 Résultats d'une eau de Vielmur après nanofiltration

Du point de vue de la qualité de l'eau produite, ces essais confirment que la nanofiltration se prête bien à l'élimination des fluorures pour cette eau. Sa dureté décroît de 7 °F à presque 1 °F ; ce qui la ramène presque à l'état d'eau déminéralisée tel qu'en osmose inverse.

Parmi les membranes testées, il apparaît sur la figure 21 que la NF200 et la NF270 sont les plus adaptées. Elles retiennent moins de fluorures que la NF90, mais suffisamment pour respecter les normes d'eau potable. De plus la NF270 est finalement plus favorable pour ce type d'eau grâce à son flux de perméat plus important vis à vis de toutes les autres membranes considérées. La déminéralisation presque totale obtenue par la membrane ESPA3 rend cette dernière inintéressante pour ce type d'application. Cette eau est peu chargée en matière en suspension et plutôt douce, deux facteurs favorables à la mise en œuvre de la nanofiltration.

A FCV constant et égal à cinq, puis en maintenant toujours les autres paramètres constants, les performances des différentes membranes sont comparées ci dessous.

<i>Membrane</i>	NF 90	NF200	NF270	ESPA3
<i>Flux de perméat</i>	55,80	55,22	94,97	55,80
<i>F (mg/L)</i>	0,38	1,16	1,19	<0,02
<i>CF (mg/L)</i>	19,6	64,75	72,27	5,96
<i>TH (°F)</i>	-	3	2	-

Table 12 Comparaison de performance à FCV constant (eau de France)

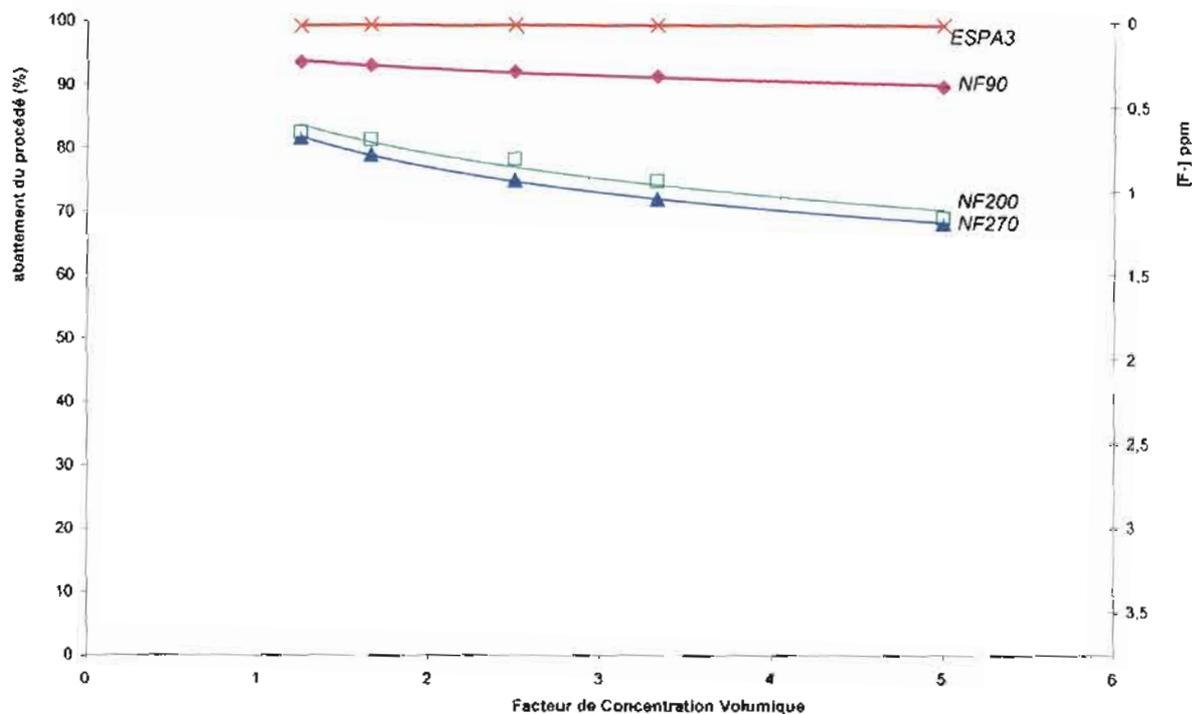


Figure 21 Evolution du taux de fluorures pour différentes membranes en fonction du FCV

En conclusion, ces résultats sur l'eau de Vielmur sont plutôt qualitatifs du fait que les essais ont été conduits sur une cellule de filtration à l'échelle du laboratoire et que les performances hydrauliques de cette cellule ne peuvent être extrapolées directement vers une unité industrielle. Par contre ces données qualitatives pourraient être la base d'un pilote industriel mettant en œuvre un module industriel de 8 pouces pour produire les données de dimensionnement d'une installation future. Le taux de conversion typique d'une telle installation serait de 85%, laissant un concentrat de 15% en volume dont il faut prévoir la filière de dévolution (*devenir du concentrat*): rejet en milieu naturel si acceptable vu le faible débit et la faible dureté (moins de séquestrant à utiliser), ou en station d'épuration.

IV.5. FILTRATION D'EAUX DE BOISSON FLUORURÉES DU SENEGAL

Les échantillons sont prélevés au hasard dans des ménages qui disposent soit de puits, soit de robinet, situés dans six villes connues pour des cas fréquents de fluoroses.

IV.5.1. Caractérisation des échantillons

Les premières mesures effectuées sur ces échantillons d'eau ont consisté à déterminer leurs propriétés organoleptiques et physico-chimiques. Les valeurs obtenues sont enregistrées dans le tableau 13.

	Fatick			Gandiaye		Thiadiaye		Kaolack		Gossas		Diourbel	
	Robinet	Puits1	Puits2	Puits1	Puits2	Robinet	Puits	Robinet	Puits	Robinet	Puits	Robinet	Puits
Température de mesure (°C)	16,4	13,2	13,8	10,9	15,9	18,5	17,0	20,0	19,2	20,9	20,5	18,7	21,0
Turbidité (NTU)	0,94	0,35	0,47	0,35	0,57	0,85	3,88	1,23	0,21	0,45	0,19	0,32	0,32
Nitrate (mg/L)	<2	23,2	339	15,2	59,1	<0,4	129	<0,4	44,3	<0,4	27,1	154	207
COT (mg/L)	7,07	1,12	1,84	4,25	1,74	2,55	1,77	1,40	0,69	1,83	3,10	1,72	1,59
CIT (mg/L)	65,66	3,94	5,03	14,35	7,34	58,83	39,81	57,92	6,42	55,65	21,2	52,72	23,59
Fouling index	Nécessite un volume minimum de 10 litres												
pH	8,22	7,03	6,89	7,78	7,63	8,33	8,38	8,25	7,79	8,67	7,97	8,01	7,76
Conductivité (µS/cm)	2820	211	1351	300	303	1715	772	1980	1198	2100	402	2500	1649
TH (°F)	3,0	3,4	28,4	8,6	6,0	34,0	29,0	2,8	19,2	3,4	12,0	35,5	47,2
TH Ca ²⁺ (°F)	3,0	3,2	19,2	7,2	4,2	14,4	24,6	2,8	13,6	2,2	9,2	23,6	37,8
TAC (°F)	39	1,2	0,6	6,2	2,2	33,6	17,0	32,4	2,6	32,8	18,6	31,2	9,2
Fluorure (mg/L)	3,59	<0,1	0,259	<0,1	<0,1	4,45	0,224	2,6	<0,1	2,53	^{0,256}	2,72	0,258
Chlorure (mg/L)	672	41,9	213	41,17	42,4	291	68	403	328	444	51,7	494	282
Sulfate (mg/L)	53,0	4,6	30	3,9	1,1	122	7,1	66	7,9	60	8,5	86	129
UV254 (mat.org)	0,238	0,032	0,192	0,726	0,078	0,092	0,218	0,161	0,020	0,066	^{0,015}	0,165	0,140
UV436 (couleur)	0,027	0,003	0,006	0,182	0,009	0,016	0,052	0,035	0,002	0,009	^{0,001}	0,007	0,002

Table 13 Récapitulatif des analyses d'eau brute

Les eaux de robinet exclusivement distribuées en milieux urbains et péri urbains contiennent toutes des concentrations en fluorure au delà des normes de potabilité. Paradoxalement les valeurs trouvées pour les eaux de puits restent très faibles par rapport à celles espérées. Il existe des résultats d'analyses connus, réalisés par « Misereor » dans la région de Fatick qui mentionnent que sur un ensemble de 91 échantillons d'eau de puits, 11% présentent des concentrations en fluor comprises entre 1,5 et 3 mg/L; puis 49% au dessus de 3 mg/L. Ces résultats sont référencés dans les bases de données du Service de Gestion et de Planification des Ressources en Eau (SGPRE) récemment érigé en direction, qui indique que pour un effectif de 34 échantillons d'eau de puits, 21% présentent des concentrations en fluor comprises entre 1,5 et 3 mg/L; puis 50% au dessus de 3 mg/L.

Les prélèvements effectués au surlendemain de "fortes" pluies hors saison et de façon inattendue peuvent être un facteur perturbant. En effet il est décrit dans la littérature que les

concentrations élevées en fluorures, couramment rencontrées dans ces milieux chutent de moitié pendant la saison des pluies à cause de la dilution[75]. Il serait très important de considérer que la nappe utilisée pour l'exploitation des eaux de robinet par le biais de forage est bien plus profonde que celle utilisée avec les puits où l'on trouve une influence plus importante de la dilution par les eaux de pluies.

Les quantités de fluorures trouvées dans les eaux de robinet sont toutes supérieures à celles que l'on a trouvé dans les eaux de puits. Elles sont aussi supérieures à la valeur admise pour l'eau potable. Il en est de même pour les ions chlorures. Cette présence de quantité élevée en ions chlorure aussi bien dans les eaux de puits que de robinet confirme le caractère saumâtre rencontré par les populations dans ces zones. Au dessus de 250 mg/L, le chlorure de sodium confère une saveur salée à l'eau de boisson et contribue à la corrosion des tuyaux. Les concentrations élevées en ions nitrate, généralement constatées au niveaux des eaux de puits, présentent une source de pollution qui peut être corrélée à des pratiques agricoles se caractérisant par l'usage excessif d'engrais minéraux et l'épandage de déjections provenant de l'élevage. Il est bon de noter que les nitrates n'ont pas un effet toxique direct sur la faune et la flore, mais participent (associés au phosphore) à l'eutrophisation.

IV.5.2. Filtration et analyses

Ces expériences concernent exclusivement les eaux de robinet qui présentent des concentrations en ions fluorure supérieures aux recommandations de l'OMS. Différentes filtrations ont été réalisées à une pression de 5,3 bars et une vitesse de $0,22 \text{ m.s}^{-1}$ à l'aide du module de nanofiltration semi-ouvert représenté sur la figure 17 avec différents types de membranes afin d'observer l'effet de la variation du facteur de concentration volumique sur la rétention des ions fluorure. Ces résultats regroupés dans les tableaux 14a, 14b et 14c ci-dessous permettent aussi d'observer l'évolution de la concentration des ions chlorure.

Ville	Thiadiaye					Gossas				
Membrane	NF 90					NF200				
Flux perméat	43,42 L.h ⁻¹ .m ²					48,57 L.h ⁻¹ .m ²				
FCV	1,28	1,77	2,19	2,87	4,18	1,35	2,08	2,85	4,53	6,42
F (mg/L)	0,31	0,39	0,43	0,47	0,52	0,44	0,53	0,59	0,70	0,80
Cl (mg/L)	35,1	72,26	74,5	77,64	84,36	171	212,25	230,8	261,66	284,38
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	3,7	6,6	6,6	7,9	10,6	2,4	<4	8,0	5,0	7,0
TH (°F)	0,8	1,73	1,65	1,68	1,73	0,6	-	-	-	0,83

[a]

Ville	Diourbel					Fatick				
Membrane	NF 270					NF 270				
Flux de perméat	99,35 L.h ⁻¹ .m ⁻²					98,05 L.h ⁻¹ .m ⁻²				
FCV	1,28	1,8	3	4,5	9	1,27	1,76	2,87	4,18	7,66
F ⁻ (mg/L)	0,85	0,97	1,13	1,25	1,43	0,67	0,78	0,97	1,10	1,32
Cl ⁻ (mg/L)	323	342	369,6	384,1	406,6	435,0	474,5	530,3	569,1	618
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	<4	5,0	9,0	12,0	14,0	<4	<4	<4	5,0	7,0
TH (°F)	9,4	9,7	10,13	10,48	10,95	-	-	-	-	-

[b]

Ville	Kaolack				
Membrane	ESPA3				
Flux de perméat	45,22 L.h ⁻¹ .m ⁻²				
FCV	1,25	1,70	2,62	3,59	5,70
F ⁻ (mg/L)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Cl ⁻ (mg/L)	12,9	14,75	17,9	21	26,15
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1,1	1,1	1,1	1,6	1,9
TH (°F)	-	-	-	-	-

[c]

Table 14 Eaux du Sénégal après traitement à pression et vitesse constante ($P_m = 5.3$ bars et $v = 0.22$ m.s⁻¹)

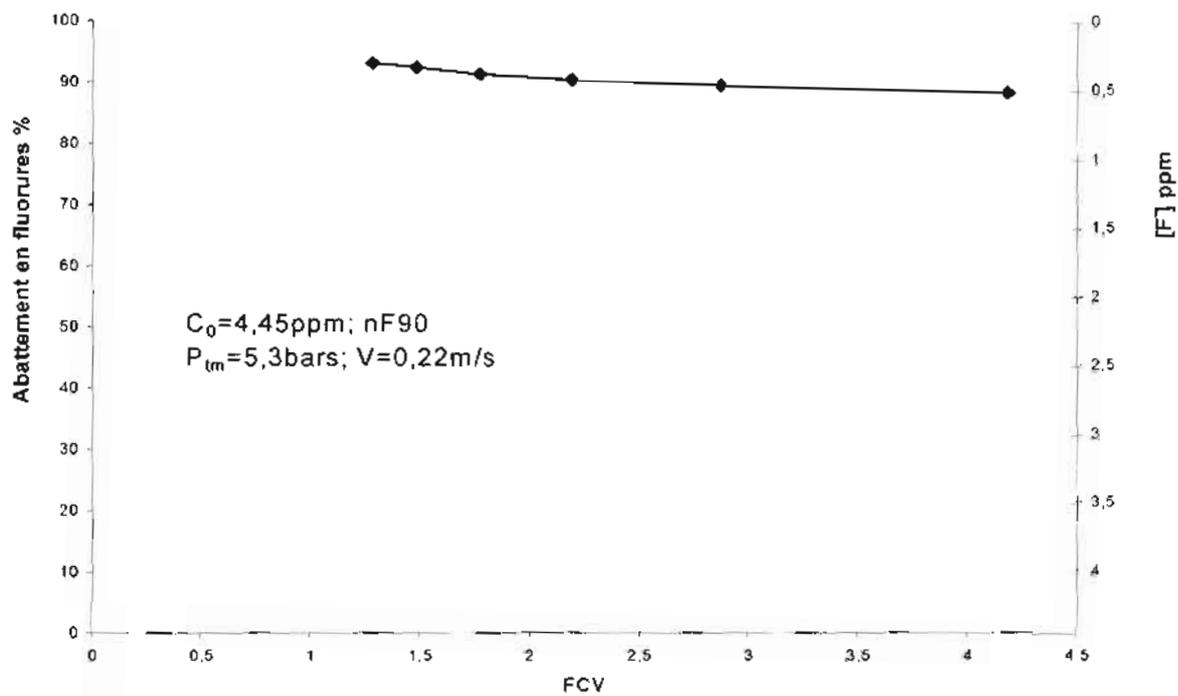


Figure 22 Filtration d'une eau de boisson de Thiadiaye

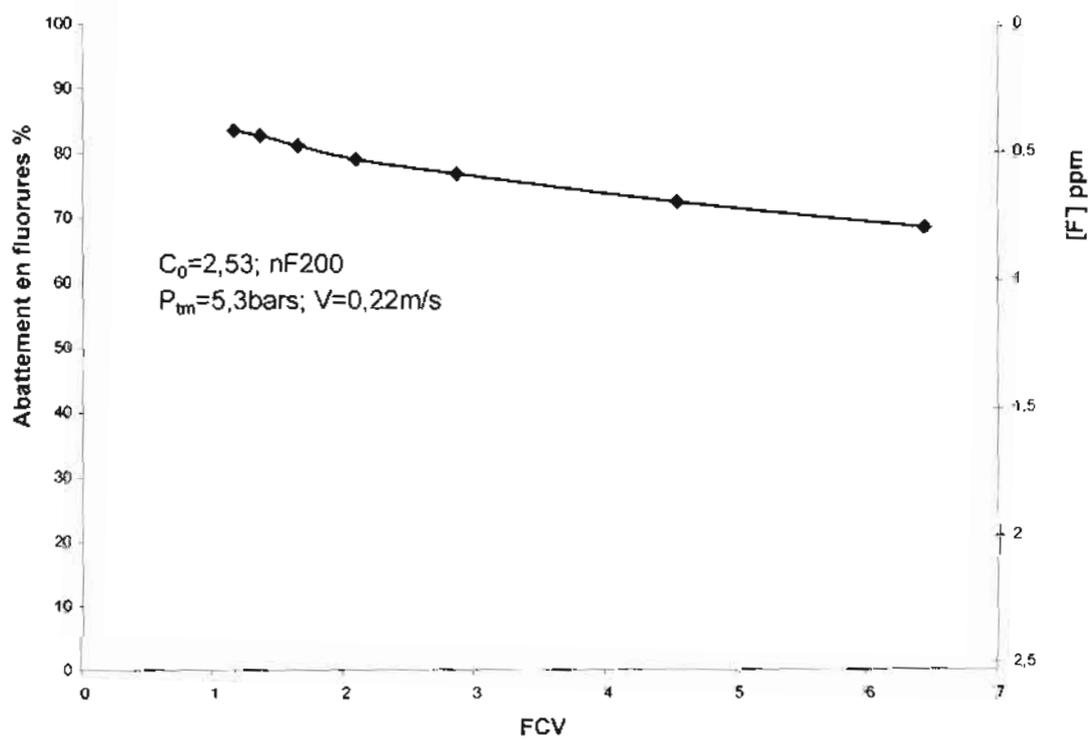


Figure 23 Filtration d'une eau de boisson de Gossas

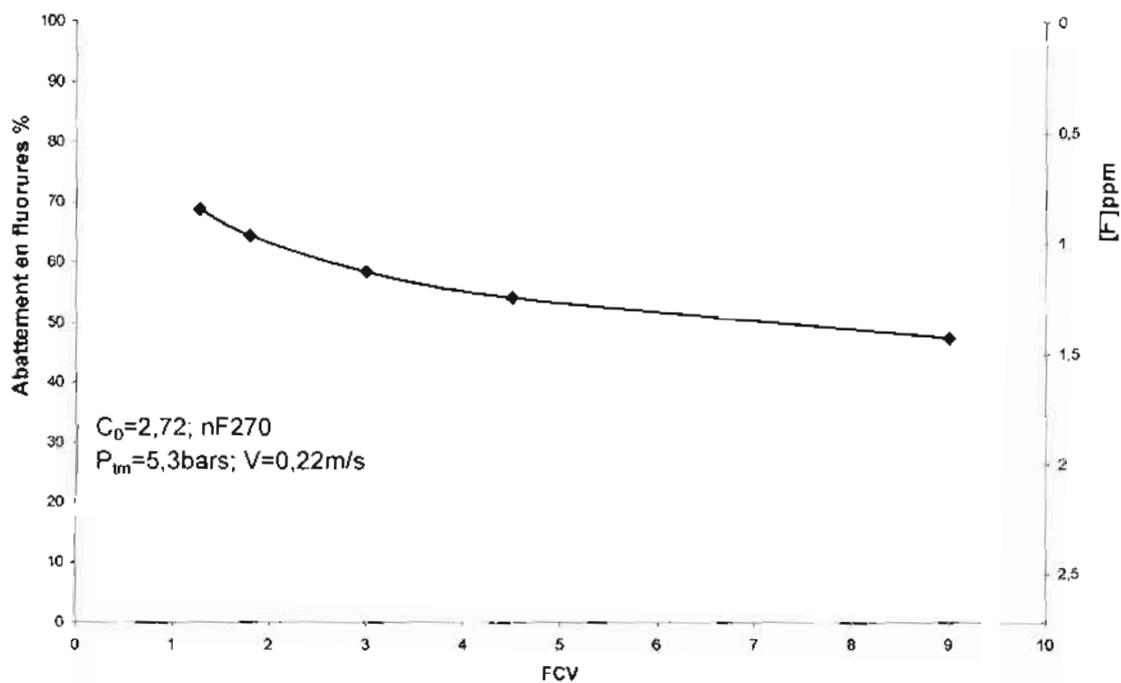


Figure 24 Filtration d'une eau de boisson de Diourbel

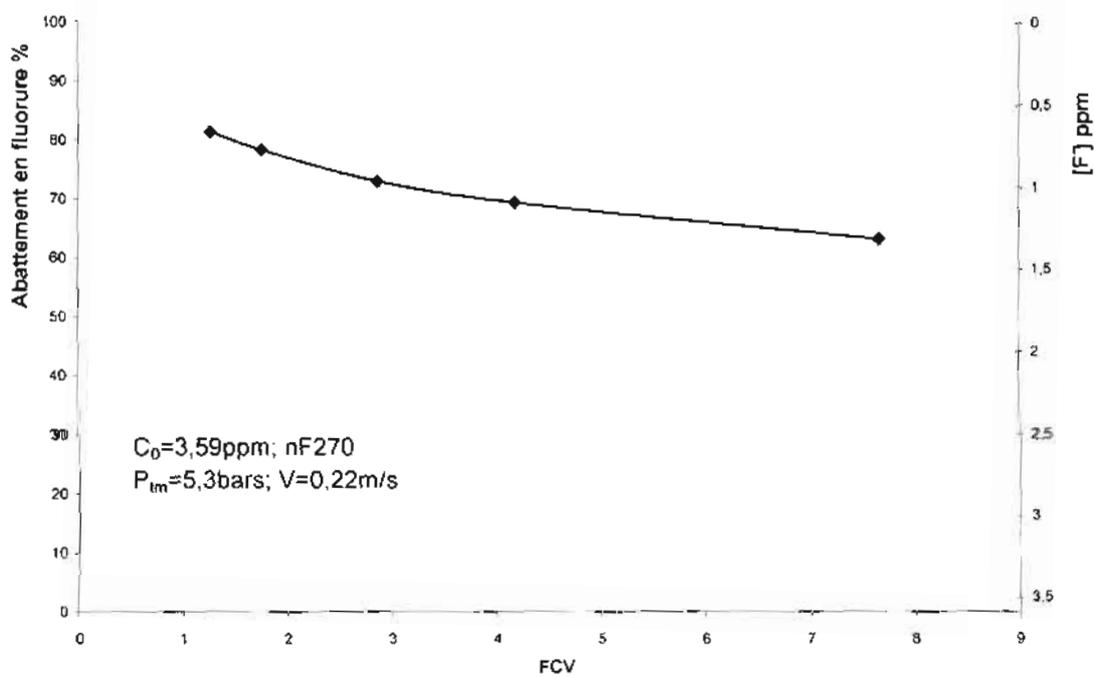


Figure 25 Filtration d'une eau de boisson de Fatick

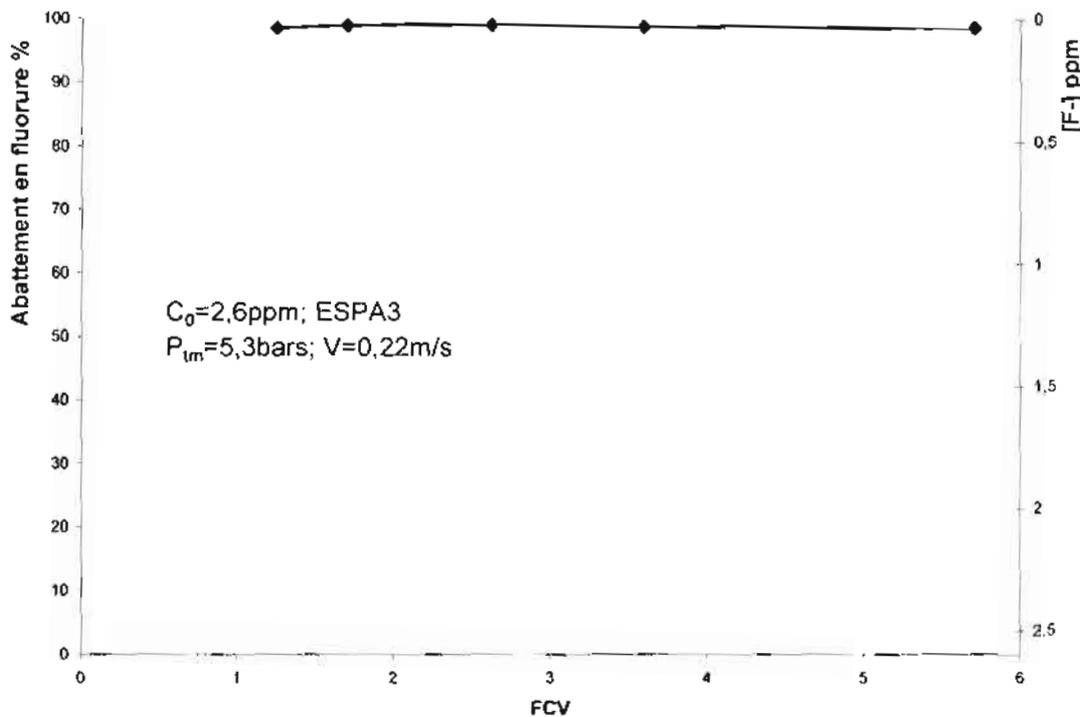


Figure 26 Filtration d'une eau de boisson de Kaolack

Une eau de robinet de Thiadiaye, contenant 291 mg/L de chlorure, appliquée à une membrane NF90, voit sa concentration baisser de plus de la moitié à FCV inférieure à 4 ; par contre plus de la moitié en quantité de chlorure se retrouve dans le perméat lorsqu'il s'agit des autres membranes de nanofiltration utilisées à la même valeur de FCV (Tableaux 14a et 14b). En terme de pourcentage la NF90 parvient à retenir 71% des ions chlorures à FCV = 4 avec $P_m = 5,3 \text{ bars}$; $v = 0,22 \text{ m/s}$ et $T = 25^\circ \text{C}$. Dans les mêmes conditions opératoires, la NF200 n'en retient que 41,2% pendant que la NF270 se limite à 22,2%. Les quantités de chlorures et de fluorures augmentent progressivement dans le perméat suivant le facteur de concentration volumique. Cette augmentation est relativement plus faible dans le cas de la NF90 que pour les membranes NF200 et NF270.

La membrane d'osmose inverse (ESPA3) quant à elle, élimine la quasi totalité des sels minéraux (Tableau 14c) et la solution recueillie en l'état, ne peut en aucun cas correspondre aux normes d'eau potable.

Nous pouvons déduire de la figure 22, avec l'eau de Thiadiaye, que la concentration en ions fluorure dans le perméat n'atteint pas 0,7 mg/L jusqu'à FCV = 4. La tendance de progression observée permet d'avancer que des quantités plus importantes pourront être obtenues à FCV plus élevé. Ce qui laisse prévoir un plus grand volume de solution traitée avec des

concentrations en fluorure comprises entre 0,7 et 1,5mg/L. La NF200 et la NF270 retiennent des ions fluorures mais pas suffisamment bien afin de pouvoir rester dans les normes au delà de FCV = 4,5. Lorsque le facteur de concentration volumique est de l'ordre de 4,5, la quantité d'ions fluorure dans le perméat se rapproche déjà du voisinage de la limite supérieure d'une eau de boisson (figure 23, 24 et 25). Ces deux dernières membranes sont plus adaptées que le NF90 pour le traitement des fluorures à faible taux de conversion volumique. Mais leurs faibles capacités de rétention des ions chlorures les rend inefficaces pour le traitement des eaux à la fois fluorurées et saumâtres.

A titre comparatif, nous pouvons noter les performances des différentes membranes à facteur de concentration volumique constant (FCV \approx 4) par le passage d'eaux saumâtres.

Avant traitement : eau brute

Ville	Thiadiaye	Gossas	Diourbel	Fatick	Kaolack
F ⁻ (mg/L)	4,45	2,53	2,72	2,6	3,59
Cl ⁻ (mg/L)	291	444	494	672	403
TH (°F)	34,0	3,4	35,5	3,0	2,8

Après traitement :

Ville	Thiadiaye	Gossas	Diourbel	Fatick	Kaolack
Membrane	NF 90	NF200	NF270	NF270	ESPA3
Flux perméat (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	44,42	48,57	99,35	98,05	45,22
F ⁻ (mg/L)	0,52	0,70*	1,25*	1,10	0,04
Cl ⁻ (mg/L)	84,36	261,66	384,14	569,14	26,15
TH (°F)	1,73	0,83	10,95	-	-

*FCV = 4,5

Table 15 Comparaison de performance à FCV constant (eau du Sénégal)

Dans ce travail les résultats expérimentaux montrent qu'à partir d'une eau saumâtre hyperfluorée, on peut sélectivement retenir les fluorures (plus de 80%) en présence d'autres ions. Il est alors possible de modifier et de maîtriser la sélectivité entre les différents solutés en jouant sur les conditions opératoires[76].

En optimisant les paramètres opératoires l'eau traitée reste faiblement minéralisée tout en respectant les normes en vigueur. Elle peut donc être directement potable c'est à dire ne nécessiter aucun traitement supplémentaire pour être considérée comme eau de boisson normale.

IV.6. TRANSFERT DE MASSE ET MODELISATION POUR UNE ELIMINATION SELECTIVE DES IONS FLUORURE

Dans cette partie, notre étude consiste à développer la théorie bien connue de Spiegler, Kedem et Katchalsky sur le model du phénomène de transfert de masse en vue de déterminer respectivement le coefficient de réflexion d'une membrane et la perméabilité au soluté pour différents halogénures dans le but d'expliquer les potentialités de réussite d'une élimination sélective d'ions fluorure en nanofiltration. Cette théorie s'applique pour des conditions de polarisation faible afin de pouvoir différencier la solubilisation-diffusion du mécanisme de transfert de masse convectif. C'est une approche qui permet de mieux comprendre la sélectivité entre différents halogénures en nanofiltration.

IV.6.1. Matériel et méthode

Les réactifs utilisés sont des sels purs pour analyse (Prolabo, France) et n'ont fait l'objet d'aucune purification. Les solutions préparées à partir d'une eau déminéralisée, sont filtrées par une membrane de type spiralée filmtec NF45-2540 (Dow, USA), de 2,1 m² de surface avec une couche active en polyamide et à seuil de coupure égal à 200 daltons. Le pilote de nanofiltration fabriqué par l'Européenne de Traitement des Eaux (ETE, France) comporte un réservoir, une pompe à débit variable, un manomètre et une vanne permettant de régler la pression ainsi que deux débitmètres sur les circuits de perméat et de rétentat. Les analyses des sels de sodium et de lithium ont été faites par conductimétrie, après étalonnage pour chaque sel. Et pour une meilleure fiabilité dans la comparaison des résultats, toutes les valeurs sont données par rapport à une température de 20⁰ C puis pour une conductivité lue à une température donnée, on applique la formule :

$$\chi = \chi_{uc}(0,560 + 0,022t) \quad (35)$$

Avant chaque expérience la membrane est nettoyée selon la procédure standard et rincée avec une eau UP MilliQ (Millipore, France) jusqu'à ce que la conductivité dans le perméat atteigne $1 \mu\text{S/cm}$. Toutes les manipulations sont faites à un faible taux de conversion (30%) et à fort flux tangentiel ($\sim 1\text{m/s}$) dans le but de négliger les facteurs de polarisation et de minimiser les résistances aux transferts dans les solutions.

IV.6.2. Détermination des paramètres de convection et de diffusion

Selon les conditions opératoires décrites ci-dessus, les résultats pour les sels étudiés sont condensés dans les tableaux 16 et 17.

C_0 Conc. Initiale	J (L/h)	$10^3 \cdot C_p$ (mol/L)	$10^3 \cdot C_{\text{conv.}}$ (mol/L)	$J_{\text{diff.}}$ (mol/h)	$10^3 \cdot C_{\text{diff}}$ (mol/L)	$R_{\text{obs.}}$ (%)
NaF 0.02M	30	1.719	0.115	0.0474	1.58	91.405
	40	1.190	0.115	0.0474	1.18	94.050
	50	1.058	0.115	0.0474	0.95	94.710
	60	0.925	0.115	0.0474	0.79	95.375
	70	0.793	0.115	0.0474	0.68	96.035
NaCl 0.02M	30	9.421	5.63	0.0992	3.31	52.875
	40	8.454	5.63	0.0992	2.48	57.730
	50	7.488	5.63	0.0992	1.98	62.560
	60	7.004	5.63	0.0992	1.65	64.980
	70	6.753	5.63	0.0992	1.42	66.235
NaI 0.02M	30	11.170	7.87	0.0782	2.61	44.150
	40	9.973	7.87	0.0782	1.95	50.135
	50	9.441	7.87	0.0782	1.56	52.795
	60	9.042	7.87	0.0782	1.30	54.790
	70	8.643	7.87	0.0782	1.12	56.785

Table 16 Paramètres de convection et de diffusion avec des sels de sodium

C_0 Conc. Initiale	J (L/h)	$10^3 \cdot C_p$ (mol/L)	$10^3 \cdot C_{conv.}$ (mol/L)	J_{diff} (mol/h)	$10^3 \cdot C_{diff.}$ (mol/L)	R_{obs} (%)
LiF 0.02M	30	2.340	0.976	0.0342	1.41	88.300
	40	1.914	0.976	0.0342	0.85	90.430
	50	1.595	0.976	0.0342	0.68	92.025
	60	1.489	0.976	0.0342	0.57	92.555
	70	1.382	0.976	0.0342	0.49	93.090
LiCl 0.02M	30	7.978	4.98	0.0800	2.67	60.110
	40	7.313	4.98	0.0800	2.00	63.435
	50	6.781	4.98	0.0800	1.60	66.095
	60	6.117	4.98	0.0800	1.33	69.415
	70	5.585	4.98	0.0800	1.14	72.075

Table 17 Paramètres de convection et de diffusion avec des sels de lithium

Comme le montrent les figures 27 et 28 suivantes, l'analyse de concentration en ions d'halogénures de sodium et de lithium dans le perméat (C_p) et leurs représentations en fonction de l'inverse du flux de solvant ($1/J$) décrit une évolution linéaire en conformité avec l'équation(16). Pour des valeurs de flux important, autrement dit lorsque $1/J$ tend vers zéro, nous obtenons la quantité de transfert de masse de soluté correspondant à la partie convective $C_{conv.}$ et la pente de la droite au flux diffusif J_{diff} . Ce qui permet d'évaluer simultanément la part de transfert de masse de soluté due aux phénomènes chimiques et la partie convective dérivant d'un mécanisme purement physique.

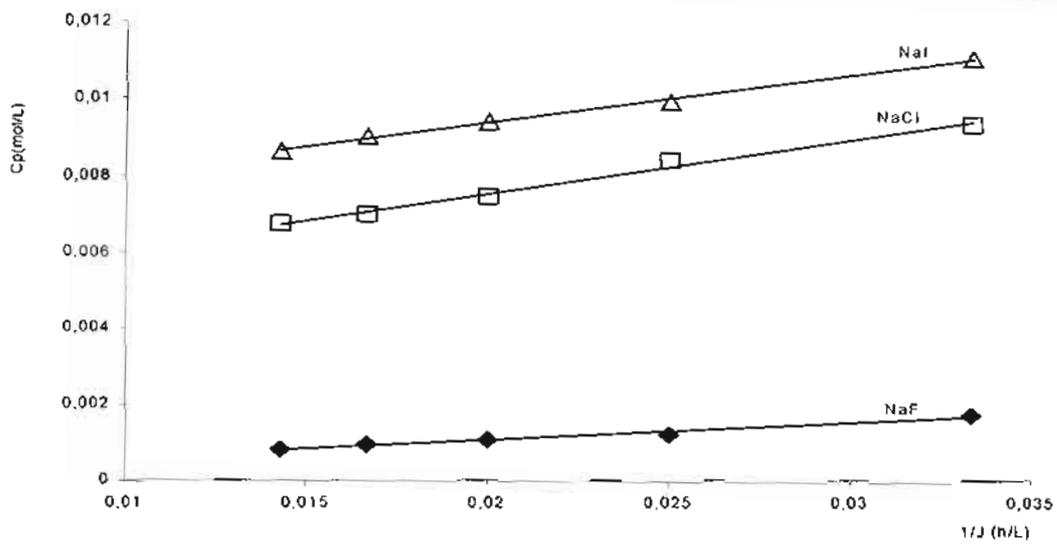


Figure 27 Concentration de F dans le perméat en fonction de l'inverse du flux pour des sels de sodium

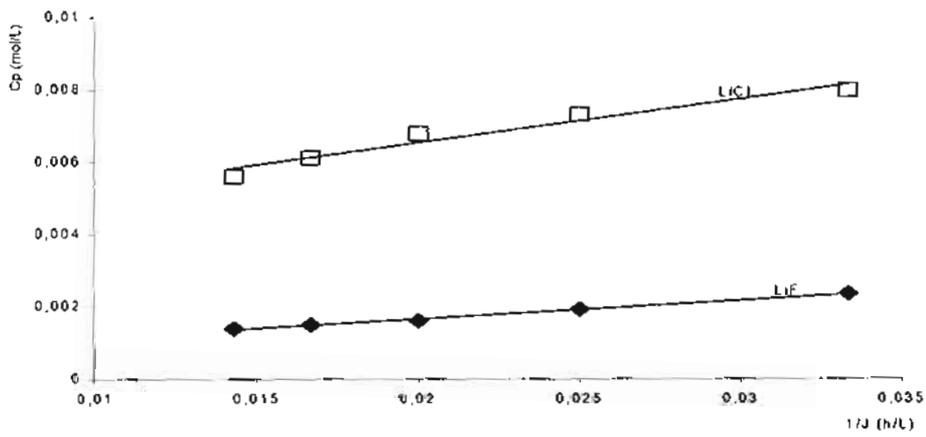


Figure 28 Concentration de F dans le perméat en fonction de l'inverse du flux pour des sels de lithium

Lorsque nous nous intéressons aux valeurs des pentes des droites obtenues, nous remarquons qu'elles sont dans un ordre inverse à celui des valeurs d'énergie d'hydratation (tableau 18) aussi bien pour une série de sels de sodium que de lithium. L'ordre d'évolution des pentes de différents électrolytes est le suivant: $F^- < Cl^- \sim I^-$ dans le cas de solutions électrolytiques d'halogénures de sodium et $F^- < Cl^-$ dans le cas d'halogénures de lithium.

Pontalier et col. [77] ont montré que l'hydratation peut être considérée comme une force, celle nécessaire pour extraire le soluté du solvant devant passer à travers les pores de la membrane. Ce qui nécessiterait plus d'énergie pour extraire les fluorures que pour les chlorures. En effet cette théorie est en accord avec des études récentes [78,79], d'après lesquelles il apparaît clairement que l'état du solvant dans la membrane est différent de celui qui existe (en amont) dans la solution initiale avant le contact avec la membrane. Ainsi, si la diffusion est le mécanisme de transfert de masse considéré, le coefficient de partage décrivant la distribution des halogénures entre la membrane et la solution à traiter serait le principal responsable de la sélectivité de la membrane. A la lumière des explications précédentes et de l'évolution de la pente des droites, nous constatons (tableaux 16 et 17) que C_{conv} augmente parallèlement avec les rayons des différents ions de solutés considérés, inversement à l'ordre de grandeur des énergies d'hydratation. Alors il en ressort que le flux convectif est plus important pour les ions les plus gros.

Comme expliqué précédemment, nous pouvons obtenir le coefficient de réflexion σ à partir de la rétention observée (R_{obs}) pour des flux de solvant très élevés. Nous avons remarqué que σ , pour une membrane NF45, peut être lié à l'énergie d'hydratation des ions. L'analyse des valeurs de σ reportées dans le tableau 18 permet de corréler ces valeurs à l'énergie d'hydratation des halogénures de F^- , Cl^- et de I^- selon l'équation :

$$\sigma = 0,01397 + 0,00212 * E_{hyd} (kJ.mol^{-1}) \quad (36)$$

avec un coefficient de corrélation de 0,999.

Nous pouvons en déduire que les valeurs de σ dépendent largement du type d'anion présent dans la solution électrolytique. Les anions fortement solvatés, comme F^- , conduisent à des valeurs plus élevées de σ que les anions faiblement solvatés. Ce qui confère au procédé de nanofiltration l'intérêt d'une élimination sélective des ions fluorure. Cela témoigne sans ambiguïté que le mécanisme de transfert de masse en nanofiltration destiné à une élimination sélective du fluor doit être de type solubilisation-diffusion comme en osmose inverse.

Electrolyte	σ	$P_s(m^2/s)$	$E_{hyd}(kJ/mol)$
*NaF	0,97	1,30	449
NaCl	0,70	9,77	325
NaI	0,60	12,42	274
**LiF	0,94	1,83	449
LiCl	0,80	14,29	325

*Na⁺: 454 kJ/mol; **Li⁺: 636 kJ/mol

Table 18 Paramètres du phénomène de transfert σ et P_s selon les sels d'halogénure

Lorsqu'on trace la courbe $\ln(X)$ en fonction du flux de solvant(J_v) à partir de la relation de Spiegler, Kedem et Katchalsky(29), nous obtenons avec des valeurs de σ données pour chaque soluté, une pente de droite qui correspond à $-(1 - \sigma)/P_s$ permettant d'en déduire la perméabilité du soluté considéré(tableau 18). Cette approche est très bien illustrée par la figure 29. La perméabilité au soluté varie de $P_s = 1,30$ pour NaF à 14,29 pour LiCl. Comme prévu, la perméabilité est faible pour le fluorure et forte pour l'iodure et le chlorure. Voilà ce qui explique pourquoi l'ion fluorure est préférentiellement mieux retenu par la membrane que les autres halogénures. La nature du cation est sans grande influence sur les valeurs de la perméabilité au soluté. Mais de façon inattendue, cette perméabilité au soluté est plus faible pour Na⁺ que pour Li⁺ dans le même sens que leur ordre d'énergie d'hydratation(tableau 18). Cette explication pourrait être liée à la limite du modèle proposé, qui ne tient pas compte de la charge de la membrane. L'effet Donnan peut aussi jouer un rôle non négligeable et l'effet des forces électrostatiques n'est pas à négliger parce que pouvant faciliter par affinité électrostatique l'augmentation du coefficient de partage et par la même occasion le phénomène de diffusion[80-83]. A la suite des détails donnés dans la partie III.3, le modèle de Spiegler, Kedem et Katchalsky ne tient pas compte du potentiel électrostatique du système même si quelques auteurs ont tenté de lier ces paramètres de transport σ et P_s à ce potentiel[79]. Aussi ce modèle de Spiegler, Kedem et Katchalsky prévoit que l'on ne peut pas considérer de rejet de soluté tant qu'il n'y a pas de flux de perméat quelle que soit la nature de la membrane considérée et la concentration de soluté dans l'électrolyte. Ce qui justifie que les courbes $\ln(X)$ en fonction des flux de perméat ne convergent pas vers zéro lorsque ces flux sont nuls. Notre modèle illustre bien cette théorie à travers la figure 29 qui montre que les droites ne coupent pas l'origine mais présentent plutôt un décalage contrairement à l'équation

29. Ainsi notre modèle n'est utilisable que dans le cas des flux transmembranaire élevés ($>30\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) [84].

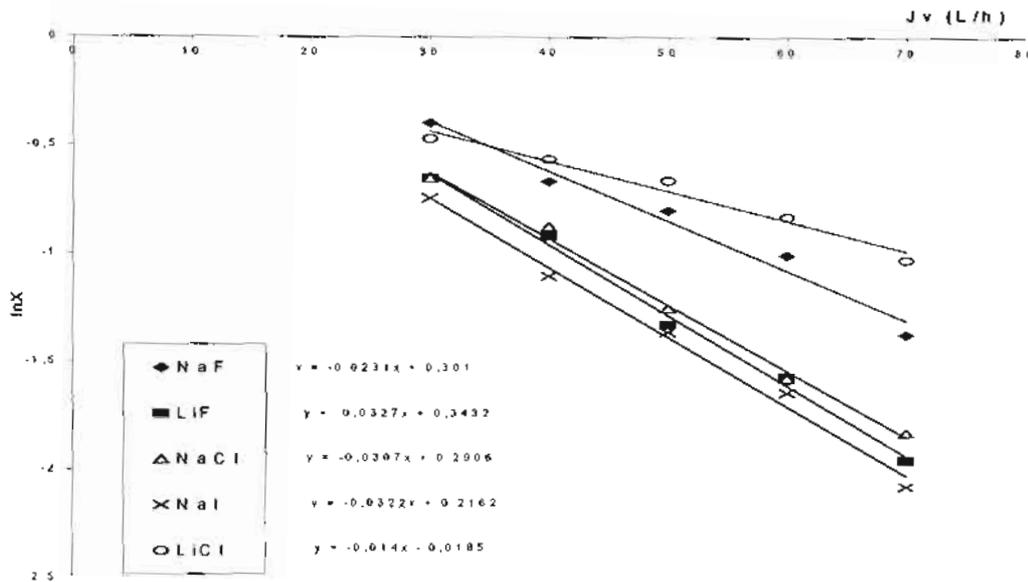


Figure 29 Détermination de la perméabilité pour différents sels avec σ différent

Les courbes de la figure 30 montrent une comparaison entre les taux de rétention théoriques du fluor calculés à partir de la théorie de Spiegler, Kedem et Katchalsky (28) et les taux de rétention observés à partir de l'expérience. Nous constatons que les rétentions théoriques et calculées sont relativement comparables dans le domaine de validité de la théorie. Aussi le passage des sels et la sélectivité sont plus importants aux faibles flux où les paramètres chimiques prédominent. De très faibles différences commencent à apparaître aux faibles flux, montrant la limite du modèle. Alors aux faibles flux la différence de sélectivité devient plus importante et les plus gros ions sont moins bien retenus. Ce qui confirme la prédominance des paramètres chimiques (énergie d'hydratation, coefficient de partage...) pendant que la convection s'altère. Le taux de rétention observé (R_{obs}) obtenu à partir de C_p (tableaux 16 et 17) montre que le fluor avec une énergie d'hydratation supérieure à celles des autres est mieux

retenu (figure 30) malgré sa petitesse (l'ion fluorure est le plus petit des anions). Le taux de rétention des halogénures s'établit suivant l'ordre croissant des énergies d'hydratation et du coefficient de réflexion à la membrane.

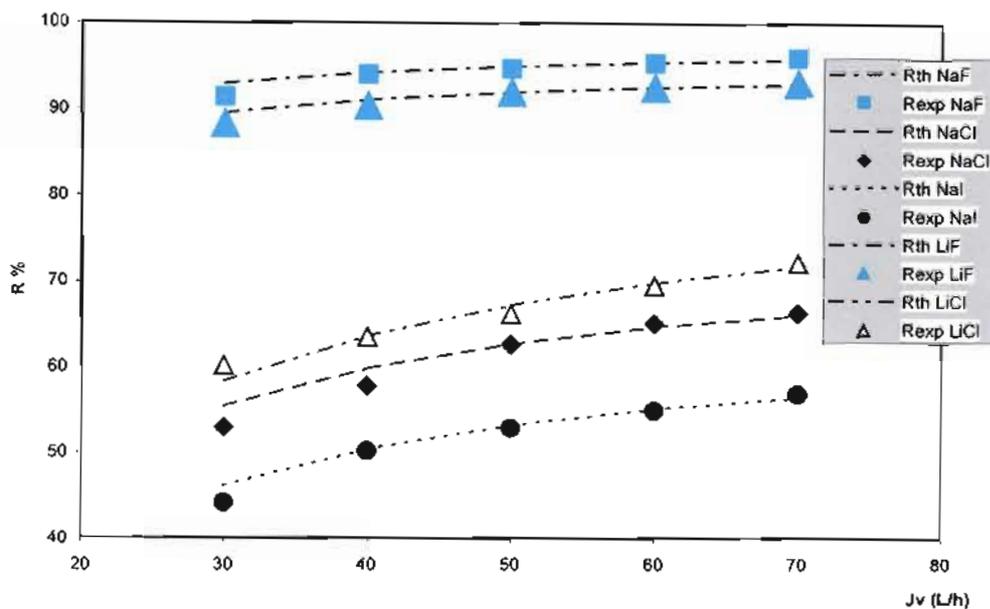


Figure 30 Comparaison des taux de rétention théoriques et expérimentaux suivant le flux de solvant

Les résultats ci-dessus obtenus confirment que le fait d'être intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, justifie que la nanofiltration soit le lieu de deux phénomènes simultanés mais additifs du point de vue transfert de soluté.

L'un des phénomènes montre que seuls les composés solubles dans la membrane peuvent la traverser par un mécanisme de solubilisation-diffusion. La sélectivité de la membrane est beaucoup plus liée au coefficient de partage entre la membrane et la solution qu'au coefficient de transfert. Cette sélectivité est donc essentiellement d'origine chimique et fonction des propriétés solvatantes de la membrane, ainsi que de l'énergie d'hydratation pour chaque soluté. Dans une telle situation la membrane gonflée à l'eau se comporte comme un solvant hydro-organique ayant des propriétés de solvation spécifiques. C'est un mécanisme de type diffusionnel que l'on observe en osmose inverse, qui est indépendant du débit du solvant, de la pression et ne dépend que du gradient de concentration de part et d'autre de la membrane.

Avec l'autre phénomène, seuls les solutés de diamètre inférieur à celui des pores de la membrane traversent; le transfert se fait par convection sélective exactement comme en ultrafiltration. Les ions secs ont des rayons relativement petits contrairement aux ions

hydratés qui sont bien retenus par convection suivant la pression qui agit sur l'énergie d'hydratation. le flux total de soluté peut alors être considéré comme la résultante des flux diffusifs et convectifs.

IV.6.3. Conclusion

De par la complexité de ses mécanismes de transfert, la nanofiltration est plus difficile à aborder et à mettre en œuvre que les autres techniques à membrane mais offre d'énormes possibilités au niveau de la sélectivité de rétention des sels (sulfates, fluorures, nitrates, chlorures, matières organiques, pesticides ...). Il est nécessaire d'étudier séparément les différents mécanismes de transfert (physique et chimique) pour mieux les maîtriser et de pouvoir faire des prévisions sur les rétentions.

Cette approche basée sur le modèle de Spiegler, Kedem et Katchalsky décrit les phénomènes de transfert en solution diluée en négligeant l'effet électrostatique de la membrane utilisée (NF45 de Dow Chemicals) sur la solution étudiée. Il est apparu que σ (coefficient de réflexion à la membrane) peut être lié à l'énergie d'hydratation des ions halogénures et en plus, P_s (perméabilité du soluté) dépend du type d'électrolyte.

La nanofiltration généralement dédiée à l'élimination de divalents pour l'adoucissement des eaux de boisson, a démontré dans ce travail les potentialités de séparation sélective des ions halogénures suivants : NaF, NaCl, NaI, LiF et LiCl. Le modèle développé a permis pour la première fois en nanofiltration de quantifier séparément le transfert de masse dû à la convection et celui dû à la solubilisation-diffusion. Les rétentions optimales sont obtenues lorsque la solubilisation-diffusion prédomine. Ce qui fait conclure que l'élimination des ions fluorures est meilleure avec des membranes présentant des propriétés similaires à celles de l'osmose inverse c'est à dire un mécanisme de transfert de type solubilisation-diffusion. La nanofiltration s'applique aussi bien aux petites installations qu'aux grandes[85].

IV.7. INFLUENCE DES SELS DE CHLORURES, NITRATES ET/OU DE SULFATES SUR LA RETENTION DE FLUORURES À PARTIR DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES

En réalité les ions fluorure en excès dans les eaux de boisson coexistent avec d'autres sels. Leurs élimination devra tenir compte de l'influence des autres sels présents dans le même milieu. C'est dans ce but que s'inscrit cette partie de l'étude permettant d'évaluer la rétention

du fluor en situation proche de conditions d'eaux douces et/ou saumâtres. Généralement on appelle eau saumâtre une eau saline non potable, de salinité inférieure à celle de l'eau de mer. En fait la plupart des eaux saumâtres ont une salinité inférieure à 10g/L. Elles se présentent soit sous forme d'eaux de surface, soit sous forme d'eau souterraines. Leur composition chimique varie d'une région à une autre (tableau 13) et pour une même région d'une saison à l'autre (Pontié et al.) [86]. Ces variations de composition chimique dépendent de plusieurs paramètres comme les vitesses de pénétration puis de circulation dans le sol et la nature des sels qui peuvent être dissous. Nous traitons une eau déminéralisée ultra pure de conductivité peu différente de $1\mu\text{S}/\text{cm}$ que nous dopons avec différents anions en quantités variables.

Une membrane tubulaire MT08 (PCI) et trois autres spiralées ont été testées : NF70 (Filmtec), DESAL (Osmonics) et MPS34 (PCI). Les conditions opératoires réalisées à l'aide d'un pilote de « Technique Industrielle Appliquée » (TIA) sont fixées à une pression de 8 bars et une température de $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La durée de filtration pour un prélèvement est d'une heure en moyenne avec des solutions de pH entre 6 et 7,8. Les concentrations des sels choisies sont inspirées de celles obtenues à l'issue des analyses d'eau brute du Sénégal (tableau 13) précédemment traitée par nanofiltration.

Toutes les concentrations des anions ont été mesurées à l'aide d'un chromatographe ionique DIONEX de type DX-120 comportant une colonne de séparation échangeuse d'ions de type AS 12A, un surpresseur, un détecteur conductimétrique et un éluant (mélange de Na_2CO_3 à 270 mM et de NaHCO_3 à 30 mM) que l'on dilue au $100^{\text{ème}}$. Le principe de la colonne échangeuse d'ions est basé sur la compétitivité des affinités pour la résine des carbonates, hydrogénocarbonates et des anions à étudier. Le temps de rétention des différents ions dépend de leur plus ou moins grande affinité pour la résine. Plus l'affinité est grande, plus le temps de rétention est grand. Le principe du surpresseur est basé sur une électrolyse de l'eau contenue dans l'éluant qui supprime les carbonates et hydrogénocarbonates ainsi que les cations les accompagnant. La conductivité de fond est ainsi fortement diminuée (environ $16\mu\text{S}$ au lieu de $270\mu\text{S}$) donc la chromatographie devient plus précise. Le détecteur est une cellule de mesure de conductivité et la limite de détection de quelques éléments a été testé et obtenu en mg/L sur cet appareil : $\text{F}^- = 0,03$; $\text{Cl}^- = 0,617$; $\text{NO}_3^- = 0,402$ et $\text{SO}_4^{2-} = 0,279$.

IV.7.1. Rétention de sels en mélanges binaires

Lors de la filtration d'un sel de fluorure (NaF) par les membranes NF70, DESAL, MT08 et MPS34, nous remarquons des taux de rétention élevés (tableau 19) à l'image du module plan précédemment utilisé sauf pour la MPS34 qui ne retient que très peu de fluorure. Cette rétention

au dessus de 80% montre la bonne élimination de l'ion fluorure en l'absence d'un quelconque autre anion. Contre toute attente, la faible rétention avec la membrane MPS34(figure31) se passe comme si les charges négatives au sein de la membrane ne sont pas suffisamment importantes de sorte à être complètement neutralisées par le cation de la solution(Na^+), diminuant la répulsion et favorisant alors le passage important de l'ion fluorure.

Composition :		Fluorure en mg/L			
Membrane	NF 70	DESAL	MT 08	MPS 34	
C_0 (mg/L)	3,6	3,35	3,32	3,96	
C_p (mg/L)	0,34	0,57	0,34	3,4	
R %	90,5	83	89,8	14,2	

Table 19 Exemple de taux de rétention en ions fluorure(NaF seul en solution) pour différentes membranes

Composition :		Chlorure en mg/L			
Membrane	NF 70	DESAL	MT 08	MPS 34	
C_0 (mg/L)	426	395,6	398,2	386,3	
C_p (mg/L)	35	122,3	61,2	326	
R %	91,8	69	84,6	15,5	

Table 20 Exemple de taux de rétention en ions Chlorure(NaCl seul en solution) pour différentes membranes

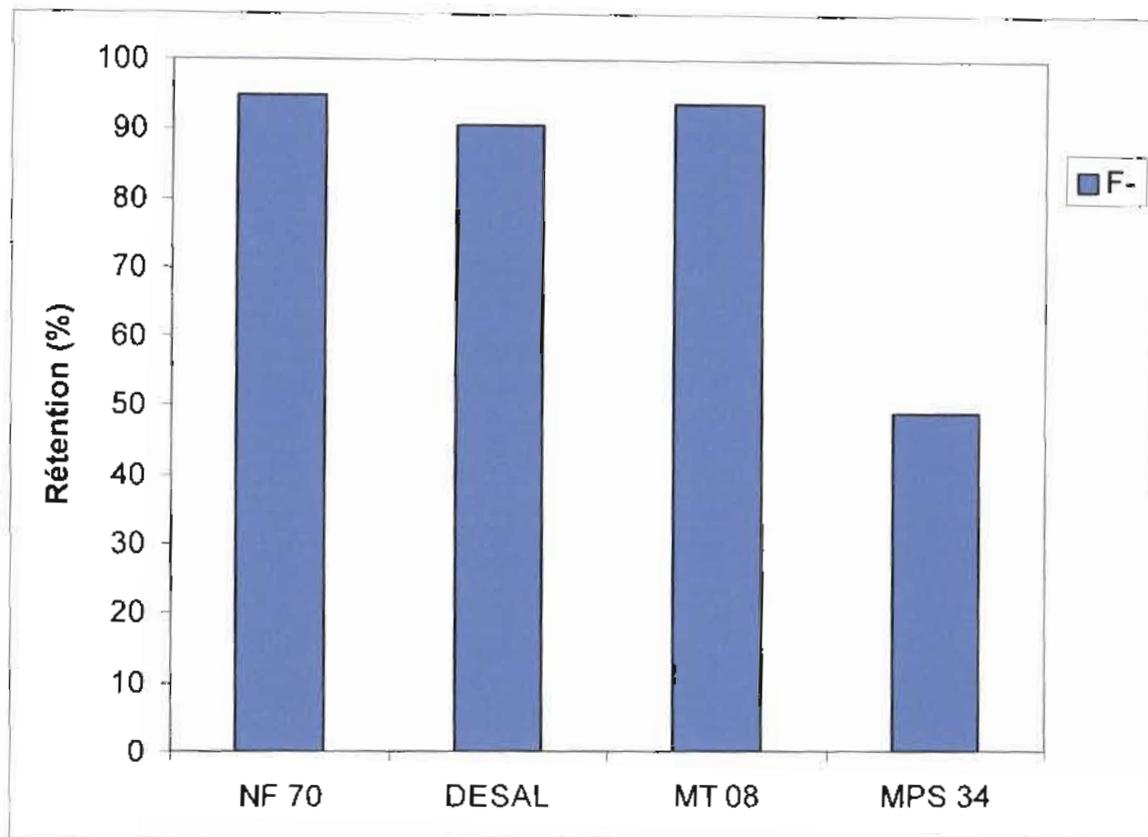


Figure 31 Rétention d'ions fluorure(seuls en solution) en fonction de différentes membranes

En remplaçant le NaF par NaCl et Na₂SO₄, nous constatons le même ordre de performance pour les différentes membranes(tableaux 20 et 21) en restant toujours dans le cas d'un mélange binaire sans influence d'un deuxième anion.

$$\text{NF70} > \text{MT08} > \text{DESAL} > \text{MPS34}$$

La comparaison des différents taux de rétention des chlorures, fluorures et sulfates seuls pour chaque membrane semblent suivre l'ordre d'évolution des énergies d'hydratation décrit précédemment dans le chapitre III. Plus l'ion est hydraté plus il serait rejeté par la membrane. Seules les valeurs comparables des chlorures et fluorures pour la NF70 et la MPS34 semblent altérer cette logique.

Membrane	Sulfate en mg/L			
	NF 70	DESAL	MT 08	MPS 34
C_0 (mg/L)	174	174	201	191
C_p (mg/L)	3,6	0,898	0,391	26
R %	97,93	99,5	99,8	86,4

Table 21 Exemple de taux de rétention en ions sulfate(seuls en solution) pour différentes membranes

Le contre-ion Na^+ est caractérisé par un rayon ionique petit(0,095 nm) et une énergie d'hydratation relativement faible(407 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; il peut ainsi pénétrer à l'intérieur des pores de la membrane, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre, où il est partiellement retenu par les forces de surface de la membrane ainsi définies par Pontalier et al.[87]. Elles englobent non seulement des forces de friction dans le pore mais aussi des forces électrostatiques en tenant compte du fait que les membranes de nanofiltration sont considérées comme chargées négativement.

IV.7.2. Rétention des sels en mélanges ternaires

L'influence des anions chlorures, et sulfates sur le taux de rétention du fluorure a été examinée successivement. Les concentrations en ions fluorure et chlorure ont été maintenues constantes par rapport au cas binaire tandis que le sulfate a été utilisé à 50 mg/L et ensuite à 200 mg/L. La figure 32 représente l'évolution du taux de rétention des ions du mélange de NaF et NaCl en fonction des différentes membranes. L'allure des histogrammes du taux de rétention des ions fluorure en fonction des différentes membranes dans le mélange NaF, NaCl présente les mêmes caractéristiques que celle d'une solution de NaF seul. En effet le taux de rétention des ions fluorures est important pour les membranes NF70 et MT08 ; elle subit une légère baisse pour la DESAL et reste relativement faible dans les deux cas pour la membrane

MPS34. Le degré d'importance du taux de rétention des ions chlorure eux même pour ces différentes membranes se trouve dans le même ordre. L'addition d'ions Chlorure induit une diminution générale des taux de rétention.

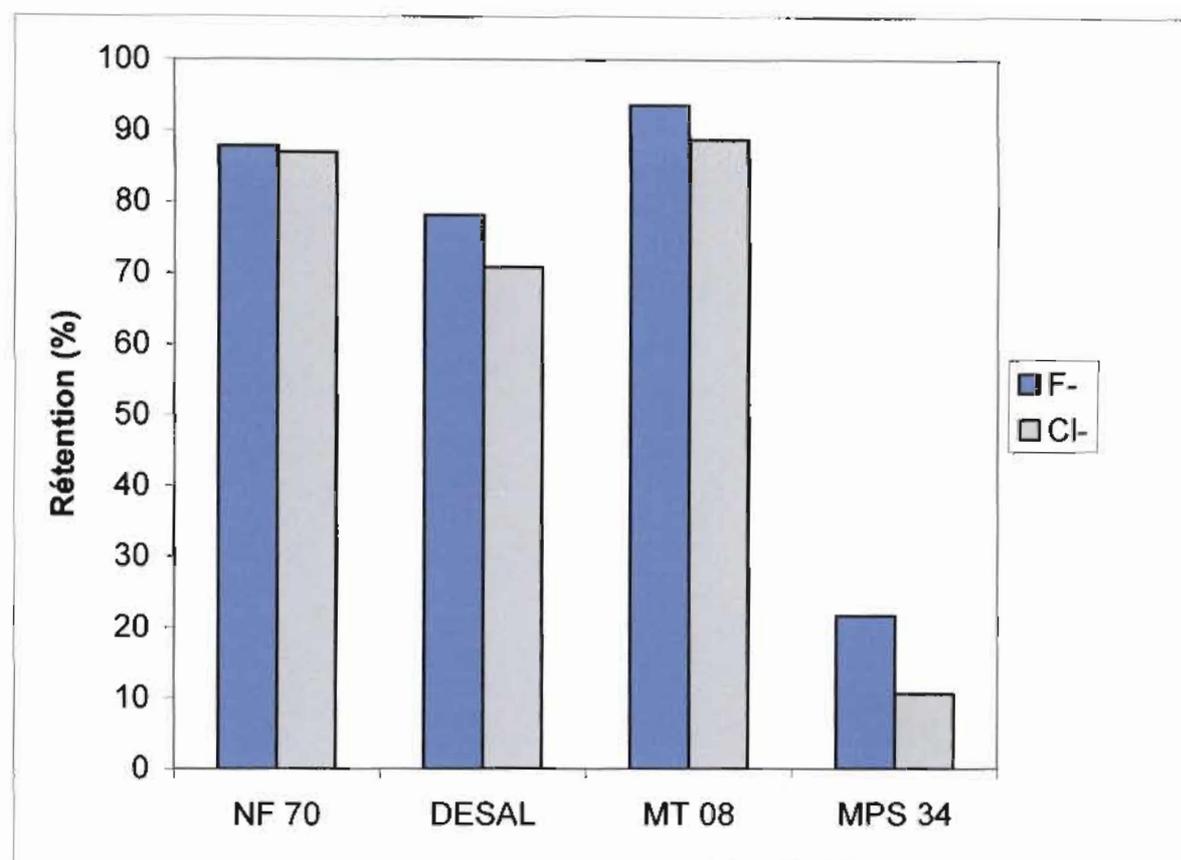


Figure 32 Rétention d'ions fluorure et chlorure(mélange NaF, NaCl) en fonction de différentes membranes

Dans un mélange ternaire NaF et Na_2SO_4 , nous nous attendons à une forte rétention des ions sulfates, comportement bien connu pour les divalents en nanofiltration[88]. Ce qui peut s'interpréter aisément par combinaison avec l'effet stérique, la forte énergie d'hydratation et la répulsion électrostatique.

Le taux de rétention des ions fluorure reste encore important(figure 33) comme dans le cas de solutions binaires à l'exception de la membrane MPS 34 où l'on note une nette baisse du reste comparable à la solution ternaire précédente avec la présence d'ions chlorure. L'augmentation de la concentration en sulfate de 50 à 200 mg/L se traduit par une diminution du taux de rétention des ions fluorure. Cette diminution de la rétention est due à l'augmentation de la force ionique qui diminue l'énergie d'hydratation, donc augmente le coefficient de partage, et le rayon des ions hydratés. Ce phénomène décrit dans la littérature[89,90] est caractéristique

des membranes chargées et s'interprète généralement par le phénomène d'écrantage. L'augmentation de la concentration entraîne la formation croissante, par les contre-ions, d'un écran neutralisant les charges négatives de la membrane. Les forces de répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions (F^- , SO_4^{2-}) sont, de ce fait, diminuées. A faible concentration, l'effet d'écran est très faible, la répulsion des anions est importante et elle conduit à des rétentions élevées.

Lorsque la concentration est plus importante, l'effet d'écran s'amplifie et le potentiel de la membrane s'affaiblit. En conséquence la répulsion entre la membrane et les co-ions diminue ; ces derniers sont dès lors affranchis de la contrainte électrostatique et traversent plus facilement la membrane. L'ion fluorure étant moins encombrant que le sulfate avec une énergie d'hydratation plus faible, sera favorisé pour le passage à travers la membrane et sa rétention s'en trouve amoindrie. Cet amoindrissement reste insensible avec la membrane MT 08 dans les conditions de réalisation de notre étude et tout se passe comme si le taux de rétention en ion fluorure n'évolue plus dès que la concentration en sulfate atteint les 50 mg/L et cela jusqu'à 200 mg/L.

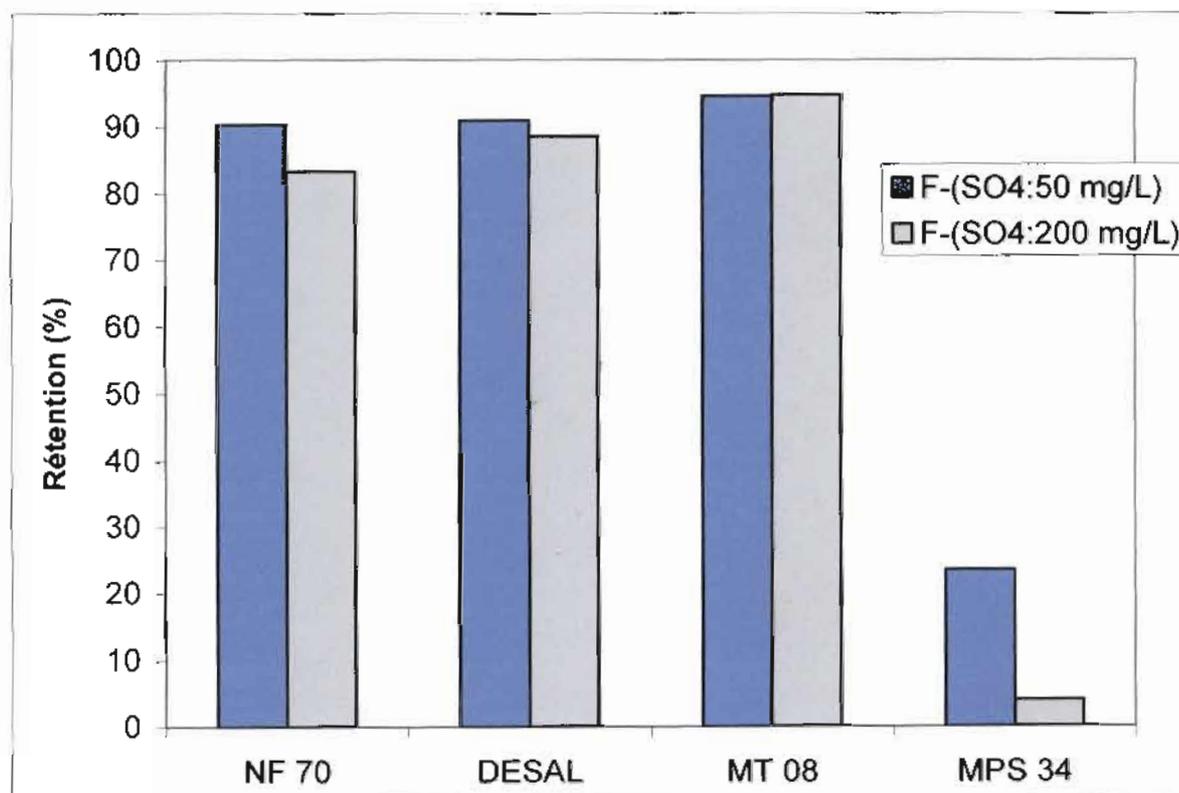


Figure 33 Rétention d'ions fluorure et sulfate (mélange NaF , Na_2SO_4) en fonction de différentes membranes

Le tableau 22 renseigne sur les possibilités d'éliminer le fluor soit en milieu eau douce, soit en milieu eau (salée) saumâtre avec les différentes membranes de nanofiltration en tenant compte de l'influence de la présence de l'ion sulfate à concentration normale pour une eau potable selon les recommandations de l'OMS et à concentration en excès à l'image des eaux de boisson rencontrées à Kaolack, Gossas, Diourbel(tableau13).

Membrane	F ⁻ +	F ⁻ +	F ⁻ + Cl ⁻ +	F ⁻ + Cl ⁻ +
	50 ppm SO ₄ ²⁻	200 ppm SO ₄ ²⁻	50 ppm SO ₄ ²⁻	200 ppm SO ₄ ²⁻
NF 70	90.29	83.29	90.5	94.1
DESAL	90.93	88.56	83	86.7
MT 08	94.61	94.81	89.9	90.8
MPS 34	23.55	3.97	14.2	22

Table 22 Influence des sulfates sur la rétention des ions fluorure en eau douce et saumâtre

Une solution contenant 5 ppm de fluorure, 450 ppm de chlorure et 50 ppm d'ions sulfate voit sa rétention en ions fluorure augmenter de façon générale lorsque la concentration en sulfate monte à 200 ppm, contrairement au phénomène observé en l'absence d'ions chlorure, cas assimilable à une eau douce(tableau 22). Cela ne semble pas du tout être contradictoire. En effet, la rétention en sulfate est très importante et n'est pas du même ordre de grandeur que les deux autres anions. Le taux de rétention des ions SO₄²⁻ est très élevé et constant quelle que soit sa concentration ; cette rétention due à leur double charge négative et à leur taille se justifie d'un côté par la force de répulsion électrostatique avec la membrane et de l'autre, par leur énergie d'hydratation(1090 kJ.mol⁻¹) plus forte que celles des fluorures(449 kJ.mol⁻¹) et des chlorures(325 kJ.mol⁻¹). Ce qui donnerait lieu à un transfert plus difficile.

La décroissance de la rétention des ions fluorures commentée précédemment peut être interprétée non seulement par le phénomène d'écrantage de la membrane mais aussi par le phénomène d'exclusion de Donnan[91]. En effet, l'augmentation de l'intensité de l'écrantage avec la concentration de Na₂SO₄ ne permet pas d'expliquer à elle seule une baisse du taux de rétention des fluorures surtout si cette baisse est aussi forte que dans le cas de la MPS34.

Les ions sulfates étant presque totalement rejetés par la membrane, le passage des fluorures au travers de cette dernière est accru afin d'établir l'électroneutralité de part et d'autre de la membrane[92,93].

Dans le cas d'une eau saumâtre, il s'établit une compétition entre l'ion fluorure et l'ion chlorure pour l'établissement de l'équilibre de Donnan. Ainsi sur le principe de la convection et de la solubilisation-diffusion, le passage des ions chlorure sera bien favorisé vis à vis des fluorures qui traverseront moins bien la membrane. Cette baisse de la quantité d'ions fluorure à traverser la membrane est d'autant plus importante qu'il y a un excès de sulfate de sodium comme précédemment qui accentue l'effet d'écrantage. C'est cette diminution du taux de passage des ions fluorure qui correspond à l'augmentation de leur taux de rétention(tableau 22).

Le tableau 23 nous montre l'évolution du taux de rétention des différents ions(F^- , Cl^- , NO_3^-) lorsqu'on remplace le sulfate par un anion monovalent tel que le nitrate. Il se trouve que l'ion nitrate présente un taux de passage plus important que les deux autres anions, ce qui change le concept du raisonnement établi ci-dessus dans le cas d'un divalent tel que l'ion sulfate. En effet, l'ion nitrate avec un énergie d'hydratation bien plus faible que celles du fluorure et du chlorure, passe mieux dans le perméat contrairement à l'ion sulfate. Ce qui fait qu'il ne se pose plus un problème d'équilibre de Donnan donc une meilleure rétention des ions fluorure et chlorure à l'exception de la membrane DESAL même si cette rétention reste plus élevée que celle des ions nitrates.

Membrane	Fluorures (5 ppm) + Chlorures (450 ppm) + Nitrates (50 ppm)		
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
NF 70	91,81	97,27	85
DESAL	67,27	67,27	33
MT 08	92,27	88,18	70
MPS 34	30,91	20,91	18

Table 23 Evolution du taux de rétention (%) des F⁻, Cl⁻ et NO₃⁻ avec la complexité de la solution étudiée

IV.7.3. Conclusion

La rétention des ions fluorure dépend étroitement de la composition ionique du milieu. C'est la force ionique du milieu qui est le facteur influent sur les divers paramètres. Cette dernière joue un rôle important dans la sélectivité de la membrane puisqu'elle détermine sa charge et donc l'intensité des interactions membrane-soluté. C'est une situation qui devrait naturellement influencer sur certains paramètres du milieu, notamment sur le pH; plus le pH est éloigné du point isoélectrique et plus la charge de la membrane et la rétention des ions fluorure est élevée.

Un changement de comportement des ions fluorures a également été mis en évidence lors de l'addition d'un autre ion à une solution binaire de fluorure de sodium. Si les interférences avec l'ion chlorure ont été considérées comme minimales, la rétention des fluorures a particulièrement été affectée par la présence en solution d'anions divalents. Leur taux de rejet a augmenté et a même augmenté dans des conditions de concentrations respectivement

similaires à une eau douce puis saumâtre. Cette observation a pu être interprétée par le phénomène d'exclusion de Donnan.

Le mélange de NaF, NaCl et Na₂SO₄ se caractérise par une augmentation du taux de rétention lorsque l'on fait augmenter la concentration en Na₂SO₄. En effet l'apport de Na⁺ induit une augmentation de l'écrantage de la membrane qui facilite beaucoup plus le transfert des ions chlorure que les autres et se traduit donc par une augmentation de la rétention des ions fluorure. Le remplacement du sulfate de sodium par une solution de nitrate de sodium donne toujours lieu à un effet d'écrantage de la membrane, mais dans ce cas, c'est le passage des ions nitrate qui est favorisé à la place des chlorures. Nous déduisons de ce résultat que la résolution du problème d'eau saumâtre fluorée au Sénégal devrait tenir compte de la concentration en ions divalents tel que le sulfate; la concentration en sulfate relativement importante réduit la possibilité de diminution de la salinité. Ce travail peut s'expérimenter sur site à l'échelle de pilote avec de solutions réelles.

DEUXIEME PARTIE

**V. ÉTUDE DE CONDITIONS MICELLAIRES DE
TENSIOACTIFS DÉRIVÉS DE LA DIÉTHYLÈNE
TRIAMINE**

La pollution des eaux de rejet par les ions métalliques toxiques constitue un véritable problème d'environnement. Au Sénégal, le réseau d'assainissement des eaux usées n'est plus en adéquation avec l'augmentation de la population de Dakar et l'industrialisation croissante; quand on sait que la presque totalité des structures industrielles utilise ces canaux pour déverser directement ou indirectement leur effluents en mer sans traitement préalable[94].

Le Sénégal, la Tunisie et le Maroc sont, parmi les producteurs d'acide phosphorique, les pays les plus menacés par les normes qui fixent la teneur en métaux lourds dans l'acide phosphorique acceptable par les importateurs. En effet, ces pays utilisent un procédé basé sur la filtration d'une bouillie préparée à partir de l'attaque de la roche phosphate par l'acide sulfurique, qui a l'inconvénient de produire un acide qui contient la plupart des impuretés(notamment les métaux lourds) présentes dans la roche. La teneur en cadmium, élément toxique qui peut passer des fertilisants au corps humain via la chaîne alimentaire, dépasse la norme fixée à moins de 0,75 mg de cadmium par pourcentage de phosphore, soit moins de 18 ppm pour l'acide phosphorique marchand. Cette situation devrait donc conduire les pays producteurs à engager des programmes de recherche sur les techniques de purification de l'acide phosphorique. Ces programmes seront axés sur des procédés visant à éliminer le cadmium soit de l'acide phosphorique après extraction[95] soit de la roche elle même.

Les procédés classiques de récupération comme la cémentation, l'extraction liquide - liquide, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques, font intervenir plusieurs phases avec un traitement long et souvent très coûteux car nécessitant l'usage de plusieurs solvants organiques.

La technique d'ultrafiltration associée aux solutions micellaires reste de nos jours parmi celles qui présentent le plus d'espoir. C'est une technique de membrane assistée de micelles qui permet de retenir sélectivement des ions d'une solution aqueuse chargée en métaux lourds polluants sans changement de phase et en une seule opération. L'élimination directe des ions métalliques par ultrafiltration n'est pas possible car ces particules ne peuvent être retenues par les membranes d'ultrafiltration à cause de leurs petites tailles. Les surfactants à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique(cmc), s'agglomèrent entre eux pour former des micelles qui possèdent des propriétés d'adsorption et/ou de complexation d'ions métalliques. L'utilisation de tensioactifs dans la technique de membrane permettrait la

récupération de ces ions métalliques polluants et dont le rendement dépendrait largement de l'évolution de la partie lipophile du tensioactif choisi[96,97].

L'optimisation d'un tel procédé passe nécessairement par la connaissance des propriétés micellaires et complexantes du surfactant à utiliser. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail réalisé dans le but d'étudier les propriétés physico-chimiques d'une famille de tensioactifs dérivés de la diéthylène triamine et dont les méthodes de synthèse et de caractérisation ont précédemment fait l'objet d'une thèse de troisième cycle[98] et de deux DEA[99,100]. L'évolution des concentrations micellaires critiques de la (N-2)décyl diéthylène triamine trihydrochloride, la (N-2)dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride, (N-2)tétradécyl diéthylènetriamine trihydrochloride, (N-2)hexadécyl diéthylènetriamine trihydrochloride et la (N-2)octadécyl diéthylènetriamine trihydrochloride a été étudiée en fonction du pH de solution, de la force ionique, de la température et de la présence de complexes formés avec un ion métallique. Nous avons aussi abordé la notion de solubilité du complexe tensioactif-cation métallique afin de montrer qu'il existe pour un tensioactif donné, une zone privilégiée de réussite d'élimination de cations métalliques par ultrafiltration avec un maximum de micelles formées et un minimum de précipités pouvant conduire au colmatage.

V.1. MATÉRIELS UTILISÉS

-Un tensiomètre de type TD1 LAUDA a été utilisé pour toutes les mesures de tensions superficielles permettant d'aboutir à des valeurs de concentrations micellaires critiques(c.m.c.)

-Des mesures cryoscopiques ont aussi permis d'avoir des c.m.c. avec un micro-osmomètre de type 13/13DR-Autocal-Automatic "ROEBLING".

-Toutes les valeurs de pH sont déterminées à partir d'un potentiomètre "ORION".

-Les valeurs limites de solubilité des complexes tensioactif-cuivre sont obtenus à l'aide d'un spectromètre uv-visible "PERKIN ELMER" lambda 11.

-En ajoutant progressivement du tensioactif dans une solution de cuivre, on arrive à mesurer régulièrement la quantité de cuivre libre à l'aide d'un appareil "Denver Instrument" model 50 (pH/ion/ Conductivitymeter) équipé d'une électrode sélective de cuivre et d'une électrode de référence à double jonction .

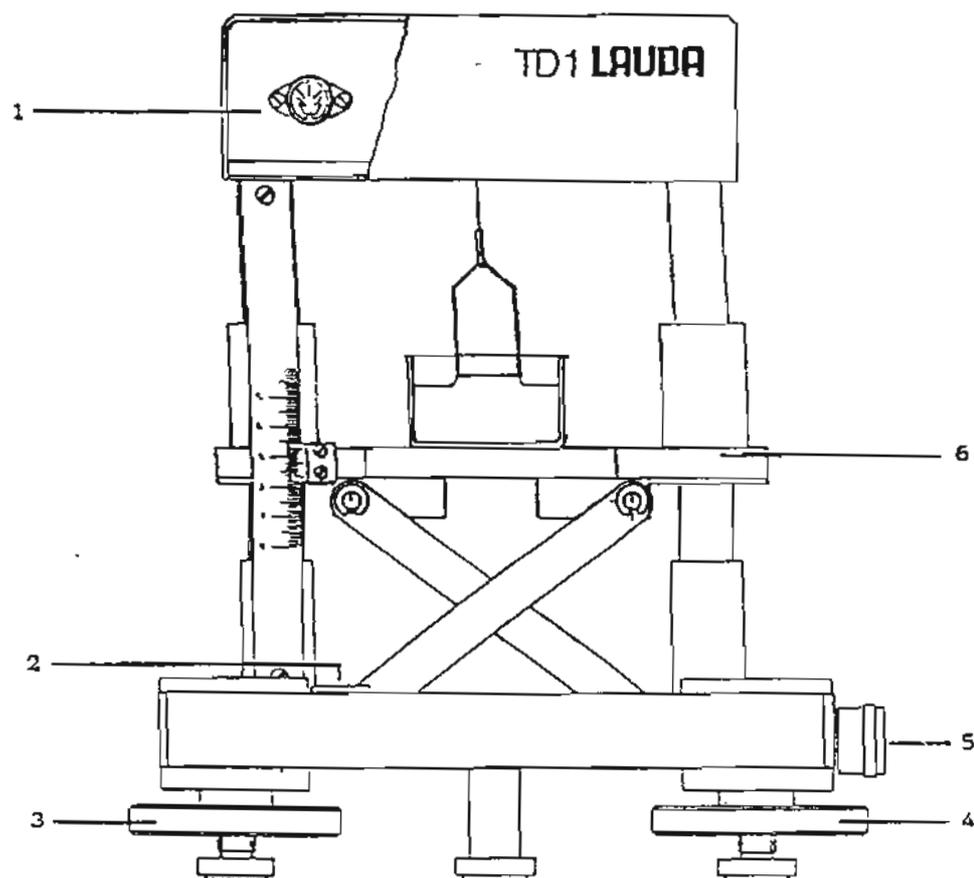


Figure 34 Vue avant du tensiomètre TD 1M

- 1 - Raccordement boîtier
- 2 - Niveau
- 3 et 4 Pieds réglables
- 5 - Bouton de commande
- 6 - Plateforme Support Réceptient

CARACTERISTIQUES TECHNIQUES

Type de mesure	Plage de mesure	Résolution	Précision
Tension superf./ (mN/m)	<100.0	0.1	+0.1
Tension interf.			
Densité (g/dm ³)	<2000	1	+1
Masse (mg)	<200.0	0.1	+0.1
Sortie analogique (pour connexion d'un enregistreur Y/t)	Plage de signal (mV) <1000	Cadrage (mV/mN/m) 10	Impédance (k Ω) >500
Plage de température de fonctionnement(°C)	5...80		
Dimensions TD 1 E (lxpxh)	(mm)	140x200x230	
Dimensions TD 1 M (lxpxh)	(mm)	250x120x250	
Poids TD 1 E, net	(kg)		3,0
Poids TD 1 M, net	(kg)		3,4
Puissance totale absorbée (kW)	0.1	0.1	0.1
Aliment. électr. (V,Hz)	230, 50/60	115, 60	100, 50/60

Réalisation de la mesure

Une mesure avec l'anneau, s'effectue comme suit :

- a) Descendre la plateforme aussi bas que possible et y poser un cristalliseur contenant le liquide à mesurer.
- b) Remonter lentement la plateforme jusqu'à ce que l'anneau se trouve au moins 2 à 3 mm en dessous de la surface du liquide.
- c) Abaisser lentement la plateforme de sorte que l'anneau sorte du liquide. Il s'affiche alors une force qui atteint son maximum avant la rupture du film liquide. Cette valeur maximale représente la tension superficielle non corrigée.
- d) Pour l'anneau fourni, le coefficient correcteur est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$f = \frac{0.8759 + 0.0009188 \times OS_{RUK}}{D}$$

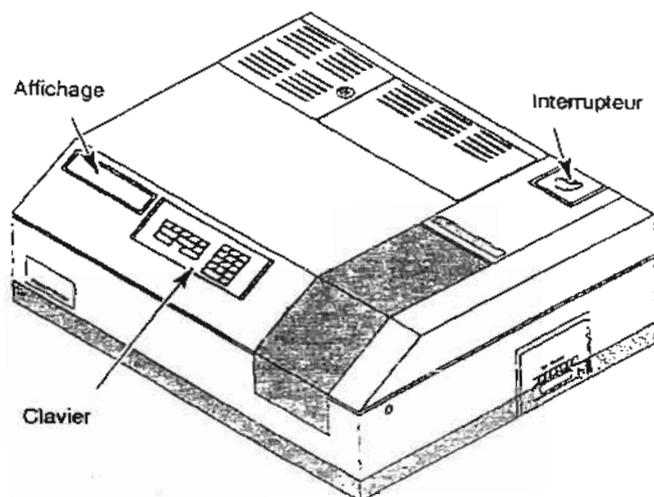
OS_{RUK} : tension superficielle non corrigée en mN/m
 D : masse volumique du liquide en g/cm³

La constante mentionnée n'est valable que pour l'anneau fourni.

- e) On obtient la valeur de la tension superficielle absolue en "mN/m" en multipliant la valeur mesurée par le coefficient qui a été calculé.

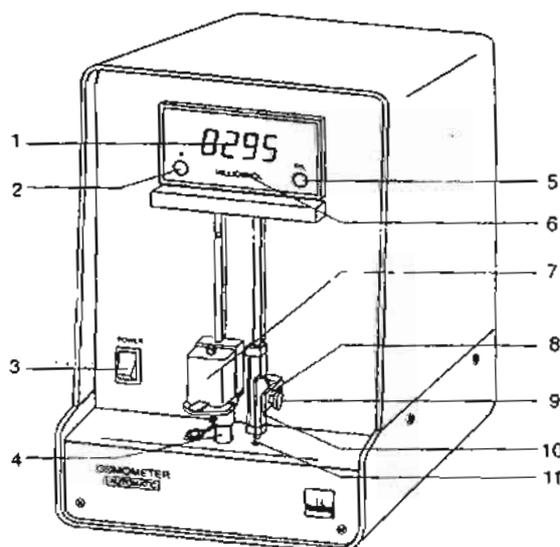
$$OS_{ABS} = f \times OS_{RUK}$$

Il faut noter que le facteur 'f' est une fonction de OS_{RUK} .



Le Lambda 11 est un appareil mono-faisceau conçu pour les analyses UV/Vis de routine. Les paramètres et commandes pour faire fonctionner l'appareil sont entrés par l'intermédiaire du clavier et l'information est montrée à l'écran.

Micro-Osmomètre Automatique Type 13/13DR - Autocal-



1. Affichage digital
2. Bouton-poussoir pour point zéro
3. Interrupteur secteur
4. Godet mesure
5. Bouton-poussoir pour calibrage
6. Voyant: FIN DE MESURE
7. Tête mesure (-capot)
8. Levier déclencheur
9. Vis moletée pour fixer l'aiguille
10. Vis d'arrêt pour l'aiguille
11. Aiguille déclencheuse

Figure 35 "Denver Instrument" (pH/ion/conductivity meter)

ESPECE : Cu^{2+} MODELE : XS 290 MEMBRANE : POLYCRISTALLINE	
DOMAINE DE REPONSE (M/l)	En présence d'agent complexant : $10^{-12} - 10^0$ En l'absence d'agent complexant : $10^{-8} - 10^0$
DOMAINE DE LINEARITE (M/l)	En présence d'agent complexant : $10^{-10} - 10^0$ En l'absence d'agent complexant : $10^{-6} - 10^0$
DOMAINE DE pH	3 - 7
DOMAINE DE TEMPERATURE	0 - 50° C
TEMPS DE REPONSE	$[\text{Cu}^{2+}] \geq 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow$ Qques secondes $[\text{Cu}^{2+}] \leq 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow$ Qques minutes
ELECTROLYTE SUPPORT	KNO_3 $10^{-1} - 2 \text{ M}$

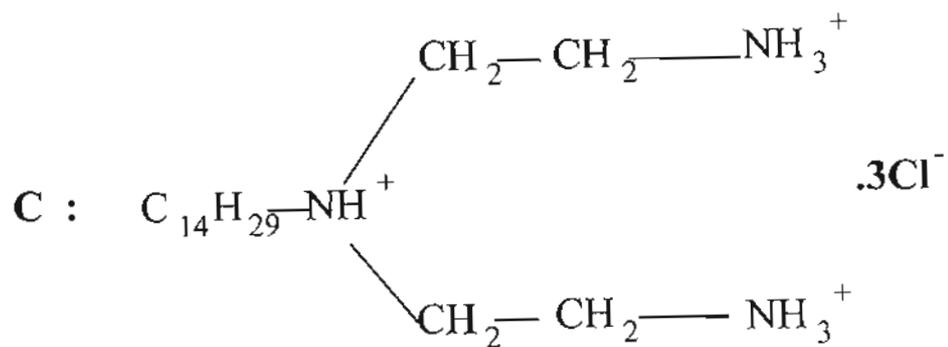
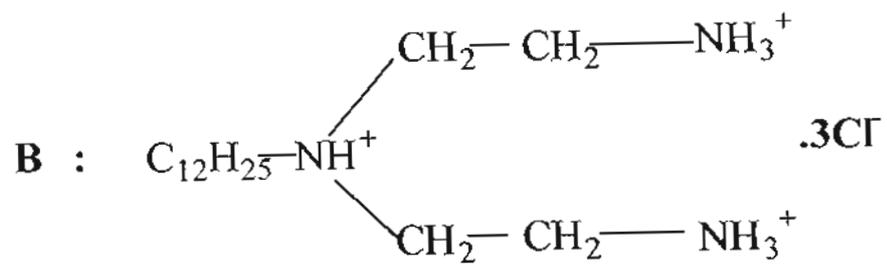
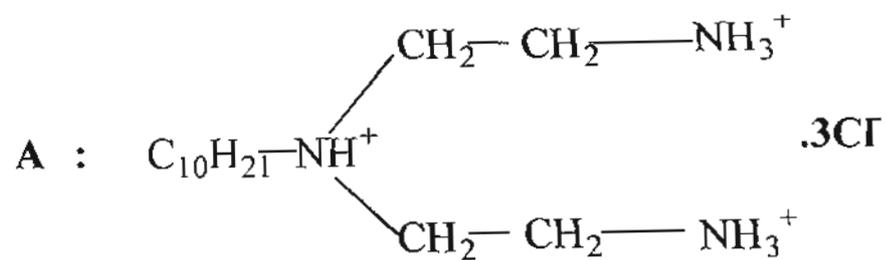
Table 24 Caractéristiques de l'électrode spécifique de cuivre

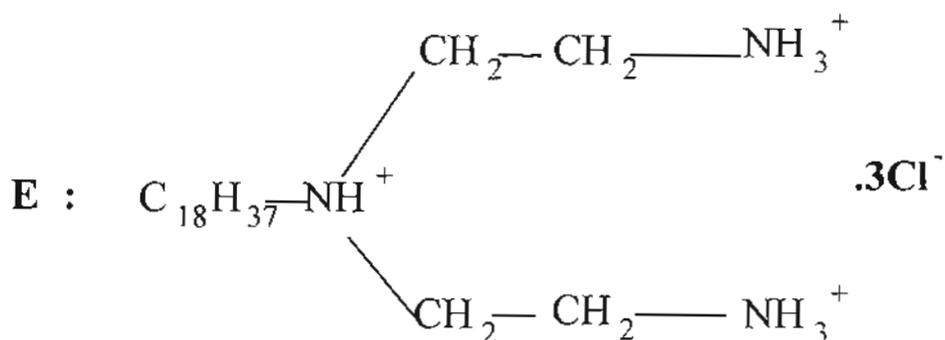
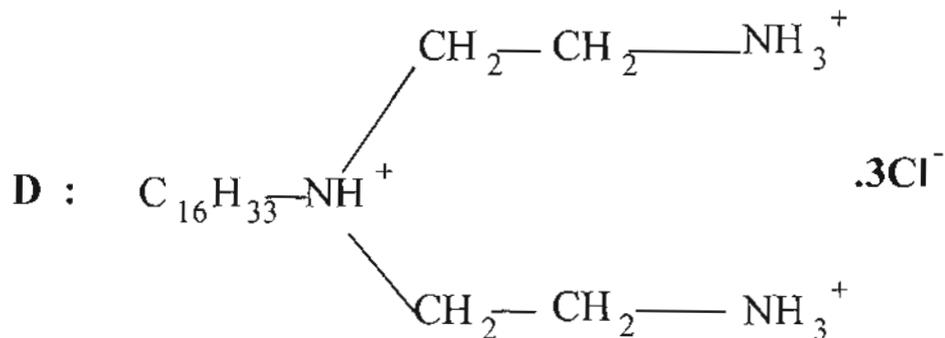
Les tensioactifs étudiés sont de la forme $\text{RN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HCl}$ avec $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Ces tensioactifs sont respectivement dénommés A pour $n = 10$, B pour $n = 12$, C pour $n = 14$, D pour $n = 16$ et E pour $n = 18$.

Cette série homologue de tensioactifs appartenant à la même famille (groupements fonctionnels identiques), dérivés de la diéthylènetriamine ont été synthétisés et étudiés.

La méthode de synthèse utilisée et améliorée ces dernières années dans le laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'UCAD est basée sur le principe de protection, alkylation et déprotection [101-103].

Les deux amines terminales de la diéthylènetriamine vont être protégées par une réaction de condensation avant qu'un alkyle soit fixé sur l'amine secondaire centrale. La longueur de la chaîne alkylée varie d'une synthèse à une autre. La dernière étape de la synthèse correspond à une déprotection des amines primaires précédemment protégées et leur acidification entraîne la formation de partie hydrophile, cationique. La chaîne alkylée greffée présente un caractère lipophile qui confère à la molécule synthétisée les propriétés d'agents tensioactifs [104].





V.2. THÉORIE SUR LA MÉTHODE

Les tensioactifs sont des agents de surface présentant une partie alkylée (hydrophobe) et une partie complexante (hydrophile).

L'équation de Gibbs $\Gamma = \frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$ indique l'excès superficiel qui se traduit par l'excès de tensioactif se trouvant dans un volume contenant l'interface par rapport au même volume au sein de la solution [105]. La variation de la tension superficielle d'une solution aqueuse en fonction de sa concentration obéit à l'équation de Gibbs jusqu'à une certaine concentration. Au delà de cette concentration se produit un phénomène nouveau: l'aggrégation de molécules tensioactives en micelles; c'est la concentration micellaire critique (c.m.c.). Cette c.m.c. est principalement influencée par la nature du tensioactif, le pH, la force ionique et la température.

En milieu aqueux, pour une série homologue de tensioactifs, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkylée entraîne une diminution de la c.m.c.. Lors de l'addition d'un groupement -CH₂- à la molécule, dans le cas d'un tensioactif ionique, la c.m.c. est approximativement divisée par deux. La même addition d'un -CH₂- pour certains tensioactifs non ioniques peut diminuer la c.m.c. d'un facteur cinq jusqu'à une chaîne hydrophobe d'environ dix huit carbones[105].

Toute variation de pH a un effet sur la nature polaire de la partie hydrophile du tensioactif. Ce qui entraîne logiquement une variation de la c.m.c.. Cependant il faut noter que le pH est sans effet sur la c.m.c. des tensioactifs neutres non ionisables[106].

L'ajout d'un électrolyte fort est sans influence notable sur la c.m.c. des tensioactifs non ioniques; par contre on remarque une forte diminution de la c.m.c. des cationiques. Les surfactants cationiques sont très sensibles à la nature du contre ion anionique[98,107]. L'anion sulfate est le plus fortement lié à la surface micellaire cationique, provoquant un accroissement de la taille et du nombre d'aggrégation des micelles; l'anion fluorure est le moins fortement lié[101].

De façon générale l'addition d'un électrolyte à une solution micellaire facilite l'apparition de micelles cylindriques et abaisse les concentrations auxquelles se produisent les transitions.

Les surfactifs ioniques présentent un point de Kraft(température à laquelle se forment les micelles). Toute augmentation de température dans ce cas provoque un abaissement de la c.m.c.

Pour un corps non ionique, le potentiel chimique s'écrit:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

Pour un corps AB qui se dissocie totalement à la surface, nous aurons: $\mu_{AB} = \mu_{AB}^0 + 2RT \ln C_{AB}$

Appliqué à un ligand trois fois protoné nous obtenons:

$$\mu_{\text{AH}_3^+, \text{Cl}^-} = \mu_{\text{AH}_3^+, \text{Cl}^-}^0 + 4RT \ln C_{\text{AH}_3^+, \text{Cl}^-}$$

A partir de l'excès superficiel $\Gamma = \frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$ [108], le tracé de la courbe de tension superficielle en fonction du logarithme népérien de la concentration $\gamma = f(\ln C)$, permet

d'accéder à une pente $p = nRT\Gamma_s$. Ce qui correspond à un excès superficiel $\Gamma_s(\text{mol/m}^2) = \frac{p}{nRT}$

Ainsi l'aire superficielle "occupée par une molécule tensioactive" sera donnée par la relation

suivante : $A_s = \frac{1}{\mathcal{N}\Gamma} = \frac{nRT}{\mathcal{N}p}$ avec \mathcal{N} étant le nombre d'avogadro.

Les valeurs d'excès superficiel et d'aire superficielle occupée par molécule en fonction du pH[107,109], de même que l'évolution de la c.m.c. en fonction du pH seront consignées dans un tableau.

L'électrode spécifique de cuivre permet de lire à tout instant la quantité de cuivre libre en solution. L'ajout progressif d'une solution complexante dans un milieu cuivrique permet d'accéder à la constante de stabilité apparente des complexes formés par la lecture de la concentration de cuivre libre à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement établie.

Les conditions d'utilisation de l'appareil sont telles que les tensioactifs ont été utilisés sous leurs formes A₁ et B₁ afin que le pH de la solution à titrer soit entre 3 et 7.

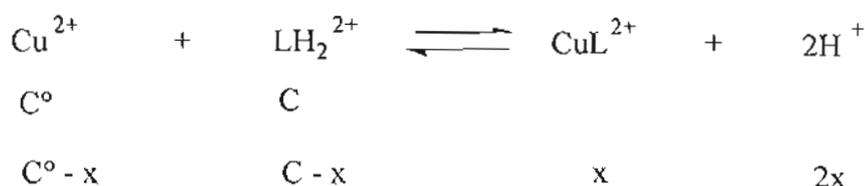
Soient $[Cu^{2+}]$ la concentration de cuivre libre en solution

$[C^0]$ la concentration de cuivre initiale en solution

x la concentration de cuivre complexé en solution

avec $[Cu^{2+}] = [C^0] - x$

La réaction suivante donne:



$$K_{ap} = \frac{x \cdot (2x)^2}{(C^0 - x)(C - x)} = \frac{4x^3}{(C^0 - x)(C - x)}$$

La technique de mesures uv-visible permet la lecture de valeurs d'absorbance en se plaçant à une longueur d'onde fixe à laquelle aucun des réactifs n'absorbe. On met l'un des réactifs dans la cellule de l'appareil puis par ajout progressif de l'autre réactif, on aboutit à une courbe d'absorbance en fonction du réactif ajouté. Plusieurs courbes obtenues à partir des séries de mesures à des concentrations différentes du réactif ajouté, permettent d'aboutir à une seule courbe représentant la solubilité des complexes formés en fonction des concentrations des deux réactifs dans le milieu.

V.3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS SUR DIFFÉRENTS TENSIOACTIFS

V.3.1. Concentration micellaire critique de la Décyl diéthylènetriamine trihydrochloride (A)

V.3.1.1 Etude de la cmc en fonction du pH

La décyl diéthylènetriamine trihydrochloride est un tensioactif cationique (352,5g/mol) présentant trois protons. On prépare 50 ml de solution de tensioactif $5 \cdot 10^{-2} M$ dans laquelle on fait dissoudre une quantité définie de NaOH équivalente à x moles de protons. Lorsqu'un proton est neutralisé, la solution est notée A₁; si x=1,5 la solution est notée A₁₅. Même chose

pour $x=2$ et $x=2,5$. Pour $x=3$ le ligand devient neutre et insoluble. On note le pH de chaque échantillon avant de démarrer les mesures de tensions superficielles.

Pour chaque échantillon on met un volume de 20 ml d'eau bidistillée dans la cuve du tensiomètre et après chaque ajout régulier de solution tensioactive, On prélève la valeur de tension superficielle correspondante. Cette mesure reprise deux fois dans des conditions similaires donne une tension superficielle moyenne non corrigée (G_m) à partir de laquelle nous pouvons accéder, par le calcul décrit précédemment dans la réalisation de la mesure, à la tension superficielle absolue (G_c) correspondant au volume de surfactant ajouté (tableau 25).

On obtient ainsi une diminution de la tension superficielle qui devient presque constante à partir d'un certain volume ajouté. Le début d'un tel changement de pente permet d'obtenir par projection, la concentration micellaire critique (figures 36-40).

V ajouté(ml)	C(mol/L)	G1	G2	G3	Gm	f	Gc	Log(c)
0,05	1,25E-04	68,20	68,40	68,60	68,40	0,939	64,21	-3,90
0,25	6,17E-04	68,00	68,00	67,50	67,83	0,938	63,64	-3,21
0,3	7,39E-04	66,80	66,60	66,10	66,50	0,937	62,31	-3,13
0,35	8,60E-04	65,70	65,80	66,80	66,10	0,937	61,91	-3,07
0,7	1,69E-03	65,20	64,90	64,60	64,90	0,936	60,72	-2,77
1,2	2,83E-03	60,90	60,90	60,90	60,90	0,932	56,75	-2,55
2	4,55E-03	56,40	56,50	56,40	56,43	0,928	52,36	-2,34
3	6,52E-03	53,60	54,30	53,90	53,93	0,925	49,91	-2,19
3,5	7,45E-03	52,80	53,80	53,80	53,47	0,925	49,46	-2,13
4	8,33E-03	52,50	52,60	52,40	52,50	0,924	48,52	-2,08
5	1,00E-02	49,70	49,10	50,00	49,60	0,921	45,71	-2,00
6	1,15E-02	48,40	48,20	47,80	48,13	0,920	44,29	-1,94
8	1,43E-02	44,70	45,70	44,50	44,97	0,917	41,24	-1,85
10	1,67E-02	42	41,9	41,6	41,83	0,914	38,25	-1,78
12	1,88E-02	40,2	39,8	39,6	39,87	0,913	36,38	-1,73
17	2,30E-02	37,2	36,9	37	37,03	0,910	33,70	-1,64
22	2,62E-02	35,4	36,2	36,5	36,03	0,909	32,75	-1,58
27	2,87E-02	35,3	36	35,9	35,73	0,909	32,47	-1,54
32	3,08E-02	35,7	36,1	35,9	35,90	0,909	32,63	-1,51
40	3,33E-02	35,2	35,7	34,9	35,27	0,908	32,03	-1,48

Table 25 Mesures de tensions superficielles en fonction du volume de surfactant (A_0) ajouté à pH = 2,52

Les différents échantillons (A_0 ; A_1 ; A_{15} ; A_2 ; A_{25}) étant à des pH non identiques, nous aboutissons à des variations d'excès superficiel, d'aire superficielle occupée par molécule et de c.m.c. en fonction du pH [110,111]. Nous constatons à partir du tableau 26 que la formation de micelle est étroitement liée à la notion de pH; elle baisse de façon significative d'un domaine de pH à un autre et cette variation n'est pas du tout linéaire. Par contre, il apparaît que les grandeurs d'excès superficiel et d'aire superficielle occupée par molécule ne semblent pas être directement tributaires du pH du milieu.

	A_0	A_1	A_{15}	A_2	A_{25}
pH	2,52	5,77	8,44	8,92	10,36
c.m.c.(mM)	24,6	24,9	2,7	2,54	2,9
$\Gamma_s(\text{mol.m}^{-2})$	$3,34 \cdot 10^{-6}$	$6,10 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$
$A_s[(\text{nm})^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	0,5	0,27	0,91	0,62	0,99

Table 26 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle en fonction du pH

La décyl diéthylène triamine trihydrochloride trois fois neutralisée (A_3) est insoluble dans H_2O et A_0 est insoluble à $5 \cdot 10^{-1} M$. Les valeurs trouvées montrent que la c.m.c diminue lorsque le pH augmente. Ce qui semble logique car d'après la littérature pour une série homologue donnée, le tensioactif neutre a une c.m.c. plus basse que le cationique. En passant de A_0 à A_{25} , le pH de la solution augmente et la décyl diéthylènetriamine trihydrochloride tend vers une structure neutre. Autrement dit la c.m.c. du tensioactif décyl diéthylènetriamine trihydrochloride est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} M$ s'il se présente avec deux ou trois charges positives - pas de différence de c.m.c. entre 2 ou 3 charges positives - Si la neutralisation est telle que le tensioactif soit zéro ou une fois chargé positivement, la c.m.c. sera de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} M$.

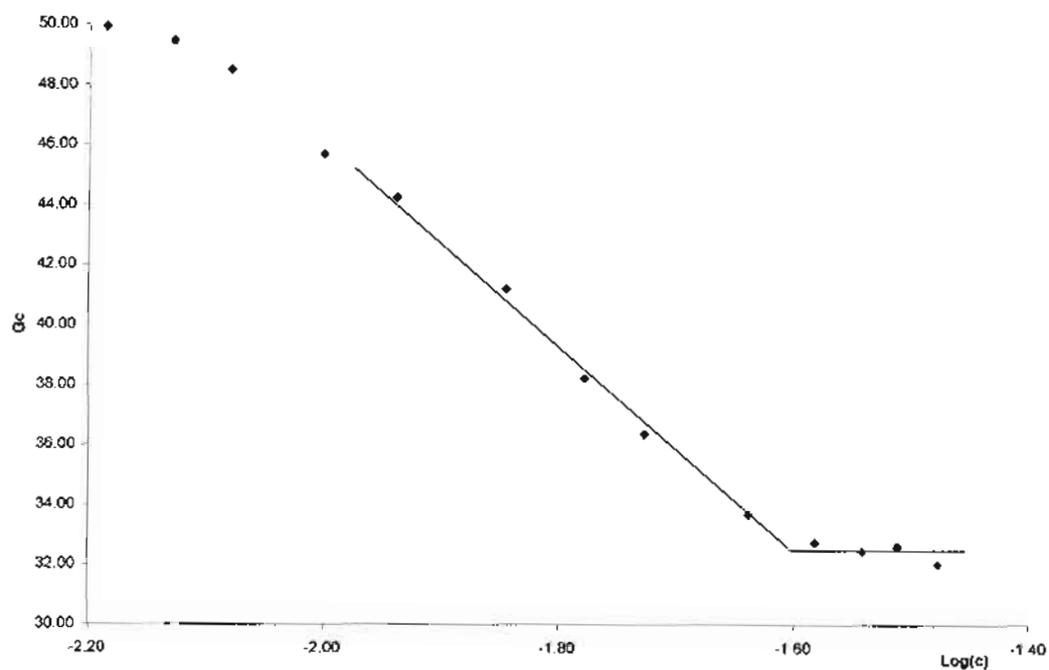


Figure 36 Détermination de la cmc de A_0 dans H_2O à $pH = 2,59$

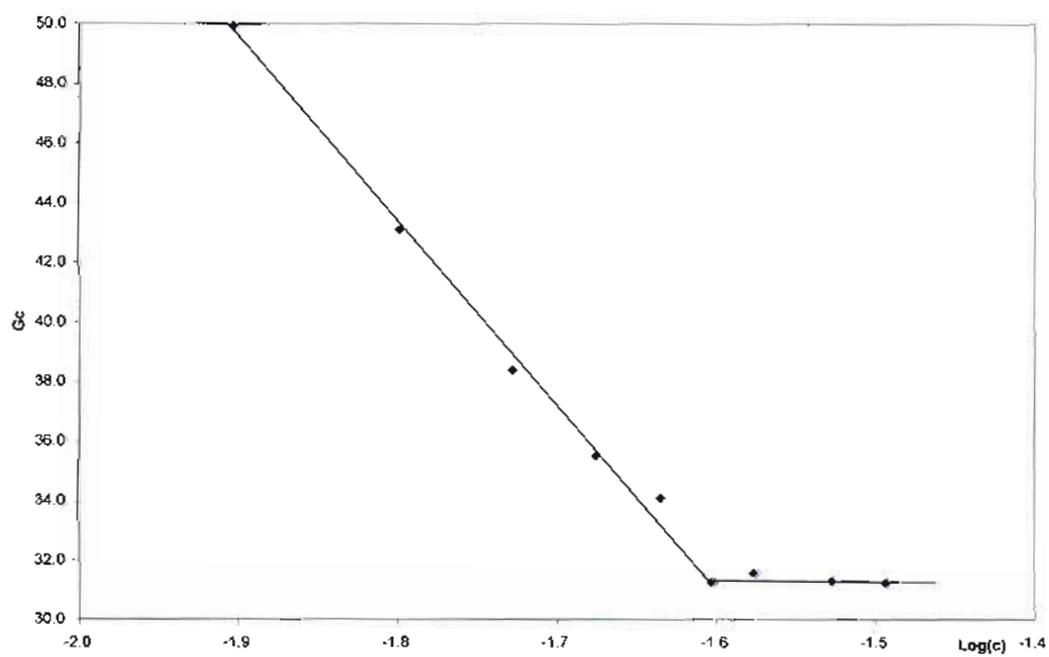


Figure 37 Détermination de la cmc de A_1 dans H_2O à $pH = 5,77$

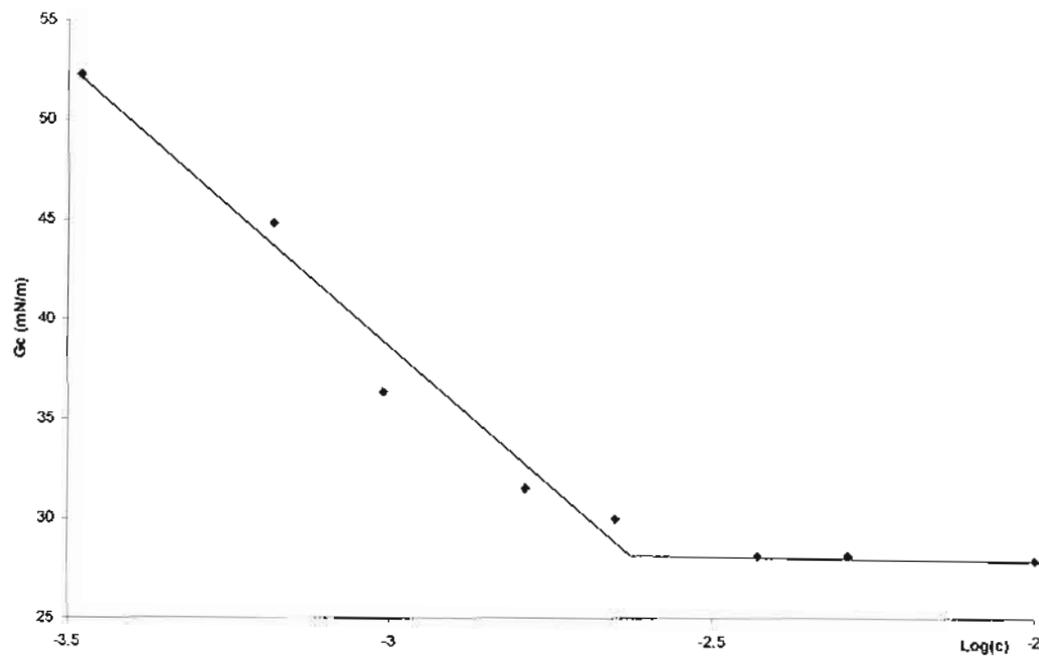


Figure 38 Détermination de la cmc de A_{13} dans H_2O à $pH = 8,44$

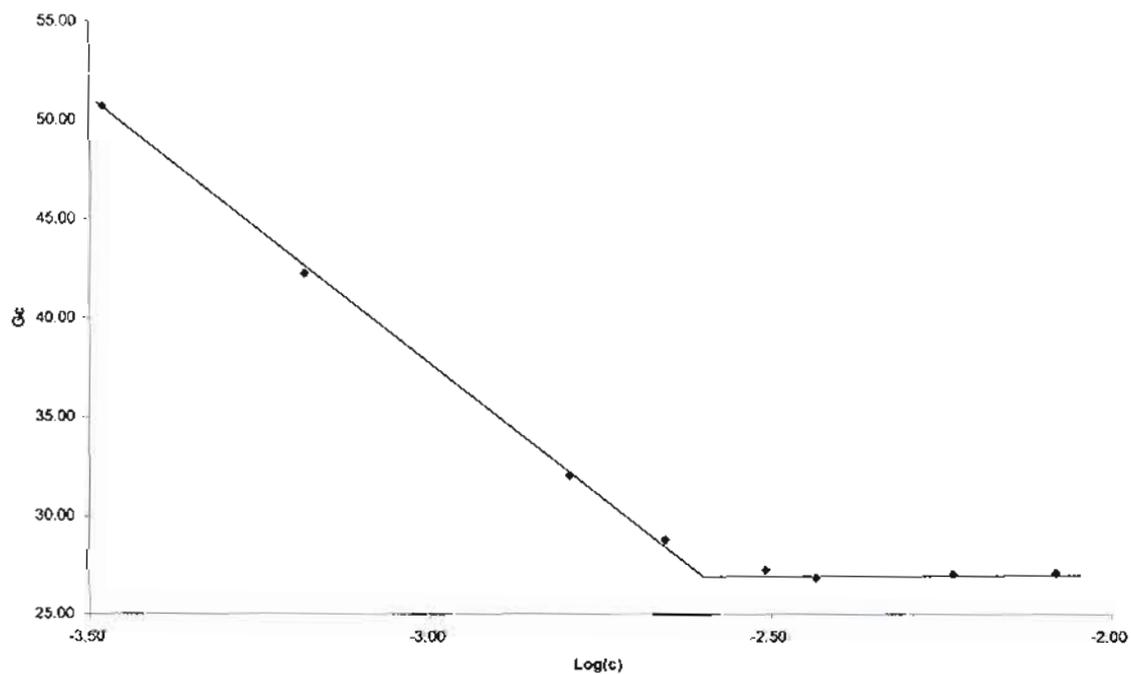


Figure 39 Détermination de la cmc de A_2 dans H_2O à $pH = 8,92$

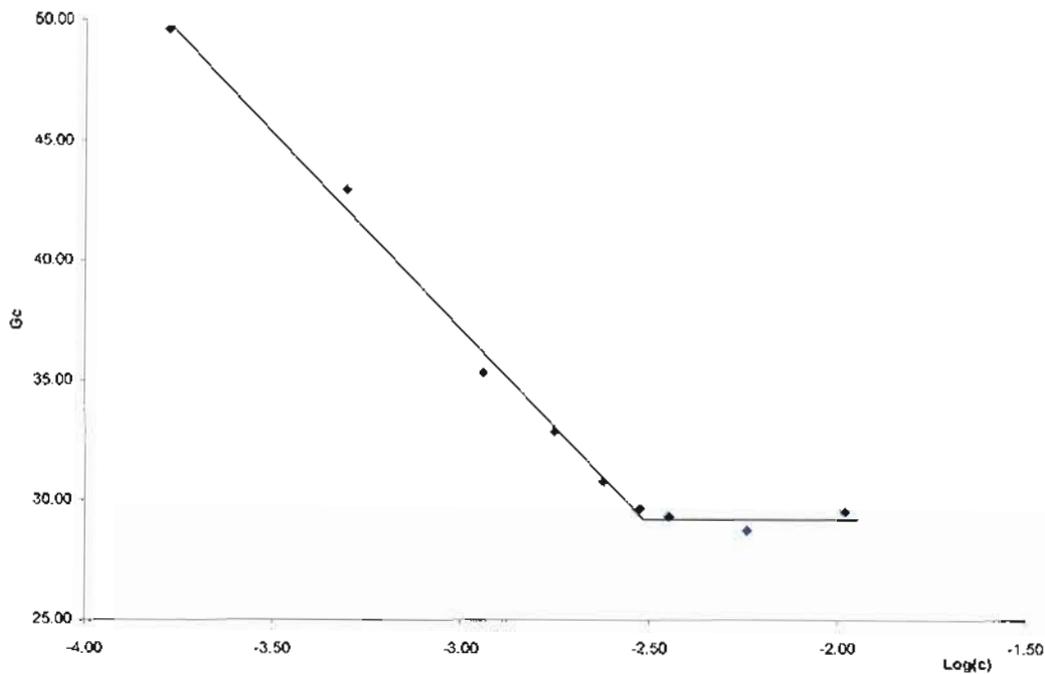


Figure 40 Détermination de la cmc de A_{25} dans H_2O à $pH = 10,36$

V.3.1.2 Mesure de la cmc du complexe tensioactif-ion métallique à l'aide d'une électrode spécifique

Lorsqu'on plonge une électrode spécifique dans une solution contenant des ions M^{n+} auxquels l'électrode est sensible, on obtient à la surface active un potentiel qui est fonction du logarithme de l'activité des ions libres. Ces valeurs du potentiel et de l'activité des ions sont

reliées par la loi de Nernst. $E = E_0' + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}}$ avec E étant le potentiel mesuré et

$2,3 \frac{RT}{nF}$ le facteur de Nernst (29,5 mV à 25°C pour un ion divalent). Nous définirons par T la

température absolue, R la constante universelle des gaz parfaits, F la constante de Faraday (96500 coulomb) et n la charge de l'ion mesurée exprimée en valeur algébrique (positive pour les cations et négative pour les anions); $a_{M^{n+}}$ étant l'activité des ions M^{n+} en solution. E_0' étant considéré comme le potentiel de « standardisation » comprenant les potentiels « constants » de la chaîne de mesure.

Le tracé de la courbe d'étalonnage $E = f(\log[M^{n+}])$ correspondra à une droite sachant que le coefficient d'activité γ reste constant pour toutes les concentrations ($a_{M^{n+}} = \gamma[M^{n+}]$).

Dans ce travail, nous avons à partir d'une solution mère de $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ($10^{-1}M$) préparée par dilution $15cm^3$ de solutions filles $5 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, $10^{-5}M$ en Cu^{2+} . A l'aide de l'électrode spécifique nous avons fait les mesures des

potentiels correspondants puis tracé la droite d'étalonnage $E = f(\log a_{Cu})$. Ainsi le tracé des valeurs expérimentales nous a permis d'aboutir à une droite d'équation:

$$E(mv) = 28,282 \log(a_{Cu}) + 213,572$$

Dans 15ml de solution Cu^{2+} à $5 \cdot 10^{-3}M$, on plonge l'électrode sélective et celle de référence à double jonction, puis nous faisons des ajouts d'une solution de tensioactif(A_1) $5 \cdot 10^{-3}M$ de sorte à avoir plusieurs concentrations différentes en A_1 .

Après chaque ajout de A_1 on lit le potentiel correspondant E et on en déduit l'activité des ions Cu^{2+} libres. Ce qui nous permet de tracer une courbe d'évolution de l'activité du cuivre libre $[a_{Cu^{2+}}]$ en fonction de la concentration du tensioactif $[A_1]$ à chaque instant. Nous reprenons la même manipulation pour $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}M$ et $[A_1] = 5 \cdot 10^{-2}M$ sachant que cette valeur correspond à une concentration au dessus de la c.m.c. Le même procédé est appliqué sur B_1 avec $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}M$ et $[B_1] = 5 \cdot 10^{-3}M$ étant des concentrations avant la c.m.c. puis $[Cu^{2+}] = 3 \cdot 10^{-2}$ et $[B_1] = 3 \cdot 10^{-2}M$ après la c.m.c.

La détermination de la concentration micellaire critique dans chacun des cas prouve que celle-ci s'avère relativement faible comparée à celles obtenues lors des mesures de tensions superficielles précédemment en l'absence de cation métallique. Les résultats obtenus montrent que la cmc des complexes tensioactif-ion métallique dépend de la concentration du milieu. Les figures 41 et 42 indiquent que la cmc passe de $7 \cdot 10^{-4}M$ en milieu dilué à $9 \cdot 10^{-3}M$ en solution concentrée. Ce qui explique non seulement le fait que les complexes d'un tensioactif micellisent à des valeurs plus basses que le même tensioactif dans une structure non complexée, mais que cette valeur de cmc est d'autant plus basse que la solution est diluée.

Le choix du surfactant A_1 dans cette partie du travail se justifie par le fait que A_0 donne des solutions dont les pH ne correspondent pas au domaine de réponse de l'appareil ($3 < pH < 7$) (tableau 24).

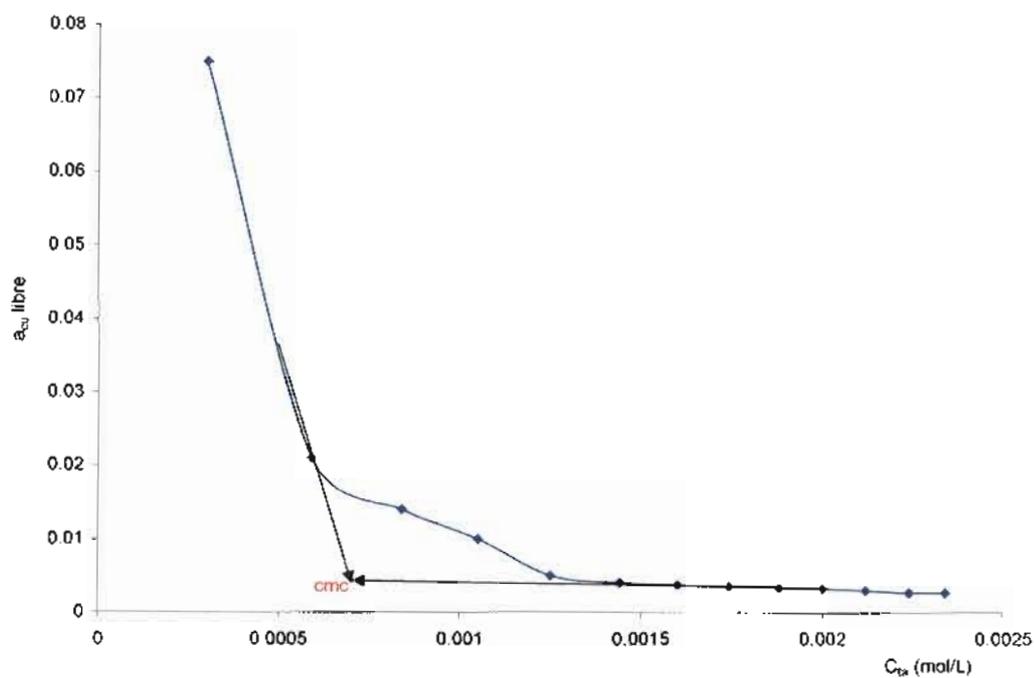


Figure 41 Détermination de la cmc du complexe A-Cu en solution diluée (avec $[Cu^{2+}] = [A_i] = 5 \cdot 10^{-3} M$)

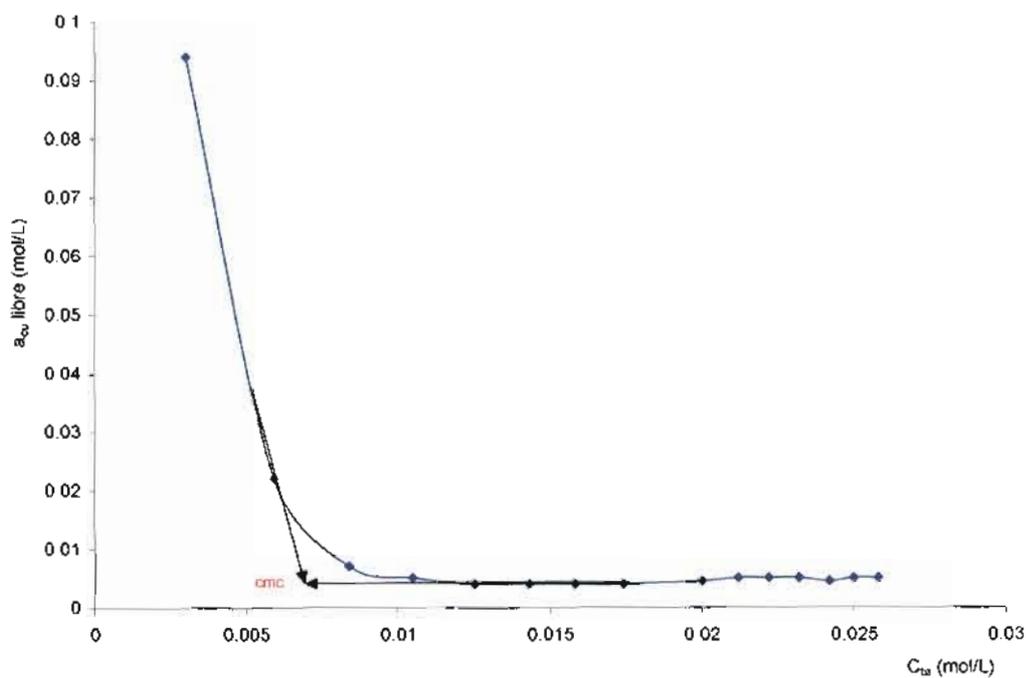


Figure 42 Détermination de la cmc du complexe A-Cu en solution concentrée (avec $[Cu^{2+}] = [A_i] = 5 \cdot 10^{-2} M$)

V.3.2. Concentration micellaire critique de la Dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride(B)

On maintient le même procédé que précédemment avec le tensioactif A. Les mesures se font avec de l'eau déminéralisée, ensuite on remplace le solvant H₂O par une solution de NaCl à une concentration de 0,1M puis par NaNO₃ à 0,1M.

Lorsque l'on tient compte de la concentration du tensioactif dissous dans le solvant que l'on calcule à partir de la formule:

$$I(s) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

nous obtenons des solutions de force ionique égale à 0,18M.

Comme pour A₃, la dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride trois fois neutralisé par NaOH(B₃) est aussi insoluble; ce qui dans les deux cas empêche la détermination de leur c.m.c. en fonction du pH.

La dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride non neutralisé(B₀) est insoluble à une concentration de 5.10⁻²M dans H₂O. Pour la détermination de la c.m.c. en fonction du pH toujours dans H₂O nous avons préparé des solutions de concentration 3.10⁻²M.

En milieu NaCl ou NaNO₃, B₀ est insoluble même à 1,5.10⁻²M. Ce qui empêche aussi de déterminer dans ces milieux la c.m.c. de la dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride pas du tout neutralisé. Par contre pour différentes neutralisations de protons correspondant à des valeurs différentes de pH, nous utilisons des solutions de concentration 3.10⁻²M pour déterminer leurs c.m.c.

	En milieu H ₂ O				
	B ₀	B ₁	B ₁₅	B ₂	B ₂₅
PH	2,61	5,41	7,91	8,48	9,00
c.m.c (mM)	14	7,45	0,958	0,633	0,522
Γ_S (mol.m⁻²)	6,17.10 ⁻⁶	2,34.10 ⁻⁶	3,62.10 ⁻⁶	3,05.10 ⁻⁶	2,78.10 ⁻⁶
A_S [(nm)².mol⁻¹]	0,27	0,71	0,46	0,54	0,60

Table 27 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle de B en fonction du pH

	En milieu NaNO_3				
	B_0	B_1	B_{15}	B_2	B_{25}
pH	-	5,59	8,32	8,72	9,55
c.m.c (mM)	-	3,5	0,707	0,613	0,372
$\Gamma_S \text{ (mol.m}^{-2}\text{)}$	-	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$2,79 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$
$A_S \text{ [(nm)}^2\text{.mol}^{-1}\text{]}$	-	0,68	0,59	0,81	1,09

Table 28 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle de B en milieu NaNO_3

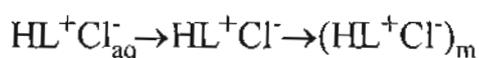
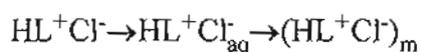
	En milieu NaCl				
	B_0	B_1	B_{15}	B_2	B_{25}
pH	-	6,19	8,08	8,63	9,15
c.m.c (mM)	-	5,28	0,907	0,794	0,223
$\Gamma_S \text{ (mol.m}^{-2}\text{)}$	-	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	-	$3,44 \cdot 10^{-6}$
$A_S \text{ [(nm)}^2\text{.mol}^{-1}\text{]}$	-	1,15	0,98	-	0,48

Table 29 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle de B en milieu NaCl

En milieu H_2O (tableau 27), la cmc de B_0 est effectivement inférieure à celle de A_0 ; mais quand on passe de B_0 à B_1 , la cmc décroît de moitié contrairement au tensioactif A dont la variation de cmc reste presque insensible dans ce domaine de pH. Par contre au delà, nous constatons une faible variation de la cmc, de même que l'excès superficiel et l'aire superficielle calculés. L'augmentation de la force ionique (tableaux 28 et 29) n'apporte pas de changement sur l'ordre de grandeur des cmc entre B_{15} et B_{25} pendant que les perturbations induites à propos de Γ_S et de A_S ne semblent obéir à aucune logique à portée de notre compréhension. Ce manque d'effet de la force ionique semble respecter un domaine de validité de pH qui se situe au dessus des valeurs de pH correspondant à B_1 lors de la mesure de tensions superficielles. La concentration micellaire critique de B_1 passe de $7,45 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dans l'eau à $5,28 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dans du NaCl et $3,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dans NaNO_3 .

Les figures 43 et 44 à force ionique égale (NaNO_3 , NaCl ; 0,1M) présentent une partie ascendante après la cassure des courbes indiquant la cmc. Ce phénomène s'observe généralement lors de la présence d'impuretés dans le milieu. Ce qui ne se confirme pas lorsque le solvant est de l'eau pour le même type de surfactant B_1 . Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence concomitante d'une autre forme voisine de B_1 dans le milieu due à la force ionique. Cette forme intruse peut alors se comporter comme une impureté par rapport à B_1 .

Nous avons constaté pendant les mesures que B_2 en milieu NaCl présente une chute importante de la tension superficielle au point de cmc; ce qui peut s'expliquer par la transition directe du précipité au milieu micellaire sans passer par la phase aqueuse.



L'étude de ce phénomène mérite d'être approfondie dans le cadre d'un autre sujet afin d'affiner son interprétation.

En conclusion nous remarquons pour ce tensioactif dérivé de la diéthylènetriamine d'abord que, avec chaque solvant pris à part, la cmc diminue lorsque le pH augmente. Ensuite pour chaque neutralisation déterminée, correspondant à un ordre de pH, la cmc est plus faible dans l'électrolyte fort (NaCl , NaNO_3) que dans H_2O [112] jusqu'à $\text{pH} \approx 7$ et qu'à force ionique égale elle est plus faible dans le nitrate de sodium que dans le chlorure de sodium; alors que pour $\text{pH} > 7$ la cmc devient quasiment indépendante de la force ionique de l'électrolyte et de sa nature.

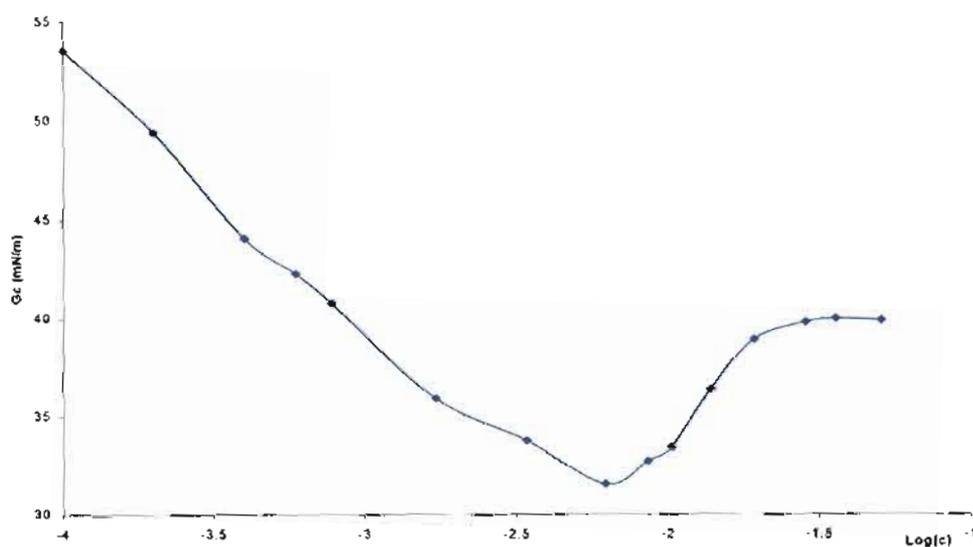


Figure 43 Détermination de la cmc de B_1 dans NaCl à $\text{pH} = 6,19$

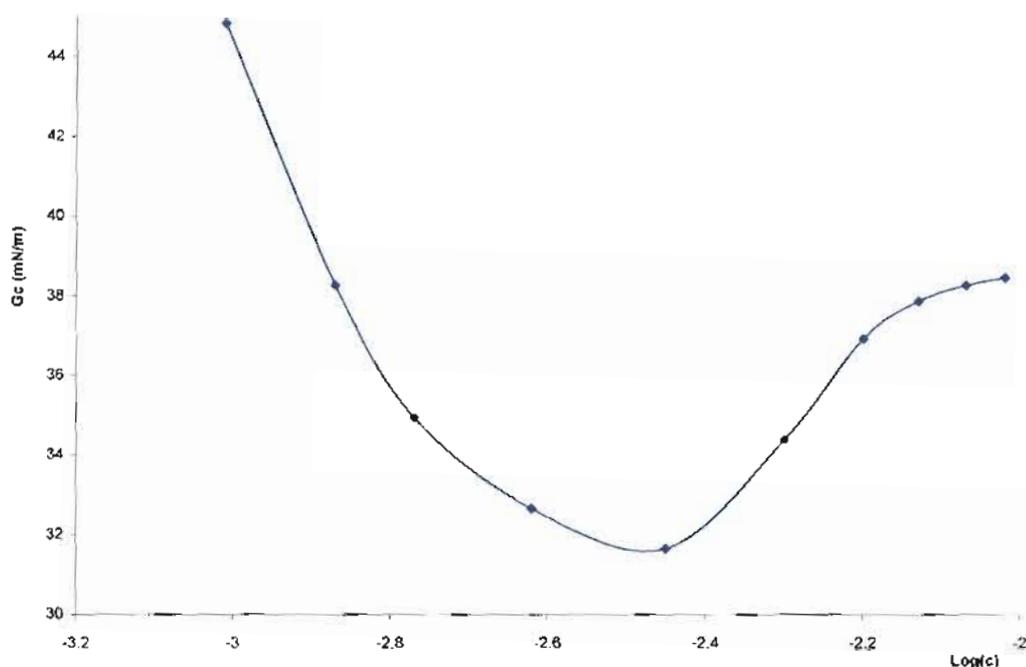


Figure 44 Détermination de la cmc de B₁ dans NaNO₃ à pH = 5,59

V.3.3. Mesures cryoscopiques de la décyl diéthylènetriamine trihydrochloride et de la dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride

La cryométrie est une technique de mesure qui permet de déterminer l'abaissement d'un point de congélation d'une solution lié à la présence du soluté. Elle permet d'accéder à la concentration micellaire critique d'un tensioactif donné à une température de zéro degré celsius. Pour différents échantillons d'un tensioactif à des concentrations connues en molalité, on mesure des milliosmols; ce qui aboutit à une courbe dont la pente de la partie ascendante correspond au nombre de particules présentes en solution[113]. La pente théorique de la partie ascendante de cette courbe peut être connue par la formule de l'abaissement cryoscopique suivante: $\Delta T = (RT_f^2/\Delta H_f) * X$ avec X la fraction molaire du tensioactif et $K_{cr,X} = RT_f^2/\Delta H_f$ la constante cryoscopique.

L'osmomolalité correspond à $\Delta T / K_{cr,m} = \sum \mu_i m_i$ avec μ le nombre de particules et m la molalité.

Les tensioactifs étudiés dans ce document sont de la forme $LH_3^+, 3Cl^-$ d'où $\mu = 4$ et $\Delta T / K_{cr,m} = 4m_{total}$. Dans le cas de H₂O comme solvant, la concentration molale peut s'assimiler en

valeur à la concentration molaire; ce qui permet d'écrire $K_{cr,m} = K_{cr,c}$ d'où l'équation précédente devient $\Delta T / K_{cr,c} = 4c_{total}$ (= osmomolalité).

Aucun des tensioactifs n'a subi de neutralisation. Ce qui explique qu'en cryométrie aussi bien avec A_0 que B_0 , la pente théorique de la partie ascendante pour chaque courbe d'osmomolalité en fonction de la concentration serait égale à $(osm/c_{total}) = 4$.

Nous rappelons que les solutions micellaires sont obtenues par ajout de molécules tensioactives à un solvant. Au delà d'une concentration appelée concentration micellaire critique, les molécules de tensioactifs s'associent dans le milieu pour former des agrégats en solution. Suivant le type de solvant utilisé et la géométrie de la molécule tensioactive, le type d'agrégat formé diffère. Par exemple les molécules tensioactives comportant une seule chaîne hydrocarbonée peu volumineuse et une tête polaire de surface importante comme les dérivés de la diéthylènetriamine auront tendance à former des micelles sphériques en solution aqueuse alors que les tensioactifs constitués d'une partie hydrophobe volumineuse et une tête polaire de faible surface auront plutôt tendance à s'organiser en milieu organique sous forme de micelle inverses.

Si avant la cmc les molécules de tensioactif sont sous forme de monomère libre en solution, il n'en est plus de même après la cmc où les molécules de tensioactif se répartissent entre les monomères libres en solution et les monomères micellisés. On s'attend donc à observer une rupture dans la représentation de l'évolution de l'osmolalité avec la molalité. Le point d'apparition de cette rupture correspond à la cmc.

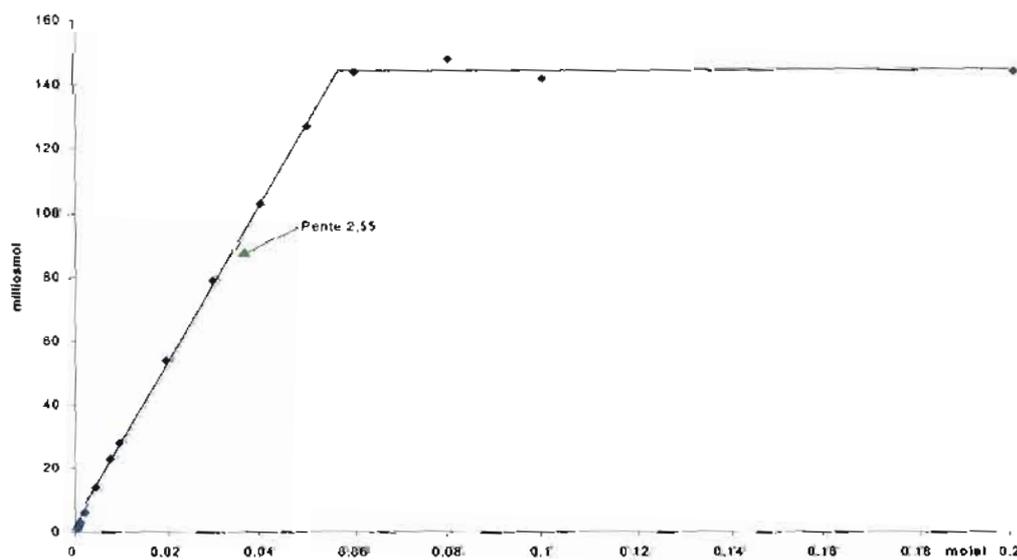


Figure 45 Détermination de la cmc de A_0 par cryométrie

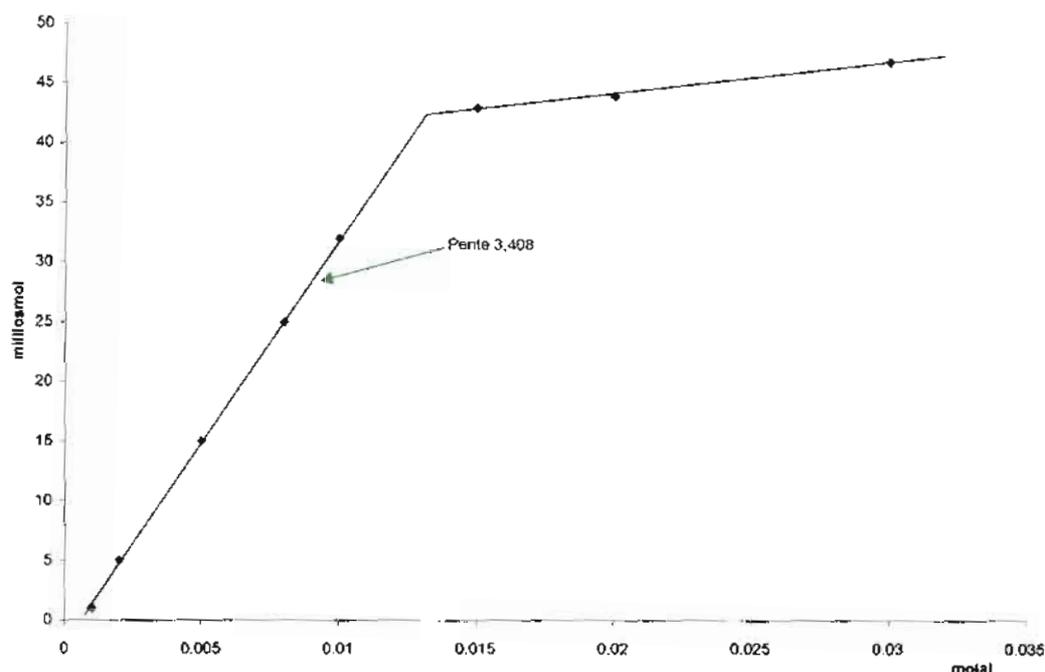


Figure 46 Détermination de la cmc de B_0 par cryométrie

Les résultats expérimentaux décrits par les figures 45 et 46 donnent des valeurs de pente 2,55 pour A_0 et 3,408 pour B_0 . Ces deux pentes obtenues posent le problème de l'association due au contre ion. Le nombre de particules compris entre deux et trois dans le cas de A_0 veut dire qu'il y'a un seul contre ion Cl^- totalement libre et au moins l'un des deux autres partiellement libre. Cependant dans le cas de B_0 les deux contre ions Cl^- sont totalement libres alors que le troisième contre ion l'est partiellement. Du point de vue des résultats, nous nous attendions à une valeur plus importante de la c.m.c. de B_0 ($1,31 \cdot 10^{-2}M$) par rapport à celle obtenue à $25^\circ C$ ($1,4 \cdot 10^{-2}M$) pour le même produit. La c.m.c. de A_0 à $0^\circ C$ ($5,64 \cdot 10^{-2}M$) fait le double de celle obtenue à $25^\circ C$ ($2,46 \cdot 10^{-2}M$); ce qui est parfaitement logique avec la variation de la température. Cette logique est respectée quant à la comparaison des c.m.c. des deux produits tensioactifs à une même température ($0^\circ C$). Ainsi les mesures cryoscopiques ont permis d'accéder aux valeurs de c.m.c. à $0^\circ C$ d'une part, et de savoir d'autre part qu'aucun des deux tensioactifs n'est entièrement dissocié à cette même température.

V.3.4. Concentration micellaire critique de la Tétradécyl diéthylènetriamine trihydrochloride (C)

Nous poursuivons la même méthode qui consiste à suivre la variation de la tension superficielle à l'interface eau/air en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. En dessous de la cmc, elle est proportionnelle au logarithme de la concentration. Au dessus de la cmc, la tension superficielle devient constante.

La mesure de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration a été réalisée par addition d'une solution concentrée de tensioactif (10^{-2} M) à un volume de solvant initial (H_2O ; NaCl) de 10ml thermostatée à $25^{\circ}C$.

Les résultats obtenus pour ce tensioactif C sont regroupés dans les tableaux suivants:

	En milieu H_2O				
	C_0	C_1	C_{15}	C_2	C_{25}
PH	3,78	8,24	8,83	9,15	10,34
c.m.c (mM)	1,7	0,14	0,1	0,079	0,038

Table 30 Concentration micellaire critique de C en fonction du pH

	En milieu NaCl 0,1M				
	C_0	C_1	C_{15}	C_2	C_{25}
PH	-	7,01	8,66	9,14	9,48
c.m.c (mM)	-	0,099	0,012	0,006	0,002

Table 31 Concentration micellaire critique de C en milieu NaCl

Le pH de départ (3,78) de cette solution concentrée de tensioactif C dans l'eau semble relativement important comparé au reste de la série. Lorsque l'on utilise une solution de chlorure de sodium comme solvant, le composé C reste insoluble à cette concentration 10^{-2} M (tableau 31). Nous observons un écart de pH important quand on passe du produit non neutralisé C_0 au produit un fois déprotoné C_1 pendant que la cmc décroît déjà de $1,7 \cdot 10^{-3}$ à $0,14 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹. La comparaison des tableaux 30 et 31 montre que le changement de la nature

du solvant entraîne pour des valeurs de pH relativement proches, une baisse considérable de la cmc. Nous notons que dans l'eau la cmc de C_0 est 14 fois inférieure à celle de A_0 et 8 fois inférieure à celle de B_0 . De même pour C_{25} , sa cmc est 76 fois plus petite que celle de A_{25} puis 13 fois moins que celle de B_{25} . Ce qui nous permet d'ores et déjà d'affirmer que la longueur de la chaîne alkylée joue un rôle important dans la micellisation.

V.3.5. Etude de la solubilité des complexes de cuivre

La décyl diéthylènetriamine trihydrochloride et la dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride forment avec le cuivre des complexes solubles en milieu aqueux dans un rapport de concentration limité. Au delà de cette limite, la solution devient trouble puis l'absorbance très élevée. On dit que le complexe n'est plus soluble[114,115].

Dans le but de déterminer le point exact de début de précipitation invisible à l'œil nu, on commence par mettre 2,5 ml de tensioactif dans la cuve du spectromètre UV dont on fixe la longueur d'onde à 450 nanomètres. C'est la longueur d'onde à laquelle le cuivre n'absorbe pas; elle a été vérifiée avant la toute première mesure. On ajoute progressivement du cuivre dans la cuve en lisant la densité optique pour chaque ajout. On arrête l'ajout du cuivre dès que l'on constate un précipité et la concentration en cuivre dans la cuve de mesure tient compte du volume total.

Le tracé de la courbe d'absorbance en fonction du cuivre permet d'obtenir la concentration de cuivre à laquelle le complexe précipite, correspondant à une variation brusque et élevée de l'absorbance, comme le montre les figures 47 et 48 ci-dessous. Les tableaux de valeurs 32 et 33 sont deux exemples de série de mesures parmi un peu plus d'une dizaine d'autres séries de mesures permettant d'aboutir à différents points de précipitation suivant le rapport de concentration tensioactif-cuivre en solution.

V de Cu ajouté (ml)	C _{cu} (mol/L)	C _{ta} (mol/L)	Absorbance
0	0	0.04	0
0.02	0.01587302	0.03968254	0.003
0.07	0.05447471	0.03891051	0.005
0.12	0.09160305	0.03816794	0.006
0.17	0.12734082	0.03745318	0.008
0.19	0.14126394	0.03717472	0.008
0.21	0.15498155	0.03690037	0.009
0.23	0.16849817	0.03663004	0.011
0.25	0.18181818	0.03636364	0.013
0.27	0.19494585	0.03610108	0.013
0.29	0.2078853	0.03584229	0.014
0.31	0.22064057	0.03558719	0.017
0.315	0.22380107	0.03552398	0.019
0.32	0.22695035	0.03546099	0.022
0.325	0.2300885	0.03539823	0.033
0.33	0.23321555	0.03533569	0.041
0.335	0.23633157	0.03527337	0.055
0.345	0.24253076	0.03514938	0.16
0.355	0.24868651	0.03502627	0.302
0.375	0.26086957	0.03478261	0.631

Table 32 Mesures par ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de A $4 \cdot 10^{-2} M$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$

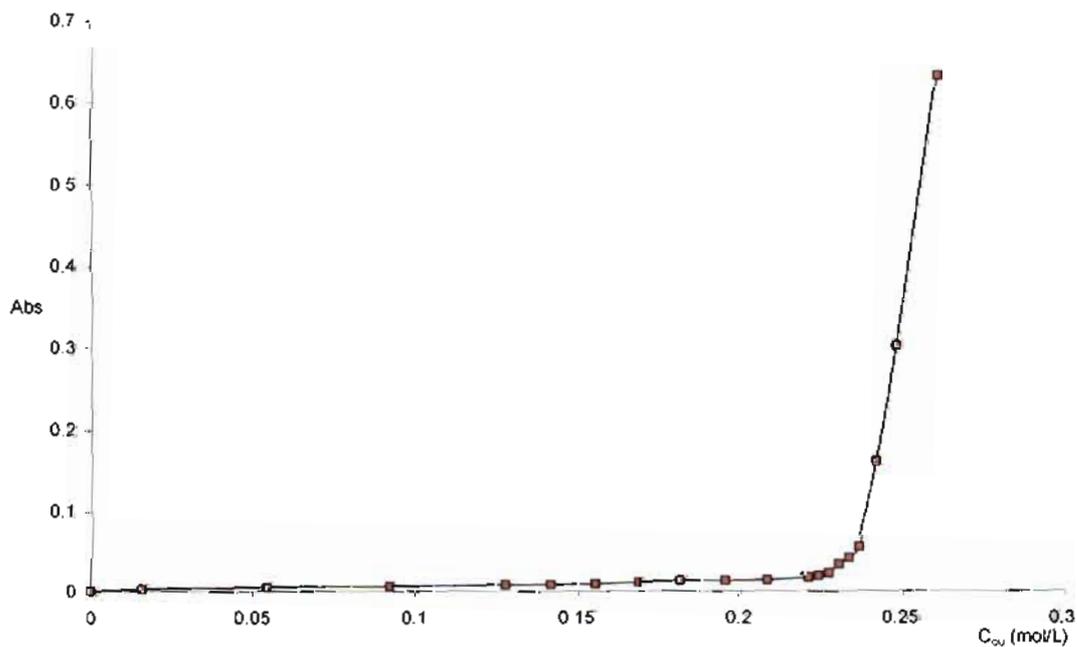


Figure 47 Ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de A $4 \cdot 10^{-2} M$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$

V de Cu ajouté (ml)	C _{cu} (mol/L)	C _{ta} (mol/L)	Absorbance
0	0	0.0008	0
0.005	0.00399202	0.0007984	0.008
0.01	0.00796813	0.00079681	0.015
0.013	0.0103462	0.00079586	0.018
0.015	0.01192843	0.00079523	0.021
0.017	0.01350814	0.0007946	0.023
0.02	0.01587302	0.00079365	0.027
0.023	0.01823226	0.00079271	0.031
0.026	0.02058591	0.00079177	0.035
0.03	0.02371542	0.00079051	0.041
0.033	0.02605606	0.00078958	0.044
0.0336	0.02652352	0.00078939	0.051
0.034	0.02683504	0.00078927	0.066
0.0342	0.02699077	0.0007892	0.084
0.0344	0.02714646	0.00078914	0.185
0.0346	0.02730214	0.00078908	0.2
0.0351	0.02769122	0.00078892	0.23

Table 33 Mesures par ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de B $8 \cdot 10^{-4} M$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$

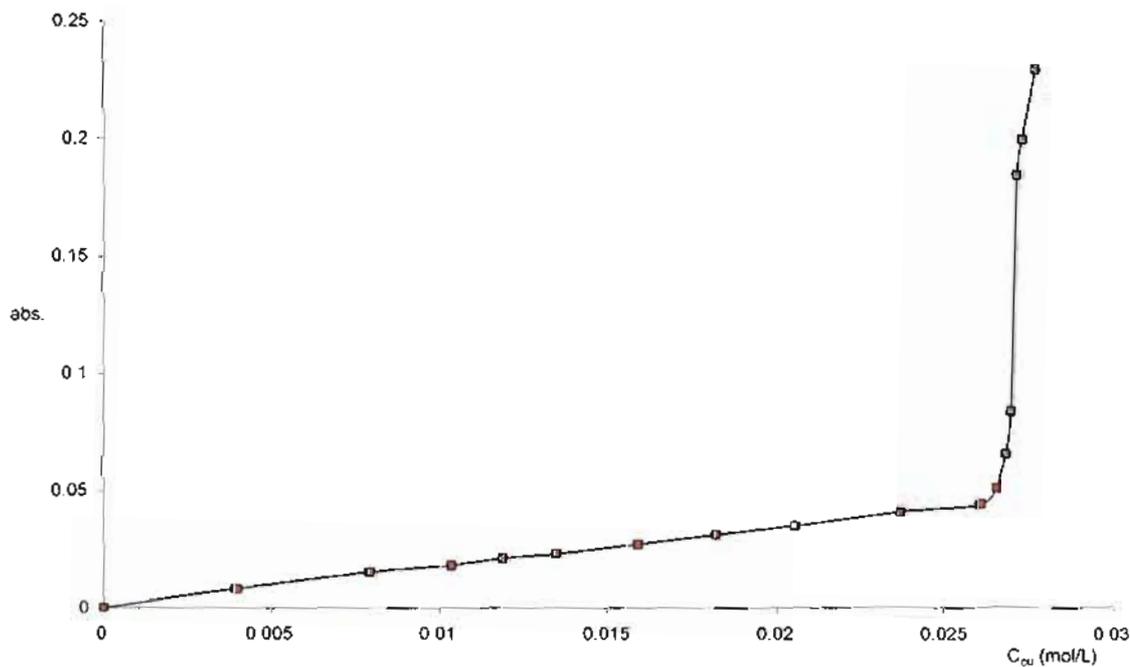


Figure 48 Ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de A $8 \cdot 10^{-4} M$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$

D'après les tracés de courbes d'absorbance en fonction des concentrations de cuivre, nous constatons la formation de complexes avant d'atteindre les points de précipité aussi bien avec

la décyl diéthylènetriamine trihydrochloride qu'avec la dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride. L'alignement horizontal des points expérimentaux sur l'axe des abscisses jusqu'à l'instant de précipitation veut dire qu'il n'y a presque pas de complexe formé avant cette précipitation. Par contre le décalage de cette partie de la courbe par rapport à l'axe des abscisses traduit la présence de complexes formés. Plus cet écart est important, plus la quantité du complexe formé est grande (figure 48).

Après la détermination de chaque concentration de cuivre correspondant au début d'obtention d'un précipité, on calcule aussi la concentration réelle de tensioactif correspondante comme le montrent les tableaux 32 et 33.

Pour une série de valeurs de ces deux concentrations de tensioactif et de cuivre, on aboutit à une courbe de solubilisation du complexe tensioactif-cuivre. C'est une courbe qui permet de délimiter la zone des valeurs respectives de tensioactif et de cuivre pour éviter un précipité lorsqu'on se place en dessous mais surtout, pour ce qui intéresse l'ultrafiltration, au dessus de la c.m.c. Les figures 49, 50 et 51 suivantes constituent des exemples qui montrent les domaines d'obtention de complexes solubles dans l'eau entre A et Cu, entre B et Cu puis entre C et Cu.

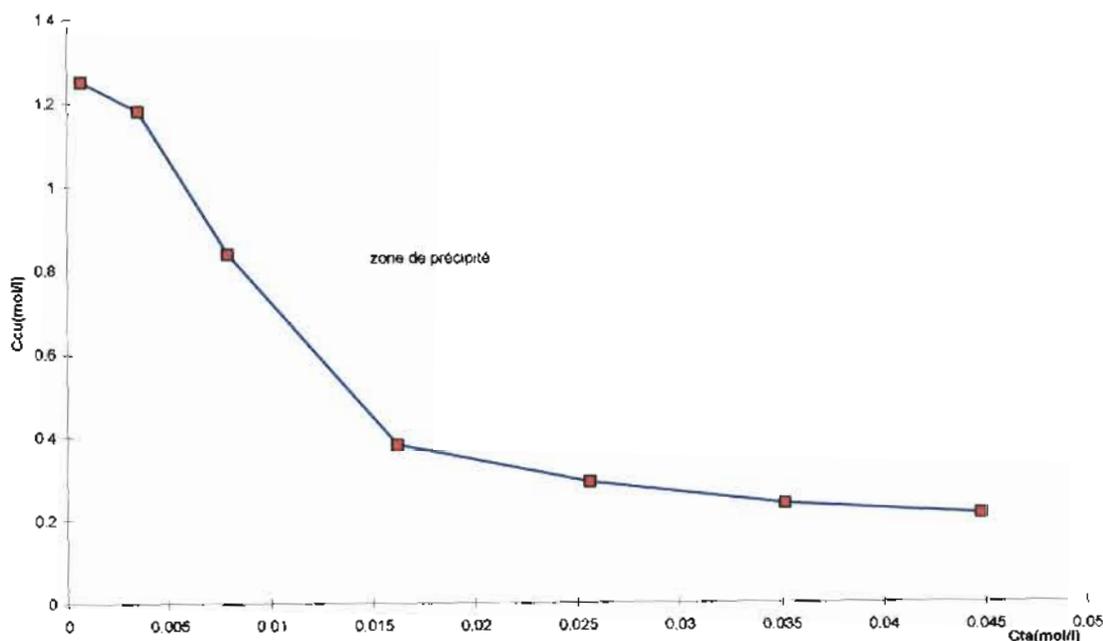


Figure 49 Courbe de limite de solubilité des complexes A-Cu

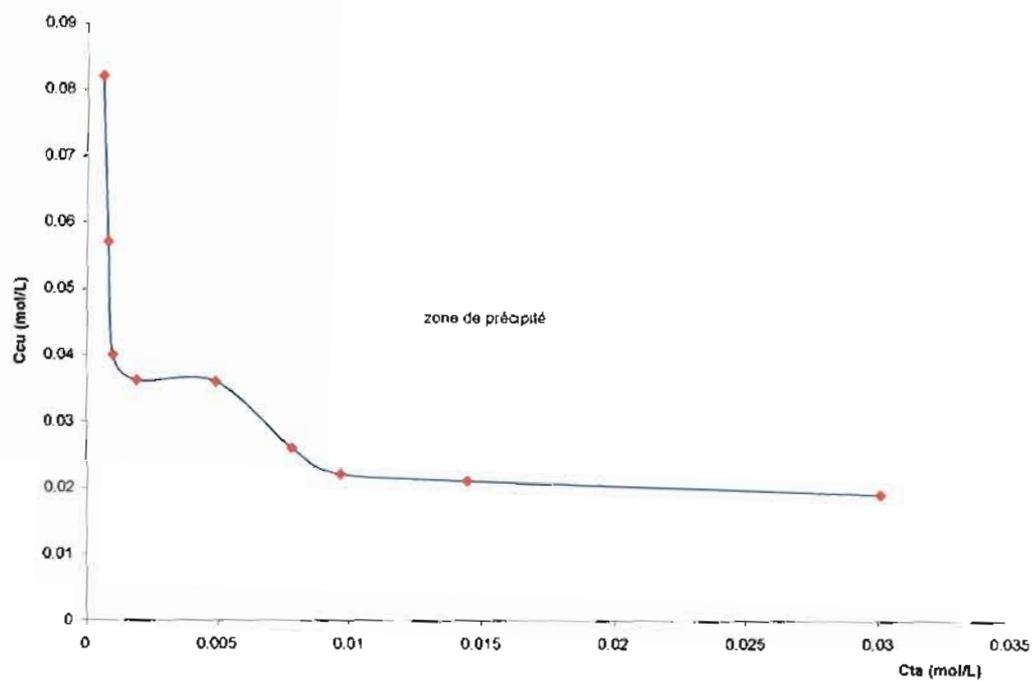


Figure 50 Courbe de limite de solubilité des complexes B-Cu

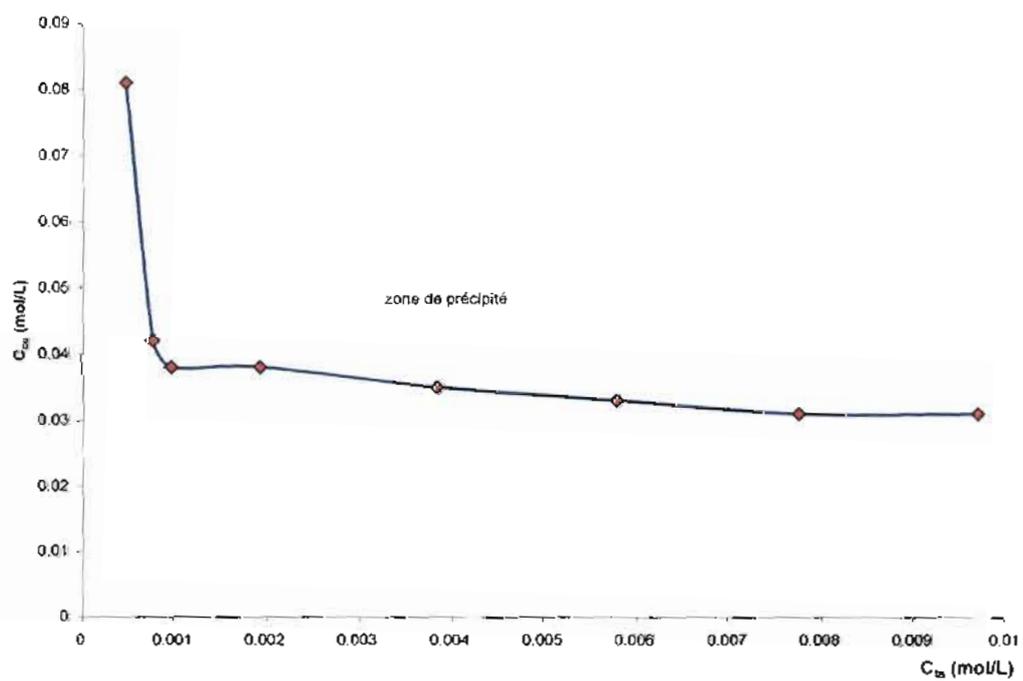


Figure 51 Courbe de limite de solubilité des complexes C-Cu

Les résultats de concentrations ligand-métal obtenus n'ont pas permis de calculer un produit de solubilité K_s , malgré le fait que l'on puisse noter une possibilité de $K_s \approx 2 \cdot 10^{-3}$ (tableau 34) lorsque la c.m.c. de la décyl diéthylènetriamine trihydrochloride est atteinte avant la concentration à laquelle s'est produite la précipitation; en supposant qu'il y a un tensioactif pour deux cuivre $K_s = [Cu^{2+}]^2[C_{la}]$. Ce même résultat n'a pu être constaté avec la dodécyl diéthylènetriamine trihydrochloride dans la mesure où tous les précipités ont lieu avant que le ligand n'atteigne sa c.m.c. et non plus avec la tétradécyl diéthylènetriamine trihydrochloride.

La détermination des zones de précipité révèle un facteur limitant pour l'ultrafiltration. La nécessité de vérifier si les précipités obtenus à différents rapports de concentration ligand-métal finissent par se dissoudre plus loin, c'est à dire si ce sont des précipités qui ne constituent pas un coacervat[116], pourrait améliorer de façon considérable le rendement en ultrafiltration assistée de micelles.

C_{ta}	0,00069	0,0035	0,0079	0,01618	0,02565	0,0352	0,0448
C_{cu}	1,25	1,18	0,8375	0,381	0,29	0,238	0,213
K_s	-	-	-	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$

Table 34 Produit de solubilité (K_s) des complexes A-Cu en présence de micelles

V.3.6. Concentration micellaire critique de l'Hexadécyl diéthylènetriamine trihydrochloride(D) et de l'Octadécyl diéthylènetriamine trihydro chloride(E)

Les ligands D et E constituent les deux derniers de la série étudiée. Leur partie hydrophobe présentant une longueur de chaîne alkylée respectivement de seize et dix huit carbone, ne sont pas solubles dans de l'eau à 25° C; ce n'est qu'à partir de 40° C que l'on peut constater une dissolution complète dans l'eau pour une concentration de $10^{-2}M$.

Les tableaux 35 et 36 ci-dessous, représentant les valeurs de cmc en fonction des pH, montrent à l'image des tensioactifs notés A, B et C que la cmc diminue lorsque le pH augmente. Le rythme de cette diminution n'est pas homogène sur toute la gamme de pH correspondant à la neutralisation des différents protons. En effet nous constatons qu'il se dégage deux zones de pH entraînant des écarts importants dans la variation de cmc. En dessous de pH = 6, la cmc ne varie pas de façon importante. Au dessus de cette valeur, il se

produit une forte chute de la cmc et cette nouvelle valeur aussi à son tour ne varie pas de façon importante jusqu'au delà de $\text{pH} = 10$.

	D₀	D₁	D₁₅	D₂	D₂₅
PH	3,18	5,94	8,23	9,08	10,4
c.m.c (mM)	1,07	0,767	0,838	0,051	0,028

Table 35 Concentration micellaire critique de D en fonction du pH

	E₀	E₁	E₁₅	E₂	E₂₅
PH	2,86	6,37	8,59	9,96	10,78
c.m.c (mM)	0,972	0,126	0,024	0,014	0,007

Table 36 Concentration micellaire critique de E en fonction du pH

Le passage de D_0 à E_0 correspond à une augmentation d'un CH_2 qui ne se fait pas sentir de façon notable au niveau de la cmc comme le prévoit la littérature[117]. Même si cette observation est constatée lors du passage de C_0 à D_0 , il est bon de noter que la théorie semble être applicable avec les chaînes carbonées les moins longues (A_0 , B_0). La (N-2)Hexadécyl diéthylènetriamine trihydrochloride et la (N-2)Octadécyl diéthylènetriamine trihydrochloride font apparaître des micelles à plus faible concentration quelque soit le pH considéré ; mais leur difficile solubilisation en milieu acide fort à température ambiante pourrait constituer un réel handicap dans leur utilisation pour la mise en œuvre de l'élimination des cations métalliques.

V.4. CONCLUSION

Ces mesures ont permis la connaissance de certaines propriétés micellaires de différents tensioactifs dérivés de la diéthylènetriamine possédant la même fonction hydrophile trois fois protonée avec une chaîne alkylée hydrophobe variant entre dix et dix huit carbones.

D'abord les concentrations micellaires critiques de ces tensioactifs à 25°C , l'excès superficiel (Γ_s) et l'aire superficielle (A_s) à différents pH correspondant à l'influence de la déprotonation de différentes fonctions amines sur les propriétés micellaires, sont obtenus par des mesures de tensions superficielles.

La concentration micellaire critique à 0°C et l'hypothèse de dissociation partielle ou totale de chaque tensioactif à cette même température ont été étudiées.

Ensuite l'utilisation d'une électrode spécifique pour connaître l'activité de cuivre libre dans les solutions A-Cu ou B-Cu a permis de comprendre que les micelles apparaissent à des concentrations beaucoup plus faibles dans le cas des complexes de cuivre que dans le cas du tensioactif tout seul.

En fin les conditions de solubilité pour chaque tensioactif A, B ou C suivant la quantité du tensioactif et de celle de l'ion métallique ont été déterminées. L'intérêt de cette nouvelle connaissance est d'apporter une information supplémentaire à propos du choix du domaine des opérations concernant l'élimination du cadmium dans l'acide phosphorique par dépôt d'un précipité de CdS avec Na₂S.

VI. ULTRAFILTRATION

VI.1. PLACE DE L'ULTRAFILTRATION PARMIS LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE FILTRATION

Les membranes de filtration tangentielle sont généralement divisées en 4 groupes: osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration.

Le spectre de filtration, reporté sur une échelle logarithmique (figure 52), montre les groupes de filtration basés sur la taille des particules qu'ils peuvent séparer. Les membranes d'osmose inverse ont la plus petite structure de pores, avec un diamètre de pores d'approximativement 5-15 angströms.

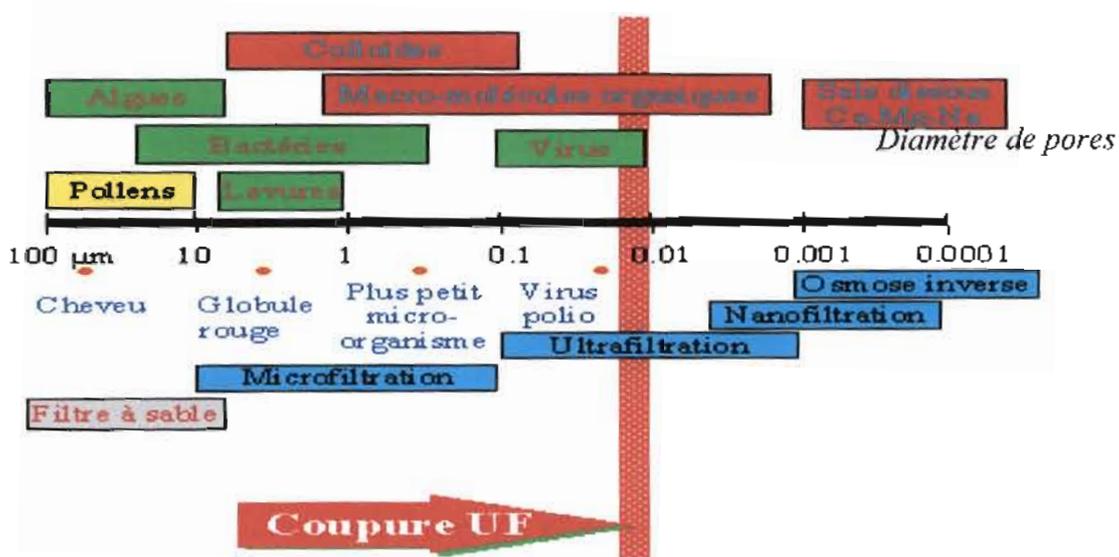


Figure 52 Procédé de séparation selon la taille des molécules à traiter

L'ultrafiltration se place entre la nanofiltration et la microfiltration dans le spectre de filtration (figure 52) et met en jeu des séparations de constituants dans la gamme de 1-100 nm pour la taille ou aux environs de 500 à 500 000 Daltons. Les pores sont donc trop larges pour dessaler et les ions passent facilement à travers. L'ultrafiltration est généralement utilisée pour enlever de grosses molécules organiques, des colloïdes de silice et des constituants microbiologiques (figure 53).

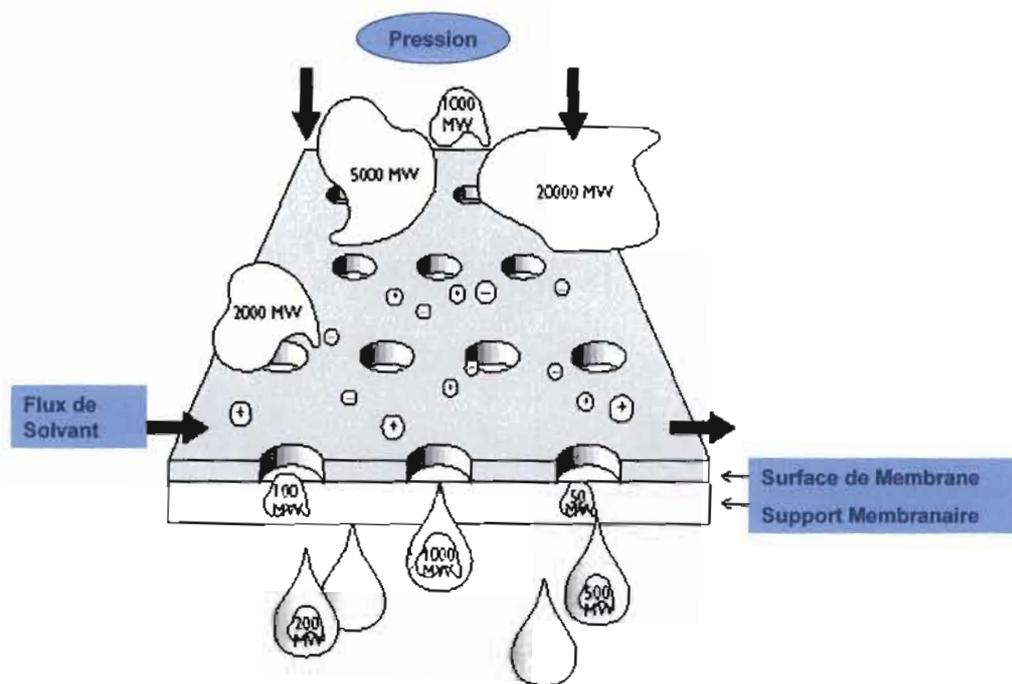


Figure 53 Schéma d'une membrane d'ultrafiltration et effet du seuil de coupure

Les ions métalliques sont trop petits pour être retenus par la membrane d'ultrafiltration mais il est possible d'augmenter artificiellement la taille de ceux-ci en les complexant par des macromolécules. Alors les ions complexés sont arrêtés par la membrane et concentrés. Tandis que ceux qui ne sont pas complexés passent à travers la membrane (perméat).

Il est possible de remplacer judicieusement ces macromolécules par des micelles dont la taille conditionne le choix du seuil de coupure de la membrane. Les natures des solutés et du surfactant sont des facteurs importants qui influencent le degré d'association selon la nature des interactions électrostatiques et/ou hydrophobiques entre soluté et micelles. Bien que les solutions micellaires fassent l'objet d'études intensives dans de nombreuses disciplines depuis fort longtemps, la première utilisation de micelles pour l'analyse d'un élément métallique a été faite en 1972 par Ishibashi et al. [118, 119].

VI.2. RESULTATS D'ULTRAFILTRATION

L'élimination de métaux lourds comme le cuivre en solution aqueuse par ultrafiltration assistée de micelles a fait l'objet d'une récente publication [120], où la dodécyl sulfate de

sodium(SDS) a permis d'aboutir à un taux de rétention de l'ordre de 80% avec un pH variant entre 2 et 12.

Nous avons testé trois tensioactifs A(10^{-2} M), D(5.10^{-3} M) et E(5.10^{-3} M) à travers une cellule d'ultrafiltration frontale "Novacell Filtron" de seuil de coupure 50 kilodaltons. C'est un module à agitation magnétique en vue de limiter les phénomènes de polarisation concentration à la surface de la membrane avec une pression fluctuant entre 0,5 et 0,8 bar.

La quantité de cuivre utilisée pour chaque ligand et à chaque pH avec un volume initial de 20 ml, est calculée dans une stoechiométrie 1:1.

Les résultats regroupés dans le tableau 37 montrent que la (N-2)décyl diéthylènetriamine trihydrochloride a un taux de passage du cuivre supérieur à 50% lorsque la solution est en milieu acide. Le taux de rétention remonte jusqu'à 72% environ lorsque le pH devient supérieur à 7; ce qui semble se justifier par le fait que les micelles apparaissent plus tôt avec l'augmentation de pH et la formation éventuelle d'hydroxide de cuivre.

pH	3,01	6,00	8,44	10,52
R%	13,92	42,23	66,50	72,19

Table 37 Taux de rétention des complexes de cuivre formés avec le tensioactif A

Nous observons dans ce cas de la (N-2)hexadécyl diéthylènetriamine trihydrochloride un taux de rétention très élevé du cuivre(tableau 38). Ce qui semble faire de ce tensioactif l'un des plus intéressants pour l'élimination du cuivre par ultrafiltration assistée de micelle. Son inconvénient majeur réside dans l'apparition précoce de précipité blanc faisant chuter de façon considérable le débit volumique de perméat, entraînant l'arrêt de l'opération afin d'éviter d'être confronté aux difficultés de nettoyage en ultrafiltration[121]. Par exemple à pH = 3,18, ce précipité abouti au bout de 6 ml de filtration sur un volume total au départ de 20 ml à une concentration de 5.10^{-3} mol.l⁻¹.

pH	3,18	6,24	8,20	10,40
R%	94,90	96,67	96,20	98,77

Table 38 Taux de rétention des complexes de cuivre formés avec le tensioactif D

Nous devrions logiquement nous attendre à des taux de passage moins importants avec le surfactant E qu'avec D. De façon surprenante, l'inverse est observé à travers le tableau où le taux de rétention de 70% n'a pu être atteint malgré le pH élevé avec des concentrations micellaires critiques les plus basses de la série. Ce résultat pourra s'interpréter par une instabilité relative des micelles induisant une dissociation partielle des micelles qui voit augmenter le nombre de monomères (complexes E-Cu) responsables de la diminution du taux de rétention.

pH	2,91	6,35	8,28	10,59
R%	66,56	64,32	68,10	64,98

Table 39 Taux de rétention des complexes de cuivre formés avec le tensioactif E

Les résultats comparés montrent que ces tensioactifs dérivés de la diéthylènetriamine appliqués à l'ultrafiltration, retiennent de façon modérée le cuivre en milieu acide et pour les longues chaînes carbonées (D, E), l'existence de précipités de complexes plutôt que l'on ne s'en aperçoit dans la solution d'alimentation semble influencer sur les taux de rétention dans ce milieu et justifier leurs valeurs relativement élevées.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce document apporte une meilleure compréhension du phénomène de transfert de masse des sels de fluorure pour une membrane de nanofiltration selon les conditions opératoires. Il a été démontré que pour une concentration donnée, le taux de rétention augmente lorsque la pression transmembranaire appliquée augmente. Mais à partir d'une certaine valeur de cette pression, son augmentation est sans effet sur le taux de rétention qui reste pratiquement constant.

Parmi les membranes de « Dow » testées, la NF270 apparaît moins sélective avec un flux de solvant plus élevé. Mais cette faible sélectivité du fluor pour un facteur de concentration volumique inférieur à 5 sous $P_{\text{tm}} = 5,3$ bars; $V = 0,22$ m/s; $T = 25^{\circ}\text{C}$ permet de recueillir une eau de boisson conforme aux critères de l'OMS concernant le fluor. Ce qui fait de la membrane NF270 la plus adaptée devant la NF90 et la NF200 pour le traitement d'une eau de France contenant un excès de fluor(3,76 ppm) destinée à la consommation.

Pour une eau du Sénégal à la fois hyperfluorée et salée, la membrane NF90 avec un mécanisme de solubilisation-diffusion plus important que dans le cas des autres membranes testées, donne un résultat plus intéressant pour le dessalement et une concentration en fluor dans le perméat en dessous des normes et assimilable à ce qui se passe en osmose inverse.

Quel que soit la nature des membranes, des modules et des pilotes, la présence d'autres ions tels que Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- influence le taux de rétention des ions fluorures. On constate une baisse du taux de rétention des ions fluorure en présence des ions chlorure qui s'explique par l'effet Donnan contrairement au sulfate de sodium qui fait augmenter la rétention en fluor grâce à un effet d'écrantage à l'exception de la MPS34 en module spiralé sur un pilote PCI.

Dans une solution fluorée contenant à la fois des chlorures et des sulfates, tout se passe comme si on assiste à une compétition des deux phénomènes de Donnan et d'écrantage. L'augmentation de la concentration en sulfate de sodium, principal responsable de l'effet d'écrantage, de 50 à environ 200 mg/L et en maintenant celle des ions chlorure constante confirme une augmentation du taux de rétention du fluor.

La substitution de l'ion sulfate(divalent) par le nitrate(monovalent) entraîne une prépondérance de l'effet de Donnan. La relative faiblesse de l'énergie d'hydratation du nitrate confirme que la maîtrise de paramètres hydrodynamiques basés sur le model de Spiegler, Kedem et Katchalsky, tels que le coefficient de réflexion de la membrane au soluté(σ_s), la perméabilité de la membrane au soluté(P_s) et la concentration des différents co et contre-ions,

joue un rôle déterminant dans l'élimination du fluor en excès dans les eaux de boisson rencontrées en France(douces) et au Sénégal(saumâtres).

L'un des intérêts de la nanofiltration est de pouvoir atteindre une sélectivité entre les différents solutés. Celle-ci peut être due à la fois au phénomène de convection et de solubilisation-diffusion. La nature de la membrane et les conditions opératoires vont donc jouer un grand rôle sur cette sélectivité. Sous certaines conditions, la nanofiltration apparaît comme le moyen le plus efficace et le moins coûteux de défluoruration des eaux saumâtres. Elle permet d'éliminer préférentiellement le fluor et de garder une minéralisation suffisante à l'eau pour qu'elle soit directement potable.

La faible consommation énergétique, liée à une demande de pression transmembranaire relativement basse, permet d'alimenter les installations par des capteurs solaires pour les sites isolés.

De plus n'oublions pas que dans les pays à développer, des installations rustiques mettant en jeu des technologies simples et utilisant des matériaux locaux(phosphate de calcium, attapulgite, terre cuite, charbon végétal) en pré-traitement peuvent agir surtout avantageusement sur la durée de vie et le coût d'exploitation.

Après avoir intégré dans les conditions de mise en œuvre la réalité sous conditions tropicales des procédés de nanofiltration et d'ultrafiltration, des travaux pourraient être abordés à ce stade de notre étude sur la défluoruration d'eau par membranes, le devenir des concentrats de nanofiltration, afin d'éviter le rejet dans le milieu naturel de ces effluents toxiques. Pour un *développement durable* dans la réalité du Sénégal d'aujourd'hui, plusieurs solutions peuvent faire l'objet de recherches pour le devenir des concentrats: la culture sur sols salés, l'utilisation dans les sanitaires, le rejet avec les effluents domestiques...

Au regard des possibilités offertes par les techniques membranaires et l'utilisation des milieux micellaires, il apparaît de plus en plus avantageux d'effectuer un couplage filtration assistée de micelles en vue d'une élimination de cations métalliques tels que le cadmium et le cuivre.

Le challenge pour l'optimisation d'une telle démarche réside, non seulement dans la poursuite de la recherche sur les procédés membranaires(maîtrise des paramètres, caractérisation des membranes), mais aussi dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux agents tensioactifs peu coûteux et de plus en plus efficaces.

Les études réalisées démontrent clairement que les dérivés de la diéthylènetriamine dénommés A, B, C, D et E dans ce document présentent bien en milieu aqueux des propriétés micellisantes quel que soit le pH de la solution. En milieu salin(NaCl 0,1M) les propriétés

tensioactives sont modifiées à des degrés variables suivant la longueur de la chaîne hydrophobe.

Ce travail peut servir de base de données d'une application sur site de la nanofiltration en vue de l'élimination du fluor dans les eaux de boisson, étape nécessaire pour toute exploitation à grande échelle et pour d'autres milieux d'application liés par exemple aux impuretés présentes dans l'acide phosphorique industriel et également dans la ressource en eau

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Viland, A. Montiel, Guide pratique pour les intervenants en milieu rural africain, Eau et Santé, Programme Solidarité Eau, *Editions du Gret*, France, mars 2001.
- [2] *Jeune Afrique Economie*, n° 349, avril 2003.
- [3] Triller M., in "Sources-thérapeutiques du fluor", Fluor et prévention de la carie dentaire *Editions Masson*, Paris(1991) 3-
- [4] Gestion des ressources côtières et littorales au SENEGAL juillet (1992) 16, 26.
- [5] A. S. Behrman, H. Gustafson, *Ind. Eng. Chem.*, 30 , 9 (1938) 1011-
- [6] T. A. Raoul, J. Toury, J. Perellon, A. Raba, P. Luven, R. Giorgi, *Bull. Med. AOF* , 2 (1957) 357-
- [7] La supplémentation systématique en fluor chez l'enfant doit être remise en question, LA REVUE PRESCRIRE, 16 (1996) 162, 381-
- [8] arrêté interministériel du 31 octobre 1985 relatif à la fluoration du sel paru au *journal officiel du 28 novembre 1985, France*.
- [9] M.H. Sy, P. Sène, M.M. Diouf, S. Diouf, *Société d'Édition de l'association d'enseignement médical des hôpitaux de Paris*, 15, 2 (1996) 109-
- [10] Marc Laimé, Pénurie Pollution Corruption, Dossier de l'eau, *Édition du Seuil*, ISBN 2-02-054814-3, mars 2003.
- [11] C. S. Boruff, *Ind. Engng. Chem.*, 26 (1934), 1, 69-
- [12] C. A. Kempf, D. A. Greenwood, V. E. Nelson, *J. Iowa Acad. Sci.*, 41, (1934).153-
- [13] R. L.Culp, H. A. Stoltenberg, *Jawwa*, 50, (1958) 423 –
- [14] Y. Travy, Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal, Sciences géologiques, Mem. 95(1993) ISSN 0302-2684.
- [15] I. Ndao, A. Lagaude, Y. Travy, *Sci. et Tech. de L'eau* 26, 3,(1992) 243–
- [16] Z. Qianjie, L. Hanwen, *Environment International*, 18, 3 (1992) 307-
- [17] P. Mazounie, P. Mouchet, *Revue Française des Sciences de l'Eau*, 3 (1984) 29-
- [18] J. P. Belle, C. Jersale, *T.S.M. l'eau*, 2, 79 (1984) 87-
- [19] J. Sibony, *T. S. M. l'eau*, (mars 1983) 66-
- [20] Y. Xu, A. Ning and J. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235 (2001) 66-

- [21] J. C. Dernaucourt, *T. S. M. l'eau*, 3 (1980) 138.
- [22] A. Lhassani, M. Rumeau, D. Benjelloun, M. Pontié, *Wat. Res.*, 35, 13 (2001) 3264.
- [23] E. Wittmann, Thèse d'Université; Montpellier II; Novembre 1998.
- [24] J. P. De witte, *l'Eau l'Industrie et les Nuisances*, 189 (1996) 28.
- [25] M. Rumeau, *ENSUT-Dakar*, 27 – 29 avril 1994.
- [26] J. P. Lafaille, V. Sanchez, J. Mahenc, *Entropie*, 118 (1984) 29.
- [27] H. Barnier, ultrafiltration-théories, mécanismes de transfert, phénomènes de colmatage, in “les techniques d'extraction et de purification”, *INSTN Paris*, 8-12 septembre 1986.
- [28] M. R. Doshi, “*Reverse osmosis and ultrafiltration*”, (1985) 209-
- [29] A. Maurel, considerations théoriques, in “chimie, génie chimique”, *Edité par Techniques de l'Ingénieur, Paris* (1974) J-2790.
- [30] M. Pontié, M. Rumeau, séminaire atelier sur les techniques de membranes, *ENSUT-Dakar*, 27 – 29 avril 1994.
- [31] J. G. Wijmans, S. Nakao, J. W. A. Wan Der Berg, *J. Memb. Sci.*, (1985) 22, 117-
- [32] R. Audinos, P. Isoard, in: glossaire des termes techniques des procédés à membranes, *Edité par Idexpo, Cachan, France*, (1986).
- [33] P. Schaegis, R. Audinos, Journées francophones sur la maîtrise de l'encrassement dans les techniques à membranes, université Paul Sabatier, Toulouse, *Société Française de Filtration* (1987).
- [34] M. Bennasar, Thèse université de Montpellier,(USTL), France, (1984).
- [35] M. Rumeau, *Informations Chimie*, 272 (1986) 143.
- [36] A. Suki, A. G. Fane, C. D. J. Fell, *J. Memb. Sci.* 21 (1984) 269.
- [37] P. Aimar, C. Taddei, J. P. Lafaille, V. Sanchez, *J. Memb. Sci.* 38 (1988) 203.
- [38] S. Rapenne, DEA enscp/véolia water, Paris (2003).
- [39] M. Minier et C. Jolival, chapitre 3, in: Les techniques séparatives à membranes : théories, applications et perspectives, *UIE, Paris, 2001, ISBN 2-911726-03-0*.
- [40] M. Mietton Peuchot, Thèse INP, Toulouse, France (1984).
- [41] E. Matthiasson, B. Sivik, *Desalination*, 35 (1980) 59.
- [42] G. Belfort, F. W. Altena, *Desalination*, 47 (1983) 105.
- [43] C. Taddei, P. Aimar, G. Daufin, V. Sanchez, *Le Lait*, 4 (1986) 371.

- [44] W. R. Böwen, A. W. Mohammad, N. Hilal, *J. Memb. Sci.*, 126 (1997) 91-
- [45] D. Szaniawska, H. G. Spencer, *Desalination*, 101 (1995) 31.
- [46] C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, *J. Membrane Sci.*, 129 (1997) 147-
- [47] W. R. Böwen, H. Mukhtar, *J. Memb. Sci.*, 112 (1996) 263-
- [48] W. Doyen, L. Beusaert, B. Bae, *l'eau et les techniques membranaires* (2000) 55-
- [49] M. Pontié, M. Rumeau, M. Ndiaye, C. M. Diop, *cahier santé*, 6 (1996) 27-
- [50] A. Maurel, osmose inverse et ultrafiltration, "génie et procédés chimiques", *Edité par Techniques de l'Ingénieur, Paris (1989) J-2790.*
- [51] A. Lhassani, M. Rumeau, *Tribune de l'eau*, 599/3 (1999) 13-
- [52] M. Rumeau, *Informations chimie* 373, 11 (1995) 93-
- [53] C. Menjeaud, M. pontié, M. Rumeau, *Entropie*, 29, 179 (1993) 13-
- [54] H. Perry, chemical chemical engineers Handbook, *Don-green*, New york (1984).
- [55] A. Maurel, techniques séparatives à membrane, osmose inverse nanofiltration ultrafiltration microfiltration tangentielle - considerations théoriques, *Edité par Techniques de l'Ingénieur, Paris (1983) J-2790.*
- [56] S. K. Spiegler and O. Kedem, *Desalination*, 1 (1966) 311-
- [57] L. Onsager, *Phys. Rev.*, 37 (1931) 405-
- [58] O. Kedem and A. Katchalsky, *Biochimica and Biophysica Acta*, 27 (1958) 229-
- [59] O. Kedem, A. Katchalsky, *Biophys. J.*, 2 (1962) 53.
- [60] M. Pontié, L. Durand-Bourlier, D. Lemordant, J. M. Lainé, *J. Chim. Phys.* 94 (1997) 1741.
- [61] M. Pontié, Thesis, University of Tours (France), 22 Nov. (1996) 260.
- [62] X. L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. I. Nakao, S. Kimura, *J. Chem. Eng. Japan*, 28 (1995) 186.
- [63] A. E. Childress, M. Elimelech, *J. Memb. Sci.*, 119 (1996) 253.
- [64] A. Yaroshchuk, V. Ribitsch, *Chem. Eng. J.*, 80 (2000) 203.
- [65] M. D. Afonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, *Sep. Purif. Tech.*, 22-23 (2001) 529.
- [66] M. J. Ariza, J. Benavente, *J. Memb. Sci.*, 190 (2001) 119.
- [67] J. Schaep, B. Vander Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, *Sep. Purif. Tech.*, 14 (1998) 155.
- [68] M. Pontié, O. SARR, M. Rumeau, *L'Eau l'Industrie les Nuisances*, 210 (1998) 57-

- [69] C. Gavach, Les utilisations des membranes échangeuses d'ions, dossier d'actualisation du CFE, in *CFE-CEE (Ed.), Paris (France) juin 2000, ISBN 2-910668-30-4*, pp.85.
- [70] W. J. Conlon, *Desalination* 56 (1985) 203.
- [71] Ho Nam Chang, *Desalination*, 42 (1982) 63.
- [72] M. Pontie, C. K. Diawara, M. Rumeau, *Desalination* 151 (2002) 267-
- [73] H. Tran-ha Minh, E. Wiley Dianne, *J. Memb. Sci.*, 145 (1998) 99.
- [74] Yu. V. Karlin and V. Yu. Chuikov, *Colloid Journal*, 57, 4 (1995) 455-
- [75] M. Pontié et Coll., Les techniques séparatives à membranes : théorie, applications et perspectives, in *UIE (Ed.), Paris (France), ISBN 2-911726-03-0*, chp.4, (2001) 81-
- [76] C. K. Diawara, J. C. Schrotter, M. Pontié, H. Buisson, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 89 (2003) 104-
- [77] P. Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul, *Sep. Purif. Techn.*, 12 (1997) 175-
- [78] S. Choi, Z. Yun, S. Hong, K. Ahn, *Desalination*, 133 (2001) 53.
- [79] M. Pontie, D. Lemordant, *J. Memb. Sci.*, 141 (1998) 13.
- [80] J. Schaep, C. Vandecasteele, A. Wahab Mohammad, W. Richard Böwen, *Sep. Purif. Tech.*, 22-23 (2001) 169-
- [81] Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon, J. Cabon, G. Dorange, *J. Memb. Sci.*, 168 (2000) 135.
- [82] A. Lhassani, M. Rumeau, D. Benjelloun, M. Pontié, *Wat. Res.*, 35, 13 (2001) 3264-
- [83] G. Jonsson, *Desalination*, 35 (1980) 21-
- [84] C. K. Diawara, S. M. Lo, M. Rumeau, M. Pontié, O.Sarr, *J. Memb. Sci.*, 219 (2003) 103-
- [85] C. Ventresque, G. Turner, G. Bablon, *Journal Awwa*, 89, 10 (1997) 65-
- [86] M. Pontié, M. Rumeau, H. Sissoko, C.M. Diop, in: *Proceeding Interfiltra-Intermembrane, organisé par la Société Française de Filtration*, 15-17 Nov. (1994) 101-
- [87] P. Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul, *Cahier scientifique*, 112 (1995) 642-
- [88] S. Bertrand, I. Lemaitre, E. Wittmann, *Desalination*, 113 (1993) 277-
- [89] P. Baticle, C. Kiefer, N. Lakhchaf, A. Larbot, O. Leclerc, *J. Memb. Sci.*, 135 (1997) 1-
- [90] M. Nystrom, L. Kaipa, S. Luque, *J. Memb. Sci.*, 98 (1995) 249-

- [91] G. Jonsson, *Desalination*, 35 (1980) 21-
- [92] R. Rautenbach, A. Gröschl, *Desalination*, 77 (1990) 73-
- [93] T. Tsuru, M. Urairi, S. I. Nakao, S. Kimura, *Desalination*, 81 (1991) 219-
- [94] Gestion des déchets et des eaux usées de Dakar *Ministère de l'environnement et de la protection de la nature du Sénégal*, (1993) 24-39 et Annexes
- [95] Et. Annaassia, K. El Kacemi, A. Kossir, G. Cote, *Hydrometallurgy*, 64 (2002) 101-
- [96] T. M. Suzuki, T. Yokoyama, *Polyhedron*, 3 (1984) 939.
- [97] M. Gaye, A. S. Sall, O. Sarr, U. Russo, M. Vidali, *Polyhedron*, 14 (1995) 5, 655.
- [98] C. K. Diawara, Thèse de doctorat de 3^o cycle, Université Cheikh Anta DIOP, décembre 1995.
- [99] A. Sarr, DEA de chimie physique appliquée à l'énergie, Université Cheikh Anta DIOP, mai 1999.
- [100] M. D. Mbaye, DEA de chimie physique appliquée à l'énergie, Université Cheikh Anta DIOP, mars 2001.
- [101] K. Joseph, L. S. Donald, W. T. Richard, J. F. Scamehorn, *Sep. sci. Technol.* 26 (1991) 2 165.
- [102] S. D. Christian, E. E. Tucker, J. F. Scamehorn, B. H. Lee, K. J. Sasaki, *Langmuir*, 5 (1989) 876.
- [103] R. O. Dunn, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, *Colloids surf.*, 35 (1989) 49.
- [104] E. Kimura, T. Koike, H. Nada and Y. Litaka, *J. chem.soc. commun.* 633 (1986) 1322.
- [105] R. W. Scamehorn, *Langmuir*, 8 (1992) 411
- [106] A. Bariteau, D. E. A USTL Montpellier II (1992).
- [107] C. K. Diawara, S. M. Lô, O. Sarr, *J. S.O.A.Chim* 005 et 006 (1998) 77.
- [108] W. A. Arthur, *Physical chemistry of surfaces*, A Wiley-Interscience Publication, 5th edition, 82-86.
- [109] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of surfaces*, 5th edition J. Wiley & Sons Inc. New York, (1990) 83.
- [110] Ph. Tounissou, M. Hebrant, C. Tondre, *J. colloid and Int. Sc.* 183 (1996) 491.
- [111] C. M. Paleos, J. Michas, A. Malliaris, *Mol. Cris. Liq. Cris.*, 186 (1990) 251.
- [112] L. Meites, *Handbook of analytical Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, (1963).

- [113] R. Gaboriaud, J. Lelièvre, P. Letellier, D. Lemordant, F. Millot, *Thermodynamique appliquée à la chimie des solutions*, 137-141
- [114] C. Tondre, M. Hebrant, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 26, 11079.
- [115] Y. Uzumasa, M. Nishimura, T. Seo, *J. Phys. Chem.*, 30 (1975) 5, 438.
- [116] D. Lemordant, R. Gaboriaud, *Fluid Phase Equilibria*, 20 (1985) 269.
- [117] K. Shinoda, *J. of Dekker*, New York, 4 (1978) 173.
- [118] N. Ishibashi, K. Kina, *Anal. Lett.*, 5 (1972) 367.
- [119] N. Ishibashi, K. Kina, *Mikrochem. J.*, 19 (1972) 26.
- [120] R. S. Juang, Y. Y. Xu, C. L. Chen, *Journal of Memb. Sci.*, 218 (2003) 257.
- [121] M. Pontie, L. Durant-Bourlier, D. Lemordant, J. M. Laine, *Sep. and Pur. Techn.* 14 (1998) 1.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Image MEB de la membrane PES vierge de seuil de coupure 100 kDa (Tension 2kV ; Grossissement 5000000 ; Détecteur à 90 ; dépôt Pd-Pt 2nm).....	20
Figure 2 Image MEB de la membrane PES colmatée par de l'albumine de sérum de bovins de seuil de coupure 60 kDa (Tension 2kV ; Grossissement 5000000 ; Détecteur à 90 ; dépôt Pd-Pt 2nm).....	20
Figure 3 Mécanisme de polarisation et de colmatage.....	21
Figure 4 Colmatage par blocage des pores.....	27
Figure 5 Colmatage par formation d'un gâteau de filtration.....	27
Figure 6 Colmatage interne des pores.....	27
Figure 7 Effet de la vitesse de circulation sur le colmatage.....	31
Figure 8 Rétrolavage (nettoyage physique) des membranes.....	35
Figure 9 Cycles de nettoyage et conséquences sur le colmatage.....	37
Figure 10 Module spiralé à enroulement simple.....	44
Figure 11 Principe de la filtration tangentielle.....	45
Figure 12 Modes de filtration.....	46
Figure 13 Schéma du procédé de filtration tangentielle.....	46
Figure 14 Définitions de base.....	47
Figure 15 Energie d'hydratation des ions en fonction de leur charge et de leur masse molaire....	56
Figure 16 Schéma de mécanisme de transfert en nanofiltration.....	56
Figure 17 Module plan de nanofiltration.....	63
Figure 18 Perméabilité sur une membrane [a] : NF90 ; [b] : NF200 ; [c] : NF270 ; [d] : ESPA3.....	68
Figure 19 Influence de la vitesse($v_1=0,1$ m/s; $v_2=0,22$ m/s; $v_3=0,44$ m/s) sur la rétention d'un sel (KCl = 0,1 M) en fonction de la pression pour [a] : une membrane NF90 ; [b] : une membrane NF200 ; [c] : une membrane NF270 ; [d] : une membrane ESPA3.....	70
Figure 20 Influence de KCl 0,1M sur l'abattement d'ions fluorure suivant le type de membrane sur module plan.....	72
Figure 21 Evolution du taux de fluorures pour différentes membranes en fonction du FCV.....	75
Figure 22 Filtration d'une eau de boisson de Thiadiaye.....	79
Figure 23 Filtration d'une eau de boisson de Gossas.....	79
Figure 24 Filtration d'une eau de boisson de Diourbel.....	80
Figure 25 Filtration d'une eau de boisson de Fatick.....	80
Figure 26 Filtration d'une eau de boisson de Kaolack.....	81
Figure 27 Concentration de F ⁻ dans le perméat en fonction de l'inverse du flux pour des sels de sodium... 86	86
Figure 28 Concentration de F ⁻ dans le perméat en fonction de l'inverse du flux pour des sels de lithium. 86	86
Figure 29 Détermination de la perméabilité pour différents sels avec σ différent.....	89
Figure 30 Comparaison des taux de rétention théoriques et expérimentaux suivant le flux de solvant.....	90
Figure 31 Rétention d'ions fluorure(seuls en solution) en fonction de différentes membranes.....	94
Figure 32 Rétention d'ions fluorure et chlorure(mélange NaF, NaCl) en fonction de différentes membranes.....	96
Figure 33 Rétention d'ions fluorure et sulfate(mélange NaF, Na ₂ SO ₄) en fonction de différentes membranes.....	97
Figure 34 Vue avant du tensiomètre TD IM.....	106
Figure 35 "Denver Instrument" (pH/ion/conductivity meter).....	109
Figure 36 Détermination de la cmc de A ₀ dans H ₂ O à pH = 2,59.....	117
Figure 37 Détermination de la cmc de A ₁ dans H ₂ O à pH = 5,77.....	117
Figure 38 Détermination de la cmc de A ₁₅ dans H ₂ O à pH = 8,44.....	118
Figure 39 Détermination de la cmc de A ₂ dans H ₂ O à pH = 8,92.....	118

Figure 40 Détermination de la cmc de A ₂₅ dans H ₂ O à pH = 10,36	119
Figure 41 Détermination de la cmc du complexe A-Cu en solution diluée (avec [Cu ²⁺] = [A ₁] = 5.10 ⁻³ M)	121
Figure 42 Détermination de la cmc du complexe A-Cu en solution concentrée (avec [Cu ²⁺] = [A ₁] = 5.10 ⁻² M)	121
Figure 43 Détermination de la cmc de B ₁ dans NaCl à pH = 6,19	124
Figure 44 Détermination de la cmc de B ₁ dans NaNO ₃ à pH = 5,59	125
Figure 45 Détermination de la cmc de A ₀ par cryométrie	126
Figure 46 Détermination de la cmc de B ₀ par cryométrie	127
Figure 47 Ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de A 4.10 ⁻² M à λ = 450 nm	130
Figure 48 Ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de A 8.10 ⁻⁴ M à λ = 450 nm	131
Figure 49 Courbe de limite de solubilité des complexes A-Cu	132
Figure 50 Courbe de limite de solubilité des complexes B-Cu	133
Figure 51 Courbe de limite de solubilité des complexes C-Cu	133
Figure 52 Procédé de séparation selon la taille des molécules à traiter	138
Figure 53 Schéma d'une membrane d'ultrafiltration et effet du seuil de coupure	139

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 Résultats de différents Jar - tests à Veau = 1 L, pH = 8,06 et T = 20°C.....	10
Table 2 Différentes techniques à membranes en fonction du type de membrane et de l'énergie de transfert.....	19
Table 3 Lois de la filtration frontale à pression constante inspiré de Minier et Jolival.....	29
Table 4 Exemple d'application de procédés membranaires.....	40
Table 5 Caractéristiques des différentes types de modules de filtration.....	45
Table 6 Principales définitions.....	48
Table 7 Place de la nanofiltration dans les techniques de filtration à membrane.....	53
Table 8 Substances interférant.....	66
Table 9 Perméabilité des différentes membranes.....	67
Table 10 Caractéristiques d'une eau de Vielmur et normes OMS.....	73
Table 11 Résultats d'une eau de Vielmur après nanofiltration.....	73
Table 12 Comparaison de performance à FCV constant (eau de France).....	74
Table 13 Récapitulatif des analyses d'eau brute.....	76
Table 14 Eau du Sénégal après traitement à pression et vitesse constante ($P_{\text{m}} = 5,3$ bars et $v = 0,22$ m.s ⁻¹).....	78
Table 15 Comparaison de performance à FCV constant (eau du Sénégal).....	82
Table 16 Paramètres de convection et de diffusion avec des sels de sodium.....	84
Table 17 Paramètres de convection et de diffusion avec des sels de lithium.....	85
Table 18 Paramètres du phénomène de transfert σ et P_s selon les sels d'halogénure.....	88
Table 19 Exemple de taux de rétention en ions fluorure(NaF seul en solution) pour différentes membranes.....	93
Table 20 Exemple de taux de rétention en ions Chlorure(NaCl seul en solution) pour différentes membranes.....	93
Table 21 Exemple de taux de rétention en ions sulfate(seuls en solution) pour différentes membranes.....	95
Table 22 Influence des sulfates sur la rétention des ions fluorure en eau douce et saumâtre.....	98
Table 23 Evolution du taux de rétention (%) des F ⁻ , Cl ⁻ et NO ₃ ⁻ avec la complexité de la solution étudiée.....	100
Table 24 Caractéristiques de l'électrode spécifique de cuivre.....	110
Table 25 Mesures de tensions superficielles en fonction du volume de surfactant(A ₀) ajouté à pH = 2,52.....	115
Table 26 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle en fonction du pH.....	116
Table 27 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle de B en fonction du pH.....	122
Table 28 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle de B en milieu NaNO ₃	123
Table 29 Concentration micellaire critique, Excès superficiel et Aire superficielle de B en milieu NaCl.....	123
Table 30 Concentration micellaire critique de C en fonction du pH.....	128
Table 31 Concentration micellaire critique de C en milieu NaCl.....	128
Table 32 Mesures par ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de A $4 \cdot 10^{-2}$ M à $\lambda = 450$ nm.....	130
Table 33 Mesures par ajout de portions de cuivre 2M dans 2,5 ml de B $8 \cdot 10^{-4}$ M à $\lambda = 450$ nm.....	131
Table 34 Produit de solubilité (K _S) des complexes A-Cu en présence de micelles.....	134
Table 35 Concentration micellaire critique de D en fonction du pH.....	135
Table 36 Concentration micellaire critique de E en fonction du pH.....	135

Table 37 Taux de rétention des complexes de cuivre formés avec le tensioactif A	140
Table 38 Taux de rétention des complexes de cuivre formés avec le tensioactif D	140
Table 39 Taux de rétention des complexes de cuivre formés avec le tensioactif E.....	141

VII. LISTE DES TRAVAUX

PUBLICATIONS

P1: Transfer of monovalent anions and nitrates especially through nanofiltration membranes in brackish water condition. (soumis) *Journal of Separation and Purification Technology*

P2: CARACTÉRISATIONS ÉLECTROKINÉTIQUES DE MEMBRANES DE NANOFILTRATION: OPTIMISATION DU CHOIX DU MATÉRIAU POUR LA DÉFLUORURATION DES EAUX DE BOISSON. (accepté) *Journal SOACHIM*

P3: A Phenomenological mass transfer approaches in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water. *Journal of Membrane Science* 219 (2003) 103-112

P4: Seawater nanofiltration (NF): fiction or reality? *Desalination* 158 (2003) 277-280

P5: Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration: application to selective defluorination of brackish drinking water. *Desalination* 157 (2003) 127-134

P6: Mise en œuvre de la nanofiltration pour l'élimination du fluor présent en excès dans des eaux de boisson en France et au Sénégal. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 89 (2003) 109-116

P7: Streaming effect of single electrolytes mass transfer in nanofiltration: potential application to a selective defluorination of brackish drinking waters. *Desalination* 151 (2002) 267-274

COMMUNICATIONS

- **Intervenant** à la semaine ATHENS sur « Les techniques séparatives et l'environnement » à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France; Novembre 2002.

- **Participation** à la journée innovation « Les procédés membranaires » Anjou Recherche, Vivendi water (Véolia), 14 Mars 2002

C1: « *Water Quality and Human Health Issues in Senegal* » biweekly College of Agricultural Family and Consumer Science Seminar; Southern University Baton Rouge, USA; march 2003,

C2: Le devenir des concentrats de défluoruration d'eaux saumâtres au Sénégal par nanofiltration. « *Le devenir des concentrats* » Club Français de Membranes, Paris; 14 Juin 2002

C3: « Possibilité de potabilisation des eaux de boisson hyper fluorurées du Sénégal par nanofiltration »
1er Salon International de l'Eau à Dakar; 4 - 8 Décembre 2001

C4: « Nanofiltration and its application to drinking water production »

The US - Africa Workshop on Environmental chemistry and water quality; 26-28 July 2001, Dakar, Sénégal;

POSTERS

☞ Colloque Francophone MemPro2, "INTEGRATION DES MEMBRANES DANS LES PROCÉDES" du 12-14 Mai 2003 à Montpellier, France.

☞ 3^{ème} Journées d'Electrochimie du 3-6 juin 2003 à Poitiers, France.

☞ The 39th IUPAC Congress and the 86th Conference of The Canadian Society for Chemistry. August 10 – 15 , 2003 Ottawa, Canada

☞ 9^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés du 9 au 11 septembre 2003 à Saint-Nazaire, France

VII.1. COLLOQUE FRANCOPHONE MEMPRO2, "INTEGRATION DES MEMBRANES DANS LES PROCÉDES" DU 12-14 MAI 2003 A MONTPELLIER, FRANCE.



MISE EN ŒUVRE DE LA NANOFILTRATION POUR L'ÉLIMINATION DU FLUOR PRÉSENT EN EXCES DANS DES EAUX DE BOISSON EN FRANCE ET AU SÉNÉGAL



Courfiya Kéba Diawara*, Jean-Christophe Schrotter*, Maxime Pontie*, Hervé Buisson*

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Le pilote utilisé comporte un module plus pour une membrane de 364 cm², une vanne pilotée en mode à volume réglé de 40 litres et possédant un système de fluage, puis une pompe à vitesse variable pour une fonctionnalité jusqu'à 1 m³.

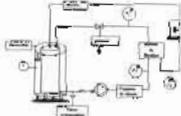


Figure 1. Principe de l'installation.

Membranes planes composées: NF90, NF200 et NF270 commercialisées par la société Dore Chemical.

Perméabilité : eau déminéralisée de conductivité de 1 µg/l, T = 25 ± 1°C et V = 0.15 m³.

Différenciation eau de boisson de France et de Sénégal: P_{op} = 3.5 bars, V = 0.22 m³, T = 25 ± 1°C.

Méthode de fluage : par la méthode SPADNS - UV-visible DR4000 de type "HACH".

Le flux de perméat J_v = ΔV / (A * Δt)

Le pourcentage d'élimination des fluorures R_{flu} = 1 - (C₂ / C₁) * 100

Le facteur de concentration volumique FCV = V₂ / V₁

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau 1. Perméabilité hydraulique selon le membrane.

Table with 2 columns: Membrane type and Jv (l/m²/h). Values range from 1.5 to 2.5.

La NF200 apparaît mieux dans que la NF90. Ce qui signifie que le FCV pour le traitement à des conditions opératoires identiques d'une eau de boisson de l'Alsace par exemple a été atteint au bout de 15 heures de fonctionnement pour la NF90, puis au bout de 8 heures 15 minutes pour la NF200.

Eau de France

Il s'agit d'une eau régulièrement consommée en France et qui présente les caractéristiques suivantes:

Table with 2 columns: Parameter and Value. Parameters include pH, Ca, Mg, Na, Cl, SO4, HCO3, Fluorure.

Tableau 2. Eau de France (Eau de France après nanofiltration)

Table with 2 columns: Parameter and Value. Parameters include pH, Ca, Mg, Na, Cl, SO4, HCO3, Fluorure, Conductivité.

Eau de Sénégal

Cette eau présente à partir de robinet, un écoulement consommée en milieu des villages sans traitement particulier. Les mesures effectuées sur ces échantillons d'eau ont montré que la quantité de fluorure tenait ses caractéristiques à la valeur admissible pour l'eau potable, et d'un coté de même pour les ions chlorure.

Tableau 3. Eau de Sénégal de Fatick

Table with 2 columns: Parameter and Value. Parameters include pH, Ca, Mg, Na, Cl, SO4, HCO3, Fluorure, Conductivité.

* Laboratoire de Génie Chimique et Analytique, Université de Senegal, Dakar, Sénégal

† Laboratoire de Génie Chimique et Analytique, Université de Montpellier, Montpellier, France

‡ Laboratoire de Génie Chimique et Analytique, Université de Montpellier, Montpellier, France

Résumé

Le principe d'une fluorure en excès dans les eaux de boisson est l'origine d'intoxications graves. Alors que la norme de probabilité pour l'eau de boisson est de 0.5 à 1.5 mg/l, les concentrations en F⁻ dépassent régulièrement dans les eaux de boisson en Sénégal dépassent les 5 mg/l. Les risques d'intoxications sont donc élevés pour les populations sans traitement...

Une proposition est faite de traiter les eaux de boisson par la nanofiltration pour éliminer partiellement les ions fluorure en changeant les conditions opératoires tels que le facteur de concentration volumique pour différents matériaux de membranes de nanofiltration...

Enfin, la perspective de valorisation des concentrateurs de nanofiltration est envisagée afin d'être le sujet de ces recherches à travers une étude préliminaire de séchage naturel, voir de la technologie d'osmose à osmose inverse.

Enfin, la perspective de valorisation des concentrateurs de nanofiltration est envisagée afin d'être le sujet de ces recherches à travers une étude préliminaire de séchage naturel, voir de la technologie d'osmose à osmose inverse.

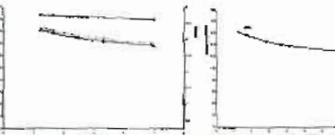


Figure 1. Flux de perméat (Jv) en fonction du temps pour les membranes NF90, NF200 et NF270.

Une fois le débit de Fatick, appliqué à une membrane NF270, on a constaté que les ions fluorure ont été éliminés de 11%, lorsque le FCV est égal à 1.5. Cette élimination est due à la grande capacité de rétention de perméat (117 l/m²/h) de cette membrane.

De plus, on a constaté que le débit de perméat est plus élevé pour la membrane NF200 que pour la NF90, ce qui signifie que le FCV est atteint plus rapidement pour la NF200 que pour la NF90.

L'efficacité d'une membrane libre avec les trois types de membranes de nanofiltration, en tenant compte de la limitation quantitative de la ressource, a permis de voir et l'évaluation des taux d'élimination des ions fluorure et chlorure en fonction du facteur de concentration volumique pour la NF270. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3. Eau de Fatick après traitement (P_{op} = 3.5 bars et V = 0.22 m³/h)

Table with 2 columns: Parameter and Value. Parameters include pH, Ca, Mg, Na, Cl, SO4, HCO3, Fluorure, Conductivité.

Le traitement de cette eau souterraine par une membrane de nanofiltration NF200 à FCV = 1.5 permet de traiter dans la solution de perméat une concentration en fluorure égale à 1.22 mg/l, et 477 mg/l, en ions chlorure. Cette membrane est plus performante que la NF90 mais l'écart n'est pas suffisamment significatif afin de permettre d'atteindre dans les critères d'eau potable. L'optimisation de la NF200 dans des conditions similaires (FCV = 1.5, P_{op} = 3.5 bars, V = 0.22 m³/h et T = 25°C) a permis de descendre à une concentration relativement basse de 0.56 mg/l en ions fluorure et de 207 mg/l en ions chlorure.

Il ressort de ces résultats que seule la NF90 est en mesure d'éliminer simultanément suffisamment d'ions fluorure et de ions Cl⁻ à une dilution permettant de répondre à la fois le problème de fluor et le caractère salin pour cette eau de boisson de Fatick.

La NF200 et la NF270 traitent des ions fluorure mais pas suffisamment bien afin de permettre de traiter dans les normes au delà de FCV = 1.5. Lorsque le facteur de concentration volumique est de l'ordre de 1.5, la quantité d'ions fluorure dans la perméat atteint déjà le pourcentage de la limite supérieure d'une eau de boisson (0.5 mg/l). Ces deux dernières membranes sont plus adaptées que la NF90 pour le traitement des fluorures à faible taux de conversion volumique. Mais leur faible capacité de rétention des ions chlorure (25% pour la NF200 et 15% pour la NF270) les rend inefficaces pour le traitement des ions à la fois fluorures et chlorures. Ces résultats obtenus avec l'eau de Fatick permettent de valider à l'échelle de pilote expérimentale que les membranes commercialisées NF90 de Dore Chemical constituent une possibilité certaine de valorisation d'une ressource en eau potable comme les eaux de la nappe karstique méridionale à des milliers de mètres cubes d'eau dans le sud de Sénégal, présentant une concentration élevée en ions fluorure et une salinité importante dans sa partie occidentale.

À l'issue de ce traitement, l'optimisation de procédé de nanofiltration apparaît satisfaisant vis à vis des exigences de qualité d'une eau destinée à la consommation humaine. Par ailleurs, le desordres des concentrateurs peut être envisagé. L'évaluation de procédé pour un développement durable fait l'objet d'une grande attention afin d'éviter à des risques sans danger pour l'environnement.

Les solutions de concentré présentant des valeurs élevées en fluorure (tableau 4) pourraient être utilisées pour l'implantation des usines de traitement d'eau potable, pour les solutions de séchage ou alors pour les cultures.

Tableau 4. Concentrations de fluorure après nanofiltration

Table with 2 columns: Membrane type and Fluorure concentration (mg/l).

CONCLUSION

De point de vue de la qualité de l'eau produite, ces résultats d'essai montrent que la nanofiltration est plus adaptée à l'élimination des fluorures dans les eaux de boisson. Parmi les membranes testées, la NF200 et la NF270 de Dore Chemical sont les mieux adaptées pour une eau peu chargée en matières organiques et plutôt douce (France). Cependant pour une eau à caractère salin de saleté comprise entre 1 et 2.5 g/l (Sénégal) avec un excès de fluor, la NF90 serait avantageusement remplacée car elle permet à la fois un abaissement suffisant en ions fluorure et une déminéralisation partielle de ces ions.

La mise au point de membranes avec une grande efficacité pour les fluorures pourrait rendre le procédé plus adapté en permettant d'accéder à des facteurs de concentration volumique plus importants sans pour autant atteindre la valeur limite de 1.5 mg/l, recommandée par l'OMS.

Pour un développement durable de procédé de nanofiltration en vue d'une différenciation des eaux de boisson, le devenir des concentrateurs résiduels comme une centrale agricole de ces usines et recycler une étude approfondie est considérée comme partie intégrante de l'évaluation de procédé d'élimination de fluor dans les eaux de boisson par nanofiltration.

- List of authors and affiliations: Courfiya Kéba Diawara, Jean-Christophe Schrotter, Maxime Pontie, Hervé Buisson.

VII.2.3^{EME} JOURNEES D'ELECTROCHIMIE DU 3-6 JUN 2003 A POITIERS, FRANCE.
**CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCINETIQUES
DE MEMBRANES DE NANOFILTRATION (NF):
APPLICATION POUR L'OPTIMISATION
DE LA DÉFLUORURATION DES EAUX DE BOISSON**
**H. Essia-Tomé¹, C.K. Diawara¹, H. Bulsson²
et Maxime Ponté^{1*}**

¹Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique, UMR CNRS-ENSCP-UMPC n°7575, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris cedex 05
Tél.: (+33) 1 55 42 63 90; Fax.: (+33) 1 44 27 67 50
²Veolia Environnement, Anjou-Recherche.
E-mail: ponte@est.jussieu.fr
FLUOROSE OSSEUSE

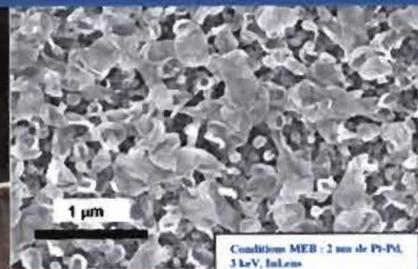
Figure n°1 : Main droite d'un tailleur de vêtement après une exposition d'une quinzaine d'années à des concentrations en F⁻ comprises entre 5 et 15 mg/L (région de Fatick, Sénégal, 1996)


RÉSULTATS

$$J_{\text{eau}} = K_{\text{AP}} \Delta P \quad J_{\text{F}^-} = B_{\text{D}} \Delta C$$

Tableau n°1: Perméabilités à l'eau (J_{eau}) et à l'ion F⁻ et nombres de transport de F⁻ (τ_{F^-}) pour 3 membranes de NF.

Membranes	NP90	NP200	NP270
PERMEABILITES			
- A L'EAU *10 ⁻⁴ (lm.s ⁻¹ .bar ⁻¹)	3.8	5.4	5.2
- A F ⁻ *10 ⁻⁴ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	18.2	0	36.4
- τ_{F^-} (=0.02)	0.53	0.50	0.55

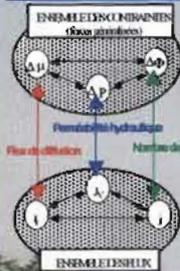
IMAGE MEB DE LA MEMBRANE NP200

INTRODUCTION

LA PRÉSENCE D'IONS FLUORURE EN EXCÈS DANS LES EAUX DE BOISSON EST À L'ORIGINE D'INTOXICATIONS GRAVES. LES CONCENTRATIONS EN F⁻ FREQUEMMENT RENCONTREES AU SENEGAL DEPASSENT LES 15 mg/L (NORME DE POTABILITE OMS (1996)). LES CONSÉQUENCES SUR LA SANTÉ HUMAINE D'UNE EXPOSITION PROLONGÉE À DE TELS NIVEAUX DE CONCENTRATION PEUVENT S'AVÉRER TRÈS HANDICAPANTES (d'après (1)).

FARMILLES SOLUTIONS TECHNOLOGIQUES POUR TRAITER CE TYPE D'EAU DE BOISSON : LES MEMBRANES DE FILTRATION QUI POSSÈDE DES PORES DE LA DIMENSION DU NANOMÈTRE, A DÉJÀ ÉTÉ VALIDÉ À L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE (2), ANSSI QU'À CELLE DU PILOTE INDUSTRIEL (3).

IL EST AINSI ADMIS AUJOURD'HUI QU'ETES MEMBRANES DE NANOFILTRATION LE TYPE DE MÉCANISME DE TRANSFERT DE MATIÈRE EST TRÈS DÉPENDANT DES CONDITIONS OPÉRATOIRES (4, 5).

Mots-clés : Fluor; eau de boisson; nanofiltration; convection; diffusion.

INTÉRÊT DES MESURES ÉLECTROCINETIQUES


L'INTÉRÊT DES MESURES ÉLECTROCINETIQUES (CONDICTIONS INDUSTRIELLES) RENDE DANS L'ACCÈS À DES PARAMÈTRES DE TRANSPORT DE MATIÈRE NOTAMMENT LE NOMBRE DE TRANSPORT τ_{F^-} ET ENFIN LA τ_{F^-} DES MEMBRANES (cf. tableau n°1).

IL EST APPARU EN PARTICULIER QUE LA DÉTERMINATION DE NOMBRE DE TRANSPORT τ_{F^-} NE PERMETTAIT PAS DE DISTINGUER SUFFISAMMENT BIEN ENTRE ELLES LES MEMBRANES DE NF (6), COMME CELA A ÉGALEMENT ÉTÉ OBSERVÉ PAR AUCLAIR ET COLL. MAIN POUR DES MATÉRIEAUX ÉCHANGEURS D'IONS (7).

COMMENTAIRES

L'ANALYSE DES RÉSULTATS DU TABLEAU CI-CONTRE MONTRÉ QUE LA MEMBRANE NP200 PRÉSENTE LA PLUS FORTE PERMEABILITÉ À L'EAU. C'EST DONC LA MEMBRANE LA PLUS CONDUCTIVE, L'ORDRE DES PERMEABILITES À L'EAU EST :

LES RÉSULTATS ISSUS DES MESURES ÉLECTROCINETIQUES DE NOMBRES DE TRANSPORT ET DE FLUX DE DIFFUSION DE F⁻ MONTRÉNT QUE LA MEMBRANE NP200 EST LA MOINS PERMEABLE À L'EAU, C'EST DONC LA PLUS DIFFUSIONNELLE, L'ORDRE DES PERMEABILITES À F⁻ EST :

LES RÉSULTATS DES NOMBRES DE TRANSPORT ET DES FLUX DE DIFFUSION ÉVOQUENT DANS LE MÊME SENS, ILS CONFIRMENT LA NÉCESSITÉ POUR OPTIMISER LA RÉTENTION DE F⁻ DU CHOIX D'UN MATÉRIAU DE MEMBRANE POUR LEQUEL LE TRANSPORT DE SOLUTE S'EST ESSENTIELLEMENT DU TYPE SOLUBILISATION-DIFFUSION.

CONCLUSION

CETTE ÉTUDE ILLUSTRE L'INTÉRÊT DES MESURES ÉLECTROCINETIQUES DE FLUX DE DIFFUSION ET DE NOMBRES DE TRANSPORT DE F⁻ POUR OPTIMISER LE CHOIX D'UNE MEMBRANE DE NF DESTINÉE À LA DÉFLUORURATION DES EAUX DE BOISSON AU SENEGAL. LA NP200 APPARAÎT COMME LA PLUS ADAPTÉE CAR C'EST LA PLUS DIFFUSIONNELLE. LA PRÉSENCE À SA SURFACE DE GROUPEMENTS -SO₃- PERMET AUSSI DE MAINTENIR UN TH DE L'EAU TRAITÉE SUFFISAMMENT ÉLEVÉ.

Références : (1) S. M., B. et coll. Société d'Et. de l'association d'amélioration médical des hôpitaux de Paris (1996) 109-1. (2) Ponté M. et coll., Cahiers Santé (Montpellier), 6 (1996) 27-31. (3) C. K. Diawara et coll. Revue Progress en Génie des Procédés, 19 (2000) 109-116. (4) Lhuissant, A., et coll., Wat. Res. 35, 13 (2001) 3264. (5) Ponté, M. et Diawara C.K. Desalination 151 (2002) 363-370. (6) M. Ponté et coll. J. Chim. Phys. 94(1997) 1741-1744. (7) B. Auclair et coll., Ann. Polym. J. 34(1998).



Chlorine influence on fluorine selective elimination through nanofiltration

A. Diassé-Sarr¹ and C.K. Diawara¹

¹University Cheikh Anta DIOP, Faculty of Science, LACHIMIA, Dakar, Senegal

<diass@sir.univ.sn> and/or <courfia@ucad.sn>

Abstract

Nanofiltration, increasing attention over recent years due to the development of new applications, can be used for fluorine ions selective elimination process. This work studied chlorine presence effect on fluorine elimination by commercial NF membranes as NF90, NF200 and NF270. Without chlorine ions, the solvent flux variation according pressure allow to obtain different retention rates which highest values varying between 90% and 80%. Those retention rates decrease slightly in presence of KCl 0.1 molar

Keywords : Fluorine, Chlorine, Nanofiltration, drinking water

Results and Comments

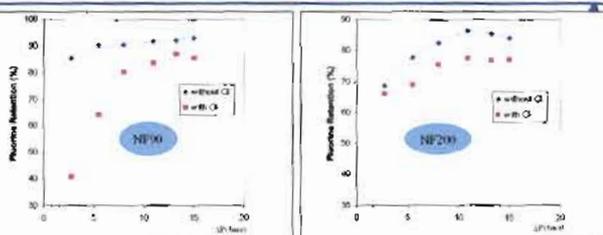
Figures below reveal, in similar conditions, a comparable retention rates of fluorine ions excepted the first applied pressure in NF90 membrane. These values are close to 90% in high pressure and their difference with the case of chlorine ions presence seem to be constant. On the beginning of the curves, we observe that a large gap due to the most important influence of chlorine presence in the fluorine retention is obtain with the more dense membrane (NF90). Its behavior is quite similar to reverse osmosis one where the mass transfer mechanism is well known as solution-diffusion. Whatever the NF200 and NF270 combine both solution-diffusion and convection mechanism. Furthermore the sufficient quantity of chlorine ions in dilute fluorine solution decreased the number of hydrated fluorine ions and then increased this solute permeability which correspond to less retention.

Introduction

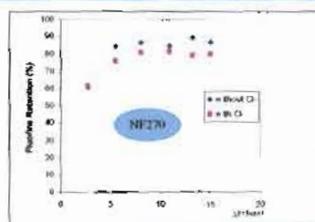
A certain content of fluorines ($0.5 - 0.7 \text{ mg l}^{-1}$) gives some good protection against dental decay. But excess of fluorine ions is considered to be a source health problem like dental fluoroses or osseous fluoroses as reported in Senegal. The regular ingestion of fluorine ions is limited to 1-1.5 mg per day. In order to produce drinkable water as recommended by World Health Organization concerning excess of fluoride, chemicals technics do not allowed to go under 3 mg/l . Nanofiltration as a membrane technique, is a place of two simultaneous transport mechanisms: chemical mechanism due to separate coefficient (solution-diffusion) and physical one introduce by the transfer coefficient (convection). In order to check the potentialities to succeed in a selective defluorination of brackish drinking water, this work studied the chlorine presence effect in the retention of fluorine ions through nanofiltration membrane. The knowledge of the feed and permeate concentration enable us to calculate these fluoride retentions rates by NF90, NF200 and NF270 membranes. The NF200 with a polypiperazineamide composite membrane grafted with sulfonated group, is negatively charge while the NF90 which active layer is polyamide, gives a very dense pores like reverse osmosis one at the opposite of the unknown characteristic one denoted NF270 which molecular weight cut-off is more important.

Methods

- A planar module with 462.08 cm^2 was improved.
- Temperature is maintained to 293 K and tangential flow velocity remains at 0.22 m.s^{-1}
- 5 mg l^{-1} of NaF and 7.45 g l^{-1} of KCl were added in UP Milliq water which conductivity is below $1 \mu\text{S cm}^{-1}$.
- $R\% = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_b} \right) \right] \times 100$



Figures. Different Membranes behavior in fluorine retention with the influence effect of Chlorine ions.



Conclusion

- ♦ The presence of chlorine decrease fluorine retention in nano filtration and pressure values combine to the kind of membrane plays an important role.
- ♦ Further experiments like the physicochemical conditions (pH, ionic strength) and the kind of membrane charge must be improved.

© 2003 IUPAC, Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved.

VII.4.9^{EME} CONGRES DE LA SOCIETE FRANÇAISE DE GENIE DES PROCÉDES DU 9 AU 11
SEPTEMBRE 2003 A SAINT-NAZAIRE, FRANCE

PROCÉDÉ DE DEFLUORATION D'EAUX DE BOISSON DE FRANCE ET
DU SENEGAL PAR NANOFILTRATION

Courfia K. Diawara¹, Aminata Diassé-Sarr¹, Maxime Pontié²
Catherine Daines³, Hervé Buisson³, Francis Quémeneur⁴, Pascal Jaouen⁴

¹Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, URAD, Dakar, Sénégal, e-mail : courfia@univ.sn

²Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, UMR CNRS-ENSCP-UPMC n°7575, ACTJC n°4052, Paris, France;

³Anjon Recherche, Veolia Water, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons-Laffitte, France;

⁴GEPEA-UMR CNRS 6144 - ISOMer, Centre de Recherche et de Transfert Technologique, BP 406 - 44602 Saint Nazaire.

INTRODUCTION

La présente étude porte d'abord sur une eau de boisson consommée en France avec une concentration de 3,76 ppm en fluor et sur trois échantillons d'eaux couramment consommées au Sénégal de concentrations respectives en ions fluorure égales à 2,72 ; 3,59 et 4,45 ppm. Les échantillons d'eau du Sénégal possèdent, en plus d'une teneur élevée en ions F⁻ un caractère saumâtre. Parmi les solutions technologiques envisagées pour traiter à la fois la salinité élevée et la présence d'un excès d'ions fluorure, le procédé de nanofiltration a été choisi, mais seulement sous certaines conditions opératoires, décrites récemment (1-3). Les résultats des essais menés sur un pilote de 0,2 m³/h/m² pour un facteur de concentration volumique (FCV) égal à 4,5 montrent l'importance de la composition des solutions, des conditions opératoires et surtout du matériau de membranes employé.

COMMENTAIRES

L'eau de France, de par ses caractéristiques, est considérée comme une eau douce. Celle du Sénégal est considérée comme une eau saumâtre avec une concentration en fluorure et une salinité particulièrement élevées.

La NF270 est la plus adaptée pour la défluoruration d'une eau douce. Elle donne des résultats comparables à ceux de la NF200 avec un débit plus important.

La NF90 donne une rétention en fluorure plus importante que toutes les autres membranes testées, mais aussi un dessalement partiel significatif qui la rend plus apte que les autres à une défluoruration sélective d'eaux saumâtres.

Eau de France

[F⁻]_i = 3,76 mg/L; [Cl⁻]_i = 87,2 mg/L; FCV = 4,5; ΔP = 7,7 bars; V = 0,22 m/s

Membrane	NF 90	NF200	NF270	ESPA3
Flux de perméat*	55,80	55,22	94,97	55,80
F ⁻ (mg/l)	0,38	1,16	1,19	0,38
Cl ⁻ (mg/l)	19,6	64,75	72,27	5,96
TH (°F)	-	3	2	-
(Ca ²⁺ + Mg ²⁺)				

PILOTE



Avant traitement

Ville	Thiadiaye	Diourbel	Fatick
∅F ⁻ (mg/l)	4,45	2,72	3,59
∅Cl ⁻ (mg/l)	291	494	672
∅TH (°F)	34,0	35,5	3,0

Eaux du Sénégal

FCV = 4,5; P_{op} = 7,7 bars; V = 0,22 m/s

Après traitement

	Thiadiaye	Diourbel	Fatick
Membrane	NF 90	NF270	NF270
Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)*	44,42	99,35	98,05
F ⁻ (mg/l)	0,52	1,25	1,10
Cl ⁻ (mg/l)	84,36	384,14	569,14
TH (°F)	1,73	10,95	-

CONDITIONS OPÉRATOIRES

$$P_{em} = (P_s + P_e)/2 - P_p = 7,7 \text{ bars}$$

$$V(\text{m/s}) = Q_p/S = 0,22 \text{ m.s}^{-1}$$

$$J_v (\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}) = L_p(\Delta P - \Delta \Pi)$$

$$FCV = V_i \text{ de l'effluent} / V_f \text{ du concentrat} = 4,5$$

CONCLUSION

- La NF270(nouvelle membrane) se prête le mieux à la défluoruration d'eau douce (normes OMS 0,7-1,5ppm) avec un débit important. Il se pose néanmoins le problème d'un adoucissement excessif;
- Seules les membranes de nanofiltration (NF90) proches de type osmose inverse sont adaptées au traitement d'eau saumâtres hyperfluorées.

1- C. K. Diawara, rapport interne, Anjon Recherche, Veolia water, octobre 2002; 2- M. Pontié et al. desalination, 157(2003) 127-134; 3- C. K. Diawara et al. J. Membr. Sci. 219 (2003) 103-112

Résumé

Ce travail est une contribution à l'élaboration d'un procédé de défluoration par nanofiltration des eaux de boisson couramment consommées en France et au Sénégal, souvent source de fluorose dentaire et/ou osseuse et d'une élimination de métaux lourds dans les eaux de rejet par ultrafiltration assistée de micelles.

Ce document apporte une meilleure compréhension du phénomène de transfert de masse des sels de fluorure pour une membrane de nanofiltration selon les conditions opératoires.

Parmi les membranes de « Dow » testées, la NF270 apparaît moins sélective avec un flux de solvant plus élevé. Mais cette faible sélectivité du fluor pour un facteur de concentration volumique inférieur à 5 sous $P_{\text{op}} = 5.3$ bars; $V = 0,22$ m/s; $T = 25^{\circ}\text{C}$ permet de recueillir une eau de boisson conforme aux critères de l'OMS concernant le fluor. Ce qui fait de la membrane NF270 la plus adaptée devant la NF90 et la NF200 pour le traitement d'une eau de France contenant un excès de fluor (3,76 ppm) destinée à la consommation.

Pour une eau du Sénégal à la fois hyperfluorée et salée, la membrane NF90 avec un mécanisme de solubilisation-diffusion plus important que dans le cas des autres membranes testées, donne un résultat plus intéressant pour le dessalement et une concentration en fluor dans le perméat en dessous des normes et assimilable à ce qui se passe en osmose inverse.

Quel que soit la nature des membranes, des modules et des pilotes, la présence d'autres ions tels que Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- influence le taux de rétention des ions fluorure. On constate une baisse du taux de rétention des ions fluorure en présence des ions chlorure qui s'explique par l'effet Donnan.

Au regard des possibilités offertes par les techniques membranaires et l'utilisation des milieux micellaires, il apparaît de plus en plus avantageux d'effectuer un couplage filtration assistée de micelles en vue d'une élimination de cations métalliques tels que le cadmium et le cuivre. Les études réalisées démontrent clairement que les dérivés de la diéthylènetriamine dénommés A, B, C, D et E dans ce document présentent bien en milieu aqueux des propriétés micellisantes quel que soit le pH de la solution. En milieu salin (NaCl 0,1M) les propriétés tensioactives sont modifiées à des degrés variables suivant la longueur de la chaîne hydrophobe.

Ce travail peut servir de base de données d'une application sur site de la nanofiltration en vue de l'élimination du fluor dans les eaux de boisson, étape nécessaire pour toute exploitation à grande échelle et pour d'autres milieux d'application liés par exemple aux impuretés présentes dans l'acide phosphorique industriel et également dans la ressource en eau