



Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries

Camille Sagne

► To cite this version:

Camille Sagne. Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries. Génie des procédés. AgroParisTech, 2008. Français. NNT : 2008AGPT0025 . tel-00292725

HAL Id: tel-00292725

<https://pastel.hal.science/tel-00292725>

Submitted on 2 Jul 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

**l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement
(AgroParisTech)**

Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

Camille SAGNE

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
DEA de l'Université de Montpellier II, spécialité Génie des Procédés

le 24 avril 2008

ETUDE DES MECANISMES DE TRANSFERT DE MOLECULES ORGANIQUES EN OSMOSE INVERSE

**APPLICATION AU RECYCLAGE DES CONDENSATS ISSUS DE LA CONCENTRATION
DES VINASSES DE DISTILLERIES**

*Directeur de thèse : **Martine DECLOUX***

*Codirecteur de thèse : **Claire FARGUES***

Travail réalisé : AgroParisTech, UMR 1145 Génie Industriel Alimentaire, F-91300 Massy

Devant le jury :

M. Eric FAVRE, Professeur, ENSIC

M. Patrick FIEVET, Professeur, Université de Besançon

M. Gilbert RIOS, Professeur, ENSCM

M. Marc-André THEOLEYRE, Responsable R&D, Novasep Process-Applexion

Mme Martine DECLOUX, Professeur, AgroParisTech

Mme Claire FARGUES, Maître de Conférences, IUT d'Orsay

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directrice de Thèse

Encadrante

N° / / / / / / / / / / / /

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

**l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement
(AgroParisTech)**

Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

Camille SAGNE

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
DEA de l'Université de Montpellier II, spécialité Génie des Procédés

le 24 avril 2008

ETUDE DES MECANISMES DE TRANSFERT DE MOLECULES ORGANIQUES EN OSMOSE INVERSE

**APPLICATION AU RECYCLAGE DES CONDENSATS ISSUS DE LA CONCENTRATION
DES VINASSES DE DISTILLERIES**

*Directeur de thèse : **Martine DECLOUX***

*Codirecteur de thèse : **Claire FARGUES***

Travail réalisé : AgroParisTech, UMR 1145 Génie Industriel Alimentaire, F-91300 Massy

Devant le jury :

M. Eric FAVRE, Professeur, ENSIC
M. Patrick FIEVET, Professeur, Université de Besançon
M. Gilbert RIOS, Professeur, ENSCM
M. Marc-André THEOLEYRE, Responsable R&D, Novasep Process-Applexion
Mme Martine DECLOUX, Professeur, AgroParisTech
Mme Claire FARGUES, Maître de Conférences, IUT d'Orsay

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directrice de Thèse
Encadrante

Merci, *interj.* : s'emploie pour signifier à quelqu'un qu'on le remercie, qu'on apprécie son attitude, son comportement envers soi, qu'on lui témoigne sa gratitude.

Aux rapporteurs Eric Favre et Patrick Fievet et aux membres du jury Gilbert Rios et Marc-André Théoleyre d'avoir accepté de juger ce travail et pour leurs remarques enrichissantes.

A Claire Fargues et Martine Decloux pour leur encadrement à double tête. Vous avez su trouver un équilibre parfait entre deux visions complémentaires : une grande liberté mais une présence et une réactivité à toute épreuve. Merci d'avoir eu confiance en moi.

A Marie-Laure Lameloise pour avoir également suivi mon travail et pour ses conseils avisés.

A l'équipe technique, Richard, Valérie, Odile, Christophe, Aurélien, Bob, qui ont apporté plusieurs pierres à cet édifice, tout comme les stagiaires Ketsia, Pauline, Aurélie et Benoît.

A l'équipe du LETIAM de l'UT d'Orsay pour cette collaboration fructueuse, riche en rencontres et en amitiés, qui m'a toujours fait me sentir chez moi malgré mes passages en pointillés.

A Bertrand Broyart, Anthony Szymzyck, Patrick Fievet, Jean-Yves Leveau et Marie-Noelle Bellon-Fontaine, d'avoir mis à ma disposition leurs compétences et leurs équipements.

Aux thésards dont le chemin a croisé le mien et qui m'ont fait parcourir le monde : Anay de Cuba, Imen et Houssem de Tunisie, Ladan et Mohammad d'Iran, Souad du Liban, Juan du Venezuela, Tere et Betty du Mexique, Samir d'Algérie, Tarif de Syrie, Alessandro d'Italie.... et aussi Richard, Marjorie et Emilie, devinez d'où !

A Estelle, mon mentor, qui m'a transmis son enthousiasme pour la recherche (et son expérience de jeune maman).

Aux secrétaires, Michèle, Colette et Monique, qui nous rendent souvent la vie plus facile.

A Marie-Pierre Denieul et Jean-Christophe Schrotter grâce à qui je me suis lancée dans cette aventure.

Aux Racha Girls, Lucie, Julie, Frédérique et Marion, mes amies d'enfance, mes sœurs ainsi qu'aux Montpelliérains. Nos rencontres, week-ends et autres folies sont autant de bulles d'oxygène dont je ne saurais me passer !

A Marion, mon alter ego, ça y est nos chemins sont de nouveau complètement parallèles ...

A mes parents et ma sœur, qui ne me croiront vraiment plus quand je dirai que je n'y arriverai jamais, ainsi qu'à toute ma famille.

A Jérôme pour son amour inconditionnel, sa confiance en moi...et ses programmes Matlab !

A Corentin d'avoir fait ses nuits si vite....

Qui a dit qu'une thèse était un travail solitaire.... ?

Communications et Publications

- Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.-L. and Decloux M. (2006). *Etude de l'intégration d'une étape d'osmose inverse pour le traitement des condensats de distillerie en vue de leur recyclage en fermentation alcoolique*. Récents Progrès en Génie des Procédés 93 (Mempro 3, Nancy). Poster
- Sagne C., Fargues C., Broyart B. and Decloux M. (2007). *Modélisation du transfert de molécules organiques volatiles à travers des membranes d'osmose inverse*. Récents Progrès en Génie des Procédés 96 (SFGP 2007, St Etienne). Communication orale
- Sagne C., Fargues C., Lameloise M.-L., Lewandowski R. and Decloux M. (2007). *Recyclage en fermentation alcoolique des condensats issus de la concentration de vinasses : Etude de leur traitement par osmose inverse et chromatographie*. 14e Symposium International, Reims, Association Andrew van Hook. Communication orale
- Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.-L. and Decloux M. (2008). *Screening of reverse osmosis membranes for the treatment and reuse of distillery condensates into alcoholic fermentation*. Desalination 219: 335-347.

Table des Matières

COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS	1
TABLE DES MATIERES	III
TABLE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX	XI
NOMENCLATURE	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. GENERALITES	9
I.1.1. PRINCIPE	9
I.1.2. MEMBRANES ET MODULES	11
I.1.3. MODE DE FONCTIONNEMENT	14
I.1.4. POLARISATION DE CONCENTRATION ET COLMATAGE	15
I.1.5. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES	17
I.2. APPLICATIONS DE L’OSMOSE INVERSE	19
I.2.1. DIVERSITE D’APPLICATIONS.....	25
I.2.2. DIVERSITE DE MOLECULES A SEPARER.....	26
I.2.3. COUPLAGE AVEC D’AUTRES PROCEDES	28
I.2.4. CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT	29
I.2.5. CONCLUSION	30
I.3. INTERACTIONS ET PROPRIETES DE SEPARATION.....	30
I.3.1. EFFETS STERIQUES	31
I.3.2. INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES	35
I.3.3. ADSORPTION.....	39
I.3.4. INFLUENCE DES SOLUTES ENTRE EUX	42
I.3.5. CONCLUSION	43
I.4. MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE	44
I.4.1. THERMODYNAMIQUE IRRVERSIBLE.....	44
I.4.2. MODELES DE SOLUBILISATION-DIFFUSION.....	46
I.4.3. MODELES DE PORES.....	51
I.4.4. PRISE EN COMPTE DES CHARGES DU SOLUTE ET DE LA MEMBRANE.....	53
I.5. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS	54

CHAPITRE II	MATERIELS ET METHODES	55
II.1.	METHODES DE QUANTIFICATION DES SOLUTES	57
II.1.1.	CRITERES D'EVALUATION DES METHODES D'ANALYSE	58
II.1.2.	METHODE D'ANALYSE PAR CPG	60
II.1.3.	METHODE D'ANALYSE PAR HPLC	64
II.1.4.	COMPARAISON DES METHODES	69
II.2.	INHIBITION ET TEST DE FERMENTATION	71
II.2.1.	INHIBITION DE LA FERMENTATION	71
II.2.2.	DESCRIPTION ET AMELIORATION DU TEST DE FERMENTATION	74
II.3.	SELECTION DES MEMBRANES	76
II.3.1.	DESCRIPTION DES ESSAIS	77
II.3.2.	RESULTATS ET DISCUSSION	80
II.3.3.	CRITERES DE SELECTION ET CONCLUSION	87
II.4.	ESSAIS D'OSMOSE INVERSE	89
II.4.1.	DESCRIPTION DU PILOTE D'OSMOSE INVERSE	89
II.4.2.	CONDUITE DES ESSAIS	92
II.4.3.	TRAITEMENT DES RESULTATS	94
II.5.	CONCLUSION DU CHAPITRE II	96
CHAPITRE III	COMPREHENSION DES MECANISMES D'INTERACTIONS	97
III.1.	CARACTERISTIQUES DES MOLECULES CIBLES	99
III.2.	DETERMINATION DE LA CHARGE DES MEMBRANES : MESURES DE POTENTIEL ZETA	102
III.2.1.	THEORIE	102
III.2.2.	MODE OPERATOIRE	106
III.2.3.	RESULTATS ET DISCUSSION	108
III.3.	MESURES D'ANGLES DE CONTACT	112
III.3.1.	PRINCIPE	112
III.3.2.	MODE OPERATOIRE	114
III.3.3.	RESULTATS ET DISCUSSION	114
III.3.4.	BILAN DE LA CARACTERISATION DES MEMBRANES	118
III.4.	CARACTERISATION DES INTERACTIONS PAR MESURE DE L'ADSORPTION	119
III.4.1.	CONSIDERATIONS THEORIQUES	119
III.4.2.	MODE OPERATOIRE	124
III.4.3.	RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DISCUSSION	126
III.4.4.	RESULTATS DES CINETIQUES D'ADSORPTION ET DISCUSSION	134
III.5.	CONCLUSION DU CHAPITRE III	137

CHAPITRE IV ETUDE DU PROCEDE	139
IV.1. DESCRIPTION DES ESSAIS	141
IV.2. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LES PERFORMANCES DU PROCEDE.....	143
IV.2.1. DENSITES DE FLUX DE PERMEAT	143
IV.2.2. TAUX DE RETENTION	147
IV.2.3. PERFORMANCES ET INTERACTIONS	155
IV.3. TRAITEMENT DU CONDENSAT INDUSTRIEL	156
IV.3.1. INFLUENCE DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE	157
IV.3.2. INFLUENCE DU PH	160
IV.3.3. INFLUENCE DU FRV	164
IV.3.4. CONCLUSION DU TRAITEMENT DU CONDENSAT INDUSTRIEL	170
IV.4. MODELISATION DES TRANSFERTS DE MATIERE.....	171
IV.4.1. DESCRIPTION DU MODELE	172
IV.4.2. VALIDITE DU MODELE	174
IV.4.3. SIMULATION DU PROCEDE	182
IV.5. CONCLUSION DU CHAPITRE IV	185
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	 187
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 195
 ANNEXES.....	 203
 ANNEXE I : INDICE DE COLMATAGE/SDI	 203
ANNEXE II.1 : METHODES DE QUANTIFICATION DU SACCHAROSE ET DE L'ETHANOL	204
ANNEXE III.1 : MESURES DE POTENTIEL ZETA.....	205
ANNEXE III.2. : ISOTHERMES D'ADSORPTION	206
ANNEXE III.3 : CINETIQUES D'ADSORPTION.....	212
ANNEXE IV.1 : RETENTION DES SOLUTES SEULS	214
ANNEXE IV.2 : RETENTION AVEC LES MELANGES MODELES	221
ANNEXE IV.3 : COMPARAISON DES TAUX DE RETENTION DANS LES DIFFERENTS TYPES DE SOLUTION.....	227
ANNEXE IV.4 : TRAITEMENT DU CONDENSAT INDUSTRIEL	229

Table des Figures

Figure i-1 : Lieu de formation des composés inhibiteurs dans le procédé de production d'éthanol, d'après (Morin Couallier 2004).....	4
Figure I-1 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse	9
Figure I-2 : Schéma de principe d'une installation d'osmose inverse.....	10
Figure I-3 : Structure des membranes d'osmose inverse en polyamide thin film, d'après (Maurel 2006).....	11
Figure I-4 : Réaction de synthèse du polyamide aromatique	12
Figure I-5 : Module à fibres creuses, d'après (Wilf 2005)	13
Figure I-6 : Module spiralé, d'après (Danis 2003).....	14
Figure I-7 : Installation d'osmose inverse à deux étages, d'après (Wilf 2005).....	14
Figure I-8 : Phénomène de polarisation de concentration	16
Figure I-9 : La molécule de polyamide et ses équilibres acido-basiques	31
Figure I-10 : Orientation des liaisons amides et liaison hydrogène	33
Figure I-11 : Mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée	39
Figure II-1 : Déformation des pics avec la méthode CPG initiale.....	61
Figure II-2 : Nouvelle méthode CPG ($\sim 0,5 \text{ mol.m}^{-3}$)	62
Figure II-3 : Chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC isocratique, détecteur UV (acides, furfural et phényl-2-éthanol)	66
Figure II-4 : Chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC isocratique, détecteur RD (2,3-butanediol).....	66
Figure II-5 : Chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC en gradient.....	68
Figure II-6 : Réaction de la fermentation	71
Figure II-7 : Courbe de croissance des levures	72
Figure II-8 : Action de différents types d'inhibition sur la courbe de croissance	73
Figure II-9 : Inhibition de la fermentation dans un milieu synthétique de Sabouraud et un milieu mélasse	75
Figure II-10 : Schéma du pilote DSS Labstack à membranes planes.....	79
Figure II-11. Evolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV, membranes SG et SE	82
Figure II-12. Evolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV, membranes CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2.....	82
Figure II-13 : Inhibition de la fermentation par les perméats à FRV = 8, pH3 et pH10, membranes SG, SE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2	85
Figure II-14 : Concentrations dans les perméats (aa, ap, ab et bdiol) à FRV = 8, à pH3 (□) et pH10 (■), membranes BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2.....	87
Figure II-15 : Schéma du pilote d'osmose inverse spiralé Polymem.....	91
Figure II-16 : Schéma de fonctionnement du pilote Polymem lors des essais	92
Figure II-17 : Modes de conduite des essais d'osmose inverse.....	94

Figure III-1 : Représentation schématique de la DCE à l'interface solide-liquide, d'après (Viallis-Terrise 2000)	103
Figure III-2 : Schéma du canal et des courants pour les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel, d'après (Fievet et al. 2004).....	104
Figure III-3 : L'appareil de mesure ZetaCAD et son schéma de fonctionnement, d'après (Fievet et al. 2006).....	107
Figure III-4 : Influence de la hauteur de canal pour CPA2 (pH=8,0) et ESPA2 (pH=6,8) avec KCl 10^{-3} M.....	108
Figure III-5 : Influence du pH sur le potentiel zêta des membranes (KCl 10^{-3} M, h(ESPA2)=220 μ m, h(CPA2)=305 μ m, h(BW30)= 93,2 μ m ; courbes en trait plein obtenues par régression polynomiale d'ordre 2).....	109
Figure III-6 : Influence des condensats modèle et industriel sur les potentiels zêta, membranes CPA2 et ESPA2	111
Figure III-7 : Angle de contact et modèle de Young.....	113
Figure III-8 : Explication de la charge négative de la membrane BW30	116
Figure III-9 : Schéma d'une isotherme de type Langmuir	120
Figure III-10 : Limites au transfert de matière entre le liquide et le solide	121
Figure III-11 : Isotherme d'adsorption classique, d'après (Graham et Fook 1982)	123
Figure III-12 : Isothermes d'adsorption des molécules seules (aa, ab, f et phol), membranes CPA2, ESPA2 et BW30 en réacteur fermé agité	127
Figure III-13 : Comparaison des membranes CPA2, ESPA2 et BW30 pour les isothermes d'adsorption des molécules seules (aa, ab, f et phol) en réacteur parfaitement agité.....	130
Figure III-14 : Comparaison des isothermes d'adsorption des composés (ab, f et phol) en mélange, membrane CPA2	133
Figure III-15 : Cinétique d'adsorption des solutés (ab, f et phol), membrane CPA2 en réacteur parfaitement agité.....	134
Figure III-16 : Cinétique d'adsorption des solutés (aa et ab) en mélange équimolaire, membrane CPA2 avec le pilote.....	134
Figure III-17 : Cinétique d'adsorption des solutés (f, phol et bdiol) en mélange équimolaire, membrane CPA2 avec le pilote	135
Figure III-18 : Détermination des coefficients de diffusion des solutés seuls (ab, f et phol), membrane CPA2 en réacteur parfaitement agité.....	136
Figure III-19 : Détermination des coefficients de diffusion des solutés en mélange équimolaire (ab, f et phol), membrane CPA2 avec le pilote.....	136
Figure IV-1 : Densité de flux à l'eau, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	144
Figure IV-2 : Influence de la concentration et de la pression efficace sur la densité de flux de perméat, phényl-2-éthanol avec CPA2.....	145
Figure IV-3 : Effet du mélange sur la densité de flux de perméat, membrane ESPA2	146
Figure IV-4 : Evolution des concentrations de l'acide acétique lors de l'augmentation de la pression transmembranaire, membrane CPA2, condensat industriel, FRV=1.....	148
Figure IV-5 : Taux de rétention des solutés seuls (aa, ab, f, phol et bdiol), membrane CPA2	148
Figure IV-6 : Comparaison des taux de rétention des solutés (aa, ab, f et phol), membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	150
Figure IV-7 : Influence de la concentration sur le taux de rétention et son inverse, (aa, ab et f) avec membrane CPA2	152
Figure IV-8 : Influence de la concentration sur le taux de rétention et son inverse, (phol et bdiol) avec membrane CPA2	153
Figure IV-9 : Influence du mélange sur le taux de rétention des solutés (aa, ab, f et phol), exemples pour les membranes CPA2 et BW30.....	154

Figure IV-10 : Influence de la pression transmembranaire sur la densité de flux de perméat avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	157
Figure IV-11 : Taux de rétention des solutés (aa, ap, ab, av, phol) en fonction de la pression transmembranaire avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	158
Figure IV-12 – Influence de la pression sur l’inhibition et son abattement avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	160
Figure IV-13 : Mise en évidence du pouvoir tampon des condensats.....	160
Figure IV-14 : Influence du pH sur la densité de flux de perméat ($P_{tm} = 5$ bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	161
Figure IV-15 : Influence du pH sur la perméabilité à la solution ($P_{tm} = 5$ bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	161
Figure IV-16 : Evolution des concentrations en acide propanoïque en fonction du pH, membrane CPA2.....	162
Figure IV-17 : Taux de rétention des solutés (aa, ap, ab, av, phol) en fonction du pH avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	163
Figure IV-18 : Influence du pH sur l’inhibition et son abattement avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	164
Figure IV-19 : Aspect du rétentat-entrée lors de l’augmentation du FRV avec le condensat industriel à pH naturel.....	165
Figure IV-20 : Evolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	166
Figure IV-21 : Evolution de la perméabilité à la solution en fonction du FRV avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	166
Figure IV-22 : Evolution des concentrations en acide acétique lors de l’augmentation du FRV avec le condensat industriel à pH naturel, membrane ESPA2.....	166
Figure IV-23 : Comparaison des concentrations en acide butyrique lors de l’augmentation du FRV avec le condensat industriel, membranes ESPA2 à pH naturel et pH7	167
Figure IV-24 : Taux de rétention instantané et moyen des solutés (aa, ap, ab, av et phol) en fonction du FRV avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	168
Figure IV-25 : Influence du FRV sur l’inhibition et son abattement avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	169
Figure IV-26 : Schéma des transferts de matière à travers la membrane d’osmose inverse	172
Figure IV-27 : Etude de la sensibilité des concentrations du rétentat-sortie (C_{Rs}) et du perméat (C_p) de l’acide acétique au coefficient de diffusion D	176
Figure IV-28 : Etude de la sensibilité des concentrations du rétentat-sortie (C_{Rs}) et du perméat (C_p) aux constantes K_{diff} , K_{ads} et Q_{max} (ab, f).....	176
Figure IV-29 : Etude de la sensibilité des concentrations du rétentat-sortie (C_{Rs}) et du perméat (C_p) aux constantes K_{diff} , K_{ads} et Q_{max} (phol).....	177
Figure IV-30 : Influence de la concentration du rétentat-entrée sur les concentrations du rétentat-sortie et du perméat obtenues avec le modèle	177
Figure IV-31 : Influence de la pression transmembranaire sur les concentrations du rétentat-sortie et du perméat obtenues avec le modèle.....	178
Figure IV-32 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle, constantes de transport obtenues expérimentalement ..	179
Figure IV-33 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle lors de l’ajustement du coefficient de diffusion.....	181
Figure IV-34 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle, condensat modèle.....	182
Figure IV-35 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle, condensat industriel	184

Figure A-1 : Exemple de tracé $\Delta\phi_e=f(\Delta P)$ pour la détermination du potentiel zêta	205
Figure A-2 : Comparaison des isothermes d'adsorption des composés (aa, ab, f et phol) en mélange avec les membranes ESPA2 et BW30.....	211
Figure A-3 : Effet des mélanges sur les taux de rétention, membrane CPA2	227
Figure A-4 : Effet des mélanges sur les taux de rétention, membranes ESPA2 et BW30	228

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Exemples d'applications de l'osmose inverse et leurs paramètres de fonctionnement, unités industrielles	20
Tableau I-2 : Exemples d'applications de l'osmose inverse et leurs paramètres de fonctionnement, essais prospectifs	21
Tableau II-1 : Molécules-cibles et leurs concentrations dans les condensats, d'après (Morin Couallier 2004).....	58
Tableau II-2 : Limites de détection et quantification, répétabilité et précision de la méthode CPG.....	63
Tableau II-3 : Limites de détection et quantification, répétabilité et précision de la méthode HPLC isocratique	67
Tableau II-4 : Limites de détection et quantification, répétabilité et précision de la méthode HPLC en gradient.....	69
Tableau II-5 : Comparaison des concentrations des composés cibles (mol.m^{-3}) obtenues avec les méthodes CPG et HPLC isocratique	70
Tableau II-6 : Comparaison des concentrations des composés cibles (mol.m^{-3}) obtenues avec les méthodes CPG et HPLC gradient.....	71
Tableau II-7. Caractéristiques du condensat traité	77
Tableau II-8. Composition en composés-cibles du condensat traité	77
Tableau II-9. Caractéristiques fournisseurs des membranes testées.....	78
Tableau II-10 : Densités de flux de perméat, membranes SG, SE, CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2	81
Tableau II-11 : Valeurs de conductivité et pH des rétentats-entrée et des perméats, membranes SG, SE, CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2	84
Tableau II-12 : Inhibition, concentrations et taux de rétention des composés-cibles, membranes BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2.....	86
Tableau II-13 : Critère de classification des membranes	88
Tableau III-1 : Composition des condensats modèle et industriel utilisés	99
Tableau III-2 : Caractéristiques physico-chimiques des molécules	101
Tableau III-3 : Potentiels zêta mesurés en présence de condensats modèle et industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30	111
Tableau III-4 : Caractéristiques énergétiques (mJ.m^{-2}) des liquides purs utilisés pour les mesures d'angles de contact (van Oss 1996)	114
Tableau III-5 : Angles de contact ($^{\circ}$) obtenus avec l'eau, le formamide et l' α -bromonaphtalène sur les membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	115
Tableau III-6 : Constantes d'adsorption de Langmuir pour les molécules seules (aa, ab, f et phol), membranes CPA2, ESPA2 et BW30 en réacteur fermé agité	128
Tableau III-7 : Coefficients de diffusion des solutés (ab, f et phol), membrane CPA2 en réacteur parfaitement agité et avec le pilote.....	136
Tableau IV-1 : Comparaison des densités de flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) obtenues avec les pilotes plan et spiralé à 30 bar	147
Tableau IV-2 : Paramètres utilisés dans le modèle	174
Tableau IV-3 : Valeurs nominales des constantes de transport utilisées pour l'étude de sensibilité ..	175
Tableau IV-4 : Constantes de transport choisies pour le modèle (condensat modèle).....	180

Tableau A-1 : Potentiels zêta des membranes CPA2, ESPA2 et BW30 en fonction du pH	205
Tableau A-2 : Constantes d'adsorption de Langmuir pour les molécules en mélange (aa, ab, f et phol), membrane CPA2	206
Tableau A-3 : Isothermes d'adsorption de l'acide acétique, membranes CPA2, ESPA2 et BW30	207
Tableau A-4 : Isothermes d'adsorption de l'acide butyrique, membranes CPA2, ESPA2 et BW30 ..	208
Tableau A-5 : Isothermes d'adsorption du furfural, membranes CPA2, ESPA2 et BW30.....	209
Tableau A-6 : Isothermes d'adsorption du phényl-2-éthanol, membranes CPA2, ESPA2 et BW30..	210
Tableau A-7 : Cinétiques d'adsorption des solutés seuls (aa, ab, f et phol) avec CPA2 en RFA	212
Tableau A-8 : Cinétiques d'adsorption des solutés en mélange équimolaire (aa, ab, f et phol) avec CPA2 sur pilote	213
Tableau A-9 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide acétique seul avec CPA2	214
Tableau A-10 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide butyrique seul avec CPA2	215
Tableau A-11 : Paramètres du procédé d'OI pour le furfural seul avec CPA2	215
Tableau A-12 : Paramètres du procédé d'OI pour le phényl-2-éthanol seul avec CPA2	216
Tableau A-13 : Paramètres du procédé d'OI pour le 2,3-butanediol seul avec CPA2	216
Tableau A-14 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide acétique seul avec ESPA2	217
Tableau A-15 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide butyrique seul avec ESPA2	217
Tableau A-16 : Paramètres du procédé d'OI pour le furfural seul avec ESPA2	218
Tableau A-17 : Paramètres du procédé d'OI pour le phényl-2-éthanol seul avec ESPA2	218
Tableau A-18 : Paramètres du procédé d'OI pour le 2,3-butanediol seul avec ESPA2	219
Tableau A-19 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide acétique seul avec BW30	219
Tableau A-20 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide butyrique seul avec BW30	220
Tableau A-21 : Paramètres du procédé d'OI pour le furfural seul avec BW30	220
Tableau A-22 : Paramètres du procédé d'OI pour le phényl-2-éthanol seul avec BW30	220
Tableau A-23 : Paramètres du procédé d'OI pour le condensat modèle avec CPA2	221
Tableau A-24 : Mélange équimolaire et étude de l'influence du pH sur le condensat modèle avec CPA2	223
Tableau A-25 : Paramètres du procédé d'OI pour le condensat modèle avec les membranes ESPA2 et BW30	225
Tableau A-26 : Influence de la pression transmembranaire (FRV=1 ; pH=3,6) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30.....	229
Tableau A-27 : Influence du pH (FRV=1 ; P _{tm} =5bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30.....	231
Tableau A-28 : Influence du FRV (P _{tm} =10 bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30.....	233

Nomenclature

Symboles latins

Symbole	Signification	Unité	Partie
a	pente des droites d'étalonnage		II.1.1.3.
A	perméabilité de la membrane à la solution	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$	I.4.1.
A'	perméabilité de la membrane à la solution, modèle de Williams	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$	I.4.2.
Abt_i	abattement instantané de l'inhibition	%	II.3.1.3.
Abt_{moy}	abattement moyen de l'inhibition	%	II.4.3.
A_{ei}	aire du pic chromatographique de l'étalon interne		II.1.1.3.
A_i	aire du pic chromatographique du composé i		II.1.1.3.
B	perméabilité de la membrane au soluté	$m.s^{-1}$	I.4.2.
b	ordonnée à l'origine des droites d'étalonnage		II.1.1.3.
B'	perméabilité de la membrane au soluté, modèle de Williams	$m.s^{-1}$	I.4.2.
b_0	constante d'équilibre, modèle de Williams	$m^3.mol^{-1}$	I.4.2.
C	concentration de la solution	$mol.m^{-3}$	I.1.1.
C^*	concentration de la solution qui serait en équilibre avec la concentration moyenne C_m dans la membrane au temps t	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
C'_A	concentration de l'alimentation diluée avec le volume d'eau restant dans le pilote	$mol.m^{-3}$	II.4.3.
C'_R	concentration du rétentat dans la couche de polarisation	$mol.m^{-3}$	I.1.4.
C_0	concentration de la solution au temps initial	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
C_A	concentration de l'alimentation	$mol.m^{-3}$	I.1.1.
C_{ei}	concentration de l'étalon interne	$mol.m^{-3}$	II.1.1.3.
C_{em}	concentration en eau dans la membrane, modèle de Williams	$mol.m^{-3}$	I.4.2.
C_{eq}	concentration dans la solution à l'équilibre d'adsorption	$mol.m^{-3}$	III.3.1.1.
$C_{e,R}$	concentration en eau dans le rétentat	$mol.m^{-3}$	I.4.2.
c_i	fraction molaire du composé i dans la solution	/	I.4.2.
C_i	concentration du composé i dans la solution	$mol.m^{-3}$	I.4.2.
C_{if}	concentration en solution à l'interface avec la membrane	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
C_L	concentration en levures	$cellules.mL^{-1}$	II.2.1.1.
C_m	concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$	I.4.1.
C_m^*	concentration dans la membrane qui serait en équilibre avec la concentration C dans la solution au temps t	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
$C_{m,i}$	concentration du composé i dans la membrane	$mol.m^{-3}$	I.4.2.
C_{m0}	concentration dans la membrane au temps initial	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
C_{meq}	concentration dans la membrane à l'équilibre d'adsorption	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
C_{mif}	concentration dans la membrane à l'interface avec la solution	$mol.m^{-3}$	III.3.1.2.
C_{m-moy}	moyenne logarithmique de la concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$	I.4.1.
$C_{mP,i}$	concentration du composé i dans la membrane coté perméat	$mol.m^{-3}$	I.4.2.
$C_{mR,i}$	concentration du composé i dans la membrane coté rétentat	$mol.m^{-3}$	I.4.2.
C_P	concentration du perméat	$mol.m^{-3}$	I.1.1.

Symbole	Signification	Unité	Partie
C_{Pmoy}	concentration du perméat moyen	mol.m^{-3}	II.4.3.
C_R	concentration du rétentat	mol.m^{-3}	I.1.4.
C_{Re}	concentration du rétentat-entrée	mol.m^{-3}	I.1.1.
$C_{Re-calc}$	concentration du rétentat-entrée calculée par bilan	mol.m^{-3}	IV.1.
C_{ref}	concentration de référence	mol.m^{-3}	I.1.1.
C_{Rs}	concentration du rétentat-sortie	mol.m^{-3}	I.1.1.
C_{sm}	concentration en soluté dans la membrane, modèle de Williams	mol.m^{-3}	I.4.2.
C_t	concentration totale en soluté	mol.m^{-3}	I.4.3.
C_{tm}	capacité totale de la membrane, modèle de Williams	mol.m^{-3}	I.4.2.
C_{tot}	concentration totale dans la membrane	mol.m^{-3}	IV.4.2.
d	distance du plan externe de Helmholtz	m	III.1.1.1.
D	coefficient de diffusion à travers la membrane	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	III.3.1.2.
D_e	coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	I.4.2.
D_i	coefficient de diffusion du composé i à travers la membrane	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	I.4.2.
d_m	diamètre molaire équivalent	m	I.3.1.2.
D_p	débit volumique de perméat	L.h^{-1}	I.1.1.
D_{Re}	débit volumique de rétentat-entrée	L.h^{-1}	I.1.1.
D_{Rs}	débit volumique de rétentat-sortie	L.h^{-1}	I.1.1.
d_s	diamètre de Stokes	m	I.3.1.2.
D_{se}	coefficient de diffusion du soluté dans l'eau	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	I.3.1.2.
D_{sp}	diffusivité du soluté dans les pores	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	I.4.3.
e_p	taille de l'espaceur côté perméat	m	IV.4.1.1.
e_R	taille de l'espaceur côté rétentat	m	IV.4.1.1.
EtOH	concentration en éthanol	g.L^{-1}	II.2.2.
EtOH _i	concentration en éthanol de l'échantillon i	g.L^{-1}	II.2.2.
EtOH _{témoin}	concentration en éthanol du témoin	g.L^{-1}	II.2.2.
$\mathcal{F}$	faraday	C.mol^{-1}	I.4.4.
$F(t)$	conversion normalisée	/	III.3.1.2.
F_s	force motrice du soluté due au gradient de potentiel chimique	N	I.4.3.
F_{se}	force de friction entre le soluté et l'eau	N	I.4.3.
F_{sk}	facteur de Spiegler et Kedem	/	I.4.1.
F_{sm}	force de friction entre le soluté et la membrane	N	I.4.3.
G_s	conductance de la surface des parois du canal	S	III.1.1.2.
h	demi-épaisseur du canal	m	III.1.1.2.
i	soluté en solution	/	I.4.
I_c	courant de conduction	A	III.1.1.2.
I_e	courant d'écoulement	A	III.1.1.2.
Inh	inhibition de la fermentation	%	II.2.2.
Inh _p	inhibition de la fermentation due au perméat	%	II.4.1.3.
Inh _{p moy}	inhibition de la fermentation due au perméat moyen	%	II.5.3.
Inh _{Re}	inhibition de la fermentation du au rétentat-entrée	%	II.3.1.3.
J_e	densité de flux de l'eau pure	$\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	I.4.2.
J_i	densité de flux du composé i	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	I.4.2.
J_p	densité de flux de perméat	$\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	I.1.1.

Symbole	Signification	Unité	Partie
J_{P-T}	densité de flux de perméat à la température de travail T	$L.h^{-1}.m^{-2}$	I.1.5.2.
$J_{P-x^{\circ}C}$	densité de flux de perméat ramenée à x °C	$L.h^{-1}.m^{-2}$	I.1.5.2.
J_S	densité de flux de soluté	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	I.4.1.
k	coefficient de transfert dans la couche limite	$m.s^{-1}$	I.1.4.
K	coefficient de transfert global	$m.s^{-1}$	III.3.1.2.
K_1	perméabilité de la membrane à la solution, modèle SD imperfection	$m.s^{-1}.Pa^{-1}$	I.4.2.
K_2	coefficient de couplage, modèle SD imperfection	$m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$	I.4.2.
K_3	perméabilité de la membrane au soluté, modèle SD imperfection	$m.s^{-1}$	I.4.2.
K_{ads}	constante d'adsorption de Langmuir	$m^3.mol^{-1}$	III.3.1.1.
k_B	constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$	I.3.1.2.
K_{conv}	coefficient de convection	/	I.4.5.
K_d	coefficient de partage du soluté entre la solution et les pores	/	I.4.3.
K_{diff}	constante de diffusion	s^{-1}	IV.4.1.2.
K_e	coefficient de partage de l'eau entre la solution et la membrane	/	I.4.2.
K_f	constante d'adsorption de Freundlich	m	III.3.1.1.
K_i	coefficient de partage du soluté entre la solution et la membrane	/	I.4.2.
K_{ℓ}	constante d'adsorption linéaire	m	III.3.1.1.
k_m	coefficient de transfert dans la membrane	$m.s^{-1}$	III.3.1.2.
K_{ow}	coefficient de partage octanol-eau	/	I.3.3.1.
k_T	facteur de correction de la température	/	I.1.5.2.
L	largeur de la membrane (déterminant celle du canal)	m	III.1.1.2.
ℓ	longueur de la membrane (déterminant celle du canal)	m	III.1.1.2.
L_i	coefficient de proportionnalité (modèle SD)	/	I.4.2.
L_{sp}	coefficient de transport du soluté dû à la pression	$m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$	I.4.2.
m'	pente de la corde qui relie le point de la concentration à l'interface et celui de la concentration à l'intérieur de la membrane	/	III.3.1.2.
m''	écart à l'équilibre	/	III.3.1.2.
MM	masse molaire	$g.mol^{-1}$	
n	constante de Freundlich	/	III.3.1.1.
$\mathcal{N}_A$	nombre d'Avogadro	mol^{-1}	I.3.1.2.
P	pression	Pa	I.
P_e	coefficient de passage de l'eau	$m^2.s^{-1}.Pa^{-1}$	I.4.1.
pKa	constante de dissociation (logarithme)	/	I.3.2.3.
P_m	périmètre mouillé	m	III.1.1.2.
P_p	pression relative du perméat	bar	I.1.1.
P_R	pression relative du rétentat	bar	I.1.1.
P_{Re}	pression relative du rétentat-entrée	bar	I.4.2.
P_{Rs}	pression relative du rétentat-sortie	bar	I.1.1.
P_S	coefficient de passage du soluté	$m^2.s^{-1}$	I.4.1.
Ptm	pression transmembranaire	bar	I.1.1.
Q_{ads}	quantité de molécules adsorbée sur la membrane	$mol.m^{-2}$	III.3.1.1.
Q_{max}	capacité maximale d'adsorption de la membrane	$mol.m^{-2}$	III.3.1.1.

Symbole	Signification	Unité	Partie
q_v	débit volumique à travers le canal	$m^3.s^{-1}$	III.1.2.
R	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	I.1.1.
R^2	coefficient de régression linéaire	/	III.3.3.1.1.
Rs	résolution	/	II.1.1.1.
s	sélectivité	/	II.1.1.1.
S_c	section du canal	m^2	III.1.1.2.
S_m	section "active" de la membrane	m^2	III.1.1.2.
S_{mb}	surface membranaire	m^2	I.1.1.
T	température	$^{\circ}C$ ou K	I.1.1.
t	durée	s	III.3.1.2.
$t_{e,Re}$	temps d'échantillonnage du rétentat-entrée	min	II.3.1.3.
Tr	taux de rétention	$\%$	I.1.1.
tr	temps de rétention	min	II.1.1.1.
Tr_i	taux de rétention instantané	$\%$	II.3.1.3.
Tr_{moy}	taux de rétention moyen	$\%$	II.4.3.
V_A	volume d'alimentation	m^{-3}	I.1.1.
$V_{e,Re}$	volume d'échantillon du rétentat-entrée	L	II.3.1.3.
V_{liq}	volume de liquide	m^3	III.3.1.2.
V_m	volume molaire	$m^3.mol^{-1}$	I.3.1.2.
$V_{m,e}$	volume molaire de l'eau	$m^3.mol^{-1}$	I.4.2.
$V_{m,i}$	volume molaire du composé i	$m^3.mol^{-1}$	I.4.2.
V_{mb}	volume de la membrane	m^3	III.3.1.2.
V_p	volume de perméat	m^3	I.1.1.
V_{Re}	volume de rétentat-entrée	m^3	I.1.1.
V_{Rs}	volume de rétentat-sortie	m^3	I.1.1.
$\dot{V}_R$	débit local de rétentat	$m^3.s^{-1}$	IV.4.1.1.
$\dot{V}_P$	débit local de perméat	$m^3.s^{-1}$	IV.4.1.1.
w	largeur des pics chromatographiques	min	II.1.1.1.
x	axe du transfert à travers la membrane	m	I.4.2.
X_A	fraction molaire en soluté dans l'alimentation	/	I.4.3.
x_i	distance du plan interne de Helmholtz	m	III.1.1.1.
X_p	fraction molaire en soluté dans le perméat	/	I.4.3.
Y	taux de conversion	/	I.1.1.
z	charge du soluté	/	I.4.3.

Symboles grecs

Symbole	Signification	Unité	Partie
α	angle de contact	°	I.3.3.1.
γ	facteur de polarisation de concentration	/	I.1.4.
γ_i	coefficient d'activité du composé i	/	I.4.1.
$\gamma_{mP,i}$	coefficient d'activité du composé i, dans la membrane, côté perméat	/	I.4.2.
$\gamma_{mR,i}$	coefficient d'activité du composé i, dans la membrane, côté rétentat	/	I.4.2.
$\gamma_{P,i}$	coefficient d'activité du composé i, dans le perméat	/	I.4.2.
$\gamma_{R,i}$	coefficient d'activité du composé i, dans le rétentat	/	I.4.2.
γ_L	tension superficielle liquide-vapeur	N.m ⁻¹	III.2.1.
γ_S	tension de surface solide-vapeur	N.m ⁻¹	III.2.1.
γ_{SL}	tension interfaciale solide-liquide	N.m ⁻¹	III.2.1.
δ	épaisseur de la couche active de la membrane	m	I.4.2.
δt	épaisseur totale de la membrane	m	III.1.1.2.
Δ_i	perte en masse de l'échantillon	g	II.2.2.
ΔP	différence de pression entre l'entrée et la sortie du canal	Pa	III.1.1.2.
$\Delta_{\text{témoin}}$	perte en masse du témoin	g	II.2.2.
$\Delta \Pi$	différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane	bar	I.1.1.
$\Delta \varphi_e$	potentiel d'écoulement	V	III.1.1.2.
$\Delta \nu$	élongation de la liaison -OH		I.3.3.1.
ε_0	permittivité du vide	F.m ⁻¹	III.1.1.2.
ε_r	constante diélectrique du solvant	/	III.1.1.2.
ζ	potentiel zêta	V	I.3.2.1.
λ_0	conductivité de la solution	S.m ⁻¹	III.1.1.2.
λ_m	conductivité de la membrane	S.m ⁻¹	III.1.1.2.
μ	viscosité dynamique	Pa.s	I.1.5.2.
μ_i	potentiel chimique du composé i	J.mol ⁻¹	I.4.2.
$\mu_{mP,i}$	potentiel chimique du composé i, dans la membrane, côté perméat	J.mol ⁻¹	I.4.2.
$\mu_{mR,i}$	potentiel chimique du composé i, dans la membrane, côté rétentat	J.mol ⁻¹	I.4.2.
$\mu_{P,i}$	potentiel chimique du composé i, dans le perméat	J.mol ⁻¹	I.4.2.
$\mu_{R,i}$	potentiel chimique du composé i, dans le rétentat	J.mol ⁻¹	I.4.2.
μ_L	vitesse spécifique de croissance des levures	h ⁻¹	II.2.1.1.
μ_T	viscosité dynamique de l'eau à la température de travail	Pa.s	I.1.5.2.
$\mu_{x^\circ C}$	viscosité dynamique de l'eau à x °C	Pa.s	I.1.5.2.
Π	pression osmotique	Pa ou bar	I.1.1.
Π_P	pression osmotique du perméat	Pa ou bar	II.4.3.
Π_{Re}	pression osmotique du rétentat-entrée	Pa ou bar	II.4.3.
Π_{Rs}	pression osmotique du rétentat-sortie	Pa ou bar	II.4.3.
ρ	masse volumique	g.m ⁻³	I.3.1.2.
σ	coefficient de perméation (TPI)		I.4.1.
ψ	potentiel électrique	V	I.4.3.
ω	coefficient de réflexion (TPI)		I.4.1.

Abréviations

Symbole	Signification	Unité	Partie
a.hept	acide heptanoïque		Intro
aa	acide acétique		Intro
ab	acide butyrique		Intro
AB	acido-basique au sens de Lewis		I.3.3.
Acryln	acrylnitrile		I.2.
af	acide formique		Intro
AFM	atomic force miscroscopy : microscopie de force atomique		I.3.1.1.
ah	acide hexanoïque		Intro
ap	acide propanoïque		Intro
ATP	adénosine triphosphate		II.2.1.1.
av	acide valérique		Intro
bdiol	2,3-butanediol		Intro
CaCl ₂	chlorure de calcium		I.3.2.4.
CI	condensat industriel		III.1.
CM	condensat modèle		III.1.
Cond.	conductivité		I.2.
COT	carbone organique total		I.2.4.
CPG	chromatographie en phase gazeuse		II.1.
CV	coefficient de variation		II.1.1.5.
DBO	demande biologique en oxygène		I.
DCE	double couche électronique		III.1.1.1.
DCO	demande chimique en oxygène	g O ₂ .L ⁻¹	Intro
DIF	détecteur à ionisation de flamme		II.1.2.1.
DMSO	diméthylsulfonate		I.1.2.
EDI	électrodialyse inversée		I.2.3.
EI	échange ou échangeuse d'ions		I.2.1.2.
equi	équimolaire		III.3.2.2.
f	furfural		Intro
FRV	facteur de réduction volumique		I.1.1.
FSA	acide fluosilicique		I.2.2.
HF	acide fluorhydrique		I.2.2.
HP	haute pression		II.4.1.
HPLC	high performance liquid chromatography chromatographie liquide haute performance		II.1.
HPLCgrad	méthode HPLC en gradient d'élution		II.1.4.
HPLCiso	méthode HPLC isocratique		II.1.4.
H-S	Helmholtz-Smoluchowski		III.1.1.1.
IAA	industries agro-alimentaires		I.2.1.1.
INRA	institut national de recherche agronomique		III.
KSA	Kimura-Sourirajan analysis		I.4.3.
LD	limite de détection	mol.m ⁻³	II.1.1.2.
LETIAM	laboratoire d'études des techniques et instruments d'analyse moléculaire		II.1.2.1.

Symbole	Signification	Unité	Partie
LQ	limite de quantification	mol.m ⁻³	II.1.1.2.
LW	Lifshitz-Van der Waals		I.3.3.
MEB	microscopie à balayage électronique		I.3.1.1.
MM	masse molaire	g.mol ⁻¹	I.3.1.1.
Na ₂ S ₂ O ₅	métabisulfite de sodium		I.3.2.4.
NaCl	chlorure de sodium		I.1.4.
NF	nanofiltration		I.2.3.
NTU	nephelometric turbidity unit : unité de turbidité néphélométrie		II.3.
OI	osmose inverse		Intro
pH _i	pH d'ionisation		I.3.2.1.
phol	phényl-2-éthanol		Intro
QSAR	quantitative structure activity relation relation structure-activité quantitative		I.3.5.
QSRR	quantitative structure retention relation relation structure-rétention quantitative		I.3.5.
RD	réfractomètre différentiel		II.1.3.2.
RFA	réacteur fermé agité		III.3.2.2.
RPE	résonance paramagnétique électronique		I.3.1.1.
SASA	solvent accesible surface area aire de la surface accessible au solvant		III.1.
SD	solubilisation-diffusion		I.4.
SDI	silt density index		I.1.4.
SDS	sodium dodécyl sulfate		I.3.2.4.
SFPF	surface force pore flow pores et forces de surface		I.4.3.
STEP	station d'épuration		Intro
TASA	total apolar surface area aire totale de la surface apolaire		III.1.
TDS	total dissolved solids		I.2.4.
TFC	thin-film composite		I.3.2.1.
TMP	triméthylolpropane		I.2.1.2.
TPI	thermodynamique des processus irréversibles		I.4.1.
UF	ultrafiltration		I.2.3.
UNGDA	union nationale du groupement des distillateurs d'alcool		Intro
UV	ultraviolet		I.2.3.

Introduction Générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique de recherche sur la valorisation des condensats issus de la concentration des vinasses de distillerie, thématique initiée en 2000 au sein de l'équipe Techniques Séparatives de l'UMR Génie Industriel Alimentaire. Un précédent travail de thèse sur ce thème a montré l'intérêt de l'osmose inverse pour le traitement et le recyclage de ces condensats (Morin Couallier 2004).

Rappelons tout d'abord le contexte industriel et les précédents résultats obtenus. La production d'éthanol est en pleine expansion pour la production de biocarburant. Cette industrie comprend deux principales étapes : la fermentation et la distillation, l'une consommatrice d'eau et l'autre génératrice d'eau.

De nombreuses distilleries utilisent un substrat de fermentation concentré issu des sucreries de betteraves (sirop, égout pauvre ou mélasse) qui doit être dilué. Lors de la fermentation, les levures (*Saccharomyces cerevisiae*) consomment le sucre de la matière première et produisent du dioxyde de carbone et de l'éthanol. Ce dernier est extrait du milieu fermentaire au cours de la distillation. Le résidu de la distillation, appelé vinasses, est concentré par évaporation et valorisé en engrais ou en alimentation animale. Les condensats issus de la concentration des vinasses représentent une quantité importante d'eau, équivalente à celle nécessaire pour la préparation du moût de fermentation. Du fait de leur charge en matière organique (Demande Chimique en Oxygène (DCO) de 2 à 10 g.L⁻¹ selon les distilleries et leur fonctionnement), ils ne peuvent être rejetés sans traitement. Ils sont le plus souvent envoyés en station d'épuration (STEP), ou en lagunage avant épandage. Une voie de valorisation avantageuse serait leur recyclage en fermentation alcoolique permettant de réduire à la fois les rejets et la consommation d'eau au sein de l'usine. Cependant, leur utilisation dans les moûts de fermentation engendre une inhibition de la fermentation comprise entre 25 et 100% selon l'origine des condensats (Morin Couallier 2004). La présence de molécules volatiles organiques inhibant la fermentation impose donc un traitement avant recyclage.

Les composés inhibiteurs formés ont été identifiés et leur origine au sein de la distillerie déterminée (Figure i-1) (Morin Couallier 2004) :

- La mélasse elle-même contient entre autres les acides formique, acétique, butyrique et lactique, en faible concentration.
- Au niveau de la fermentation, des alcools (issus du métabolisme des acides aminés), des acides (issus du cycle de Krebs, de la synthèse des acides aminés ou des acides gras) et des 2,3-diols (issus de la transformation d'acides α -cétoniques) sont générés.
- Au cours de la distillation, les levures, si elles n'ont pas été extraites, peuvent libérer des acides gras qui s'auto-oxydent, formant alors des acides C6, C8, C10.
- Enfin, l'évaporation voit apparaître des dérivés du furane et du benzène, issus de la dégradation acide des sucres restants et/ou de la réaction de Maillard.

Les vinasses légères, issues de la colonne, contiennent donc déjà des composés inhibiteurs. Cependant, elles sont recyclées en fermentation avec un pourcentage variable selon la matière première.

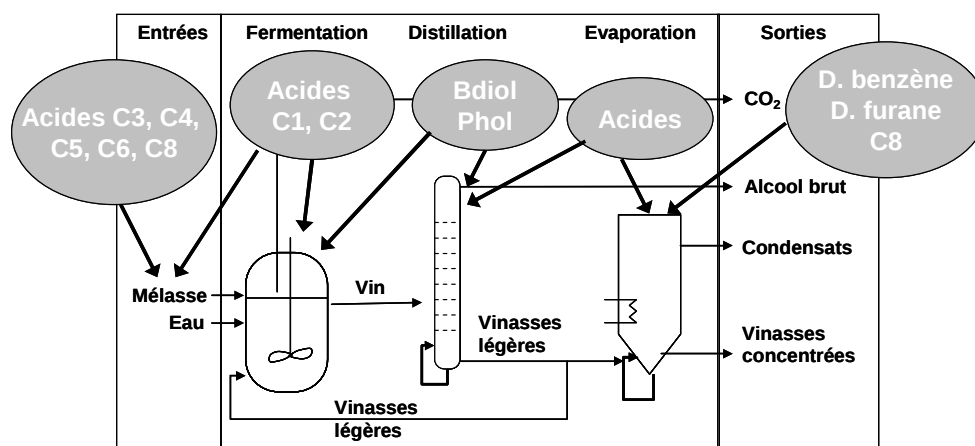


Figure i-1 : Lieu de formation des composés inhibiteurs dans le procédé de production d'éthanol, d'après (Morin Couallier 2004)

Au niveau de l'étape d'évaporation, l'étude des pourcentages de passage d'ions minéraux et des acides acétique et butyrique a montré que le phénomène provoquant la présence de ces molécules organiques dans les condensats est leur volatilisation (Babise et al. 2003), et non le moussage ou le primage. Il n'est donc pas possible de jouer sur les conditions de l'évaporation pour limiter leur entraînement.

Au cours du travail de Morin Couallier (2004), neuf molécules cibles ont été choisies de par leur concentration et/ou effet inhibiteur : les acides formique (af), acétique (aa), propanoïque (ap), butyrique (ab), valérique (av) et hexanoïque (ah), le furfural (f), le phényl-2-éthanol (phol) et le 2,3-butanediol (bdiol).

Des essais prospectifs d'osmose inverse ont montré qu'entre 80 et 100% des composés inhibiteurs peuvent être retenus et qu'à partir d'un condensat provoquant 95% d'inhibition, le perméat produit n'engendre plus que 0 à 15% d'inhibition, selon les conditions de traitement (Morin Couallier et al. 2006b).

Mais, les composés organiques ne sont pas totalement retenus : par exemple, le taux de rétention de l'acide acétique n'excède pas 83% à 40 bar (Morin Couallier et al. 2006b). Les mécanismes de rétention des molécules organiques sont donc différents de ceux des sels, retenus à plus de 98% en osmose inverse.

Par ailleurs, plusieurs études indiquent que de nombreux paramètres physico-chimiques des membranes et des solutés participent aux propriétés de séparation des molécules organiques (Kiso et al. 2001b ; Schutte 2003 ; Bellona et al. 2004). Mais un manque de connaissances et de généralisation existe toujours.

Dans le contexte décrit ci-dessus, nous nous sommes fixés les objectifs suivants :

- repérer et évaluer les interactions soluté-membrane qui participent à la séparation des molécules organiques,
- étudier le fonctionnement du procédé vis-à-vis du recyclage en fermentation alcoolique des condensats de distillerie,
- proposer un modèle de transfert qui prenne en compte ces interactions tout en représentant bien le traitement du condensat industriel.

La première partie du document permettra de poser les bases du fonctionnement de l'osmose inverse et de cerner son domaine d'application. Nous détaillerons également les interactions qui peuvent s'établir entre la membrane et les solutés et nous décrirons les modèles de transfert de matière existant pour ce procédé.

Dans une deuxième partie, nous décrirons les méthodes développées pour réaliser cette étude. Une troisième partie sera dédiée à la compréhension des mécanismes d'interactions qui s'établissent entre les membranes et les solutés.

Enfin, dans une quatrième partie, nous étudierons plusieurs aspects du procédé en tant que tel.

Chapitre I

Analyse Bibliographique

Sommaire du chapitre I

I.1. GENERALITES	9
I.1.1. PRINCIPE.....	9
I.1.2. MEMBRANES ET MODULES	11
I.1.3. MODE DE FONCTIONNEMENT	14
I.1.4. POLARISATION DE CONCENTRATION ET COLMATAGE.....	15
I.1.5. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES	17
I.1.5.1. Pression	17
I.1.5.2. Température	18
I.1.5.3. Débit d'alimentation	18
I.1.5.4. Concentration en soluté.....	18
I.1.5.5. Taux de conversion, durée de filtration et FRV	19
I.2. APPLICATIONS DE L'OSMOSE INVERSE	19
I.2.1. DIVERSITE D'APPLICATIONS.....	25
I.2.1.1. Production d'eau	25
I.2.1.2. Traitement d'effluents industriels	25
I.2.2. DIVERSITE DE MOLECULES A SEPARER.....	26
I.2.3. COUPLAGE AVEC D'AUTRES PROCEDES	28
I.2.4. CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT	29
I.2.5. CONCLUSION	30
I.3. INTERACTIONS ET PROPRIETES DE SEPARATION.....	30
I.3.1. EFFETS STERIQUES	31
I.3.1.1. Etat physique de la membrane	31
I.3.1.2. Taille de la molécule	34
I.3.2. INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES	35
I.3.2.1. Charge des membranes	35
I.3.2.2. Charge des solutés.....	36
I.3.2.3. Influence du pH.....	37
I.3.2.4. Influence de la composition de la solution sur la charge de la membrane	38
I.3.3. ADSORPTION.....	39
I.3.3.1. Evaluation de l'hydrophobicité de la membrane et des solutés	39
I.3.3.2. Conséquences de l'adsorption.....	40
I.3.4. INFLUENCE DES SOLUTES ENTRE EUX	42
I.3.5. CONCLUSION	43
I.4. MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE.....	44
I.4.1. THERMODYNAMIQUE IRREVERSIBLE.....	44
I.4.2. MODELES DE SOLUBILISATION-DIFFUSION.....	46
I.4.3. MODELES DE PORES.....	51
I.4.4. PRISE EN COMPTE DES CHARGES DU SOLUTE ET DE LA MEMBRANE.....	53
I.5. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS	54

Nous nous attacherons dans ce premier chapitre à mieux comprendre le fonctionnement de l'osmose inverse, en particulier envers les molécules organiques.

Après avoir rappelé le principe du procédé, nous dresserons un bilan des applications industrielles et des essais prospectifs, en particulier dans le cas du traitement d'effluents industriels contenant des composés organiques. Nous étudierons ensuite les interactions solutés-membranes qui gouvernent les propriétés de séparation des composés organiques et nous ferons un bilan des modèles décrivant le transfert de matière au sein des membranes d'osmose inverse.

I.1. Généralités

I.1.1. Principe

L'**osmose inverse** est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression (Fell 1995). Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure I-1). Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse : c'est le phénomène d'osmose inverse. La **pression efficace** correspond donc à la pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire, P_{tm}) diminuée de la différence de pression osmotique ($\Delta\Pi$) de part et d'autre de la membrane.

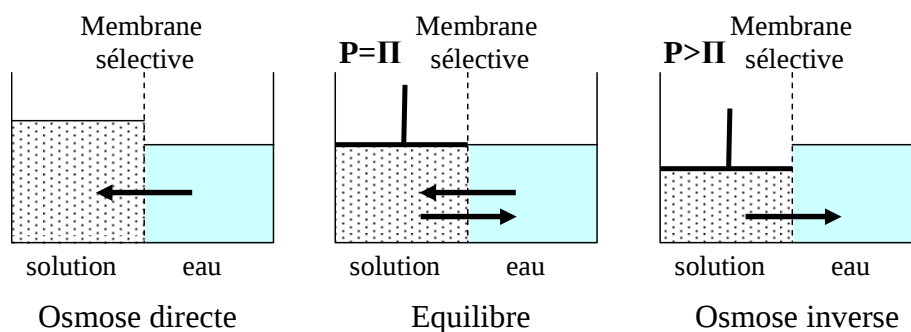


Figure I-1 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse

Pour les solutions diluées, considérées comme thermodynamiquement idéales, la pression osmotique est calculée à partir de l'équation de Van't Hoff (Maurel 1998) :

$$\Pi = CRT \quad \text{I-1}$$

Π : pression osmotique de la solution, Pa

C : concentration de la solution, mol.m^{-3}

R : constante des gaz parfait, $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : température, K

Au cours du procédé, sous l'action de la pression transmembranaire, la solution à traiter, l'alimentation de concentration C_A et de volume V_A , se sépare en deux flux au niveau de la membrane de surface S_{mb} (Figure I-2) : l'un, de concentration C_p , de débit D_p , de volume V_p et de pression relative P_p , passe à travers celle-ci et constitue le perméat ; l'autre, de concentration C_{Rs} , de débit D_{Rs} , de volume V_{Rs} et de pression relative P_{Rs} est retenu et devient le rétentat. Par convention, de manière à rester clair selon les modes de fonctionnement, nous appellerons alimentation ce qui est dans la cuve, rétentat-entrée (concentration C_{Re} , débit D_{Re} , pression relative P_{Re}) ce qui arrive réellement sur la membrane et rétentat-sortie ce qui est retenu et récupéré à la sortie du module membranaire.

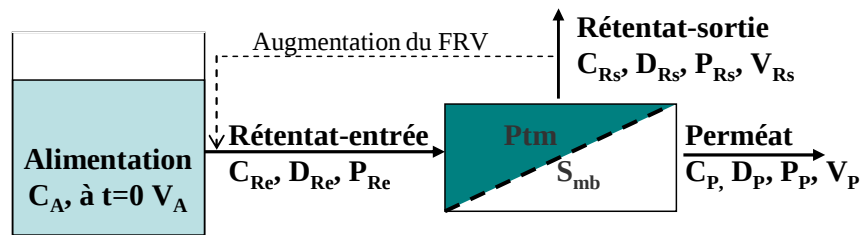


Figure I-2 : Schéma de principe d'une installation d'osmose inverse

Les performances du procédé sont évaluées par plusieurs paramètres :

- La **densité de flux de perméat** ($m.s^{-1}$ ou plus communément $L.h^{-1}.m^{-2}$) permet de connaître la productivité de perméat par rapport à la surface membranaire installée :

$$J_p = \frac{D_p}{S_{mb}} \quad I-2$$

Elle est en général proportionnelle à la pression efficace ($P_{tm} - \Delta\Pi$).

- Le **taux de conversion** Y et le **facteur de réduction volumique** (FRV) permettent d'évaluer le volume traité par rapport au volume initial. Le premier est plus couramment utilisé dans le traitement de l'eau pour des systèmes d'osmose inverse sans recirculation du rétentat. Le second est utilisé dans les industries agro-alimentaires, en particulier lorsque le rétentat-sortie est recirculé en entrée du module membranaire (Figure I-2) :

$$Y = \frac{D_p}{D_{Re}} \text{ avec } Y \leq 1 \quad I-3$$

$$FRV = \frac{V_A}{V_{Rs}} \quad I-4$$

Lorsque le volume de la boucle de recirculation est négligeable :

$$FRV = \frac{D_A}{D_{Rs}} \quad I-5$$

$$\text{Ces deux paramètres sont liés par : } FRV = \frac{1}{1 - Y} \quad I-6$$

- Le **taux de rétention** Tr permet de connaître la sélectivité de la membrane.

$$Tr = \frac{C_{ref} - C_p}{C_{ref}} \cdot 100 \quad I-7$$

Il peut être calculé avec $C_{ref} = C_A$ (ou C_{Re}) (Boussahel et al. 2002 ; Yoon et Lueptow 2005) ou C_{Rs} (Lipp et al. 1994 ; Jung et al. 2007). Cependant, la donnée la plus représentative pour estimer ce qui se passe le long de la membrane serait d'utiliser la moyenne des concentrations d'entrée (C_A ou C_{Re}) et de sortie (C_{Rs}), voire même la moyenne logarithmique (Wilf 2005). C'est rarement le cas dans la pratique.

I.1.2. Membranes et Modules

L'osmose inverse n'a pu se développer que grâce à la mise au point de techniques permettant de préparer des films polymères d'épaisseur très faible, sans quoi les surfaces membranaires à mettre en œuvre pour avoir un rendement suffisant auraient été gigantesques. Les **membranes** utilisées sont donc asymétriques (plusieurs couches d'épaisseur différente) et composites (plusieurs matériaux différents). Les premières membranes d'osmose inverse étaient constituées d'acétate de cellulose asymétrique. Aujourd'hui, la majorité des membranes d'osmose inverse ont une couche active constituée de **polyamide aromatique** déposé sur un support polysulfone sur polyester, présentant une meilleure tenue mécanique, chimique et thermique et générant des densités de flux plus élevées. Elles sont donc en général composées de 3 couches (Figure I-3) :

- La base ($\sim 100 \mu m$), formée d'un matériau inerte type textile tissé ou non (ex : polyester téréphtalique), assure la résistance physique du film. Elle est trop grossière pour permettre le dépôt en couche mince de la partie active.
- Le support ($\sim 50 \mu m$) est une membrane d'ultrafiltration aux pores plus fins, calibrés (ex : polysulfone). Il assure la résistance mécanique de l'ensemble.
- La couche active superficielle ($\sim 0,1$ à $0,2 \mu m$) permet la séparation des espèces. Elle est déposée sur le support. Le polymère le plus employé est le polyamide aromatique. Il est traité différemment selon les fabricants et les modèles employés.

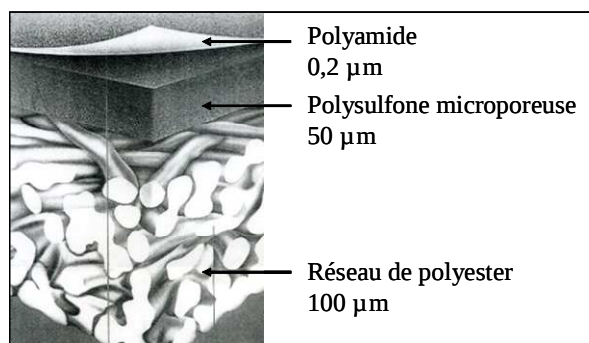


Figure I-3 : Structure des membranes d'osmose inverse en polyamide thin film, d'après (Maurel 2006)

La première étape de la synthèse des membranes consiste à déposer la couche de polysulfone sur la base en polyester. La couche de polyamide est ensuite obtenue par polymérisation interfaciale entre une diamine en solution aqueuse et un chlorure d'acyle dans un solvant organique comme l'hexane (Figure I-4) (Kwak et al. 2001). Cette technique permet d'obtenir une couche à la fois très fine et rugueuse (Tang et al. 2007).

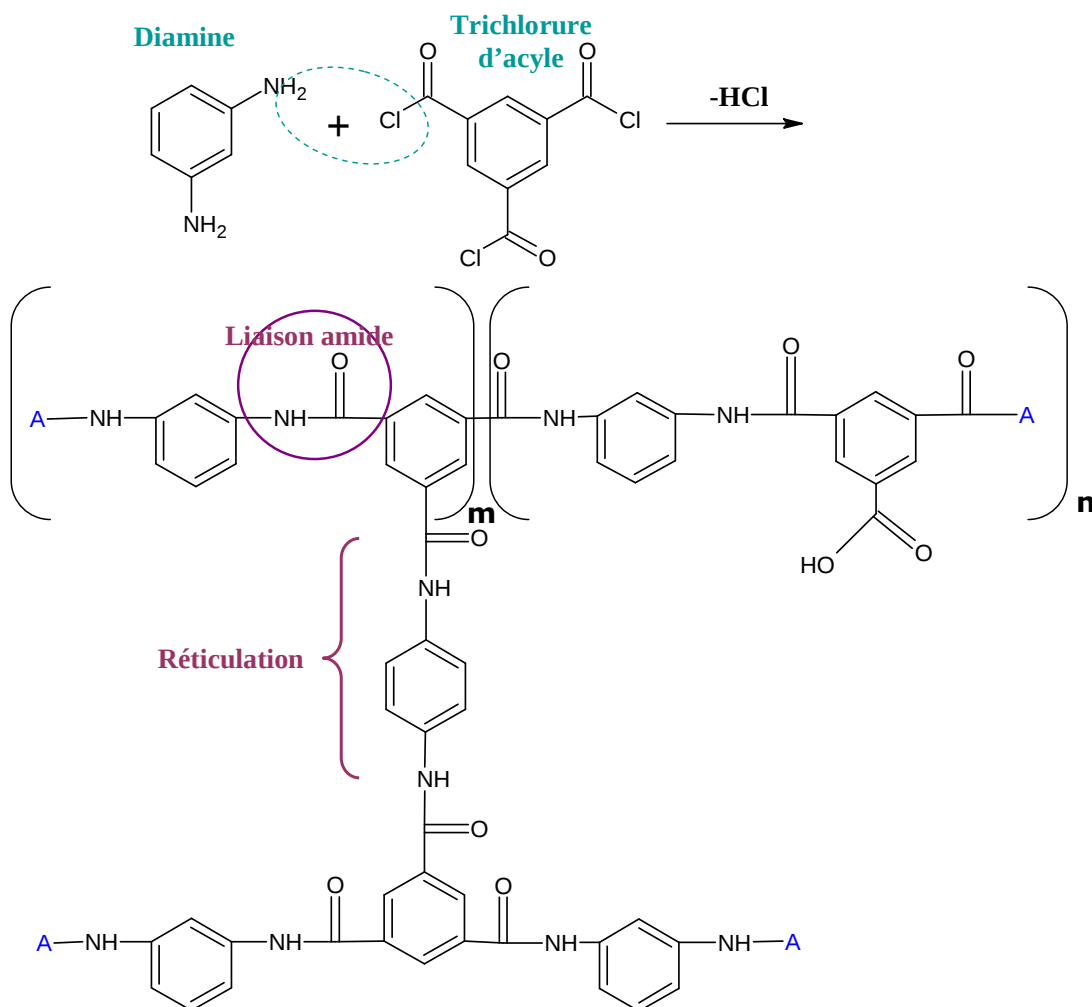


Figure I-4 : Réaction de synthèse du polyamide aromatique

Du fait de leur nature organique, les membranes doivent être utilisées dans des conditions assez restreintes. Leur résistance chimique est limitée en fonctionnement à une gamme de pH généralement comprise entre 2 et 11 sous peine d'hydrolyser les liaisons amides. De plus, les températures maximales de fonctionnement sont de l'ordre de 50°C (Chaufer et al. 1998). Le chlore, utilisé comme agent de désinfection doit être limité car il conduit à une halogénéation des noyaux aromatiques porteurs de fonctions amines. Cette réaction provoque une augmentation du flux et une diminution de la rétention en sels (Chaufer et al. 1998). En revanche, le polyamide présente une bonne tenue bactérienne (Maurel 1998).

L'ajout dans la phase aqueuse d'un agent de polarité intermédiaire entre l'eau et le solvant (DMSO, alcools) permet d'obtenir des membranes dont la rugosité est plus importante. Ainsi,

la densité de flux est plus élevée, tout en maintenant un bon taux de rétention (Hirose et al. 1996 ; Kwak et al. 2001).

Les membranes sont intégrées dans **des modules** qui leur tiennent lieu de support mécanique. Ils doivent tenir aux fortes pressions mises en jeu dans le procédé et être conçus de manière à minimiser la perte de charge, la polarisation de concentration et l'encrassement. Ils doivent de plus être compacts, faciles à installer et avoir un coût le moins élevé possible.

Les modules utilisés dans les procédés membranaires sont de type plans, tubulaires, spiralés ou à fibres creuses. Cependant en OI, les modules spiralés sont majoritairement employés, ainsi que les fibres creuses. Ces deux types de modules ont l'avantage d'être compacts et peu chers, ils présentent de faibles volumes morts et nécessitent une faible consommation énergétique (Liou 1998).

Les **fibres creuses** (Figure I-5) sont rassemblées dans des carters de pression dans lesquels circule le liquide à traiter. La couche active est déposée à l'extérieur des fibres. En osmose inverse, le perméat circule à l'intérieur des fibres et est collecté aux extrémités, rassemblées d'un même côté et fixées sur un support époxy.

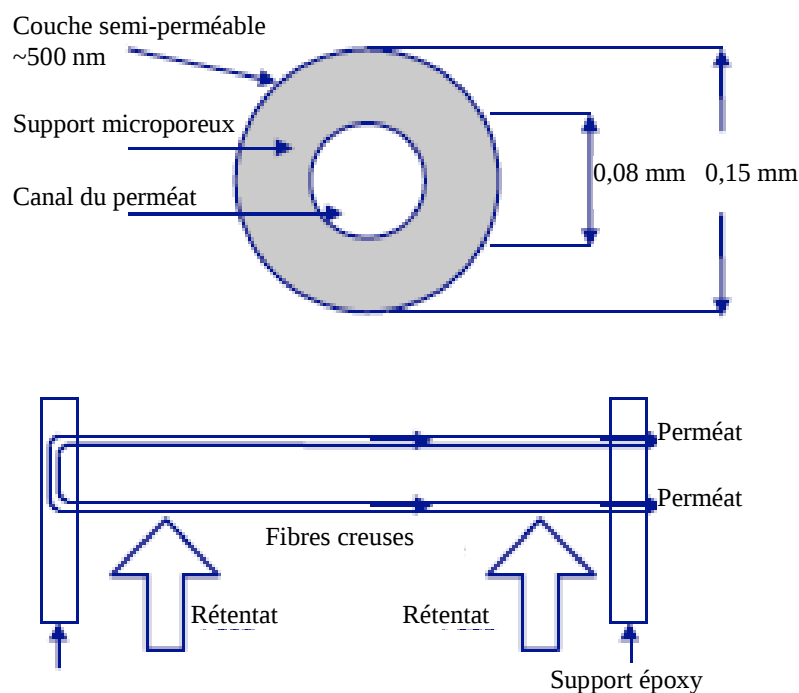


Figure I-5 : Module à fibres creuses, d'après (Wilf 2005)

Les **modules spiralés** sont des cylindres multicouches constitués d'une superposition de feuillets de membranes enroulés autour d'un tube percé qui collecte le perméat (Figure I-6). Ce dernier s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube central tandis que le rétentat circule le long de l'axe dans les canaux formés par les feuillets de membranes.

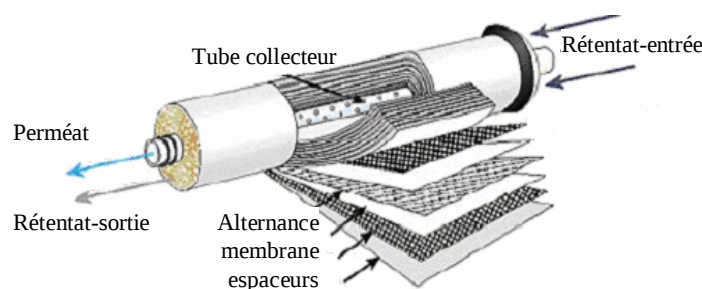


Figure I-6 : Module spirale, d'après (Danis 2003)

Ces modules sont de différents diamètres et longueurs, valeurs exprimées en pouces. Le diamètre est de 2,5, 4 ou 8 pouces et la longueur de 14 ou 40 pouces en général. La taille du module est alors exprimée de la manière suivante : le diamètre est multiplié par 10 et les 4 chiffres obtenus sont mis côte à côte en commençant par le diamètre. Par exemple, un module de diamètre 8'' et de longueur 40'' s'écrit 8040.

I.1.3. Mode de fonctionnement

Dans le cas du traitement de l'eau, le mode continu est largement utilisé, sans recirculation du rétentat. Les modules spirales sont agencés en série dans des carters de pression pouvant accueillir jusqu'à 7 modules. Ces carters sont positionnés en parallèle pour former un train. Plusieurs trains forment alors un étage. Selon les applications et les membranes utilisées, la disposition des modules peut être étagée par rapport au rétentat ou au perméat (Figure I-7, étages par rapport au rétentat) pour former une cascade. Dans les deux cas, comme la quantité de liquide à traiter diminue, la surface membranaire diminue d'un étage à l'autre de manière à maintenir un débit suffisamment élevé dans chaque module (Fell 1995).

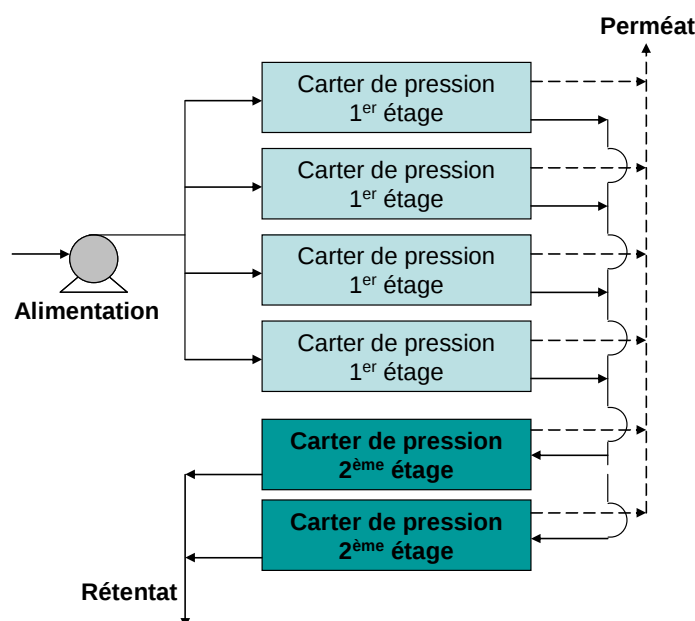


Figure I-7 : Installation d'osmose inverse à deux étages, d'après (Wilf 2005)

Le cas présenté ici (Figure I-7) est étagé par rapport au rétentat. Le premier étage est formé de quatre trains et le second de deux trains. Les perméats sont collectés ensemble pour leur utilisation ultérieure.

Lorsque le volume est faible ou pour des études prospectives, il est possible de travailler en mode discontinu avec recirculation du rétentat-sortie et extraction du perméat (Figure I-2). Le FRV représente alors l'avancée du traitement. En mode continu, chaque étage travaille à un FRV donné qui dépend du taux de conversion de l'étage précédent.

Par exemple, le premier étage voit arriver l'alimentation (FRV = 1). Avec un taux de conversion de 75% (débit de perméat de 75 L.h⁻¹ pour un débit de rétentat-entrée de 100 L.h⁻¹), le rétentat-sortie a atteint un FRV de 4 et son débit est de 25 L .h⁻¹. Il alimente le deuxième étage, dont la surface membranaire doit être plus faible que celle du premier. Si son taux de conversion est de 50%, le FRV de sortie sera de 8.

Les installations sont par ailleurs toujours précédées d'une unité de filtration (filtre à sable par exemple) pour éliminer toute particule susceptible d'endommager les pompes « haute pression » et les membranes.

I.1.4. Polarisation de concentration et colmatage

Du fait de la sélectivité des membranes et du passage d'eau à travers celles-ci, les composés retenus s'accumulent progressivement auprès de la surface membranaire. C'est le phénomène de polarisation de concentration. Ainsi la concentration en soluté dans le liquide près de la membrane C'_R est supérieure à celle dans le rétentat C_R (Figure I-8). Le facteur de polarisation de concentration est défini par :

$$\gamma = \frac{C'_R}{C_R} \quad \text{I-8}$$

Pour les modules spiralés couramment utilisés en osmose inverse, en général $\gamma = 1,2$ (Maurel 2006) ou 1,3 (Lipp et al. 1994). Cependant, ce facteur dépend du débit d'alimentation, ainsi les industriels utilisent des relations empiriques du type (Wilf 2005) :

$$\gamma = \exp\left(\text{cste} \frac{D_{Re} + D_{Rs}}{2}\right) \quad \text{I-9}$$

L'écoulement tangentiel par rapport à la membrane permet de limiter cet effet.

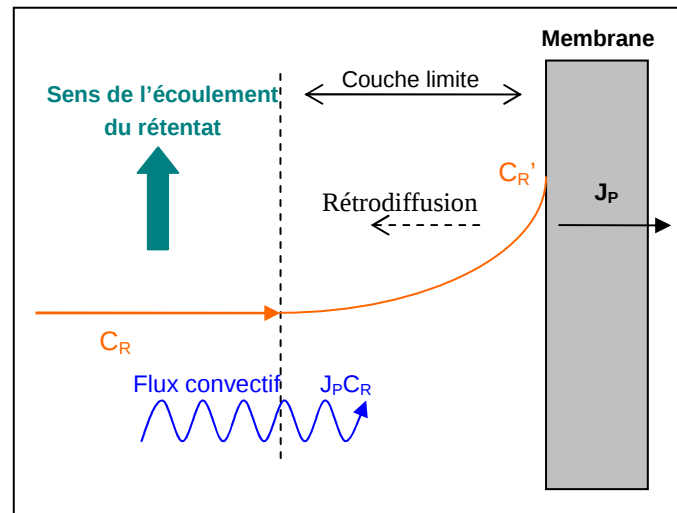


Figure I-8 : Phénomène de polarisation de concentration

Afin d'évaluer plus précisément ce phénomène, la théorie du film est utilisée. Avec le passage d'eau, la concentration d'une espèce près de la membrane augmente jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration dans la couche limite (rétrodiffusion). A l'état stationnaire, on obtient :

$$J_p = k \ln \left(\frac{C'_R - C_p}{C_R - C_p} \right) \quad \text{I-10}$$

Ainsi, la connaissance du coefficient de transfert k dans la couche limite permet de calculer C'_R . Ce coefficient peut être obtenu par des corrélations empiriques reliant les nombres adimensionnels de Reynolds, Sherwood et Schmidt (Maurel 2006).

La concentration en soluté étant supérieure près de la membrane, la pression osmotique l'est aussi. La pression efficace du système s'en trouve diminuée, ainsi que la densité de flux de perméat (Sridhar et al. 2002 ; Madaeni et Mansourpanah 2003). Cela peut également conduire à un passage plus important des solutés dont le taux de rétention diminue. De plus, si l'on atteint la limite de solubilité des sels, ces derniers peuvent précipiter sur la membrane et en modifier les performances. Les sels les plus courants dans les solutions traitées par osmose inverse sont le sulfate de calcium et de baryum, la silice active ainsi que le carbonate et le phosphate de calcium (Wilf 2005). La polarisation de concentration favorise également le colmatage par formation d'une couche de gel ou par adsorption de composés organiques (Sablani et al. 2001 ; Al-Wazzan et al. 2003).

La propension d'un liquide à colmater les membranes est évaluée par une mesure empirique de l'indice de colmatage ou Silt Density Index (SDI, annexe I.1). Le principe consiste à mesurer le temps de passage d'un volume d'eau à traiter connu à travers une membrane filtrante de porosité calibrée à $0,45 \mu\text{m}$, neuve et après 15 min de filtration. Une formule établie convertit ce temps en indice. Le mode opératoire est simple et rapide,

l'appareillage léger et adapté à des mesures sur site. Cependant, cette mesure ne réagit pas de manière linéaire d'un colmatant à l'autre (Abdel-Jawad et al. 2002).

Le colmatage peut parfois avoir un effet positif sur la rétention (Madaeni et Mansourpanah 2003). En effet, il peut se former une membrane dynamique qui régule la perméabilité et la sélectivité de la membrane, de telle sorte que ses propriétés intrinsèques n'ont plus aucune influence.

Dans la pratique, le taux de rétention du chlorure de sodium (NaCl) peut être vérifié avant et après chaque essai pour s'assurer de l'absence de colmatage et de la bonne intégrité structurale de la membrane (Kosutic et al. 2000). Cependant, il est en général suffisant de contrôler la densité de flux à l'eau dans des conditions standard.

Lorsque les performances standard ne sont pas conformes aux performances initiales de la membrane ou lorsque la valeur de la densité de flux de perméat en fonctionnement atteint 80% de sa valeur initiale (Wilf 2005), la membrane subit un nettoyage chimique. Ce nettoyage peut être effectué avec des solutions acides (acide chlorhydrique, citrique, nitrique), basiques (soude, potasse) ou contenant un pourcentage de solvant (méthanol) selon les espèces à éliminer.

Le colmatage peut être accentué aux fortes pressions et/ou fortes densités de flux, l'accumulation d'espèces près de la membrane étant alors plus importante. C'est pourquoi pour le traitement d'effluents colmatants, les densités de flux maximales conseillées par les fournisseurs sont de l'ordre de $25\text{-}30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. De plus, à des pressions élevées, la couche colmatante est susceptible d'être compactée (Li et al. 2007), entraînant des modifications de la densité de flux de perméat et des taux de rétention.

I.1.5. Influence des paramètres opératoires

De nombreux paramètres ont des influences, parfois opposées, sur les performances du procédé d'osmose inverse. L'idéal est d'obtenir une densité de flux et un taux de rétention élevés, mais parfois les conditions de fonctionnement ont des effets antagonistes sur ces paramètres.

I.1.5.1. Pression

La pression de fonctionnement (P_{tm}) doit avant tout être supérieure à la pression osmotique. Par exemple, Sridhar et al. (2002) constatent que pour une pression appliquée inférieure à 8,9 bar, aucun perméat n'est produit lors du traitement d'un effluent d'industrie d'huile végétale. Ainsi, la pression efficace ($P_{tm} - \Delta\Pi$) correspond à la pression qui conduit réellement à la production de perméat. Plus cette pression est élevée, plus le flux de perméat est important (Padilla et Tavani 1999 ; Galambos et al. 2004 ; Lin et Yang 2004).

De même, le taux de rétention augmente lorsque la pression augmente (Sridhar et al. 2002 ; Lin et Yang 2004). Pour Lin et al. (2004), la DCO du perméat passe de $6,7 \text{ mg.L}^{-1}$ à 2,1 bar à

3,1 mg.L⁻¹ à 6,3 bar. Le taux de rétention augmente de 96,9% à 98,6%. Sridhar et al. (2002) expliquent l'augmentation du taux de rétention de la manière suivante : lorsque la pression transmembranaire augmente, le flux de solvant augmente proportionnellement tandis que le flux de solutés augmente moins rapidement. La concentration en soluté dans le perméat s'en trouve diminuée et par conséquent le taux de rétention augmenté.

I.1.5.2. Température

L'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité des solutions, et par conséquent une augmentation de la densité de flux de perméat (Bilstad 1995), d'environ 3% par degré Celsius (Maurel 1998). Le taux de rétention diminue. En effet, la diffusivité de l'eau et des solutés augmente avec la température (Girard et Fukumoto 2000).

Afin de prendre en compte la variation de la viscosité de l'eau, même si ce n'est pas le seul paramètre dépendant de la température, il est d'usage de ramener les densités de flux à une température de référence (x) (Allègre et al. 2004) :

$$k_T = \frac{\mu_T}{\mu_{x^\circ C}} \quad \text{I-11}$$

$$J_{p-x^\circ C} = J_{p-T} \cdot k_T \quad \text{I-12}$$

k_T : facteur correctif à appliquer pour passer de J_{p-T} à $J_{p-x^\circ C}$

μ_T , $\mu_{x^\circ C}$: viscosités dynamiques à T, la température de travail, et x la température de référence, en Pa.s

J_{p-T} , $J_{p-x^\circ C}$: densités de flux de perméat à T, la température de travail, et à x la température de référence, en L.h⁻¹.m⁻²

Par ailleurs, pour une pression donnée, le compactage de la membrane est d'autant plus important que la température est élevée (Maurel 1998). Il est donc important de vérifier que la membrane et le module aient une tenue suffisante à la température de fonctionnement choisie. En général, la température maximale conseillée est de l'ordre de 50°C.

I.1.5.3. Débit d'alimentation

L'augmentation du débit d'alimentation engendre une augmentation de la vitesse de circulation le long de la membrane. Plus elle est importante, plus les phénomènes de turbulence sont favorisés et plus la polarisation de concentration diminue (Cornelissen et al. 2001). La concentration aux abords de la membrane et le colmatage sont alors moins importants, et la diminution de densité de flux de perméat au cours du temps aussi.

I.1.5.4. Concentration en soluté

Lorsque la concentration de l'alimentation augmente, la densité de flux diminue (Bilstad 1995). Il y a deux raisons à cela. D'une part, l'augmentation de la concentration engendre une augmentation de la pression osmotique côté rétentat, provoquant une diminution de la pression efficace. Sans augmentation de pression transmembranaire pour la contrer, le flux diminue (Allègre et al. 2004). D'autre part, l'augmentation de concentration peut accentuer le

colmatage par gélification ou précipitation des solutés (Al-Wazzan et al. 2003). Cependant, cette tendance n'est pas systématique (Galambos et al. 2004).

Le taux de rétention aussi peut diminuer lorsque la concentration en soluté augmente (Sridhar et al. 2002). En effet, la diminution de la pression efficace et donc de la densité de flux de perméat engendre une augmentation de la concentration dans le perméat.

I.1.5.5. Taux de conversion, durée de filtration et FRV

En mode continu, plus le taux de conversion est élevé, plus le flux diminue (Kim et al. 2005). En effet, la concentration côté rétentat augmente avec le taux de conversion, la pression osmotique côté rétentat et le colmatage augmentent aussi. Le même effet est obtenu en mode discontinu avec une durée de filtration et donc un FRV importants.

Par conséquent, en ce qui concerne le colmatage, il est plus intéressant de travailler à bas taux de conversion ou FRV. En revanche, un fort taux de conversion est favorable à la consommation énergétique, qui est inversement proportionnelle à ce paramètre (Maurel 1998).

Les paramètres de fonctionnement ayant le plus d'influence sur l'augmentation du flux de perméat sont par ordre d'importance : la pression, la température, le débit d'alimentation et la concentration de l'alimentation (Girard et Fukumoto 2000).

I.2. Applications de l'osmose inverse

L'osmose inverse présente des avantages par rapport à d'autres procédés de traitement des effluents. Elle permet d'avoir un traitement plus poussé que la nanofiltration, en particulier en ce qui concerne l'abattement de la couleur, de la dureté et de la conductivité. A la différence des procédés biologiques, elle permet de séparer les molécules non biodégradables, en particulier les composés colorés. Contrairement à l'ultrafiltration, elle retient des composés dissous. Par ailleurs, elle permet d'abattre plusieurs paramètres de qualité à la fois : par exemple, DCO et coloration (Allègre et al. 2004).

L'osmose inverse a été mise en place dans de nombreux cas de traitements des eaux et est de plus en plus utilisée pour le traitement d'effluents industriels. Ces derniers ont des compositions complexes et contiennent souvent des composés organiques. Un bilan des applications a été dressé et les paramètres utilisés ou obtenus dans les différentes études industrielles (Tableau I-1) et prospectives (Tableau I-2) ont été rassemblés.

Tableau I-1 : Exemples d'applications de l'osmose inverse et leurs paramètres de fonctionnement, unités industrielles

Industrie : eaux traitées	Utilisation perméat (P) et rétentat (R _s)	Configuration Membrane	P _{tm} , T, D _{Re} , pH	C _A /C _{Re} (→ C _P)	Tr	D _P , J _P , Y	Couplage	Référence
Métallurgie : régénération de résines EI	P : réutilisation R _s : évaporation / cristallisation	Modules 8040 (336 m ²) Du Pont Permasep B15	25-35 bar 16°C 16,6 m ³ .h ⁻¹ pH 8-10	TDS ~12,5 g.L ⁻¹ (→0,55)	TDS : 98,3 %	J _P : 26,8 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Borsani et al. 1996)
Métallurgie : eaux de rivière	P : eau de procédé	Modules 8040				Y : 90%	UF-OI	(Clever et al. 2000)
Lixiviats	P : eau de procédé	Module 4040 Membrane peu colmatante (7 m ²)	10 bar 25-30°C		Cond. : 98,5%	J _P : 22-15 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 10%	Réacteur à membrane	(Cornelissen et al. 2001)
STEP		Module spiralé Filmtec BW30-362FR2 (fouling resistant)	1050 m ³ .j ⁻¹			J _P : 16,2 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 76%	Désinfection	(Redondo 2001)
IAA : viande	P : réutilisation R _s : rejet	Module spiralé Filmtec SW30		TDS = 42 g.L ⁻¹		Y : 32%	NF + OI	(Redondo 2001)
Potabilisation : eau saumâtre de puit	P : irrigation	1120 modules 8040 Filmtec SW30-8040	61 bar 20 °C	TDS = 33000 mg.L ⁻¹ (→ 438)	Sels : 99,3% TDS : 98,7 %		NON	(Redondo 2001)
Sortie de STEP	P : irrigation	48 modules 8040 8 carters (1440 m ²) Filmtec BW30	9 bar	DCO = 50 mg.L ⁻¹ (→13) Sels : ~1000 mg.L ⁻¹	Sels : 98,5-99%	Y : 17-21%	Coagulation floculation	(Abdel-Jawad et al. 2002)
Potabilisation d'eaux souterraines	P : irrigation	4 modules spiralés, 1 carter Fluid System 4820XR 1 module fibres creuses Du Pont 8540 SW	0,83 m ³ .h ⁻¹	TDS = 11322 mg.L ⁻¹	TDS : 98 % DCO : 100% DBO : 35%	D _P : 1000 L.h ⁻¹ Y : ~48%	NON	(Al-Wazzan et al. 2003)
Engrais azotés : condensats d'évaporation	P : refroidissement R _s : réutilisation	105 modules 8040 (3150 m ²)	16-48 bar 44 m ³ .h ⁻¹ pH 2-9 (→ 7)	NH ₄ NO ₃ = 8 g.L ⁻¹ (→ 0,032)	NH ₄ NO ₃ : 99,6%		Dégazage	(Noworyta et al. 2003)
Peinture (TMP) : condensats d'évaporation	P : tour de refroidissement, régénération EI R _s : réutilisation	24 modules 8040 4 carters en série (880 m ²) Hydranautics HSY-SWC1	50 bar 35°C 10 m ³ .h ⁻¹ pH 3 (→ 10,5)	COT 2500-4000 mg.L ⁻¹ (→ 24-1100)	COT : ~98,9%	J _P : 13 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 92-94%	NON	(Into et al. 2004)

Tableau I-2 : Exemples d'applications de l'osmose inverse et leurs paramètres de fonctionnement, essais prospectifs

Industrie : eaux traitées	Utilisation du perméat (P) et du rétentat (R _s)	Configuration Membrane	P _{tm} , T, D _{Re} , pH	C _A /C _{Re} (→ C _P)	Tr	D _P , J _P , Y	Couplage	Référence
Sortie de STEP : élimination NH ₄ NO ₃	P : rejet R _s : stripping	1 module 2540 Filmtec SWHR40 (2,1 m ²) 1 module tubulaire PCI (0,861 m ²)	15-25°C 1,2 m ³ .h ⁻¹	N total : 30 mg.L ⁻¹	N total : 92-98%	J _P : 5-20 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Bilstad 1995)
Textile : dégommage de la soie	P : rejet R _s : récupération séricine	2 modules 4040 Separem (12 m ²)	35 bar 25°C	DCO : 2,3 g.L ⁻¹ Séricine : 1,9 g.L ⁻¹	Séricine: 90,3-96,6% Cond. : 90-96%	J _P : 8-13,6 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 88%	UF-OI	(Fabiani et al. 1996)
Traitement de surface : acide fluorhydrique	P : réutilisation comme solution ultrapure d'acide fluorhydrique	Modules 2514 : Filmtec SW30HR, Hydranautics CPA2, Desalination Syst Desal3	13,8 bar 24°C 0,8 m ³ .h ⁻¹	HF : 1 % m, FSA : 0,05 % m Trace d'ions	HF : 97% FSA : 90% Ions : 99%	J _P : 13-26 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Mukherjee et al. 1996)
Papeterie		Planes (52,9 cm ²) : Koch Fluid Systems TFC-ULP, Desal11	10 et 15 bar 40 °C	DCO = 1500 mg.L ⁻¹ (→ 100) Sulfate : 480 mg.L ⁻¹ (→ 5)	DCO = 93% Sulfate : 98,9%	J _P : 40-50 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Mänttari et al. 1997)
Tannerie	P : rejet	Osmonics 192 HR (1,68 m ²)	13 bar 25°C	C _R total : 750 mg.L ⁻¹ (→ 10)	C _R : 98,6%	J _P : 0,7 L.h ⁻¹ .m ⁻²	UF + OI	(Padilla et Tavani 1999)
IAA : condensats d'évaporation lait	P : Réutilisation ou chaudière	Modules spiralés (80 m ²) RO basse pression	4 bar 1-2 m ³ .h ⁻¹	DCO : 5-45 mg.L ⁻¹ (→ 1-8)	DCO : ~85%	J _P : 4,3 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NF + NF	(Mavrov et Bélières 2000)
IAA : douches de saucisses	P : rinçage tiède	Modules spiralés (80 m ²) RO basse pression	1,5 bar 1-2 m ³ .h ⁻¹	COT : 8-260 mg.L ⁻¹ (→ 1,4-2,5) Cond. : 1000 µS.cm ⁻¹ (→ 120)	COT : 99% Cond. : 88%	J _P : 3,5-4 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NF + NF	(Mavrov et Bélières 2000)
IAA : rinçage de bouteilles eaux minérales et limonades	P : Réutilisation ou chaudière	Modules spiralés (80 m ²) RO basse pression	4 bar 1-2 m ³ .h ⁻¹	DCO : 216-2275 mg.L ⁻¹ (→ 1,8-50)	DCO : 99,1-97,8%		NF	(Mavrov et Bélières 2000)

Exemples d'applications de l'osmose inverse et ses paramètres de fonctionnement, essais prospectifs (suite)

Industrie : eaux traitées	Utilisation du perméat (P) et du rétentat (R _s)	Configuration Membrane	P _{tm} , T, D _{Re} , pH	C _A /C _{Re} (→ C _P)	Tr	D _P , J _P , Y	Couplage	Référence
Agriculture	P : irrigation	Module 4040 Filmtec BW30					Clarification, EDI, UF	(Gotor et al. 2001)
Engrais azotés (NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻)	P : chaudière R _s : réutilisation	Module 2540	14 bar	N total : 0,5 g.L ⁻¹ pH 1-2	NH ₄ NO ₃ : 94%	Y : 80%	NON	(Karabelas et al. 2001)
Engrais azotés (SiF ₆ ²⁻ /F)	R _s : réutilisation	Module 2540	30 bar 30°C pH 1-2 (→ 7)	SiF ₆ ²⁻ : 2-5 g.L ⁻¹	Si ⁴⁺ : 99% F ⁻ : 97%	Y : 80%	UF	(Karabelas et al. 2001)
Textile : traitement secondaire	P : réutilisation en bain de teinture R _s : STEP	Module 4040 Filmtec TW30-LE	13 bar	DCO : 10 mg.L ⁻¹ (→ 8) Cond. : 2350 µS.cm ⁻¹ (→ 330)	DCO : 20% Cond. : 85,9%	Y : 40%	UF	(Marcucci et al. 2001)
Traitement de surface : bains de rinçage	P : réutilisation R _s : déchet à traiter	4 modules 4040 1 carter (24 m ²)	18-27 bar 1,3-1,9 m ³ .h ⁻¹	TDS : 339 mg.L ⁻¹ (→ 6,5)	Ions : 95% TDS : 99%	J _P : 40 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 75-95%	NON	(Benito et Ruiz 2002)
IAA : huile végétale	P : rejet	Module 2540 (2,5 m ²) Permionics SW	55,2 28°C	TDS : 10411 mg.L ⁻¹ (→ 62) DBO : 420 mg.L ⁻¹ (→ 0)	TDS : 99,4% DBO : 100%	J _P : 52,5 L.h ⁻¹ .m ⁻²	Coagulation floculation	(Sridhar et al. 2002)
Effluent synthétique : organique + ions	/	Planes (30 cm ²) : Filmtec HR95PP, Osm SEPA-MS05, Desalination System DESAL 3B et 3LP	14,7-39,2 bar 25°C 0,1 m ³ .h ⁻¹ pH 9	(NH ₄) ₂ SO ₄ : 700 mg.L ⁻¹ (→4) CN ⁻ : 100 mg.L ⁻¹ (→9) Acrylnitrile : 50 mg.L ⁻¹ (→25)	SO ₄ ²⁻ : 96-99,5% NH ₄ ⁺ : 72-84% CN ⁻ : <0 ou 19% Acryln : 3-27%		NON	(Bodalo- Santoyo et al. 2003)
Pharmacie : synthèse alcaloïdes d'opium		Planes (155 cm ²) et 2540	25 bars 25°C	DCO = 1015 mg.L ⁻¹	DCO : 98% Cond. 99%	J _P : 16 L.h ⁻¹ .m ⁻²	UF	(Koyuncu 2003)
Production d'alcool		Planes (20 cm ²)	10 bar 25°C	DCO = 29-32 g.L ⁻¹ (→ 10 - 20)	DCO : 10-52%	J _P : 13-73 kg.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Madaeni et Mansourpanah 2003)

Exemples d'applications de l'osmose inverse et ses paramètres de fonctionnement, essais prospectifs (suite)

Industrie : eaux traitées	Utilisation du perméat (P) et du rétentat (R _s)	Configuration Membrane	P _{tm} , T, D _{Re} , pH	C _A /C _{Re} (→ C _P)	Tr	D _P , J _P , Y	Couplage	Référence
Pétrole : eau de forage	P : irrigation	Module 4040 Osmonics AG4040FF (BWHR)	0,06-0,9 m ³ .h ⁻¹	TDS : 6554 mg.L ⁻¹ (→ 295) COT : 77,4 mg.L ⁻¹ (→ 18,4)	TDS : 95,5% COT : 76,2%		préfiltration poussée, EI, lagunage	(Murray- Gulde et al. 2003)
Traitement de surface	P : réutilisation	Module 2514 Hydranautics ESPA1	10 bar 25°C pH 2,5	HCO ₃ ⁻ : 24,2 mg.L ⁻¹ (→ indétectable)	Cond. : 97-99 % COT : 44-56%	J _P : 44-56 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 23%	UF + OI	(Qin et al. 2003)
Textile : teinture	P : teinture ou diafiltration R _s : réutilisation	1 module 2540 (2,3 m ²) Osmonics AD-2540F	70 bar 40°C 0,5 m ³ .h ⁻¹	NaCl : 31 g.L ⁻¹ (→ 2)	NaCl : 97,2%		NF + OI	(Allègre et al. 2004)
Laiteries filtration frontale	P : chaudière, refroidissement, lavage R _s : réutilisation	Planes (44,2 cm ²) : Osmonics DESAL 3SF, Koch Fluid Systems TFC-ULP et TFC-HR, Filmtec BW30	25 bar 25°C pH : 6,6	DCO : 36 g.L ⁻¹ (→ 0,05 - 0,12)	DCO > 99,8% Cond. : 96%	J _P : 3,5-4 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Balanec et al. 2004)
Effluent synthétique : organique + ions	/	1 module 2514 (0,56 m ²) Hydranautics 4 modules en série, 2 à pH 7,5 et 2 à pH11)	40 bar 30°C	idem	SO ₄ ²⁻ : 99,9% NH ₄ ⁺ : 98,9% CN ⁻ : 99,3% Acryln : 65,5%	J _P : 38 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NON	(Bodalo- Santoyo et al. 2004)
IAA	P : rejet ou réutilisation	Planes (360 cm ²) Filmtec SWHR 30-80	30 bar 30°C 300 L.h ⁻¹	DCO : 1200-9500 mg.L ⁻¹ (→20-100)	DCO : 99-99,5%	J _P : 10 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 68-86%	NON	(Galambos et al. 2004)
Pharmacie : synthèse antibiotique	P : STEP R _s : UF et cristallisation de l'antibiotique	Plane (155 cm ²) Nitto Denko NTR-7459	18 bar	DCO = 10-40 g.L ⁻¹ (→ 0,2) Antibiotique = 1 g.L ⁻¹ (→ 0,08)	DCO : 98% Antibiotique : 92%	J _P : 10 L.h ⁻¹ .m ⁻²	UF	(Li et al. 2004)
Traitement de surface : rinçage du polissage	P : eau de procédé ultrapure R _s : ozonation et rejet	Module spiralé Filmtec TW30-1812-50	20-65 bar	DCO = 220 mg.L ⁻¹ (→ 3,1 - 6,7)	DCO : 96,9-98,6%	J _P : 5-25 L.h ⁻¹ .m ⁻²	Coagulation- floculation	(Lin et Yang 2004)

Exemples d'applications de l'osmose inverse et ses paramètres de fonctionnement, essais prospectifs (suite)

Industrie : eaux traitées	Utilisation du perméat (P) et du rétentat (R_s)	Configuration Membrane	P_{tm}, T, D_{Re}, pH	C_A/C_{Re} (→ C_P)	Tr	D_p, J_p, Y	Couplage	Référence
Tannerie	P : réutilisation	6 modules spiralés 2 carters Hydranautics	23 bar 25-30°C 1 m ³ .h ⁻¹ pH 7	TDS : 3370-7190 mg.L ⁻¹ DCO : 150-355 mg.L ⁻¹	NaCl : 94-98% TDS : 98%	J _p : 5-15 L.h ⁻¹ .m ⁻² Y : 58%	NF + OI	(Suthanthararajan et al. 2004)
Fabrication de teintes	P : rejet ou réutilisation	Planes (300 cm ²) Osmonics AG Desal	30 bar 20 °C	DCO : 3-5 g.L ⁻¹	DCO : 98,4% Noir : 53,2% Jaune : 96,6%	J _p : 5 L.h ⁻¹ .m ⁻²	NF	(Kim et al. 2005)

I.2.1. Diversité d'applications

I.2.1.1. Production d'eau

Pour les pays dont les ressources en eaux sont limitées, comme le Koweït ou le Maroc, l'osmose inverse s'avère un bon procédé de traitement des eaux naturelles afin de les rendre aptes à leur utilisation en agriculture ou à la consommation humaine (Tahri 2001 ; Abdel-Jawad et al. 2002 ; Al-Wazzan et al. 2003). Historiquement, l'osmose inverse a été employée pour dessaler l'eau de mer dans les pays côtiers. Par exemple, sur l'île de Malte, quatre usines de dessalement de l'eau de mer produisent 116 400 m³ d'eau potable par jour (Marty 1999). C'est encore aujourd'hui, et peut-être plus que jamais, l'application principale de ce procédé. Devant l'augmentation des besoins en eau potable, les industriels ont dû étendre les sources d'eau à purifier. Les eaux souterraines ou de surface plus ou moins saumâtres (Redondo 2001 ; Al-Wazzan et al. 2003) sont devenues de bonnes candidates. Les effluents de stations d'épuration peuvent également être utilisés pour générer, après passage dans une unité d'osmose inverse, une eau non potable mais utilisable en irrigation (Abdel-Jawad et al. 2002) ou pour des industries de galvanoplastie (Redondo 2001) par exemple.

Un des grands avantages de l'osmose inverse est qu'elle produit de l'eau suffisamment pure pour être utilisée comme vapeur pour les générateurs électriques (Anonyme) ou les chaudières (Tjomb 1999), et dans les tours de refroidissement (Anonyme). La source utilisée peut être de l'eau de rivière, de l'eau de ville (Tjomb 1999 ; Anonyme) ou des eaux usées de procédés.

La bonne qualité de l'eau produite permet également de l'utiliser comme eau de procédé (Clever et al. 2000). Par exemple, dans les industries agro-alimentaires (IAA), le producteur d'eaux-de-vie Courvoisier obtient son eau de procédé en traitant de l'eau de forage par osmose inverse (Tjomb 1998b). Cerestar (produits amylacés) traite de l'eau de rivière (Gattegno 1998) et Pagès Védrenne (liquoriste) de l'eau de ville (Anonyme 2004).

I.2.1.2. Traitement d'effluents industriels

En ce qui concerne les effluents industriels, l'osmose inverse est assez performante pour traiter les condensats de différentes origines. Les condensats de concentration de nitrate d'ammonium peuvent être traités et recyclés, comme chez Nitrogen Works Tarnow (Noworyta et al. 2003). Le perméat rejoint les circuits de refroidissement et le rétentat l'unité de production. Au niveau d'une unité de production de triméthylolpropane (TMP) (Into et al. 2004) en Suède, le rétentat est recyclé dans l'unité. Le perméat est utilisé comme eaux de chaudière ou de régénération des résines échangeuses d'ions (EI). Cette dernière utilisation de l'eau osmosée est présente dans d'autres usines de pétrochimie (Wong 2000). L'osmose inverse peut aussi être utilisée pour traiter, et non produire, ces solutions de régénération des résines. C'est le cas, entre autre, dans une usine de production d'acier (Borsani et al. 1996) où le perméat est ensuite utilisé comme eau de procédé.

Cette technique trouve également des applications dans l'industrie des semi-conducteurs qui nécessite une eau très pure chimiquement, physiquement et biologiquement. Osmonics, par exemple, a mis en place plus de 140 unités dans le monde pour les eaux de rinçage des procédés de placage de métaux (Anonyme). Le perméat est réutilisé comme eau de rinçage et le rétentat réintègre les bains de placage.

L'eau de rinçage des canettes en aluminium (Anonyme) peut aussi être traitée pour être réutilisée avec la même fonction dans le procédé. Chez les producteurs d'amidon, le jus de pomme de terre peut être séparé en deux flux : le rétentat, valorisé en alimentation animale et le perméat, utilisé dans les circuits de rinçage et nettoyage (Tjomb 1998a). Au Danemark, les industriels des produits de la mer utilisent l'osmose inverse pour traiter leurs effluents et réduire leur consommation d'eau en réutilisant le perméat dans l'unité de mise en filets des harengs (Tjomb 1998a).

Une dernière finalité de l'osmose inverse est de traiter les effluents pour autoriser leur rejet. C'est le cas par exemple des eaux de forages pétroliers ayant été en contact avec les hydrocarbures, trop chargées pour être rejetées dans le milieu naturel (Anonyme). Le procédé Phytapur de la société Michael Paetzold permet, lui, de traiter par osmose inverse les effluents provenant du nettoyage du matériel de pulvérisations phytosanitaires avant leur rejet (Caillaud 2004).

L'utilisation de l'osmose inverse est en pleine expansion pour le traitement des effluents industriels (Tableau I-2). De nombreuses études prospectives sont menées à l'échelle du laboratoire dans des domaines d'application très variées comme la chimie/pharmacie (Koyuncu 2003 ; Li et al. 2004) (Karabelas et al. 2001 ; Kim et al. 2005), les IAA (Koyuncu et al. 2000 ; Mavrov et Bélières 2000 ; Sridhar et al. 2002 ; Balannec et al. 2004), la papeterie (Mänttari et al. 1997 ; Koyuncu et al. 1999), les semi-conducteurs (Mukherjee et al. 1996 ; Benito et Ruiz 2002 ; Qin et al. 2003 ; Lin et Yang 2004) ou le textile (Fabiani et al. 1996 ; Padilla et Tavani 1999 ; Marcucci et al. 2001 ; Allègre et al. 2004 ; Suthanthararajan et al. 2004 ; Kim et al. 2005). Pour ces diverses études, comme au niveau industriel, l'eau obtenue est soit rejetée, soit recyclée dans le procédé qui la génère, soit utilisée au sein de l'usine pour une autre application.

Cette grande diversité d'application implique une grande diversité de molécules à séparer.

I.2.2. Diversité de molécules à séparer

Deux grandes familles de molécules sont potentiellement retenues lors du procédé d'osmose inverse : les sels (ions inorganiques) et les molécules organiques (ionisées ou non). Mais si le but premier du procédé est parfois de retenir les molécules de l'une ou l'autre de ces familles, l'ensemble des impuretés est en général retenu. Certaines études ne se focalisent d'ailleurs sur aucune des familles et envisagent un traitement global.

Le traitement des sources d'eau naturelle est en général considéré comme un dessalement bien que des molécules organiques soit également retenues. (Redondo 2001 ; Abdel-Jawad et al. 2002 ; Al-Wazzan et al. 2002).

Pour la production de vapeur et d'eau pour les tours de refroidissement, les ions inorganiques sont à éliminer en priorité pour éviter la formation de précipités qui entarttreraient le matériel (Anonyme). Il en est de même pour le traitement des eaux de régénération des résines échangeuses d'ions (Borsani et al. 1996).

La dénitrification d'eaux de STEP (Bilstad 1995) tout comme le traitement des condensats des usines de fertilisants (Noworyta et al. 2003) visent à éliminer les ions NH_4^+ et NO_3^- .

Dans l'industrie des semi-conducteurs, on retrouve principalement dans les effluents des espèces inorganiques même s'il peut y avoir quelques graisses (Benito et Ruiz 2002). En particulier, les métaux doivent être retenus en quantité pour pouvoir être recyclés dans le procédé (Qin et al. 2003).

Pour la production d'eaux de procédé, on cherche à obtenir de l'eau très pure, que ce soit en composition inorganique ou organique (Clever et al. 2000). Le traitement des eaux de forage pétrolier (Murray-Gulde et al. 2003) vise aussi à éliminer des molécules des deux familles.

L'utilisation de l'osmose inverse pour le traitement des effluents de gravure à l'eau forte est originale. Le but est de laisser passer non seulement l'eau mais aussi l'acide fluorhydrique (HF) et de retenir l'acide fluosilicique (FSA) et une trentaine d'autres impuretés inorganiques présentes à l'état de trace (Mukherjee et al. 1996).

Les effluents pharmaceutiques sont, eux, plus concernés par la rétention des molécules organiques comme les antibiotiques (Li et al. 2004). Il en est de même pour les condensats d'usine pétrochimique (Into et al. 2004). Les effluents de dégomme de la soie (Fabiani et al. 1996) contiennent principalement des protéines ($\text{MM} \sim 10000 \text{ g.mol}^{-1}$).

Dans l'industrie de l'huile végétale (Sridhar et al. 2002), les deux familles de molécules sont également concernées mais sous forme de paramètres globaux, même si le but est parfois d'éliminer les huiles et composés organiques (Galambos et al. 2004).

Les effluents des IAA sont en général assez concentrés en composés organiques, qu'il faut éliminer au cours du traitement. Toutefois, les sels sont retenus par la même occasion (Koyuncu et al. 2000 ; Balannec et al. 2004), ce qui permet d'utiliser le perméat en eaux de chaudière ou autres applications nécessitant une eau très pure. C'est le cas également en pétrochimie (Wong 2000), papeterie (Mänttari et al. 1997 ; Koyuncu et al. 1999), teinture textile (Marcucci et al. 2001 ; Allègre et al. 2004) et tannerie (Padilla et Tavani 1999 ; Suthanthararajan et al. 2004) où le traitement élimine à la fois des composés organiques et inorganiques. Cependant lorsque l'osmose inverse est précédée d'un autre traitement, elle ne sert plus qu'à éliminer les sels.

Il est donc clair que l'osmose inverse peut-être un procédé performant en ce qui concerne la rétention de molécules organiques. Cependant, les cas présentés ici concernent le plus souvent des molécules de masse molaire assez élevées.

I.2.3. Couplage avec d'autres procédés

Selon l'application envisagée, le procédé d'osmose inverse n'est pas toujours efficace employé seul. Il fait de plus en plus partie intégrante de systèmes de procédés, en particulier pour les effluents complexes. Au lieu d'utiliser une seule opération unitaire dans des conditions drastiques permettant d'obtenir la qualité de perméat souhaitée, il est parfois plus intéressant de coupler plusieurs opérations fonctionnant dans des conditions optimales et permettant d'atteindre le même but de manière plus douce.

L'ajout systématique et indispensable d'un système sommaire de préfiltration n'est pas considéré comme un couplage. Cette préfiltration, sur filtre à cartouche ou à manche, permet d'éliminer les particules qui endommageraient les pompes et les membranes. De même, le prétraitement de l'effluent (ajustement du pH, ajout de séquestrants anti-tartre...) n'entre pas dans la catégorie « couplage ».

Cependant, pour éviter les problèmes de colmatage de la membrane, ce prétraitement doit parfois être approfondi. Une étape de coagulation/floculation/filtration peut être ajoutée en amont de l'osmose inverse pour éliminer les particules et colloïdes (Abdel-Jawad et al. 2002 ; Lin et Yang 2004). L'ultrafiltration (UF) est également beaucoup employée (Clever et al. 2000 ; Koyuncu 2003).

Dans d'autres cas, l'osmose inverse est considérée comme le post-traitement d'un autre procédé comme la nanofiltration (NF) (Mavrov et Bélières 2000) ou l'UF (Fabiani et al. 1996). Elle peut alors être conduite à des pressions moins élevées et avec moins de risque de colmatage (Kim et al. 2005) pour retenir les ions monovalents et les petites molécules organiques.

Pour parfaire la déminéralisation de l'eau, en vue par exemple d'une utilisation en chaudière, un passage du perméat sur résines échangeuses d'ions peut être effectué en sortie du procédé d'osmose inverse (Clever et al. 2000). Lorsqu'il est riche en gaz dissous comme l'ammoniac (Noworyta et al. 2003), le perméat peut être dégazé avec un contacteur à membrane.

Le rétentat aussi peut nécessiter un deuxième traitement. Par exemple, un rétentat riche en antibiotiques peut être concentré plus fortement par ultrafiltration pour favoriser la cristallisation et la récupération du produit à haute valeur ajoutée (Li et al. 2004).

Dans d'autres cas, sa concentration par évaporation et cristallisation (Borsani et al. 1996), peut permettre de le rejeter en tant que déchet solide.

L'osmose inverse est parfois intégrée à d'importants systèmes de procédés. Par exemple, un enchaînement oxydation, filtration sur double média, adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, désinfection par des rayons ultraviolets (UV), osmose inverse et dégazage a été mis en place pour traiter un effluent d'usine pétrochimique (Wong 2000). Le perméat est utilisé comme eau de dilution pour les solutions de régénération des résines échangeuses d'ions. Un couplage réacteur à membrane/osmose inverse est effectué pour traiter les lixiviats de décharge (Cornelissen et al. 2001). Un couplage clarification/électrodialyse inversée

(EDI)/UF/OI/désinfection par UV permet de recycler des eaux agricoles en irrigation (Gotor et al. 2001).

I.2.4. Conditions de fonctionnement

Au niveau industriel (Tableau I-1), les modules employés sont majoritairement spiralés de taille 4040 ou 8040 et présentent des surfaces membranaires allant de 7 à 3150 m². Le critère d'efficacité majoritairement étudié est la rétention des sels (Total Dissolved Solids TDS, conductivité) avec de très bons taux de rétention (98 à 99,6%). L'abattement de la DCO ou du carbone organique total (COT) fait aussi partie des finalités de l'osmose inverse, mais dans une moindre mesure au niveau industriel. Ici encore les taux de rétention sont bons (98,9-100%).

La gamme de pression utilisée est très large, de 9 à 60 bar, car elle dépend énormément de la pression osmotique de l'alimentation. Du fait de la sensibilité des membranes à la chaleur, la gamme de température est elle assez restreinte (15 à 35°C). Le pH est parfois ajusté de manière à obtenir de meilleures performances. Le taux de conversion est très variable, de 10 à 94% et dépend beaucoup de la composition de l'alimentation. Le débit d'alimentation, lui, dépend de l'application et de la surface membranaire mise en jeu. Il varie donc dans une large gamme, de 10 à 44 m³.h⁻¹. Les densités de flux de perméat ont des valeurs classiques, dépendant de la pression transmembranaire, comprises entre 13 et 27 L.h⁻¹.m².

Au niveau prospectif (Tableau I-2), les pilotes employés vont du petit pilote de laboratoire à membranes planes (de 20 à 360 cm²) au pilote à module(s) spiralé(s) de taille variable. Majoritairement, ce type d'études est réalisé avec des pilotes munis d'un module 2540 (2,3 m² en moyenne) mais on trouve également des études avec un ou plusieurs modules 4040 (7 m² environ).

Dans ces cas, l'abattement de la DCO devient un enjeu important, ce qui montre l'intérêt de plus en plus élevé qui est porté à ce type de séparation (molécules organiques). Les taux de rétention obtenus sont parfois moins bons qu'au stade industriel : de 90 à 99,8% en moyenne pour la DCO avec ponctuellement des valeurs assez mauvaises (50%) et 72 à 99,5% pour les sels avec également des valeurs à 50%. Les taux de conversion, eux, sont assez élevés, de 60 à 95%. Comme au niveau industriel, les pressions varient de 15 à 70 bar et les températures de 15 à 40°C. On trouve quelques essais d'osmose inverse basse pression (P<10 bar), mais ces exemples sont encore assez rares. Les débits d'alimentation varient de 0,1 à 10 m³.h⁻¹. Les flux obtenus sont très variables également puisque parfois des problèmes inattendus de colmatage peuvent survenir. Ils varient entre 5 et 50 L.h⁻¹.m⁻² avec des valeurs exceptionnelles inférieures à 1 L.h⁻¹.m⁻².

I.2.5. Conclusion

Le procédé d'OI est de plus en plus utilisé pour le traitement d'effluents et permet d'éliminer une grande variété de molécules. Il est rarement utilisé seul au niveau industriel. Selon le but à atteindre, les unités d'osmose inverse peuvent être couplées à des pré ou des post traitements. Il apparaît un fort souci de recyclage du perméat (irrigation, refroidissement, chaudières...) et du rétentat, mais il est en général plus difficile de trouver une utilité à ce dernier. Il existe des exemples de traitements de condensats et de rétention de molécules organiques. Il est donc envisageable d'utiliser ce procédé pour le traitement des condensats de distilleries.

Par ailleurs, la littérature fait part de différentes échelles d'études. Tout d'abord, les membranes pouvant traiter efficacement l'effluent sont sélectionnées avec un pilote à membranes planes. Les performances des différentes membranes choisies sont comparées en terme de taux de rétention et de colmatage. Les membranes les plus intéressantes sont ensuite testées avec un pilote de taille plus importante, en général avec un module spiralé 2540. Cela permet d'optimiser les paramètres de fonctionnement. Une dernière étape consiste à mettre en place un pilote semi-industriel sur site pour valider les résultats obtenus à l'échelle pilote.

Cependant, les études concernant le traitement d'effluents industriels restent relativement empiriques, en particulier lorsque des molécules organiques sont mises en jeu. Devant le développement de ce type d'applications, des études plus fondamentales ont été réalisées depuis la fin des années 70 pour comprendre les mécanismes de rétention de ces molécules, mettant en jeu un grand nombre de phénomènes comme nous allons le voir dans la partie suivante. Il est rare dans les études de traitement d'effluents industriels de trouver des liens entre les performances du procédé à l'échelle industrielle ou pilote et les mécanismes de rétention des molécules mises en jeu.

I.3. Interactions et propriétés de séparation

En ce qui concerne les molécules organiques, les propriétés de séparation ne sont pas facilement prédictibles. En effet, il a été montré qu'elles résultent d'interactions de diverses natures entre le soluté et la membrane : des effets stériques, des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et de Lifshitz-van der Waals (entre dipôles permanents ou induits). Par ailleurs, la solution dans laquelle les espèces sont solubilisées peut modifier ces propriétés d'interactions et celles de la membrane.

Dans un premier temps, nous ferons abstraction de cet environnement pour pouvoir poser les bases des mécanismes d'interactions soluté-membrane. Ensuite, nous étudierons les effets de la solution prise dans sa globalité sur la séparation des solutés.

Rappelons tout d'abord la structure du polyamide, polymère majoritairement utilisé comme couche active des membranes d'osmose inverse (Figure I-9).

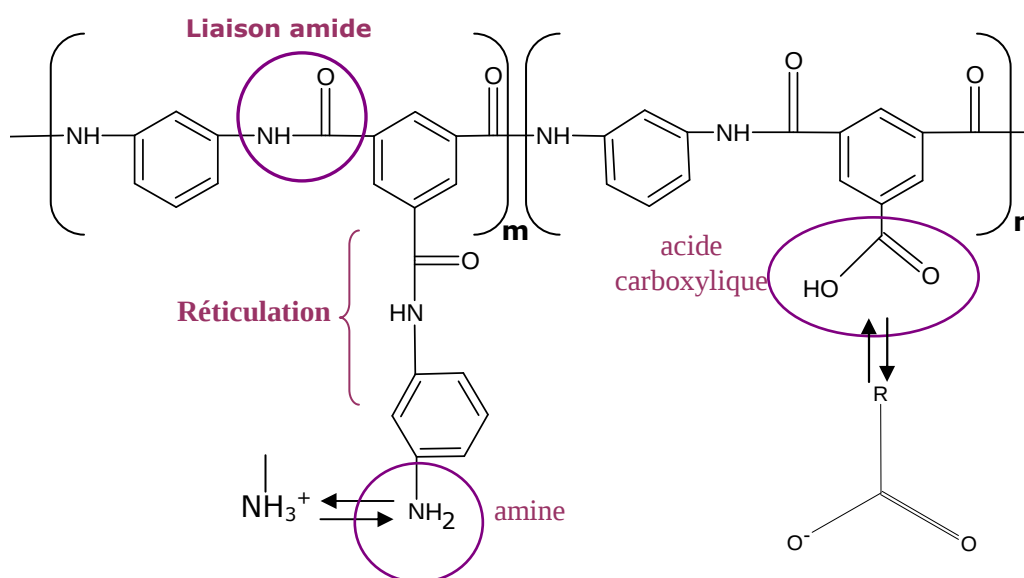


Figure I-9 : La molécule de polyamide et ses équilibres acido-basiques

De par cette structure, plusieurs types d'interactions peuvent se produire entre les molécules en solution et la surface de la membrane :

- Les fonctions acides carboxyliques et amines libres (non engagées dans une liaison de réticulation) sont susceptibles de s'ioniser, arborant ainsi respectivement une charge négative et positive et pouvant alors s'engager dans des liaisons électrostatiques fortes. Ils peuvent également participer à des liaisons hydrogène.
- Les noyaux aromatiques peuvent développer des interactions π - π avec le nuage électronique d'une autre molécule aromatique, pour former un nuage d'électrons global plus stable.
- Les liaisons amides peuvent développer des interactions de Lifshitz-van der Waals plus faibles, par les doublets d'électrons libres des atomes d'azote et d'oxygène.

I.3.1. Effets stériques

I.3.1.1. Etat physique de la membrane

Les propriétés physiques de la membrane comme le nombre de pores, leur forme ainsi que la rugosité de la surface, jouent un grand rôle dans la rétention des solutés.

La **porosité** est exprimée par la taille, la distribution de taille et le nombre de pores effectifs dans la couche active. Le terme « pore » pour les membranes d'osmose inverse correspond à un espace vide dans le polymère par lequel le transport du fluide peut avoir lieu sous l'action d'une force motrice. Dans une membrane dense, les pores sont des vides de moins de 0,5 nm de diamètre, qui sont formés naturellement dans les polymères solides. Ces pores, ou défauts de densité, sont causés par des irrégularités de l'entremêlement des chaînes de polymères. Ils peuvent aussi être créés par les contractions locales des polymères cristallisables lors de leur cristallisation. Ces pores peuvent être circulaires ou non, fermés ou ouverts, et former un réseau continu d'interconnexions. Ils sont susceptibles d'accueillir de petites molécules qui

au cours de leur transport à travers ce pore interagissent fortement avec ses parois (Kosutic et al. 2000).

Le premier paramètre donnant une indication sur la « porosité » de la membrane est son taux de rétention en chlorure de sodium (NaCl), mesuré par le fabricant dans des conditions standard, qui lui sont spécifiques. Il a été bien corrélé au taux de rétention de certains pesticides (Kiso et al. 2000), de polysaccharides et d'alcools (Kiso et al. 2001a ; Bellona et al. 2004). Une autre étude sur 36 composés organiques semi-volatils et volatils d'intérêt environnemental, de masse molaire (MM) comprise entre 70 et 300 g.mol⁻¹ (Agenson et al. 2003) montre qu'en général les taux de rétention les plus forts sont obtenus pour les membranes aux taux de rétention en NaCl les plus élevés.

La taille et la distribution des pores peuvent être estimées par la rétention d'une molécule de masse molaire connue dont le diamètre est calculé à partir de l'équation de Stokes ou bien à partir d'un jeu de molécules de diamètre connu (Yoon et Lueptow 2005). La taille moyenne de pore est la taille pour laquelle il y a 50% de rétention. L'écart-type par rapport à la moyenne géométrique donne une information sur la distribution de la taille des pores (Gumi et al. 2003).

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie de force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fournissent une caractérisation directe de la taille des pores. L'analyse d'images obtenues par AFM permet d'avoir accès à la taille moyenne, la distribution de taille, la densité de pores et la porosité de surface (Bowen et al. 1996 ; Gumi et al. 2003). Cette technique est la plus utilisée car elle s'opère à pression atmosphérique, sans prétraitement de la membrane (sèche). Les résultats de MEB dépendent du mode de balayage et du traitement de l'échantillon. Ce dernier provoque une rétraction des pores, la taille de pores mesurée est alors plus faible que par AFM (Kim et al. 1999). Gumi et al. (2003) montrent que la taille de pores obtenue par AFM est 2 à 4 fois supérieure à celle obtenue avec la rétention de molécules données. La première méthode correspond en fait à la taille maximale de pores tandis que la seconde donne la taille minimale. La différence de résultat est également due à l'incertitude de la méthode visuelle.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique bien établie pour caractériser les membranes. Cette méthode permet d'étudier la structure des membranes synthétiques en analysant le signal de RPE grâce à une électrode incorporée dans la membrane, le signal dépendant de l'environnement de l'électrode (Gumi et al. 2003). Le spectre de RPE présente 2 pics, l'un correspondant à l'électrode dans le pore et l'autre dans la matrice polymère. Le rapport des hauteurs de pics donne la répartition pore/matrice dans la membrane (Gumi et al. 2003).

Cependant, les résultats obtenus par les méthodes indirectes (rétention de composés connus) et les méthodes optiques sont assez différents (Bowen et al. 1997 ; Bellona et al. 2004).

Kosutic et al. (2000) étudient la porosité de membranes commerciales en polyamide et rapportent que les différences de performances sont principalement causées par des différences de porosité. Par ailleurs, ils indiquent que la variation de la pression de travail a une influence sur cette porosité et donc sur les performances des membranes. Pour certaines membranes, l'augmentation de pression induit un effet de compaction qui fait diminuer la densité de flux de perméat et la taille des pores tout en augmentant leur nombre.

Le pH peut avoir une influence sur la porosité : à pH élevé, la répulsion entre groupements acides négatifs au sein de la membrane peut engendrer une augmentation de la taille des pores (Berg et al. 1997).

Un autre paramètre permettant d'évaluer l'état de la surface est la **rugosité** de la membrane. Elle permet de quantifier les indentations de la surface de la membrane. Pour cela, à partir d'une technique permettant d'avoir accès à la topographie de la surface, telle que l'AFM (Gumi et al. 2003), la rugosité est définie comme la moyenne arithmétique ou quadratique des hauteurs des déviations par rapport au plan central (Norberg et al. 2007).

En caractérisant les membranes par AFM, Kwak et al. (2001) montrent que la densité de flux de perméat est très dépendante de la rugosité de la membrane et de sa surface spécifique. Hirose et al. (1996) indiquent que la relation est presque proportionnelle entre la densité de flux et les paramètres de rugosité obtenus par cette méthode.

La rugosité pourrait être augmentée lorsque les polyamides sont méta-orientés (Gumi et al. 2003). La distance N-H.....O est alors trop élevée pour qu'il puisse se former des liaisons H stabilisantes (Figure I-10).

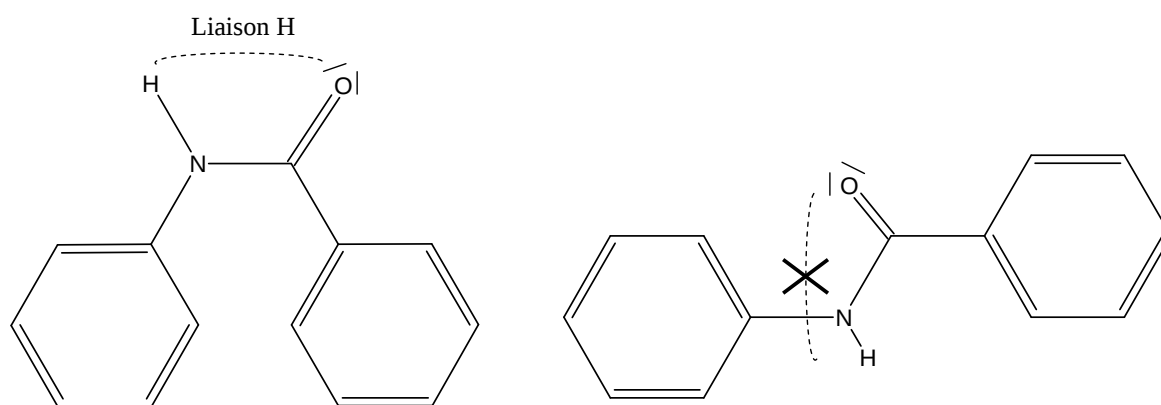


Figure I-10 : Orientation des liaisons amides et liaison hydrogène

I.3.1.2. Taille de la molécule

Pour les molécules non chargées, peu polaires, la **masse molaire** peut fournir une première information sur la rétention (Kiso et al. 2001b) avec de bonnes corrélations (Ozaki et Li 2002). Cependant, elle ne renseigne pas sur l'encombrement stérique de la molécule. L'évaluation de la taille et de la géométrie de la molécule couplée à la taille de pores peut être un meilleur descripteur que la masse molaire et le taux de rétention en NaCl (Bellona et al. 2004). En effet, des pesticides ayant une section, et non une masse molaire, plus faible sont moins bien retenus (Berg et al. 1997).

D'autres paramètres ont été développés pour évaluer la taille des molécules et la corréler au taux de rétention : le diamètre de Stokes, le diamètre molaire équivalent, la largeur moléculaire, le diamètre moléculaire, la taille moyenne (Van der Bruggen et al. 1999 ; Kiso et al. 2001a ; Kiso et al. 2001b ; Agenson et al. 2003)

Le **diamètre de Stokes** est utilisé en biologie moléculaire pour caractériser la taille des protéines à partir du temps d'élution sur une colonne de chromatographie. Il est défini comme suit :

$$d_s = 2 \frac{k_B T}{6\pi\mu D_{se}} \quad \text{I-13}$$

d_s : diamètre de Stokes du soluté, m

k_B : constante de Boltzmann, $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

μ : viscosité dynamique de l'eau, Pa.s

D_{se} : coefficient de diffusion du soluté dans l'eau, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Le diamètre de Stokes est souvent utilisé pour évaluer la gêne stérique mais les coefficients de diffusion ne sont pas toujours connus pour les composés organiques (Ozaki et Li 2002).

Le **diamètre molaire équivalent** est calculé à partir du volume molaire (Van der Bruggen et al. 1999) :

$$d_m = 2 \left(\frac{3}{4} \frac{V_m}{\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I-14}$$

$V_m = MM/\rho$: volume molaire, $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

MM : masse molaire, g.mol^{-1}

ρ : masse volumique, g.m^{-3}

N_A : nombre d'Avogadro, mol^{-1}

Ces deux diamètres sont obtenus en considérant que les molécules sont des sphères rigides, approximation qui n'est pas toujours valable. D'autres descripteurs ont donc été développés en utilisant des logiciels de mécanique moléculaire. Différentes constructions géométriques autour de la molécule dans sa conformation la plus stable (minimisation de son énergie libre) donnent accès à des paramètres de taille :

- Le **diamètre moléculaire** est calculé à partir de la projection du plus petit cylindre enfermant la molécule (Van der Bruggen et al. 1999).
- La **longueur moléculaire** correspond à la distance entre les deux atomes les plus éloignés, en prenant en compte leur rayon de Van der Waals (Kiso et al. 2001a).
- La **largeur moléculaire** est calculée à partir de la surface S du plus petit rectangle englobant la projection de la molécule selon l'axe de la longueur ($\sqrt{S/2}$) (Kiso et al. 2001a).
- La **taille moyenne de la molécule** est égale à la moitié de l'arrête d'un cube englobant la molécule (Kiso et al. 2001a).

Parmi ces dimensions, la largeur moléculaire est souvent utilisée et considérée comme la plus pertinente. Cela a été montré en particulier pour 36 molécules organiques d'intérêt environnemental (Agenson et al. 2003), pour des solutés organiques de masse molaire comprise entre 32 et 288 g.mol⁻¹ (Ozaki et Li 2002), ainsi que pour des alcools et saccharides avec des membranes en acétate de cellulose (Kiso et al. 1992). Cependant, pour d'autres solutés comme les pesticides aromatiques, la différence entre cette largeur et la masse molaire n'est pas flagrante (Kiso et al. 2001b). En effet, pour ces composés la gêne stérique est le critère principal de séparation (Kiso et al. 2001a).

Ces logiciels de dynamique moléculaire permettent aussi de calculer la taille et le volume de la molécule (Bellona et Drewes 2005). On peut montrer que la densité de pores, la taille et l'orientation de la molécule déterminent la gamme de rétention.

Ainsi, l'utilisation de facteurs géométriques renseigne de manière fiable sur la capacité d'un soluté à être retenu mais elle demande des outils spécialisés.

I.3.2. Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques ont souvent été rapportées comme participant de manière importante au mécanisme de rétention. Elles s'établissent entre deux entités chargées : dans notre cas les solutés ionisés et la membrane, qui peut porter une charge.

I.3.2.1. Charge des membranes

En général les membranes d'osmose inverse thin-film composite (TFC) portent une charge négative (Norberg et al. 2007) qui permet de minimiser l'adsorption des composés colmatant chargés négativement et d'augmenter la rétention des sels ionisés dans l'eau. Elle est principalement due aux groupements carboxyliques, déprotonés à pH neutre (Figure I-9).

La charge de la membrane est généralement quantifiée par mesure du potentiel zêta (ζ) (Childress et Desmukh 1998 ; Desmukh et Childress 2001 ; Ozaki et Li 2002 ; Ardhaoui et al. 2003 ; Schäfer et al. 2004 ; Bellona et Drewes 2005). Il peut être mesuré par potentiel d'écoulement (Childress et Desmukh 1998 ; Desmukh et Childress 2001 ; Ardhaoui et al.

2003 ; Schäfer et al. 2004), ou mobilité électrophorétique (Ozaki et Li 2002 ; Shim et al. 2002 ; Bellona et Drewes 2005).

La première méthode mesure la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane lors d'un écoulement tangentiel d'une solution d'électrolyte. Des hypothèses doivent être posées quant à la prise en compte de la conductivité de la membrane et de la cellule de mesure (cette technique sera détaillée dans la partie § III.1.).

Avec la seconde méthode, aucune hypothèse n'est nécessaire (Shim et al. 2002). Dans une cellule d'électrophorèse constituée de la membrane et de cellules en quartz, un flux électroosmotique asymétrique se met en place du fait de l'accumulation des ions à la surface de la membrane pendant l'étape d'électrophorèse. Dans ces conditions, une particule donnée se déplace alors sous l'influence du débit électroosmotique induit. La mobilité électrophorétique de cette particule peut être mesurée et, après traitement des données, donner accès au potentiel zêta de la membrane.

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont assez différentes (Shim et al. 2002), du fait des hypothèses posées pour la mesure par potentiel d'écoulement. En général, les valeurs obtenues par potentiel d'écoulement sont moins négatives que les charges effectives obtenues par mobilité électrophorétique. De plus, la distribution des charges en solutions (ions) par rapport à la membrane ne serait pas identique selon la méthode employée (Ricq et al. 1998). La rugosité de la surface pourrait également modifier les résultats obtenus par mesure de potentiel d'écoulement (Bowen et al. 2002).

Le pH de l'alimentation a une influence sur la charge de la membrane car il joue sur la protonation des groupes fonctionnels (Childress et Elimelech 1996). A pH élevé, la membrane est chargée négativement du fait de la dissociation des groupement carboxyliques et à pH faible elle est chargée positivement du fait de l'ionisation des groupement amines (Ozaki et Li 2002). Le pH pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique ou pH d'ionisation (pH_i , notation utilisée ici) de la membrane. L'allure de la courbe $\zeta = f(pH)$ permet également d'identifier des surfaces amphotères ou ayant des groupes fonctionnels à la fois acides et basiques (Desmukh et Childress 2001).

I.3.2.2. Charge des solutés

Comme nous venons de le voir, les membranes d'osmose inverse présentent une charge généralement négative. Il est donc clair qu'un soluté chargé négativement sera mieux retenu, par répulsion électrostatique, qu'un soluté neutre. Le respect de l'électroneutralité implique que les composés chargés positivement le seront également (Shim et al. 2002). De plus, les ions sont entourés d'une sphère de solvation plus importante que les molécules neutres, ce qui accentue leur encombrement stérique (Liew et al. 1995) et donc leur rétention.

Les molécules ionisables sont donc en général mieux retenues sous leur forme ionisée (Berg et al. 1997 ; Ozaki et Li 2002). Cet effet est d'autant plus marqué que la molécule est petite car sa densité de charge est alors plus élevée.

Pour des molécules de masses molaires proches, celles de même signe que la membrane sont mieux retenues que les neutres, elles-mêmes mieux retenues que celles de charge opposée à celle de la membrane (Van der Bruggen et al. 1999 ; Hu et al. 2003). Pour ces dernières, l'attraction électrostatique favorise leur passage.

Pour les plus grosses molécules les effets stériques restent prédominants (Van der Bruggen et al. 1999).

I.3.2.3. Influence du pH

Comme nous l'avons vu précédemment, la charge des membranes dépend du pH de la solution avec laquelle elles sont en contact (Childress et Desmukh 1998 ; Desmukh et Childress 2001 ; Schäfer et al. 2004 ; Bellona et Drewes 2005).

Du fait de cette charge, il peut se créer des interactions électrostatiques entre la membrane et les solutés chargés, ionisés ou non, présents en solution. Le positionnement de ceux-ci près de la surface modifie alors la charge apparente de la membrane.

Par ailleurs, si le pH n'a pas d'influence sur le taux de rétention des molécules non chargées (Kiso et al. 2001b ; Agenson et al. 2003), il joue un grand rôle sur celui des molécules ionisables puisqu'il gouverne leur ionisation. En effet, la charge des espèces acido-basiques faibles varie avec le pH. Le pKa des couples mis en jeu et le pH de travail donnent donc une première indication de leur rétention (Dickson et al. 1975). Le pH a donc une action concomitante sur la charge de la membrane et des solutés.

Par exemple (Ozaki et Li 2002), l'urée (pKa = 0,10) et l'acide acétique (pKa = 4,76) ont la même masse molaire. Avec une membrane en polyamide aromatique, le taux de rétention de l'urée reste constant dans la gamme de pH 3-9 car elle ne se dissocie pas pour ces valeurs de pH. L'acide acétique, lui, n'est pas ionisé aux pH très acides ; son taux de rétention est faible car son groupement carboxylique et la surface cationique de la membrane s'attirent. A pH élevé, l'acide acétique devient chargé négativement ainsi que les groupements carboxyliques de la membrane. La rétention de l'acide augmente par répulsion électrostatique entre sa charge négative et celle de la membrane.

De façon générale, pour des acides déprotonés, chargés négativement, le taux de rétention augmente avec le pH car la membrane présente une charge de plus en plus négative (Bellona et Drewes 2005). Pour une espèce protonée (neutre), l'augmentation du pH jusqu'à des valeurs supérieures au pKa résulte en une augmentation du taux de rétention qui suit le pourcentage d'espèces déprotonées.

Dans certains cas, une rétention totale des solutés impose de réaliser plusieurs étapes d'osmose inverse à différents pH. Par exemple, pour traiter un mélange de cyanure (pKa HCN/CN^- = 9,14) et de sulfate d'ammonium (pKa $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ = 9,24), il faut enchaîner une étape à pH = 7,5 pour retenir les ions NH_4^+ et une étape à pH 11 pour retenir les ions CN^- (Bodalo-Santoyo et al. 2004).

Une diminution de la densité de flux peut parfois être notée lorsque le pH augmente. Elle est attribuée à l'augmentation de la pression osmotique due à l'apparition d'espèces chargées, et donc à la diminution de la pression efficace (Bodalo-Santoyo et al. 2004).

I.3.2.4. Influence de la composition de la solution sur la charge de la membrane

En dehors du pH, la charge de la membrane dépend également de la force ionique et de la composition de la solution. Les espèces présentes peuvent interagir avec la membrane chargée et en modifier la charge apparente. Ainsi, pour des membranes chargées négativement, des composés cationiques sont susceptibles de se lier à elle et de former un écran de charge positive, la rendant moins négative (Ardhaoui et al. 2003 ; Bellona et Drewes 2005), ce qui peut modifier le taux de rétention d'autres molécules. Ce phénomène est également décrit comme un écrantage de charge par augmentation de la force ionique (Ardhaoui et al. 2003). Il a été montré que des membranes d'ultrafiltration et microfiltration deviennent elles aussi moins négatives lorsque la force ionique augmente, par écrantage de charges dû au contre-ion (Ricq et al. 1998).

Par exemple, une solution de CaCl_2 déplace le pH_i de la membrane vers les pH basiques (Ardhaoui et al. 2003) et peut réduire la charge d'une membrane de nanofiltration de 20 à 25% (Bellona et al. 2005) : les ions Ca^{2+} en fortes interactions avec les groupements -RCOO^- de la membrane, modifie sa charge apparente. Ce type d'interactions n'est pas seulement électrostatique mais aussi de nature chimique en fonction de la structure du polymère étudié (Ardhaoui et al. 2003).

Cependant, les composés chargés de taille proche ou supérieure à celle des pores sont moins affectés par cette diminution de la charge négative car c'est l'exclusion stérique qui domine le mécanisme de rétention, leur taux de rétention reste élevé.

Certains composés peuvent provoquer l'effet inverse : par exemple, l'ajout d'acides humiques rend les membranes plus négatives (Childress et Desmukh 1998). Les acides s'adsorbent sur la membrane et leurs groupements fonctionnels chargés négativement dominent alors la charge de la surface, et ce quel que soit le pH. A pH faible, la membrane et les acides humiques portent des charges opposées, l'adsorption des acides est favorisée par les interactions électrostatiques et hydrophobes. Alors qu'à pH élevé, ils présentent tous deux une charge négative ; l'adsorption est alors dominée par les interactions hydrophobes.

Le sodium dodécyl sulfate (SDS), surfactant anionique, provoque également une augmentation de la négativité de la membrane ainsi qu'un agent de stockage, le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) par interaction avec des ions $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ avec la membrane (Desmukh et Childress 2001). D'une manière générale, l'ajout d'ions divalents a tendance à faire évoluer la charge des membranes vers des valeurs de même signe (Childress et Elimelech 1996).

Les composés neutres peuvent également avoir une influence sur la charge de la membrane, ou tout du moins sur le résultat obtenu par mesure du potentiel zêta de la membrane.

Desmukh et al. (2001) constatent par exemple que l'ajout de glutaraldéhyde et d'atrazine rend ce potentiel légèrement moins négatif. Comme ces composés ne présentent pas de groupements chargés, ils ne devraient, en théorie, pas avoir d'influence sur les charges de surface de la membrane. En réalité, leur adsorption modifie la répartition des charges dans le liquide proche de la surface de la membrane, modifiant le résultat obtenu.

Ces phénomènes d'adsorption, leurs origines et leurs conséquences, vont être approfondis dans la partie suivante.

I.3.3. Adsorption

Nous parlerons ici toujours d'adsorption (phénomène de surface), tout en étant conscient que, dans certains cas, des phénomènes de sorption dans le volume peuvent avoir lieu. Dans les deux cas, les interactions mises en jeu sont les mêmes :

- des interactions de Lifshitz-van der Waals (LW) : entre des molécules formant des dipôles permanents ou induits ;
- des interactions acido-basique au sens de Lewis : entre une entité donneuse d'électron et une entité acceptrice d'électron ;
- des liaisons hydrogène (liaisons H) : entre une entité donneuse d'hydrogène et une entité acceptrice d'hydrogène ;
- des interactions π - π , cas particulier des interactions de LW, entre les électrons π des noyaux aromatiques.

Ainsi, l'adsorption est fortement liée à l'hydrophobicité des molécules, mais également à leur capacité à former des liaisons hydrogène et à leur polarité.

I.3.3.1. Evaluation de l'hydrophobicité de la membrane et des solutés

La mesure de l'**angle de contact** α que forme l'eau sur une membrane permet d'avoir une idée de l'hydrophobicité de cette membrane. Cette dernière est supposée gouverner la mouillabilité de la membrane en particulier par l'eau, et donc avoir une influence sur ses performances (Ardhaoui et al. 2003). Il existe trois méthodes de mesure de l'angle de contact : la bulle captive, la technique de la lame de Wilhelmy et la goutte posée (Gumi et al. 2003). Avec la méthode de la goutte posée et l'eau (Figure I-11), si α est supérieur à 90° , la membrane est dite hydrophobe et s'il est inférieur à 90° , la membrane est dite hydrophile.

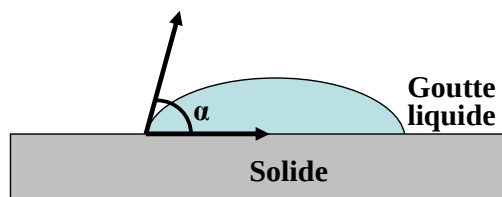


Figure I-11 : Mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée

La plupart des membranes d'osmose inverse sont hydrophiles avec des valeurs d'angle de contact généralement comprises entre 40° et 70° (Norberg et al. 2007).

Des mesures d'angle de contact avec des solutions de pH différents permettent également d'avoir accès au pH_i , correspondant au point d'inflexion de la courbe $\alpha = f(pH)$. Les résultats sont proches de ceux obtenus avec les mesures de potentiel zêta (Ardhaoui et al. 2003).

Une hystérésis peut être observée entre l'angle de contact de dépôt et de retrait de la goutte. En effet, lors du retrait, la force capillaire des pores augmente la résistance au mouvement de la goutte sur la surface de la membrane. Cette hystérésis est d'autant plus importante que la porosité et la rugosité sont élevées (Gumi et al. 2003), sa mesure donne donc une information directe sur la structure de la membrane.

La variation de l'angle de contact au cours de la durée d'utilisation de la membrane peut également permettre d'évaluer l'adsorption (Van der Bruggen et al. 2002b) et/ou le colmatage (Ardhaoui et al. 2003).

Le caractère hydrophobe ou hydrophile des solutés va donc jouer un rôle sur leur rétention. Elle est évaluée par le **coefficient de partage octanol-eau K_{ow}** , plus souvent exprimé sous forme logarithmique $\log K_{ow}$. S'il est supérieur à 0, la molécule est hydrophobe ; s'il est inférieur, la molécule est hydrophile. On parle également de molécules polaires/apolaires. Les molécules hydrophobes sont en général apolaires.

Par ailleurs la capacité des solutés à former des liaisons hydrogène est aussi un indicateur de leur hydrophilie. Des paramètres comme le nombre de Taft et d'Hammett (effet des substituants sur la polarité) et $\Delta\nu$ (variation de l'élongation de la liaison OH dans différents solvants) ont été utilisés pour comparer la polarité des molécules cycliques ou portant une fonction alcool (Matsuura et al. 1974 ; Dickson et al. 1975).

La répartition de charge peut également être exprimée par le moment dipolaire de la molécule. Celui-ci est la résultante du moment dipolaire permanent et du moment dipolaire induit. Ce dernier est proportionnel au champ électrique dans lequel il se trouve, par une constante de proportionnalité appelée polarisabilité (Van der Bruggen et al. 1999).

I.3.3.2. Conséquences de l'adsorption

L'adsorption peut être due à des interactions hydrophobes entre la membrane et les solutés. Kiso et al. (2000, 2001a) ont montré que, dans le cas de pesticides, le taux de rétention est élevé pour les solutés ayant un coefficient de partage entre la membrane et la solution élevé (solutés plus affines envers la membrane que la solution). Ce dernier augmente avec le coefficient de partage octanol-eau.

Van der Bruggen et al. (2002a) montrent que la quantité adsorbée sur les membranes augmente à la fois avec le moment dipolaire et le $\log K_{ow}$, la corrélation étant bien meilleure pour ce dernier. Ils montrent également que pour des molécules de taille similaire, la chute de densité de flux au cours du procédé est plus importante pour les molécules présentant un $\log K_{ow}$ élevé. En effet, leur adsorption plus importante gêne significativement le passage de l'eau.

L'adsorption des composés neutres hydrophobes peut être irréversible, et présenter un plateau de saturation, ou réversible, et participer au mécanisme de transfert en étant suivie d'un phénomène de diffusion (Williams et al. 1999). Dans le cas du traitement de l'œstrone par NF, il a été montré que cette adsorption engendre un taux de rétention élevé au début de la filtration, qui diminue une fois que la membrane est saturée en soluté (Nghiem et al. 2002).

Bien que les interactions de LW (concernant plutôt les composés apolaires) jouent un rôle sur l'adsorption des composés, les composés fortement polaires peuvent aussi interagir avec la membrane, globalement hydrophile. Matsuura et al. (1974) ont montré que l'augmentation de l'acidité et de la capacité à former des liaisons H, pour des alcools et des phénols, diminue leur rétention. Des paramètres comme le nombre de Taft, d'Hammett et Δv se relient bien à la rétention de ces composés. Ils ont pensé (Matsuura et Sourirajan 1971 ; 1972) que l'augmentation de la polarité (surtout lorsque le nombre de Taft et Δv deviennent plus élevés que ceux de l'eau) leur permet de s'adsorber sur des membranes en acétate de cellulose par liaisons H et de diffuser ensuite à travers la membrane. Le taux rétention peut alors devenir négatif (concentration du perméat supérieure à celle du rétentat) car le passage des solutés polaires est favorisé par rapport à celui de l'eau.

D'autres études sur des membranes en polyamide rapportent le même phénomène : des composés non chargés avec un faible $\log K_{ow}$ et une forte capacité à former des liaisons hydrogène (phénol) peuvent s'adsorber sur les membranes et en modifier les performances (Van der Bruggen et al. 2002a). En effet, des liaisons H peuvent s'établir entre les groupements $-OH$ d'une molécule et les groupements carbonyles $-C=O$ ou acides carboxyliques $-COOH$ de la membrane (Williams et al. 1999). D'autres auteurs précisent que pour des molécules présentant un moment dipolaire permanent, plus celui-ci est élevé, plus la rétention des molécules est faible. En effet, la partie de la molécule portant une charge opposée à celle de la membrane est attirée vers celle-ci favorisant alors son passage (Van der Bruggen et al. 1999).

Van der Bruggen et al. (2002) rapportent que les composés polaires de taille similaire à celle des pores causent la plus forte perte de densité de flux car ils bloquent les chemins empruntés habituellement par l'eau. En effet, si les molécules organiques créent des liaisons H avec la membrane plus fortes que l'eau, celle-ci sera moins à même d'interagir avec la membrane pour la traverser.

Pour un grand nombre de composés, il est possible d'établir une relation linéaire entre la diminution de la densité de flux au cours du procédé et la quantité de molécules adsorbées sur la membrane, (Williams et al. 1999 ; Van der Bruggen et al. 2002b) que ce soit par des interactions hydrophobes ou par liaisons H.

Ces interactions peuvent être représentées par plusieurs modèles d'adsorption. Williams et al. (1999) utilisent une équation de type Langmuir. Ils considèrent que la membrane possède un nombre fini de sites sur lesquels les molécules d'eau ou de solutés peuvent s'adsorber. Il est également possible d'exprimer l'adsorption par une isotherme de Freundlich (Van der

Bruggen et al. 2002b ; Kimura et al. 2003) ou un simple coefficient de partage (Kiso et al. 2000 ; Kiso et al. 2001b).

I.3.4. Influence des solutés entre eux

Les différents solutés peuvent avoir une influence sur leur taux de rétention respectif. Par exemple, pour des effluents d'évaporation de lait, le citrate est retenu à 99,9%. Sa rétention est très forte car il se lie aux ions calcium, magnésium et à la caséine micellaire pour former des ensembles de taille plus importante (Balannec et al. 2004).

Au contraire, en présence d'ions mono et multivalents, on peut voir apparaître un taux de rétention négatif des ions monovalents (Bodalo-Santoyo et al. 2003). En effet, les ions multivalents sont très bien retenus et pour préserver l'électroneutralité de chaque côté de la membrane, les ions monovalents ont tendance à traverser la membrane. Ce même effet d'électroneutralité implique que le taux rétention de cations augmente en présence d'anions, qui sont bien retenus par répulsion électrostatique avec la membrane (Bellona et al. 2004 ; Schäfer et al. 2004).

Les effets d'interaction entre molécules peuvent induire un changement de comportement de la molécule seule dans le solvant et en mélange complexe dans le même solvant. Deux phénomènes peuvent avoir lieu : un effet de couplage de flux (couplage positif de friction) où le composé le plus perméable entraîne les autres à travers la membrane ou un effet de rétention accrue par formation d'agrégats de molécules (Soltanieh et Sahebdehfar 2001). Par exemple, une étude sur les pesticides indique que le taux de rétention de l'isoprothiolane passe de 93,7% seul à 74,8% en présence de dichlorvos, lui même retenu à 46,2% seul. Ce dernier aurait tendance à entraîner le premier à travers la membrane (Kiso et al. 2000).

En revanche, pour la cyazine (métabolite du pesticide atrazine), la rétention est plus faible en solution avec de l'eau milliQ qu'avec une eau d'effluent secondaire (Boussahel et al. 2002), contenant des acides humiques hydrophobes. Dans ce cas, la cyazine s'adsorberait sur ces acides pour former des pseudo-complexes et serait ainsi mieux retenue que lorsqu'elle est seule en solution.

Il a aussi été observé que la rétention de l'acide acétique par des membranes spiralées en polyamide aromatique était modifiée en présence d'un autre acide carboxylique (Hausmanns et al. 1996). L'ajout d'acide carboxylique engendre une augmentation du taux de rétention de l'acide acétique, et ce d'autant plus que la masse molaire de l'acide ajouté est élevée. Dans ce cas, les acides formerait des agrégats moléculaires ayant un encombrement plus important que l'acide acétique seul (Tödtheide et al. 1997). En revanche, en présence d'un acide ayant un cycle aromatique, le taux de rétention de l'acide acétique diminue. Dans ce cas, l'interaction entre la molécule cyclique et la membrane modifierait les propriétés de celle-ci et favoriserait le passage de l'acide acétique.

Ces phénomènes de couplage de flux et de formation d'agrégats peuvent être concomitants. Ainsi, Weissbrodt (2001) étudie la rétention du propan-1-ol en présence d'une autre molécule appartenant à différentes familles (acide carboxylique, cétone, aldéhyde, alcool). Il en conclut

que le taux de rétention du propan-1-ol est proportionnel à la densité de flux de la molécule ajoutée et inversement proportionnel à son diamètre de Stokes, sa masse molaire et son moment dipolaire. Ainsi, pour une même molécule ajoutée, les effets de couplage de densités de flux favorisent le passage de l'alcool, tandis que les effets d'interactions stériques et polaires entre les solutés le diminuent.

I.3.5. Conclusion

Ainsi, la rétention des molécules organiques par des membranes d'osmose inverse dépend d'un grand nombre de facteurs liés à la fois à la membrane (structure physique, charge, hydrophobicité) et à la molécule (taille, structure, charge, polarité ou hydrophobicité). Les interactions qui se mettent en place sont à la fois d'ordre stérique, électrostatique et dues au caractère hydrophobe/hydrophile. C'est pourquoi certains auteurs proposent des analyses multicritères permettant d'intégrer tous ces paramètres. Agenson et al. (2003) montrent qu'il faut prendre en compte non seulement l'hydrophobicité de la molécule mais aussi sa taille et sa polarité. Van der Bruggen et al. (2002) essaient de relier l'adsorption à des paramètres moléculaires comme le moment dipolaire, la constante diélectrique, le paramètre de Taft, le nombre de Small (nature apolaire des composés), le $\log K_{ow}$, la polarisabilité et la taille de la molécule. Bien que $\log K_{ow}$ semble être le critère le plus pertinent, la taille de la molécule joue aussi un rôle important (Kiso et al. 2001b). Il est même possible de trouver des relations multilinéaires reliant ces divers facteurs aux performances de la membrane (Kiso et al. 2001b ; Agenson et al. 2003).

Cependant, ces généralisations ne concernent qu'un petit nombre de molécules et ne sont pas totalement quantitatives. A l'heure actuelle, la modélisation moléculaire permet le calcul de données physico-chimiques beaucoup plus précises, appelées descripteurs moléculaires. Ces derniers peuvent être reliés de manière quantitative à la rétention des molécules par des approches de type QSAR/QSRR (Quantitative Structure Activity Relation/Quantitative Structure Retention Relation) (Hansch et al. 1995). Si elles ont été beaucoup appliquées aux techniques chromatographiques (Mazza et al. 2001 ; Kaliszan et Markuszewski 2003) et aux systèmes biologiques (Kulkarni et al. 2002), il n'en est rien dans le cas de l'osmose inverse. Il y a donc encore un manque de connaissances à ce sujet. En particulier dans le cas du traitement d'effluents industriels complexes, pour lesquels de nombreux types d'interactions peuvent avoir une influence simultanée.

I.4. Modèles de transfert de matière

La compréhension fondamentale et quantitative des mécanismes de transfert et des performances des membranes d'osmose inverse est nécessaire à la sélection, au dimensionnement et au fonctionnement des systèmes industriels. Pour les sels et autres séparations de composés inorganiques, des modèles simples comme ceux de solubilisation-diffusion (SD) ou de pores fournissent une bonne description de la rétention et des densités de flux. Cependant, le comportement du procédé d'osmose inverse pour des solutions plus complexes est plus difficile à décrire et prédire, du fait du grand nombre de mécanismes mis en jeu, comme montré précédemment (§ I.3.) Nous dresserons ici un bilan des modèles utilisés pour décrire et simuler le procédé d'osmose inverse et établirons leurs limites en particulier pour la séparation de composés organiques.

D'une manière générale, les modèles prennent en compte uniquement le transport dans la couche active puisque c'est elle qui détermine les densités de flux et la rétention. La plupart de ces modèles considèrent que l'équilibre thermodynamique est instantané (ou presque) et que l'opération s'effectue à l'état stationnaire. Par ailleurs, la polarisation de concentration est rarement prise en compte pour des solutions diluées. La concentration en soluté près de la membrane côté rétentat est, par conséquent, prise comme égale à celle de l'alimentation. Par ailleurs, la densité de flux de l'eau est assimilée à la densité de flux total de perméat J_p .

I.4.1. Thermodynamique irréversible

Les principes de la thermodynamique des processus irréversibles (TPI) ont été appliquées assez tôt au procédé d'osmose inverse par **Kedem et Katchalsky** (1958). Le système est supposé proche de l'équilibre thermodynamique, par conséquent, les densités de flux de perméat J_p et de soluté J_s peuvent être décrites par des relations phénoménologiques linéaires, prenant en compte leur couplage (Kedem et Katchalsky 1958) :

$$J_p = A(P_{tm} - \sigma \Delta \Pi) \quad \text{I-15}$$

$$J_s = \omega \Delta \Pi + (1 - \sigma) C_{m-moy} J_p \quad \text{I-16}$$

J_s : densité de flux de soluté, $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

C_{m-moy} : moyenne logarithmique de la concentration dans la membrane, mol.m^{-3}

A , ω et σ sont les coefficients phénoménologiques respectivement de filtration (perméabilité de la membrane à la solution), de réflexion (relation entre J_s et $\Delta \Pi$) et de perméation (couplage entre les densités de flux de solutés et de solvant).

J_s comprend donc une composante dépendant de la pression puisque J_p dépend elle-même de la pression (Van der Bruggen et Vandecasteele 2002). L'inconvénient de ce modèle est que les coefficients utilisés peuvent être dépendants des concentrations, comme c'est le cas en particulier pour ω (Kargol 2001).

Spiegler et Kedem (1966) ont donc développé un autre modèle prenant en compte des perméabilités et des coefficients de réflexion locaux (Spiegler et Kedem 1966) :

$$J_p = -P_p \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\Pi}{dx} \right) \quad \text{I-17}$$

$$J_s = -P_s \frac{dC_m}{dx} + (1 - \sigma) C_m J_p \quad \text{I-18}$$

x : dimension dans le sens de l'épaisseur de la membrane, m

P_p : coefficient de passage de la solution aqueuse, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

P_s : coefficient de passage du soluté, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C_m : concentration dans la membrane, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

La densité de flux de soluté se sépare donc ici aussi en 2 composantes : l'une de diffusion qui dépend de la différence de concentration en soluté de part et d'autre de la membrane, l'autre de convection due au flux de solvant (eau). A basse pression, les deux termes sont importants. Plus la pression est forte, plus le terme convectif va être prédominant. Après intégration, on peut écrire :

$$\text{Tr} = \frac{\sigma(1 - F_{sk})}{1 - \sigma F_{sk}} \cdot 100 \quad \text{I-19}$$

$$F_{sk} = \exp \left(- \frac{1 - J_p}{P_s} \right) \quad \text{I-20}$$

F_{sk} : coefficient de Spiegler et Kedem

Ce modèle a été beaucoup utilisé pour décrire et analyser des séparations en osmose inverse, et donne de bons résultats, même pour les molécules organiques (Agenson et al. 2003). Il est possible de déterminer les paramètres de ce type de modèle à partir de la rétention expérimentale d'une molécule et de prévoir ensuite la rétention d'autres molécules (Van der Bruggen et Vandecasteele 2002).

Kargol (2001), lui, a relevé des corrélations entre les 3 coefficients et essaie de simplifier le modèle de Kedem et Katchalsky en utilisant une approche mécanistique.

Il est également possible d'utiliser les équations générales de Stefan-Maxwell (Straatsma et al. 2002) pour des ions inorganiques et pour des solutions à plusieurs composés lorsque les densités de flux sont faibles (Soltanieh et Sahebdehfar 2001). Cette approche permet également d'écrire des modèles plus complexes prenant en compte une composante de convection et de diffusion dans les pores ainsi qu'une composante de diffusion dans la matrice polymère (Pontalier et al. 1999).

L'inconvénient majeur de l'utilisation de la TPI est qu'elle traite la membrane comme une boîte noire. Le transport peut être décrit mais elle ne permet pas de prévoir la séparation en se basant sur la structure et les propriétés de la membrane (Williams 2003). De plus, pour certaines solutions contenant des composés organiques, la densité de flux de perméat n'est pas

correctement décrite : les valeurs expérimentales sont bien plus faibles que les valeurs calculées.

I.4.2. Modèles de solubilisation-diffusion

Le modèle de **solubilisation-diffusion** (SD) a été proposé en 1965 par Lonsdale. Du fait de sa simplicité alliée à son efficacité, il est majoritairement utilisé. Il suppose que la membrane est homogène et non poreuse. Le soluté et le solvant sont partiellement dissous dans la membrane et diffusent en son sein. Leurs diffusions sont indépendantes l'une de l'autre et fonction seulement des gradients respectifs de potentiel chimique. Ces gradients sont dus aux différences de pression et de concentration de part et d'autre de la membrane (Lonsdale et al. 1965).

La densité de flux J_i d'un composé i est décrite par :

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{I-21}$$

J_i : densité de flux du composé i , $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

L_i : coefficient de proportionnalité, $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{J}^{-1}.\text{mol}$

$\frac{d\mu_i}{dx}$: gradient de potentiel chimique du composé i selon la direction du transfert, $\text{J.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$

Le potentiel chimique dépend, en osmose inverse, des forces motrices que sont la pression et la concentration :

$$d\mu_i = RTd(\ln(\gamma_i c_i)) + V_{m,i} dP \quad \text{I-22}$$

T : température absolue, K

γ_i : coefficient d'activité, sans unité

c_i : fraction molaire en soluté i de la membrane, sans unité

$V_{m,i}$: volume molaire du composé i , $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

La membrane est considérée comme un liquide, c'est-à-dire que la pression y est uniforme et égale à la pression côté rétentat (Wijmans et Baker 1995). La différence de potentiel chimique aux bornes de la membrane n'est donc due qu'à la différence de concentration ($V_{m,i}dP$ négligé dans l'équation I-22) et ce, que ce soit pour le solvant ou le soluté.

En substituant l'équation I-22 dans l'équation I-21, on obtient la densité de flux de soluté traversant la membrane :

$$J_i = -L_i RT \frac{d \ln(\gamma_i c_i)}{dx} = -\frac{L_i RT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad \text{I-23}$$

En intégrant sur l'épaisseur de la membrane δ , on obtient :

$$J_i = D_i \frac{(C_{mR,i} - C_{mP,i})}{\delta} \quad \text{I-24}$$

$C_{mR,i}$; $C_{mP,i}$: concentration dans la membrane en $x=0$ (coté rétentat) et en $x=\delta$ (côté perméat), mol.m^{-3}

$D_i = \frac{L_i RT}{c_i \cdot C_{\text{tot}}}$: coefficient de diffusion du composé i dans la membrane, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

δ : épaisseur de la membrane, m

Chaque interface est à l'équilibre, il y a donc un gradient continu de potentiel chimique d'un côté à l'autre de la membrane. La diffusion est le phénomène limitant.

A l'interface solution-membrane, côté rétentat, il n'y a pas de différence de pression. L'égalité des potentiels chimiques ne concerne que le terme de concentration :

$$\mu_{R,i} = \mu_{mR,i} \Leftrightarrow C_{mR,i} = \frac{\gamma_{R,i}}{\gamma_{mR,i}} C_{R,i} = K_i C_{R,i} \quad \text{I-25}$$

$\mu_{R,i}$: potentiel chimique dans le rétentat, J.mol^{-1}

$\mu_{mR,i}$: potentiel chimique dans la membrane, côté rétentat, J.mol^{-1}

$\gamma_{R,i}$: coefficient d'activité dans le rétentat

$\gamma_{mR,i}$: coefficient d'activité dans la membrane, côté rétentat

$C_{R,i}$: concentration dans le rétentat, mol.m^{-3}

$C_{mR,i}$: concentration dans la membrane, côté rétentat, mol.m^{-3}

K_i : coefficient de partage du composé i entre la membrane et la solution

Côté perméat, à l'interface membrane-solution, la pression passe de P_R à P_P . En considérant que le coefficient de partage est constant, on obtient :

$$\mu_{P,i} = \mu_{mP,i} \Leftrightarrow C_{mP,i} = \frac{\gamma_{P,i}}{\gamma_{mP,i}} C_{P,i} \left(\frac{-V_{m,i}(P_R - P_P)}{RT} \right) = K_i C_{P,i} \left(\frac{-V_{m,i}(P_R - P_P)}{RT} \right) \quad \text{I-26}$$

$\mu_{P,i}$: potentiel chimique dans le perméat, J.mol^{-1}

$\mu_{mP,i}$: potentiel chimique dans la membrane, côté perméat, J.mol^{-1}

$\gamma_{P,i}$: coefficient d'activité dans le perméat

$\gamma_{mP,i}$: coefficient d'activité dans la membrane, côté perméat

$C_{P,i}$: concentration dans le perméat, mol.m^{-3}

$C_{mP,i}$: concentration dans la membrane, côté perméat, mol.m^{-3}

En remplaçant $C_{mR,i}$ et $C_{mP,i}$ par leur expression (Equations I-25 et I-26) dans l'équation I-24, on obtient l'expression de la densité de flux valable à la fois pour le solvant et les solutés :

$$J_i = \frac{D_i K_i}{\delta} \left[C_{R,i} - C_{P,i} \exp \left(\frac{-V_{m,i}(P_R - P_P)}{RT} \right) \right] \quad \text{I-27}$$

Dans le cas du solvant, après simplification considérant d'une part qu'à l'équilibre osmotique la densité de flux est nulle et d'autre part que le terme de l'exponentielle est petit dans les conditions de fonctionnement normales du procédé, cette équation se réduit à :

$$J_p = \frac{D_e K_e}{\delta RT} C_{e,R} v_{m,e} (P_{tm} - \Delta\Pi) \quad \text{I-28}$$

D_e : coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane, $m^2.s^{-1}$

K_e : coefficient de partage de l'eau entre la solution et la membrane

$C_{e,R}$: concentration en eau du rétentat, $mol.m^{-3}$

$v_{m,e}$: volume molaire de l'eau, $m^3.mol^{-1}$

Cette équation peut être simplifiée en considérant, à une température donnée, comme une constante le premier terme, que l'on nomme la perméabilité de la membrane à l'eau (ou à la solution) A :

$$A = \frac{D_e K_e}{\delta RT} C_{e,R} v_{m,e} \quad \text{I-29}$$

$$D'où \quad J_p = A(P_{tm} - \Delta\Pi) \quad \text{I-30}$$

A : perméabilité de la membrane à l'eau, $m.s^{-1}.Pa^{-1}$

Pour chaque soluté i , on peut simplifier l'équation I-27 en considérant comme précédemment que le terme de l'exponentielle est faible et que l'exponentielle vaut donc 1, ainsi :

$$J_s = \frac{D_i K_i}{\delta} (C_{R,i} - C_{P,i}) \quad \text{I-31}$$

On estime que le terme $D_i K_i / \delta$ est une constante appelée perméabilité de la membrane au soluté B ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), d'où :

$$J_s = B(C_{R,i} - C_{P,i}) \quad \text{I-32}$$

Les différences de solubilités, de coefficients de partage et de diffusivités jouent un rôle très important dans ce modèle et influencent beaucoup les densités de flux. Pour le soluté, la différence de pression n'a pas d'influence.

Le taux de rétention est relié à la densité de flux de perméat par la relation suivante :

$$\frac{1}{Tr} = 1 + B \frac{1}{J_p} \quad \text{I-33}$$

Cette équation montre que lorsque la pression transmembranaire et donc J_p tendent vers l'infini, le taux de rétention tend vers 100%. C'est en fait rarement le cas, car en réalité les densités de flux sont couplées. Le taux de rétention tend alors vers une valeur asymptotique inférieure à 100% (Maurel 2006), le passage d'eau entraînant toujours partiellement celui du soluté.

Pour une membrane ayant une rétention totale ($\sigma=1$), le modèle SD et le modèle de Kedem-Katchalsky sont équivalents.

L'avantage de ce modèle est que seulement deux paramètres globaux (A et B) sont nécessaires pour caractériser le système. Il a donc été beaucoup appliqué, que ce soit pour les sels inorganiques ou pour les molécules organiques. Cependant, il est limité aux membranes ayant une faible teneur en eau. Pour les composés organiques, il n'est pas toujours adéquat. Cela peut être dû à la présence d'imperfections (pores) dans la membrane, à des effets de convection dans les pores et/ou aux interactions membrane-solvant-soluté (Williams 2003).

Le modèle de **solubilisation diffusion imperfection**, décrit par Sherwood en 1967, est une modification du modèle SD classique. Il considère que la membrane présente des imperfections appelées pores. Il introduit donc un terme de convection dans les pores (Sherwood et al. 1967) :

$$J_p = K_1(P_{tm} - \Delta\Pi) + K_2 P_{tm} \quad I-34$$

$$J_s = K_3(C_A - C_p) + K_2 P_{tm} \quad I-35$$

K_1 : perméabilité de la membrane à la solution, $m.s^{-1}.Pa^{-1}$

K_2 : coefficient de couplage décrivant la convection dans les pores, $m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$

K_3 : coefficient de perméabilité de la membrane au soluté, $m.s^{-1}$

Le tracé de la densité de flux en fonction de la différence de pression permet d'accéder aux coefficients K_2 et K_3 et d'évaluer l'importance relative des deux phénomènes (SD et convection).

Le taux de rétention peut alors être exprimé comme suit :

$$\frac{1}{Tr} = 1 + \frac{K_3}{K_1} \frac{1}{P_{tm} - \Delta\Pi} + \frac{K_2}{K_1} \frac{P_{tm}}{P_{tm} - \Delta\Pi} \quad I-36$$

Ce modèle a été utilisé pour des acides organiques et des alcools (Peri et al. 1973) et décrit assez bien les phénomènes. Cependant, il présente deux inconvénients majeurs : trois coefficients doivent être déterminés par régression multilinéaire pour caractériser le système membranaire et certains paramètres sont à la fois fonction de la pression et de la concentration. De plus, les systèmes organiques présentent des densités de flux expérimentales plus faibles que celles calculées par le modèle (Williams 2003).

Ces deux modèles ne permettent pas d'expliquer les rétentions négatives parfois obtenues avec des molécules organiques. Un modèle **SD étendu** a été développé par Burghoff en 1980. Il prend en compte l'éventuelle dépendance du potentiel chimique du soluté à la pression. Ceci est négligeable pour les sels inorganiques mais peut être important pour les solutés organiques, ainsi :

$$J_s = B(C_A - C_p) + L_{sp} P_{tm} \quad I-37$$

L_{sp} : paramètre de transport de soluté dû à la différence de pression, $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$

Les équations ont des formes similaires au modèle précédent mais elles sont obtenues à partir de principes différents. La relation avec le taux de rétention devient :

$$\frac{1}{Tr} \left[1 - \frac{L_{sp}}{A.C_A} \left(1 - \frac{\Delta\Pi}{\Delta P} \right) \right] = 1 + B. \frac{1}{J_p} \quad I-38$$

Ce modèle explique bien le taux de rétention négatif du phénol par des membranes d'acétate de cellulose (Burghoff et al. 1980). Cependant, il n'a pas été beaucoup utilisé. De plus, il ne décrit pas la diminution de flux obtenue en présence de solutés organiques.

Williams et al. (1999) proposent un modèle de **SD-adsorption** prenant en compte l'adsorption de solutés organiques sur la membrane, et non plus un simple partage (Equation I-25). Ils considèrent que la membrane présente un nombre fini de sites d'adsorption, occupés soit par l'eau soit par le soluté. Il y a donc une adsorption compétitive entre ces entités. La concentration en « soluté + eau » dans la membrane C_{tm} est constante et représentée par une équation de type Langmuir. Elle s'apparente à une capacité maximale d'adsorption rencontrée en chromatographie :

$$C_{tm} = C_{sm} + C_{em} \quad I-39$$

$$\frac{C_{sm}}{C_{tm}} = \frac{b_0 C_A}{1 + b_0 C_A} \quad I-40$$

C_{tm} : concentration totale dans la membrane, mol.m^{-3}

C_{sm} : concentration en solutés dans la membrane, mol.m^{-3}

C_{em} : concentration en eau dans la membrane, mol.m^{-3}

b_0 : constante, représentant l'affinité du soluté pour la membrane, $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

$$J_p = \frac{1}{1 + b_0 C_A} A' (\Delta P - \Delta \Pi) \quad I-41$$

$$J_s = B' \left(\frac{b_0 C_A}{1 + b_0 C_A} - \frac{b_0 C_p}{1 + b_0 C_p} \right) \quad I-42$$

A' et B' sont des constantes de perméabilité modifiées qui dépendent de la concentration totale dans la membrane. La densité de flux de perméat dépend donc de la concentration en soluté dans l'alimentation (C_A), ce qui n'était pas le cas des modèles précédents.

Ils utilisent également cette approche pour décrire les périodes transitoires durant lesquelles la concentration en soluté dans le perméat varie. Dans la membrane, il s'établit un équilibre entre une fraction adsorbée et une fraction non adsorbée du soluté.

Pour pouvoir utiliser ces modèles, il faut connaître A' , B' et b_0 . A' est calculée à partir de la densité de flux de l'eau pure : $A' = J_e/P_{tm}$.

B' et b_0 sont calculés à partir de la densité de flux d'eau et des concentrations dans le perméat et le rétentat obtenues expérimentalement à un temps donné. b_0 peut également être estimé à partir des constantes de dissociation (pKa) pour les molécules ionisables. En revanche, les auteurs considèrent qu'il ne peut être obtenu à partir d'expériences d'adsorption en réacteur fermé agité car l'adsorption sur la couche-support, en contact direct avec la solution

d'alimentation, crée alors des interférences. Ce modèle a été appliqué avec succès par ses auteurs au transfert de composés phénoliques. Aucune autre utilisation n'a été trouvée à ce jour. Cependant, il présente des incertitudes quant à la détermination de b_0 et B' .

Une autre solution est de modifier empiriquement la perméabilité B (Zhao et al. 2005), cependant ce n'est guère satisfaisant en terme de compréhension des mécanismes. Une reformulation du modèle à partir des équations de Stefan Maxwell permet de lever certaines hypothèses et de traiter les cas de non idéalité, en particulier lorsque les perméabilités dépendent de la concentration en soluté (Williams 2003).

I.4.3. Modèles de pores

Une autre approche est le modèle de flux par **sorption capillaire préférentielle** proposé par Sourirajan en 1970 (Sourirajan 1970). Ce modèle, également appelé KSA (Kimura-Sourirajan Analysis), suppose que le transport est assuré par des phénomènes de surface et de transport de fluide à travers les pores. A la différence du modèle SD, les pores ne sont pas des imperfections mais des micropores. De par ses propriétés chimiques, la membrane, hydrophile, sorbe préférentiellement l'eau et rejette préférentiellement les solutés. Il s'ensuit une montée capillaire du liquide dans les pores. Ce phénomène est basé sur l'équation de Gibbs reliant la tension superficielle d'une solution à son adsorption à une interface. Un fort gradient de concentration peut apparaître à cette interface. Une monocouche d'eau presque pure se forme à la surface et dans les pores de la membrane. L'application d'une pression provoque l'extraction continue de cette couche. On a donc :

$$J_p = A(P_{tm} - [\Pi(X_A) - \Pi(X_p)]) \quad \text{I-43}$$

A : perméabilité à l'eau pure, $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$

$\Pi(X)$: pression osmotique due à la fraction molaire X de soluté dans l'alimentation ou le perméat

$$J_s = \frac{D_{sp} K_d C_t}{\delta} (X_A - X_p) \quad \text{I-44}$$

K_d : coefficient de partage du soluté entre l'alimentation et les pores, sans unité

D_{sp} : diffusivité du soluté dans les pores, $m^2 \cdot s^{-1}$

C_t : concentration totale en soluté en solution, $mol \cdot m^{-3}$

Même si les équations apparaissent identiques à celles du modèle SD, la signification conceptuelle des paramètres est différente. A la différence du modèle SD, la concentration en solvant et en soluté dans la membrane est uniforme, le gradient de potentiel chimique ne dépend ici que du gradient de pression. Comme pour le modèle SD, la perte de flux causée par certains solutés organiques n'est pas bien représentée. Ce modèle met en évidence l'importance de l'étude des forces intermoléculaires et des interactions liquide-solide.

Le modèle de **pores fins**, d'abord proposé par Merten en 1966 (Merten 1966) puis modifié par Jonsson et Boesen en 1975 (Jonsson et Boesen 1975), est une autre approche prenant en compte des pores dans la membrane. Le transport d'eau est supposé visqueux à travers les pores de la membrane, considérés comme uniformes. Le soluté, lui, est transporté par diffusion et convection dans ces pores.

Dans un pore, le soluté est soumis à une force appliquée et des forces de friction :

$$F_s = -(F_{se} + F_{sm}) \quad \text{I-45}$$

F_s : force motrice du soluté due au gradient de potentiel chimique, N

F_{se} : force de friction entre le soluté et l'eau, N

F_{sm} : force de friction entre le soluté et le pore de la membrane, N

Les divers coefficients sont supposés indépendants de la concentration en soluté. Le calcul est effectué pour un pore puis intégré sur la membrane. La modification de Jonsson et Boesen consiste à différencier les coefficients de distribution côté alimentation et côté perméat.

Le flux visqueux de l'eau est déterminé en considérant un équilibre entre la force motrice de pression et les forces de friction avec le soluté et les parois des pores. Ce modèle permet de prendre en compte la taille des pores, les interactions soluté-membrane (friction) et la distribution du soluté.

Il décrit relativement bien les phénomènes mais, une fois encore, la diminution de la densité de flux en présence de solutés organiques n'est pas représentée. Pour cela, il faut corriger la taille des pores en la diminuant. Cet inconvénient limite l'utilisation de ce modèle.

Mehdizadeh et al. (2005) ajoutent une composante diffusive du flux à la sortie du pore. Pour des systèmes contenant du benzène et du toluène, la concentration dans le perméat calculée avec cette modification est toujours supérieure à celle obtenue avec le précédent modèle (Mehdizadeh et al. 2005). Ce modèle représente correctement les données expérimentales.

Le modèle de **pores et de forces de surface** (SPFP : surface force pore flow) développé par Sourirajan et Matsuura est une extension à deux dimensions du modèle de pores fins. Le gradient de concentration a lieu à la fois dans la profondeur de la membrane mais aussi dans sa largeur (Sourirajan et Matsuura 1985). Un bilan des forces sur l'eau dans le pore permet de calculer son profil de vitesse dans la membrane. La densité de flux de l'eau pure est calculée par l'équation de Poiseuille. Cependant, ce modèle est assez compliqué à mettre en œuvre.

Ce modèle ressemble à celui de pores fins mais est valide sur tout le pore, alors que le modèle de pores fins ne donne la concentration qu'au centre du pore. De plus, le modèle SPFP considère une distribution du soluté de forme Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire dépendant de la distance radiale.

Par ailleurs, pour les ions, une fonction de potentiel coulombien est utilisée pour prendre en compte les forces de répulsion électrostatique entre l'ion et la membrane. Pour les molécules non chargées, une fonction de potentiel de Lennard-Jones est utilisée pour prendre en compte les forces de Van der Waals. Plusieurs méthodes ont permis de résoudre les équations obtenues et il y a de très bonnes corrélations que ce soit pour la séparation de composés

inorganiques ou organiques. Cependant, dans certains cas mettant en jeu des espèces organiques, il est nécessaire de diminuer artificiellement la taille des pores pour représenter correctement la densité de flux. Mais pour les solutés organiques qui engendrent une forte diminution du flux, cela ne fonctionne qu'en diminuant artificiellement la taille de pore. De plus, il serait plus représentatif d'envisager une distribution de taille de pores.

I.4.4. Prise en compte des charges du soluté et de la membrane

Les modèles précédents ne prennent pas toujours en compte la charge des solutés. D'autres modèles peuvent être employés pour décrire la séparation d'ions.

Le modèle **d'équilibre de Donnan** suppose qu'il s'établit un équilibre dynamique lorsqu'une membrane chargée est placée au contact d'une solution ionique. Le contre-ion de la solution, de charge opposée à celle de la membrane, est présent dans la membrane à une concentration plus élevée que le co-ion. Cela crée un potentiel de Donnan qui empêche l'échange diffusif des ions entre la solution et la membrane. Lorsqu'une force motrice de pression est appliquée sur la membrane pour obliger l'eau à la traverser, l'effet du potentiel de Donnan est de repousser le co-ion de la membrane. Comme l'électroneutralité doit être maintenue dans la solution, le contre-ion est aussi retenu, d'où une forte rétention de toutes les molécules chargées.

A partir de ces considérations, un modèle a été développé pour décrire les coefficients de distribution entre une membrane chargée et une solution ionique. Le modèle prédit correctement que le taux de rétention dépend de la densité de charge de la membrane, de la concentration en ions dans l'alimentation et de la charge des ions. Mais il ne prend pas en compte la diffusion et la convection.

Pour cela, il faut utiliser les équations de **Nernst-Planck** étendues qui intègrent les interactions électrostatiques (Hilal et al. 2004).

$$J_s = -D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{zC_i D_i}{RT} \mathcal{F} \frac{d\psi}{dx} + K_{conv} C_i J_p \quad \text{I-46}$$

$\mathcal{F}$: Faraday, $9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

z : charge du soluté i

ψ : potentiel, V

K_{conv} : coefficient de convection

Le premier terme rend compte de la diffusion, le deuxième de l'électro-migration et le dernier de la convection.

Ainsi, de nombreux modèles existent pour décrire le transfert de matière à travers des membranes d'osmose inverse. Cependant, les modèles thermodynamiques de type « boîte noire » ne décrivent pas les mécanismes mis en jeu. Les modèles de pores ne sont pas

suffisamment universels. Il est de nos jours bien accepté que le transfert de matière à travers les membranes d'osmose inverse est correctement représenté par le modèle de solubilisation-diffusion, plus universel et plus simple (Wijmans et Baker 1995). Il est le plus satisfaisant dans les cas des sels. Cependant, en ce qui concerne les molécules organiques, il n'est pas toujours adéquat.

Par ailleurs, les phénomènes hydrodynamiques (polarisation de concentration et évolution des débits le long de la membrane) sont rarement pris en compte.

I.5. Problématique et Objectifs

L'analyse bibliographique met en lumière plusieurs points. D'une part, l'osmose inverse est un procédé de plus en plus répandu et de nombreuses études indiquent qu'il permet de traiter différents types d'effluents en retenant à la fois les molécules inorganiques et organiques.

D'autre part, la littérature met en évidence le rôle complexe et encore mal cerné des nombreuses interactions qui peuvent s'établir entre les solutés, l'eau et la membrane. De nombreux modèles de transfert existent mais ils ne décrivent ou n'expliquent pas toujours correctement le procédé dans le cas du transfert de molécules organiques. De plus, peu de travaux font le lien entre les mécanismes révélés par l'étude de solutions modèles et les performances de traitement de solutions industrielles. Ils ne se concentrent que sur l'un ou l'autre de ces aspects. Or il a été souligné que l'environnement des solutés dans les solutions peut avoir un effet sur les séparations.

Dans la suite de ce travail, nous avons décidé d'orienter nos recherches pour apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

- Quelles sont les interactions qui s'établissent entre les solutés et les membranes ?
- Leur connaissance permet-elle d'expliquer les performances du procédé ?
- Comment mettre en œuvre le procédé d'osmose inverse pour le traitement des condensats de distillerie (membranes, pression, pH, FRV...) ?
- Comment modéliser le procédé pour prendre en compte les mécanismes et représenter au mieux les performances du traitement ?

Nous avons choisi de travailler à la fois avec des solutions modèles à un ou plusieurs solutés et des condensats industriels. L'objectif étant de voir si les résultats cognitifs obtenus avec les solutions modèles sont généralisables aux solutions industrielles plus complexes.

Mais avant cela, nous présenterons dans la partie suivante les matériels et méthodes utilisés pour répondre rigoureusement à ces questions.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Sommaire du chapitre II

II.1. METHODES DE QUANTIFICATION DES SOLUTES	57
II.1.1. CRITERES D'EVALUATION DES METHODES D'ANALYSE.....	58
II.1.1.1. Sélectivité et résolution.....	58
II.1.1.2. Limites de détection et de quantification.....	59
II.1.1.3. Etalonnage	59
II.1.1.4. Validation et précision.....	59
II.1.1.5. Répétabilité	60
II.1.2. METHODE D'ANALYSE PAR CPG	60
II.1.2.1. Description de la méthode existante	60
II.1.2.2. Amélioration de la méthode CPG.....	62
II.1.3. METHODE D'ANALYSE PAR HPLC.....	64
II.1.3.1. Description de la méthode existante	64
II.1.3.2. Amélioration de la méthode.....	65
II.1.3.3. Nouvelle méthode HPLC.....	67
II.1.4. COMPARAISON DES METHODES.....	69
II.2. INHIBITION ET TEST DE FERMENTATION	71
II.2.1. INHIBITION DE LA FERMENTATION.....	71
II.2.1.1. Déroulement de la fermentation	71
II.2.1.2. Conséquence de l'inhibition	73
II.2.2. DESCRIPTION ET AMELIORATION DU TEST DE FERMENTATION.....	74
II.3. SELECTION DES MEMBRANES	76
II.3.1. DESCRIPTION DES ESSAIS	77
II.3.1.1. Condensat et membranes utilisés.....	77
II.3.1.2. Déroulement des essais d'osmose inverse	78
II.3.1.3. Traitements des résultats et calculs.....	79
II.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....	80
II.3.2.1. Densité de flux de perméat	80
II.3.2.2. Rétentions	83
II.3.3. CRITERES DE SELECTION ET CONCLUSION	87
II.4. ESSAIS D'OSMOSE INVERSE	89
II.4.1. DESCRIPTION DU PILOTE D'OSMOSE INVERSE.....	89
II.4.2. CONDUITE DES ESSAIS.....	92
II.4.3. TRAITEMENT DES RESULTATS	94
II.5. CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	96

L'objectif de ce chapitre est de rassembler les éléments techniques nécessaires à la réalisation de cette étude. Avant tout, il faut pouvoir quantifier les molécules cibles dans les divers flux liés au procédé : alimentation, rétentats et perméat, et ce à la fois dans les solutions modèles et les condensats industriels. Nous avons ainsi développé deux méthodes de quantification des molécules cibles.

Du fait de l'application à laquelle ce travail est lié, il a également été nécessaire d'évaluer l'inhibition de fermentation engendrée par l'effluent initial et son produit de traitement.

Il a ensuite fallu déterminer les membranes les plus efficaces parmi celles commercialisées, en vue de l'application industrielle envisagée.

Enfin, il a été nécessaire de s'équiper d'un pilote d'osmose inverse permettant de représenter au mieux le procédé sans travailler à une échelle trop importante.

II.1. Méthodes de quantification des solutés

Morin Couallier (2004) avait sélectionné neuf molécules cibles de par leur concentration dans les condensats et/ou leur pouvoir inhibiteur (Tableau II-1) et mesuré leur concentrations dans les condensats de plusieurs distilleries. Il s'agit des acides formique (af), acétique (aa), propanoïque (ap), butyrique (ab), valérique (av) et hexanoïque (ah), du furfural (f), du phényl-2-éthanol (phol) et du 2,3-butanediol (bdiol). La famille des acides carboxyliques est la plus représentée avec des molécules ayant une chaîne de 1 à 6 carbones, pouvant s'ioniser. La molécule la plus petite est l'acide acétique ($MM = 60,05 \text{ g.mol}^{-1}$) et la plus grosse le phényl-2-éthanol ($MM = 122,16 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les principales méthodes de quantification décrites dans la bibliographie sont la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC : High Performance Liquid Chromatography) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Dans chacun des cas, différents types de colonnes peuvent être utilisés.

Deux méthodes chromatographiques ont été développées lors de la thèse de Morin Couallier pour quantifier les composés cibles (Morin Couallier et al. 2006b ; Morin Couallier et al. 2007) : une méthode HPLC utilisant une colonne à exclusion d'ions et une méthode CPG utilisant une colonne capillaire légèrement polaire.

Elles autorisent toutes deux l'analyse directe des échantillons aqueux, sans préparation préalable complexe. Bien qu'elles permettent de quantifier les composés-cibles, ces méthodes présentent certains inconvénients. La méthode HPLC est très longue et n'a été développée que pour la quantification des acides carboxyliques. Avec la méthode CPG, certains pics chromatographiques sont déformés et les acides acétique et propanoïque sont quantifiés ensemble. De manière à ne pas mettre en doute nos résultats futurs et dans un souci de continuelle amélioration, ces techniques ont été perfectionnées.

Tableau II-1 : Molécules-cibles et leurs concentrations dans les condensats, d'après (Morin Couallier 2004)

Abréviation	Nom	N° CAS Référence Pureté	MM (g.mol ⁻¹)	Concentrations dans les condensats de distillerie	
				mg.L ⁻¹	mol.m ⁻³
af	Acide formique ou méthanoïque	64-18-6 Riedel-de Haën 27001 ≥98%	46,03	28-119	0,61-2,58
aa	Acide acétique ou éthanoïque	64-19-7 Riedel-de Haën 27225 ≥99,8%	60,05	920-2310	15,3-38,4
ap	Acide propanoïque ou propionique	79-04-4 Fluka 81910 ≥99,5%	74,08	83-207	1,12-2,79
ab	Acide butyrique ou butanoïque	107-92-64 Aldrich B10,350-0 ≥99%	88,10	63-197	0,72-2,24
av	Acide valérique ou pentanoïque	109-52-4 Aldrich 24,037-0 ≥99%	102,15	~11-70	~0,11-0,68
ah	Acide hexanoïque ou caproïque	142-62-1 Aldrich 15,374-5 ≥99%	116,2	traces	traces
f	Furfural ou Furaldéhyde	98-01-1 Aldrich 18,591-4 99%	96,08	~2-29	0,02-0,30
phol	Phénol-2-éthanol	60-12-8 Fluka 77861 ≥99,5%	122,16	~5-9	~0,04-0,07
bdiol	2,3-butanediol	513-85-9 Fluka 18970 ≥99%	90,12	574-760	6,37-8,43

II.1.1. Critères d'évaluation des méthodes d'analyse

Différents paramètres permettent d'évaluer l'efficacité des méthodes analytiques. La résolution et la sélectivité entre les pics doivent être correctes. Les limites de détection et de quantification doivent être connues pour chaque molécule et être les plus basses possibles. Il est également nécessaire d'obtenir une droite d'étalonnage pour chaque composé permettant de relier l'aire sous le pic à la concentration dans la solution injectée. Cet étalonnage doit ensuite être validé. Il faut également vérifier la répétabilité et la précision de la méthode.

II.1.1.1. Sélectivité et résolution

Tout d'abord la méthode chromatographique doit assurer une bonne séparation entre les pics. Pour l'estimer, la sélectivité et la résolution sont calculées.

La sélectivité mesure l'aptitude de la colonne à séparer deux composés, elle doit être supérieure à 1 :

$$s = \frac{tr_2 - tr_0}{tr_1 - tr_0} \quad \text{II-1}$$

tr_1, tr_2 : temps de rétention des pics 1 et 2 respectivement, min

tr_0 : temps que met un composé non retenu à parcourir la colonne, correspondant au volume mort de la colonne, min

La résolution R_s permet d'évaluer l'efficacité de la séparation. Pour des pics gaussiens, elle doit être supérieure ou égale à 1,5 :

$$R_s = 2 \frac{tr_2 - tr_1}{w_2 + w_1} \quad \text{II-2}$$

w_1, w_2 : largeur des pics, min

II.1.1.2. Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) permettent d'estimer la sensibilité de la méthode pour les différents composés. Elles sont définies comme étant les concentrations auxquelles les hauteurs de pics sont égales à respectivement 3 et 10 fois la hauteur du bruit de fond. Cette dernière est mesurée sur l'ensemble d'un chromatogramme pendant la même durée qu'une analyse après injection du solvant seul.

II.1.1.3. Etalonnage

L'étalonnage s'effectue à partir de n injections d'étalons de niveaux de concentration différents sur la gamme de concentrations à étudier.

En CPG, afin d'éliminer les erreurs dues à la variabilité de l'injection, il est d'usage d'utiliser un étalon interne présent en concentration connue et identique dans les étalons et les échantillons. Les droites d'étalonnage s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{C_i}{C_{ei}} = a \frac{A_i}{A_{ei}} + b \quad \text{II-3}$$

C_i : concentration du composé étudié, mol.m^{-3}

C_{ei} : concentration de l'étalon interne, mol.m^{-3}

A_i : aire du pic du composé étudié

A_{ei} : aire du pic de l'étalon interne

a, b : pente et ordonnée à l'origine de la droite

Pour l'HPLC, un étalonnage externe est en général suffisant. Les droites d'étalonnage s'expriment alors de la manière suivante :

$$C_i = aA_i + b \quad \text{II-4}$$

II.1.1.4. Validation et précision

L'étalonnage est ensuite validé en injectant n fois une solution de validation de concentration connue $C_{réelle}$ préparée indépendamment des solutions d'étalonnage. Sa concentration mesurée est ensuite obtenue à partir des droites d'étalonnage établies précédemment. Cela permet à la

fois de vérifier l'étalonnage en cours et d'évaluer la précision de la méthode. Ainsi, l'écart entre la concentration réelle et la concentration mesurée est calculée sous forme de pourcentage d'erreur, il doit être inférieur à 5% :

$$\% \text{erreur} = \frac{C_{\text{réelle}} - C_{\text{mesurée}}}{C_{\text{réelle}}} . 100 \quad \text{II-5}$$

II.1.1.5. Répétabilité

La répétabilité est évaluée par le coefficient de variation (CV) obtenu à partir des n injections des étalons. On calcule la moyenne et l'écart-type des aires ou des rapports d'aires obtenus. Le coefficient de variation (CV) doit alors être inférieur à 5% :

$$CV = \frac{\text{Moyenne}}{\text{Ecart - type}} . 100 \quad \text{II-6}$$

II.1.2. Méthode d'analyse par CPG

En CPG, un échantillon introduit dans l'injecteur chauffé à haute température (100-300°C) se vaporise et est entraîné par le gaz vecteur (hélium, dihydrogène ou diazote) dans une colonne capillaire chauffée à une température comprise entre 40 et 400°C. Les composés sont retenus inégalement dans la colonne en fonction de leur tension de vapeur et de leur affinité avec la phase stationnaire. Les composés volatils ayant peu d'affinité avec la phase stationnaire mettent un temps plus court à parcourir la colonne. Il est possible de travailler en isotherme mais aussi en programmation de température pour diminuer le temps d'analyse.

Les colonnes capillaires sont constituées d'un fin tube de silice recouvert de polyimide, contenant une phase stationnaire. Cette silice, vitreuse, présente des sites actifs silanol (Si-OH : 0,2 groupe.nm⁻²). Pour les colonnes apolaires, ces sites actifs sont désactivés par silanisation (formation d'un groupe Si-O-SiR₃). Le film de phase stationnaire est ensuite déposé. Pour les colonnes polaires, l'étape de désactivation n'est pas toujours nécessaire, les sites actifs pouvant être masqués par la phase stationnaire. La phase stationnaire peut ensuite être stabilisée par greffage sur le support ou par réticulation, ce qui augmente sa viscosité et sa stabilité à haute température.

Le choix de la phase stationnaire dépend des composés à analyser. Il faut que les solutés puissent s'y dissoudre correctement donc en être proches chimiquement, mais les interactions doivent rester faibles pour qu'ils ne soient pas trop retenus.

II.1.2.1. Description de la méthode existante

Les analyses par CPG ont été réalisées au LETIAM (Groupe de Chimie Analytique de Paris Sud, IUT d'Orsay) sous la direction du professeur Alain Tchapla avec l'aide des Docteurs Jean Bleton et Philippe Méjanelle.

La colonne RTX[®]-200 (Restek) choisie par Morin Couallier (2004) pour doser les composés cibles est une colonne de polarité intermédiaire, polyvalente, qui permet d'analyser un grand nombre de composés acides, basiques (amines), neutres (alcane, alcools, aldéhydes, cétones),

aliphatiques et aromatiques. Cette silice, désactivée et greffée par un polymère trifluoropropyl-méthyl-polysiloxane réticulé, supporte l'injection directe de solutions aqueuses. Ce mode de fonctionnement apparaît dans peu d'articles car seules les nouvelles colonnes supportent ce type d'analyse (Yang et Choong 2001). En effet, l'eau est un solvant difficile à utiliser en CPG (Grob et Zangwan 1989). Elle ne mouille pas correctement les surfaces habituellement utilisées, elle a un point d'ébullition élevé et produit un grand volume de vapeur par unité de volume de liquide (six fois plus que l'hexane par exemple). De plus, elle est chimiquement agressive et peut détruire la désactivation de certaines colonnes non adaptées, ainsi que certains composés.

Le montage chromatographique utilisé comprend un chromatographe HP5890 équipé d'une colonne RTX®-200 (Restek, de longueur 30 m, de diamètre intérieur 0,25 mm et d'épaisseur de film 0,25 μm) et d'un insert désactivé siltek pour injection split sans laine de verre (Restek ; 4 mm de diamètre intérieur, 6,3 mm de diamètre extérieur, 78,5 mm de longueur). L'ensemble est couplé à un détecteur à ionisation de flamme (DIF), l'acide formique ne peut pas être détecté. La température de l'injecteur et du détecteur est fixée à 250°C et la pression en entrée du gaz vecteur, l'hélium, à 150 kPa. La vitesse de gaz est approximativement de 40 cm.s^{-1} . Le rapport de split est de 1/40, soit un débit de split de 40 mL.min^{-1} . Le four est programmé en température : de 50°C à 170°C à 10°C.min⁻¹. Le volume injecté manuellement est de 0,5 μL , l'étalon interne est de l'o-crésol et les échantillons sont acidifiés à pH 2,5 avec de l'acide oxalique. L'analyse dure 8,5 minutes.

Au cours de ces analyses, des déformations et superpositions de pics ont été mises en évidence (Figure II-1). Elles résultent sûrement de l'existence d'un équilibre acido-basique qui se crée dans la phase stationnaire (Morin Couallier et al. 2007).

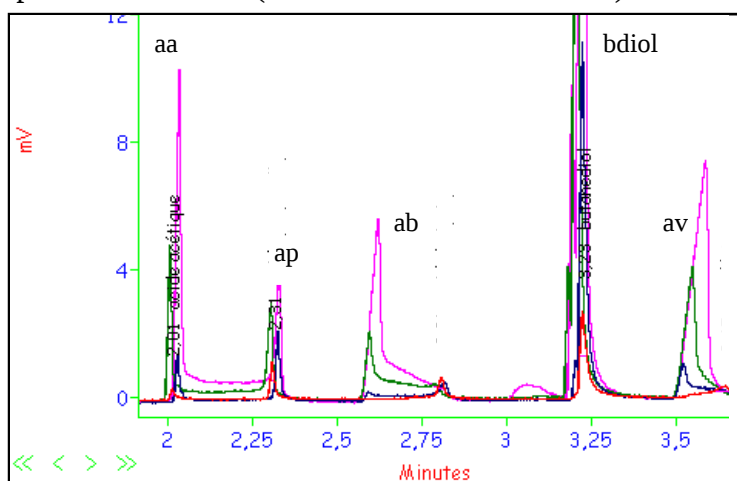


Figure II-1 : Déformation des pics avec la méthode CPG initiale

Bien que cette méthode ait été validée, il est intéressant de l'améliorer avant de l'utiliser, entre autre pour mieux séparer les acides acétique et propanoïque qui sont ici mal séparés lorsque les concentrations augmentent (la ligne de base n'est pas retrouvée entre les deux pics).

II.1.2.2. Amélioration de la méthode CPG

En gardant les mêmes conditions mais en travaillant en isotherme à 90°C, les pics sont moins déformés et ne se superposent pas. Des isothermes à 70 et 110°C ainsi que des programmes de température différents ont également été testés mais ne permettent pas d'améliorer significativement les résultats.

On montre par ailleurs que plus le débit de split augmente, plus les pics sont fins et symétriques. Cependant, la quantité d'échantillon transférée sur la colonne est plus faible d'où une diminution de l'intensité des pics. Par ailleurs, la résolution des pics est moins bonne lorsque le volume injecté est plus élevé. Un compromis a donc été adopté en augmentant le débit de split à 50 mL.min⁻¹ et le volume d'injection à 1 µL.

Par ailleurs, les coefficients de variation qui semblaient corrects à une concentration moyenne ne le sont plus pour les étalons aux concentrations extrêmes de la gamme. L'étalon interne o-crésol n'est peut-être pas adapté. Plusieurs composés ont été testés pour le remplacer : l'acide crotonique mais son temps de rétention est identique à celui du 2,3-butanediol, l'acide éthyl-2-hexanoïque mais il se dissout mal dans l'eau et l'acide heptanoïque qui convient. Ce dernier a donc été adopté.

Un injecteur automatique HP7673 a été ajouté pour améliorer la répétabilité des injections. Le volume d'injection peut alors être de nouveau fixé à 0,5 µL et le débit de split à 40 mL.min⁻¹. La durée de l'analyse est plus rapide (5,5 min) et les pics sont mieux séparés (Figure II-2).

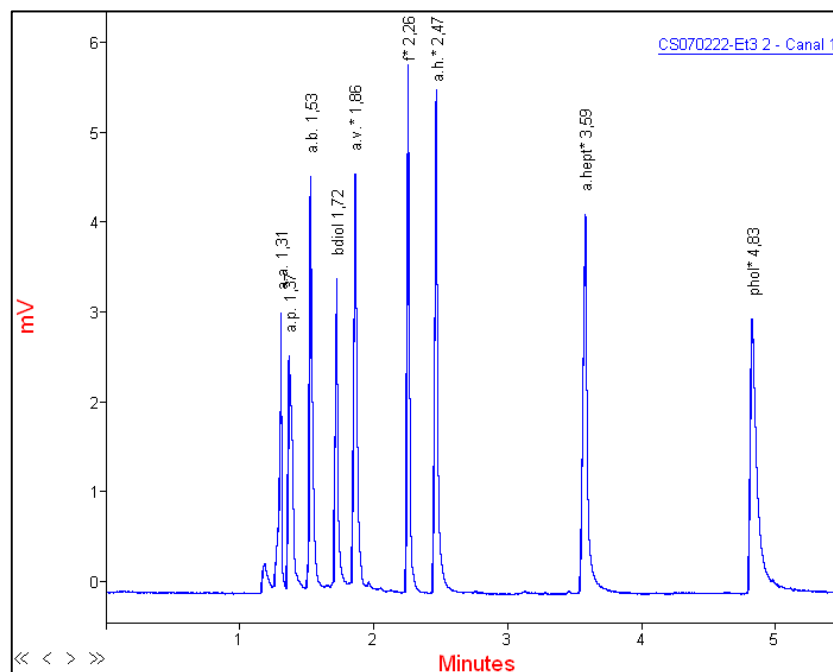


Figure II-2 : Nouvelle méthode CPG ($\sim 0,5 \text{ mol.m}^{-3}$)

Les critères d'évaluation obtenus avec cette méthode sont les suivants (Tableau II-2) :

- La sélectivité et la résolution les plus basses sont obtenues entre les acides acétique et propanoïque et sont alors égales à 1,5 et 1,4.
- Les limites de quantification sont comprises entre 0,036 et 0,172 mol.m⁻³.
- Pour tous les solutés, l'étalonnage s'effectue à 5 niveaux de concentrations entre 0,1 et 1 mol.m⁻³ avec 3 injections par étalon. Les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage sont toujours supérieurs à 0,99, voire à 0,999 selon les séries d'analyse et les composés.
- La répétabilité de la méthode est évaluée avec les trois injections des étalons. Le tableau présente la moyenne et l'intervalle des valeurs obtenues. Les résultats sont assez variables d'un soluté à l'autre et d'une série à l'autre mais sont en moyenne tout à fait acceptables (CV ponctuellement >5%).
- La solution de validation est préparée à partir d'une solution-mère différente de celle utilisée pour les étalons, à une concentration d'environ 0,4 mol.m⁻³. Le tableau présente la moyenne et l'intervalle des valeurs obtenues. De même, la précision est variable d'une série à l'autre mais correcte. Elle n'est que ponctuellement supérieure à 5%, en particulier pour le 2,3-butanediol.

Tableau II-2 : Limites de détection et quantification, répétabilité et précision de la méthode CPG

	aa	ap	ab	av	ah	f	phol	bdiol
LD (mol.m ⁻³)	0,052	0,028	0,017	0,011	0,013	0,014	0,021	0,034
LQ (mol.m ⁻³)	0,172	0,093	0,056	0,036	0,043	0,044	0,070	0,114
Répétabilité	7,8	7,3	4,9	4,8	3,6	4,8	6,4	11,0
(CV en %)	(2,2-15,5)	(1,7-13,5)	(0,2-11,2)	(1,0-9,7)	(1,1-8,8)	(0,2-15,9)	(0,7-14,6)	(1,2-26,2)
Précision	3,7	4,3	3,5	3,5	3,3	5,6	7,0	11,3
(%erreur)	(0,2-9,2)	(0,8-13,3)	(0-11,2)	(0,3-8,8)	(0-6,5)	(1,5-11,4)	(0,9-16,8)	(0,2-23,6)

Tous les composés peuvent être quantifiés avec des limites de quantification assez basses. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour l'acide acétique et le 2,3-butanediol, mais ce sont les plus concentrés dans les condensats (Tableau II-1). Cependant, le détecteur à ionisation de flamme n'offre plus de réponse linéaire au-delà de 1,5 mol.m⁻³. Il est donc nécessaire de diluer les échantillons pour connaître les concentrations des composés les plus concentrés (acide acétique et 2,3-butanediol) et de les analyser aussi non dilués pour détecter les composés les moins concentrés (furfural et phényl-2-éthanol).

Cette méthode a été utilisée pour la sélection des membranes (§ II.3) et pour doser le 2,3-butanediol.

II.1.3. Méthode d'analyse par HPLC

En HPLC, l'échantillon injecté sous forme liquide est entraîné dans la colonne par un éluant, liquide lui aussi (ex : eau, méthanol, acétonitrile). Celle-ci est remplie d'un milieu poreux provoquant une importante perte de charge. Il est donc nécessaire de travailler à haute pression pour faire passer l'éluant à travers la colonne. Les composés sont retenus inégalement dans la colonne en fonction de leur affinité relative entre l'éluant et la phase stationnaire. Les composés ayant peu d'affinité avec la phase stationnaire mettent un temps plus court à parcourir la colonne. Il est possible de travailler avec une phase mobile de composition constante (analyse isocratique) ou variable (analyse en gradient d'élution) pour diminuer le temps d'analyse et éviter l'élargissement des pics pour les composés les mieux retenus.

La colonne est, le plus généralement, un tube rempli de grains de silice greffée ou non. Suivant la phase stationnaire choisie, les mécanismes de rétention sont différents. En chromatographie en phase liquide, deux types de colonnes se distinguent pour quantifier les composés ciblés ici. Des colonnes à exclusion d'ions, généralement utilisées en mode isocratique, permettent de doser principalement les acides organiques (Womersley et al. 1985 ; Klein et Leubolt 1993). Des colonnes à polarité de phase inversée, généralement utilisées avec un gradient d'élution, permettent de quantifier les composés acides après dérivation (Marcé et al. 1991 ; Albert et Martens 1997) et neutres (Albalà-Hurtado et al. 1997 ; Fernandez-Bolanos et al. 1998).

II.1.3.1. Description de la méthode existante

La méthode développée par Morin (2004) utilise une colonne d'exclusion ionique HPX-87H (Biorad). L'exclusion d'ions est basée sur la répulsion électrostatique qui s'établit entre les groupements fonctionnels et les composés ionisés de même signe que l'on souhaite séparer. Ainsi, une résine comportant des groupes chargés négativement repousse les anions. Pour une espèce ionisable, l'exclusion croît avec le degré d'ionisation. Ce phénomène peut être mis à profit pour séparer des acides de pKa différents. En solution très diluée, les acides les plus faibles sont encore sous forme neutre, les acides les plus forts sont ionisés, exclus de la résine si celle-ci est chargée négativement et sortent très tôt. Le mécanisme de rétention se fait aussi par des effets d'exclusion due à la taille des molécules et par des interactions hydrophobes entre les solutés et la phase stationnaire.

La phase stationnaire de la colonne choisie est constituée de polystyrène-divinylbenzène comportant des groupements sulfonates SO_3^- fixes. Ils sont équilibrés avec des protons H^+ , ions mobiles de signe contraire et assurant l'électroneutralité. Cette résine a une capacité d'échange de $1,7 \text{ meq.g}^{-1}$. Son taux de réticulation est de 8% et les particules ont une taille de $9 \mu\text{m}$.

Le montage utilisé comprend : un injecteur automatique HPLC Autosampler 465 (Biotek Kontron Instruments), une colonne Aminex HPX-87H (Biorad, longueur de 300 mm, diamètre de 7,8 mm), placée à l'intérieur d'un four Igloo-cil (Cluzeau Info Labo) thermostaté à une température de 35°C, une pompe d'alimentation Gilson 307 Pump. Le détecteur Waters 996-Photodiode Array Detector est un détecteur ultraviolet à barrette de diodes, les chromatogrammes sont exploités à une longueur d'onde de 210 nm.

Le matériel disponible ne permettant pas de réaliser un gradient d'élution, la phase mobile est une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le débit est constant et fixé à une valeur comprise entre 0,4 et 0,6 mL.min⁻¹ suivant le vieillissement de la colonne, de façon à ce que la pression en entrée ne dépasse pas 103 bar, valeur limite préconisée pour cette colonne. La durée de l'analyse de chaque échantillon est comprise entre 60 et 80 min. Cette méthode est longue et n'a pas été développée pour quantifier le furfural, le phényl-2-éthanol et le 2,3-butanediol. Il était donc nécessaire de l'améliorer avant de l'utiliser.

II.1.3.2. Amélioration de la méthode

La méthode précédente a été testée avec les trois composés supplémentaires (furfural, phényl-2-éthanol et 2,3-butanediol). En effet, ces composés neutres peuvent développer des interactions hydrophobes avec la phase stationnaire et être correctement séparés. Ce type de colonne a déjà été utilisé pour quantifier le furfural et des alcools (Klein et Leubolt 1993).

Le 2,3-butanediol est détecté avec un réfractomètre différentiel (RD) Waters 410 connecté en série au détecteur UV. Avec ce dernier, le phényl-2-éthanol et les acides sont détectés à 207 nm et le furfural à 277 nm. Cependant, les temps de rétention obtenus ici sont élevés pour ces composés fortement retenus : le phényl-2-éthanol sort en dernier à 120 min.

L'ajout d'acétonitrile permet de diminuer les temps de rétention (Chen 1999 ; Chen et Adams 1999) mais son pourcentage est limité car il peut endommager la phase stationnaire. De plus, il engendre une diminution de la séparation entre les pics, il faut donc garder des proportions raisonnables pour éviter les recouvrements. Il est également possible d'augmenter la température de la colonne pour diminuer les temps de rétention. Nous avons donc joué sur ces deux paramètres pour améliorer l'analyse.

Finalement, les conditions retenues sont une phase mobile constituée de H_2SO_4 $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un mélange eau/acétonitrile 92:8 (v/v). La température du four a été augmentée à 45°C. La durée d'analyse reste cependant longue : le phényl-2-éthanol sort en dernier à 77 min (Figure II-3). De plus, le 2,3-butanediol est parfois mal séparé d'un pic négatif dû au solvant (Figure II-4).

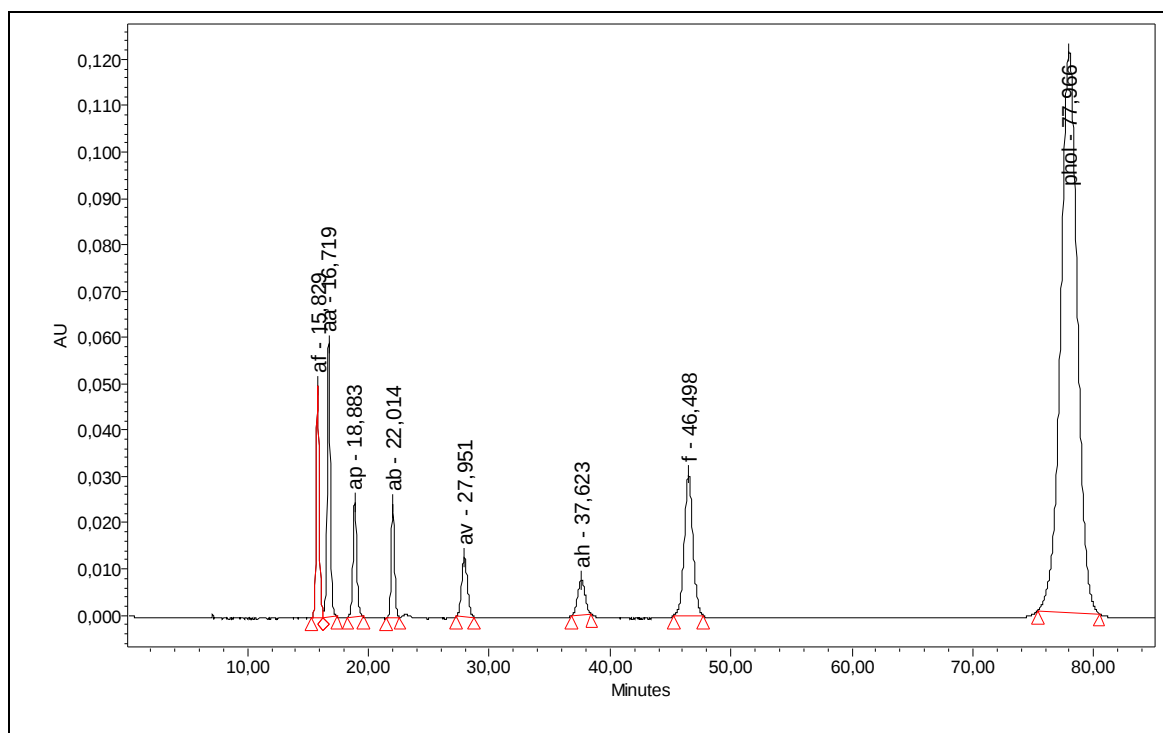


Figure II-3 : Chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC isocratique, détecteur UV (acides, furfural et phényl-2-éthanol)

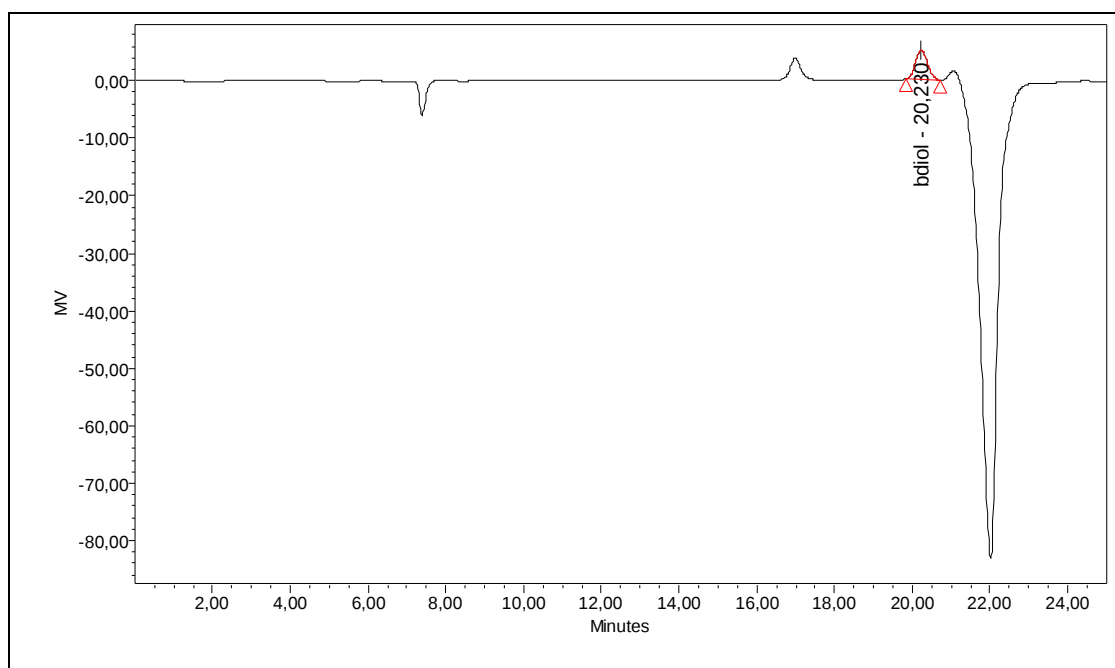


Figure II-4 : Chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC isocratique, détecteur RD (2,3-butanediol)

Les critères d'évaluation obtenus avec cette méthode sont les suivants (Tableau II-3) :

- La résolution et la sélectivité les plus faibles ont été observées entre les acides formique et acétique pour des valeurs respectives de 0,6 et 1,1.
- Les limites de quantification sont comprises entre 0,0004 et 1,26 mol.m⁻³, la méthode est assez sensible sauf pour le 2,3-butanediol.

- L'étalonnage s'effectue avec 3 injections à 5 niveaux de concentrations dont les concentrations varient selon les composés : 0,17-16,7 mol.m⁻³ pour l'acide acétique, 0,15-5 mol.m⁻³ pour les autres acides, 0,01-1 mol.m⁻³ pour le furfural et le phényl-2-éthanol et 1-10 mol.m⁻³ pour le 2,3-butanediol. Les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage sont toujours supérieurs à 0,999.
- La répétabilité de la méthode est évaluée avec les injections des étalons. Avec des valeurs inférieures à 5%, les résultats sont bons.
- La solution de validation est préparée à partir d'une solution-mère différente de celle utilisée pour les étalons, à une concentration intermédiaire de la gamme d'étalonnage. De même, avec des valeurs de précision inférieures à 4%, les résultats sont bons.

Tableau II-3 : Limites de détection et quantification, répétabilité et précision de la méthode HPLC isocratique

	af	aa	ap	ab	av	ah	f	phol	bdiol
LD (mol.m ⁻³)	0,013	0,022	0,022	0,011	0,024	0,038	0,0001	0,0005	0,38
LQ (mol.m ⁻³)	0,046	0,072	0,073	0,036	0,082	0,127	0,0004	0,002	1,26
Répétabilité (CV en %)	3,4 (2,1-5,5)	3,1 (2,1-5,4)	2,4 (1,9-2,9)	2,1 (1,3-3,0)	3,5 (1,4-7,8)	2,5 (2,0-3,0)	2,7 (2,0-3,2)	3,3 (1,4-7,4)	5,3 (3,6-8,0)
Précision (%erreur)	4,0	1,9	0,6	3,0	3,7	1,8	0,5	1,3	3,6

Cette méthode est intéressante, sauf pour le 2,3-butanediol qui a une limite de détection élevée et qui est mal séparé d'un pic négatif dû au solvant. Elle ne nécessite pas de dilution des échantillons.

Etant donné la longueur de la méthode, en routine, les étalons, la validation et les échantillons ne sont injectés qu'une seule fois ; le pourcentage d'erreur reste cependant inférieur à 5%.

Cette méthode a été utilisée pour une partie des résultats de l'étude du procédé (§ IV.2).

II.1.3.3. Nouvelle méthode HPLC

Suite à l'achat d'une pompe à gradient Gilson 321, nous avons pu développer une méthode utilisant un gradient d'élution, de manière à diminuer le temps d'analyse. Cependant, la cellule de référence du réfractomètre n'étant pas alimentée en continu par la phase mobile, la ligne de base dérive lors de la montée du pourcentage de solvant organique et le 2,3-butanediol n'est plus analysable. De toute façon, la méthode HPLC-RD n'était pas satisfaisante pour cette molécule du fait de sa limite de quantification dix fois plus élevée qu'en CPG. Il est maintenant possible de travailler avec une colonne à polarité de phase inversée.

Dans ce cas, la phase stationnaire est constituée soit de silice greffée (le plus généralement par des groupements alkyles), soit de copolymère styrène-divinylbenzène, soit de carbone graphité poreux. La phase mobile est un mélange de solvants plus ou moins polaires (ex : eau-méthanol ou eau-acétonitrile). Le solvant organique de la phase mobile solvate les chaînes organiques de la phase stationnaire qui forment un ensemble dans lequel les solutés diffusent,

se liant plus ou moins suivant leur caractère hydrophobe. L'ajout d'acide à la phase mobile diminue son pH et supprime l'ionisation des groupements acides des solutés. Sous leur forme moléculaire, la rétention et la séparation des acides carboxyliques est seulement guidée par leur hydrophobicité.

La méthode développée se base sur une méthode décrite dans la littérature (Destandau et al. 2005). Elle utilise une colonne BetaMax Neutral (Thermo Electron) greffée par des groupements alkyles C18 à haute densité. Elle sépare fortement les composés selon leur hydrophobicité.

Par rapport à la méthode décrite dans la littérature, le gradient d'élution a été modifié et l'acide phosphorique de la phase mobile a été remplacé par de l'acide sulfurique. La colonne BetaMax Neutral (150 mm x 4,6 mm i.d., diamètre des particules : 5 μm ; Thermo-Electron Corporation) est thermostatée à 50°C et connectée à la pompe à gradient Gilson 321. Le débit est fixé à 1 mL.min⁻¹. La phase mobile utilisée est composée de (A) H₂SO₄ 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ en phase aqueuse et (B) acétonitrile. Le programme de composition de solvant fait passer la phase mobile de 5 à 40% d'acétonitrile en 10 min. Le pourcentage d'acétonitrile est ensuite maintenu à 40% pendant 5 min. Enfin, la colonne est rééquilibrée à 5% d'acétonitrile pendant 5 min. La durée totale de l'analyse est alors de 21 min. Cette méthode est donc quatre fois plus rapide que la méthode précédente, tout en présentant une bonne séparation des pics (Figure II-5).

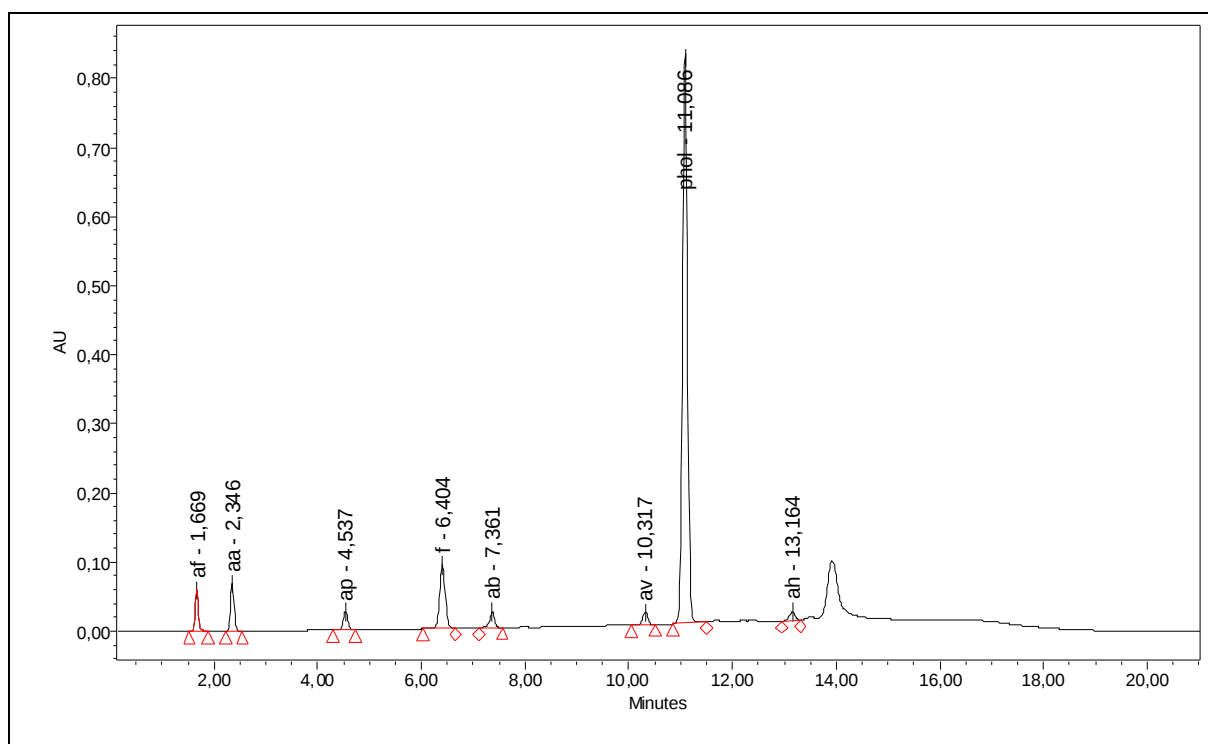


Figure II-5 : Chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC en gradient

Les critères d'évaluation obtenus avec cette méthode sont les suivants (Tableau II-4) :

- La résolution minimale est observée entre l'acide valérique et le phényl-2-éthanol et vaut 9,4. La sélectivité est alors de 1,1.

- Les limites de quantification sont comprises entre $0,0006 \text{ mol.m}^{-3}$ pour le phényl-2-éthanol et $0,128 \text{ mol.m}^{-3}$ pour l'acide hexanoïque. La méthode est donc assez sensible.
- L'étalonnage se fait à partir de 3 injections de 6 niveaux de concentrations dont les concentrations varient selon les composés : $0,17\text{-}16,7 \text{ mol.m}^{-3}$ pour l'acide acétique, $0,15\text{-}5 \text{ mol.m}^{-3}$ pour les autres acides et $0,01\text{-}1 \text{ mol.m}^{-3}$ pour le furfural et le phényl-2-éthanol. Les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage sont toujours au-dessus de 0,999.
- La répétabilité de la méthode est évaluée avec les injections des étalons. Avec des valeurs inférieures à 3%, les résultats sont très bons.
- La solution de validation est préparée à partir d'une solution mère différente de celle utilisée pour les étalons, à une concentration intermédiaire de la gamme d'étalonnage. De même, avec des valeurs de précision inférieures à 2,5%, les résultats sont très bons et meilleurs qu'avec la méthode précédente.

Tableau II-4 : Limites de détection et quantification, répétabilité et précision de la méthode HPLC en gradient

	af	aa	ap	ab	av	ah	f	phol
LD (mol.m^{-3})	0,024	0,027	0,028	0,023	0,030	0,039	0,002	0,002
LQ (mol.m^{-3})	0,078	0,092	0,096	0,076	0,100	0,128	0,006	0,006
Répétabilité	1,2	1,3	2,3	1,9	1,8	2,7	1,2	0,7
(CV en %)	(0,2-3,0)	(0,4-3,1)	(0,4-4,7)	(0,2-5,0)	(0,4-3,0)	(0,9-5,6)	(0,0-3,0)	(0-2,8)
Précision	2,3	1,3	1,3	1,4	1,0	1,6	1,6	1,3
(%erreur)	(1,4-3,0)	(0,3-3,2)	(0,1-3,4)	(0,5-2,8)	(0,1-2,5)	(0,3-2,5)	(0,0-2,7)	(0,0-3,4)

La méthode est donc un peu moins sensible que la précédente. Toutefois, la sensibilité est maximale pour le furfural et le phényl-2-éthanol qui sont les moins concentrés, l'analyse est donc possible sans dilution en une seule injection.

En routine, les étalons, la validation et les échantillons ne sont injectés que deux fois. Le pourcentage d'erreur reste inférieur à 5%. Cette méthode a été utilisée pour les expériences d'adsorption (§ III.4), le traitement du condensat industriel (§ IV.3) et une partie de l'étude des solutions modèles (§ IV.2)

II.1.4. Comparaison des méthodes

La seule méthode qui permet de quantifier tous les composés cibles ensemble est la méthode HPLC isocratique. Cependant, elle est très longue et la limite de quantification du 2,3-butanediol est très élevée, ce qui peut poser problème pour son dosage dans les perméats où il risque d'être très dilué. La méthode CPG ne permet pas de doser l'acide formique tandis que la méthode HPLC en gradient ne dose pas le 2,3-butanediol. Par ailleurs, la méthode CPG est plus rapide que les méthodes HPLC mais moins précise. De plus, les gammes d'étalonnage de la méthode CPG sont assez restreintes et rendent indispensable la dilution des échantillons, ce qui ajoute des incertitudes et du temps de travail. En routine, il a donc été

choisi d'utiliser la méthode HPLC en gradient et de ne quantifier que le 2,3-butanediol par CPG lorsque cela était nécessaire.

Pour les condensats industriels contenant un plus grand nombre de molécules, il est intéressant de comparer les résultats donnés par les différentes méthodes. Les méthodes CPG et HPLC isocratique ont été comparées avec des échantillons de condensats provenant des distilleries de Toury (prélèvements en deux endroits de l'usine) et d'Arcis. Les méthodes CPG et HPLC en gradient ont été comparées avec des échantillons de condensats provenant des distilleries de Toury, d'Arcis et d'Artenay. Les lots ne sont pas les mêmes que ceux utilisés pour la comparaison précédente.

Les méthodes CPG et HPLC isocratique (HPLCiso) donnent des résultats concordants (Tableau II-5) sauf pour les acides propanoïque et valérique et pour le 2,3-butanediol. Pour ce dernier, la méthode HPLC est peu sensible, la méthode CPG est considérée comme plus fiable. L'acide valérique n'est pas détecté avec la méthode HPLC. La méthode CPG indique que sa concentration est supérieure mais proche de la limite de quantification de la méthode HPLC, ce qui peut expliquer sa non détection en HPLC. Pour l'acide propanoïque, les concentrations obtenues par la méthode CPG sont supérieures à celles obtenues par la méthode HPLC isocratique, il peut y avoir une co-élution avec un composé non identifié contenu dans les échantillons industriels.

Tableau II-5 : Comparaison des concentrations des composés cibles (mol.m^{-3}) obtenues avec les méthodes CPG et HPLC isocratique

		af	aa	ap	ab	av	ah	f	phol	bdiol
Arcis	HPLCiso	1,50	2,36	0,20	6,05	nd	0,052	0,104	0,049	4,83
		($\pm 0,07$)	($\pm 0,05$)	(± 0)	($\pm 0,01$)		(± 0)	(± 0)	(± 0)	($\pm 0,17$)
	CPG		3,05	0,55	6,79	0,078	0,043	0,146	0,057	9,35
		/	($\pm 0,35$)	($\pm 0,04$)	($\pm 0,03$)	($\pm 0,049$)	($\pm 0,009$)	($\pm 0,010$)	(± 0)	($\pm 1,41$)
Toury 1	HPLCiso	0,48	14,55	1,00	14,94	nd	0,060		0,008	1,66
		($\pm 0,02$)	($\pm 0,28$)	(± 0)	($\pm 0,05$)		(± 0)	nd	(± 0)	($\pm 0,06$)
	CPG		12,27	1,82	15,06	0,196	0,060	0,042	0,016	6,06
		/	($\pm 1,46$)	($\pm 0,16$)	($\pm 0,08$)	($\pm 0,039$)	($\pm 0,009$)	($\pm 0,010$)	($\pm 0,033$)	($\pm 0,21$)
Toury 2	HPLCiso	0,96	22,48	8,23	13,46	nd	nd	nd	0,008	2,86
		($\pm 0,04$)	($\pm 0,42$)	($\pm 0,05$)	($\pm 0,03$)				(± 0)	($\pm 0,10$)
	CPG		18,65	2,20	15,56	0,206	nd	nd	nd	10,32
		/	($\pm 0,52$)	($\pm 0,22$)	(± 0)	($\pm 0,039$)				($\pm 2,39$)

Les méthodes CPG et HPLC en gradient (HPLCgrad) donnent des résultats concordants sauf pour les acides butyrique et valérique (Tableau II-6). En effet leur concentration obtenue par la méthode HPLC gradient est supérieure à celle obtenue par la méthode CPG. Là encore une co-élution avec un soluté inconnu a pu fausser les résultats : les spectres UV des pics

correspondants montrent qu'ils ne sont pas purs, ils ne se superposent pas parfaitement au spectre du soluté injecté seul à partir d'une solution du composé pur. Il faudra donc être vigilant quant aux résultats obtenus avec les condensats industriels.

Tableau II-6 : Comparaison des concentrations des composés cibles (mol.m⁻³) obtenues avec les méthodes CPG et HPLC gradient

		af	aa	ap	ab	av	ah	f	phol	bdiol
Arcis	HPLCgrad	1,73 (±0,04)	2,70 (±0,04)	nd	4,41 (±0,06)	0,461 (±0,005)	nd	0,092 (±0,001)	0,396 (±0,005)	/
	CPG	/	1,90 (±0,05)	0,43 (±0,07)	0,41 (±0,06)	0,088 (±0,004)	nd	0,126 (±0,019)	0,404 (±0,029)	9,86 (±2,55)
Tourney 1	HPLCgrad	0,56 (±0,03)	14,93 (±19)	1,06 (±0,01)	2,28 (±0,03)	0,542 (±0,006)	nd	nd	0,126 (±0,002)	/
	CPG	/	15,76 (±1,79)	1,00 (±0,04)	0,87 (±0,05)	0,138 (±0,006)	nd	nd	0,107 (±0,007)	8,67 (±1,13)
Artenay	HPLCgrad	0,34 (±0,01)	13,43 (±0,18)	1,02 (±0,01)	0,57 (±0,01)	nd	nd	nd	0,220 (±0,002)	/
	CPG	/	13,61 (±1,38)	0,70 (±0,12)	0,29 (±0,03)	nd	nd	nd	0,203 (±0,014)	3,95 (±0,162)

II.2. Inhibition et test de fermentation

L'objectif du traitement des condensats est de permettre leur recyclage en fermentation alcoolique. Des concentrations faibles en solutés cibles dans les perméats d'osmose inverse ne garantissent pas leur fermentescibilité. Pour cela, il est nécessaire de réaliser un test de fermentation permettant d'évaluer l'impact de la dilution des moûts par les perméats sur la production d'éthanol.

II.2.1. Inhibition de la fermentation

II.2.1.1. Déroulement de la fermentation

La fermentation consiste en la dégradation de sucre contenu dans la matière première en éthanol et en dioxyde de carbone par des levures (Figure II-6). Cette réaction leur permet de produire l'énergie, sous forme d'adénosine triphosphate (ATP) nécessaire à leur développement. Dans l'industrie betteravière, la levure utilisée est *Saccharomyces cerevisiae*.

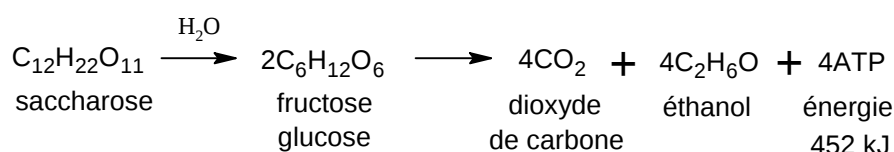


Figure II-6 : Réaction de la fermentation

Lors d'une fermentation, la concentration en biomasse suit une courbe de croissance caractéristique composée de plusieurs phases (Figure II-7). On pose :

C_L : concentration cellulaire (nombre de cellules par unité de volume de culture) ou concentration en biomasse (g de matière sèche cellulaire par unité de volume de culture)

dC_L/dt : vitesse de croissance de la biomasse ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

$\mu_L = \frac{1}{C_L} \frac{dC_L}{dt}$: vitesse spécifique de croissance (h^{-1})

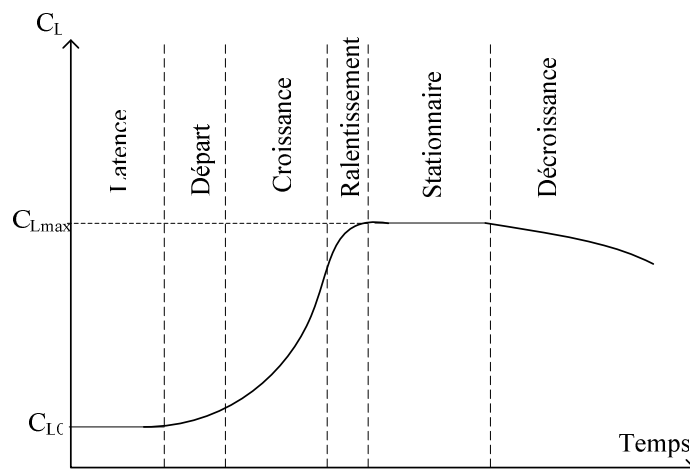


Figure II-7 : Courbe de croissance des levures

La **phase de latence** suit immédiatement l'ensemencement de la levure dans le milieu. C'est une période d'adaptation au cours de laquelle la cellule synthétise entre autres les enzymes qui lui sont nécessaires pour métaboliser le saccharose présent dans le moût. Au cours de cette phase, il n'y a pas de production de biomasse, la concentration cellulaire reste constante (C_{L0}). Les vitesses sont nulles. La durée de cette phase dépend du volume de l'inoculum, de l'âge des cellules et surtout de leur état physiologique et biochimique, fonction en particulier du milieu de culture dans lequel se trouvaient initialement les levures.

Une fois la phase d'adaptation terminée, la production de levures commence, c'est la **phase de départ**. C_L augmente lentement puis plus vite ; la vitesse de croissance de la biomasse augmente, ainsi que la vitesse spécifique.

La **phase exponentielle de croissance** débute lorsque la vitesse spécifique de croissance atteint son maximum et dure tant que celle-ci est constante. Elle varie pour un même micro-organisme en fonction des conditions (milieu de culture, température, oxygène...). Au cours de cette phase, le taux de croissance reste constant bien que la composition du milieu de culture varie beaucoup.

La **phase de ralentissement** apparaît lorsque la courbe de C_L en fonction du temps présente un point d'inflexion. Cela correspond à l'épuisement du milieu de culture du fait de la disparition de un ou plusieurs composants nécessaires à la croissance et souvent à l'accumulation de produits inhibiteurs résultant du métabolisme de la levure. C_L augmente encore, mais la vitesse de croissance et la vitesse spécifique diminuent.

C_L atteint son niveau maximal C_{Lmax} lors de la **phase stationnaire**. La production est arrêtée, l'activité métabolique des levures continue mais leur structure biochimique se modifie.

Enfin lors de la **phase de décroissance**, le nombre de cellules viables diminue, du fait de la mortalité dont le taux augmente progressivement. Parallèlement, la concentration en biomasse diminue en raison de l'autolyse des cellules sous l'action de leurs propres enzymes.

II.2.1.2. Conséquence de l'inhibition

La fermentation alcoolique peut s'arrêter pour différentes raisons (Lafon-Lafourcade et al. 1984) : le sucre dans le moût de départ est trop concentré, il y a des déficiences en vitamines ou en substrat azoté, des facteurs antagonistes sont présents dans le moût, les conditions d'aération ne sont pas adéquates, la température est trop élevée ou la composition du moût a évolué durant la fermentation (accumulation d'éthanol par exemple). Si l'on considère que toutes les conditions sont réunies pour que la fermentation se passe bien, l'ajout d'un ou plusieurs composés inhibiteurs dans le moût de fermentation peut influencer différents paramètres. Selon le mécanisme d'action, il peut (Figure II-8) :

- inhiber la croissance en perturbant le transport d'éléments nutritifs à travers l'enveloppe cellulaire, ou en gênant l'action des enzymes une fois formées ; la phase exponentielle sera alors ralentie et la vitesse spécifique sera plus faible (②) ;
- augmenter la durée de la phase de latence en gênant par exemple la production d'enzymes et donc l'adaptation des levures au milieu (③) ;
- diminuer la concentration finale en biomasse et/ou en éthanol formé (④).

L'évaluation de l'inhibition est donc délicate et peut se référer à plusieurs paramètres se répercutant sur la production d'éthanol.

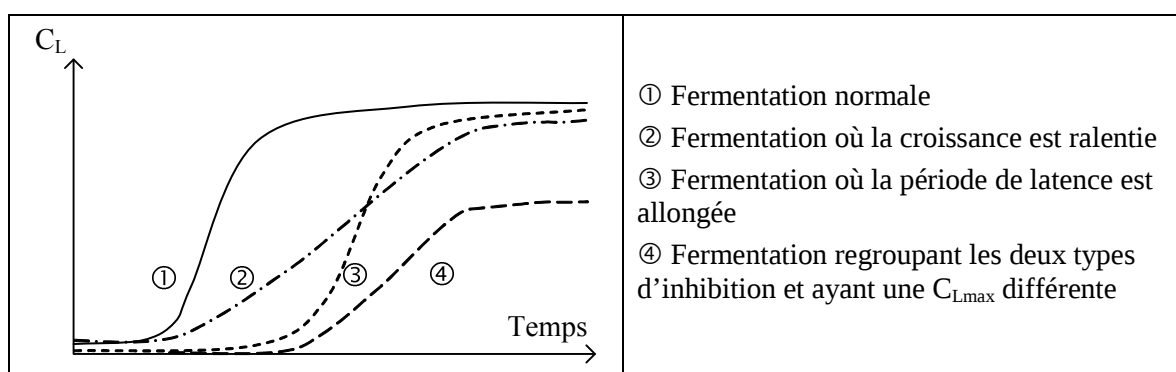


Figure II-8 : Action de différents types d'inhibition sur la courbe de croissance

L'inhibition peut se mesurer en étudiant précisément le métabolisme ou la morphologie des cellules. Il est également possible de mesurer la concentration en biomasse au cours du temps et d'en déduire la durée de la phase de latence et la vitesse spécifique. Il est aussi envisageable d'utiliser des paramètres plus globaux comme la production d'éthanol ou de dioxyde de carbone. Le choix de la méthode dépend de l'information que l'on souhaite retirer, du temps et du matériel disponible. Dans notre cas, le suivi d'un paramètre global est suffisant.

II.2.2. Description et amélioration du test de fermentation

Un test de fermentation a été développé à l'UNGDA pour évaluer l'inhibition provoquée par les eaux de dilution (condensats ou autres) (Morin Couallier et al. 2006a). Nous l'avons utilisé en l'état pour les expériences de sélection de membranes puis transféré et adapté au laboratoire de microbiologie industrielle du centre de Massy d'AgroParisTech.

Le protocole de l'UNGDA consiste en une fermentation discontinue à base de mélasse de distillerie en réacteur agité de 30 mL. L'ensemencement s'effectue avec une levure sélectionnée, cultivée sur milieu Malt-Wickerham et la dilution avec soit de l'eau distillée (témoin), soit l'échantillon à tester. La perte de masse après 24 h d'incubation à 33°C sous agitation (200 rpm) est mesurée. En effet, lors de la fermentation alcoolique, la quantité d'éthanol produite est proportionnelle à la quantité de CO₂ dégagée, évaluée par la diminution de la masse du réacteur. En présence de molécules inhibitrices, la production d'éthanol et de CO₂ est moindre, la diminution de masse l'est également. La comparaison entre le témoin et l'échantillon permet d'estimer le pourcentage d'inhibition. Il est déterminé à partir des mesures de perte en masse de l'échantillon analysé (Δ_i) et du témoin ($\Delta_{\text{témoin}}$) comme suit :

$$\text{Inh} = \frac{\Delta_{\text{témoin}} - \Delta_i}{\Delta_{\text{témoin}}} . 100 \quad \text{II-7}$$

Inh : inhibition de la fermentation, %

$\Delta_{\text{témoin}}$, Δ_i : perte en masse dans le témoin et l'échantillon i respectivement, g

Ce test a été utilisé en l'état pour la sélection des membranes. Cependant, sa précision est faible puisque la perte en masse maximale pour le témoin est d'environ 2 g pour une masse de réacteur de 100 g. De plus, la mélasse utilisée peut varier car elle provient de lots différents de distilleries et ajoute donc un facteur de variation non maîtrisé. Par ailleurs, il implique d'entretenir des cultures de levures de manière adéquate. Nous avons donc entrepris d'adapter et d'améliorer ce test, tout en le transférant au laboratoire de microbiologie industrielle.

- Afin de mieux contrôler les conditions opératoires, des milieux de fermentation synthétiques, comme le milieu de Sabouraud, ont été testés avec une solution modèle de composés organiques inhibiteurs, connue pour provoquer 78% d'inhibition avec le test décrit précédemment. Lors de ces expériences, aucune inhibition n'a été détectée avec le milieu Sabouraud alors qu'elle était de 100% avec le milieu sur mélasse (Figure II-9). Des synergies ainsi que des effets de seuil peuvent expliquer cette différence de comportement entre les deux milieux de culture. En effet, les mélasses contiennent déjà des composés inhibiteurs (McGinnis 1982 ; Higginbotham et McCarty 1998 ; Morin Couallier 2004). Lors de l'ajout de la solution inhibitrice leur concentration devient supérieure au seuil provoquant une inhibition. Pour atteindre cet effet de seuil, il est donc nécessaire de continuer à travailler sur un **milieu à base de mélasse**, plus représentatif de la fermentation industrielle.

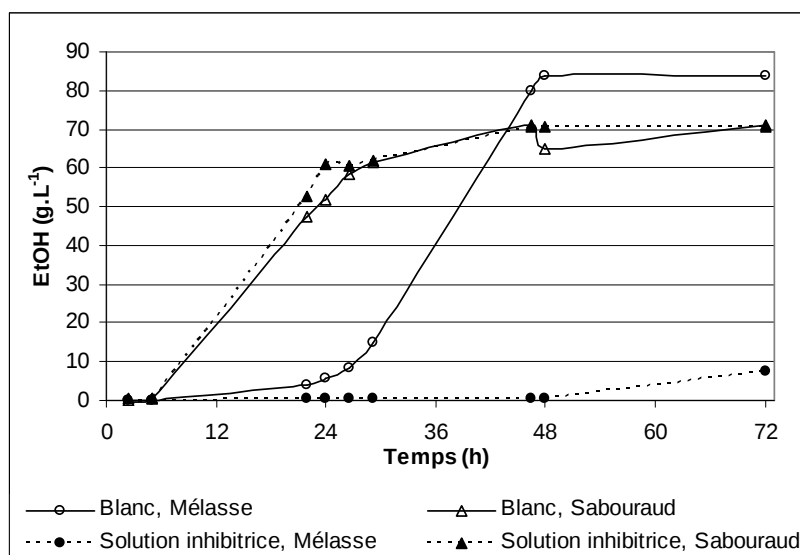


Figure II-9 : Inhibition de la fermentation dans un milieu synthétique de Sabouraud et un milieu mélasse

- Pour éviter d'avoir des cultures trop complexes à gérer, l'utilisation de levures sèches a été envisagée. Il est alors nécessaire de les réhydrater et d'effectuer une préculture de 24 h avec un milieu deux fois moins concentré en sucre que le milieu final. L'inoculum d'ensemencement est ensuite de 5 mL pour 100 mL de milieu fermentaire, soit $1,5 \cdot 10^6$ cellule.mL⁻¹ de manière à ce que la fermentation soit terminée après 24 h d'incubation à 32°C, sous agitation (200 rpm). La fermentation s'étant passée de la même manière qu'avec une souche entretenue sur un milieu gélosé adéquat, les **levures sèches** ont été utilisées par la suite.
- Par ailleurs, la perte en masse nous semblait une évaluation peu précise de l'inhibition. Il a été décidé de quantifier l'éthanol produit de manière à mesurer un paramètre direct de la fermentation. A partir de quatre fermentations identiques sur milieu inhibiteur modèle, le coefficient de variation pour la perte en masse était de 23,5% alors qu'il était de 15,8% pour la **concentration en éthanol**. Bien que le coefficient de variation reste élevé, nous avons choisi de suivre ce paramètre.

Le protocole choisi et finalement mis en place est le suivant :

Chaque lot de mélasse est caractérisé par sa concentration en saccharose, mesurée par HPLC au laboratoire sur une colonne échangeuse d'ions Aminex HPX-87C (Annexe II.1).

Le milieu utilisé pour la réhydratation et la préculture des levures est préparé de la manière suivante : pour 100 mL de solution, on introduit la masse de mélasse nécessaire pour avoir une concentration finale en saccharose de 70 g.L⁻¹ (~15 g) et 1 mL de solution de phosphate diammonique à 50 g.L⁻¹ (complément nutritionnel). La dilution est effectuée avec de l'eau déminéralisée, le pH est ajusté à 4,5 avec de l'acide sulfurique 2N.

0,1 g de levures sèches *Saccharomyces cerevisiae* sélectionnée par une distillerie, sont mis à réhydrater dans 10 mL de la solution précédente au bain-marie à 34°C pendant 30 min, puis

dilués par 10 avec ce même milieu dans des tubes à essai et mis à incuber à 30°C pendant 24 h, sans agitation.

Pour le test en lui-même, 100 mL de milieu fermentaire sont préparés comme le milieu de préculture mais en doublant la quantité de mélasse de manière à avoir une concentration finale en saccharose de 140 g.L⁻¹ (~30 g). La dilution est réalisée avec de l'eau déminéralisée pour le témoin ou avec l'échantillon à tester. Ce milieu est transféré dans des ballons de 250 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de préculture. Les ballons sont ensuite fermés avec du coton et de l'aluminium et placés dans une étuve agitée à 32°C et 200 rpm.

Après 24 h, la concentration en éthanol est mesurée au laboratoire par CPG Head Space (Annexe II.1).

La variabilité (CV) des concentrations en éthanol des témoins de séries effectuées à des jours différents à partir de précultures différentes est 16,6%. Elle n'est que de 6,8% en moyenne pour des témoins d'une même série. Il est donc toujours nécessaire de normaliser avec les témoins de la même série pour pouvoir comparer des résultats de séries différentes. Le pourcentage d'inhibition est alors exprimé comme suit :

$$\text{Inh} = \frac{\text{EtOH}_{\text{témoin}} - \text{EtOH}_i}{\text{EtOH}_{\text{témoin}}} \cdot 100 \quad \text{II-8}$$

EtOH_{témoin}, EtOH_i : concentration en éthanol dans le témoin et l'échantillon i, g.L⁻¹

On parlera également de fermentescibilité : plus le pourcentage d'inhibition est faible, plus l'eau de dilution testée est fermentescible.

L'incertitude sur Inh reste tout de même élevée. Il faut noter que ce protocole est un test qualitatif, comparatif et non quantitatif. Il n'aura d'intérêt à être utilisé que dans le cas du traitement du condensat industriel.

II.3. Sélection des membranes

Une première étape de la mise en place du travail a consisté à sélectionner les membranes les plus adaptées au traitement des condensats. La bibliographie ne mentionne pas de cas de traitement d'effluent identique. De plus, les performances des membranes ne sont estimées qu'à partir de leur taux de rétention en chlorure de sodium (NaCl) obtenu dans les conditions standard du fabricant. Ces dernières varient d'un fournisseur à l'autre et, comme nous l'avons vu, le comportement des membranes vis-à-vis des molécules organiques est peu connu. Une étape expérimentale de sélection des membranes était donc nécessaire.

Il nous a paru important de travailler directement avec des condensats industriels afin d'obtenir des résultats transférables en usine. La sélection des membranes a été effectuée avec un pilote à membranes planes de manière à travailler avec plusieurs membranes en même temps et d'effectuer une sélection rapide.

II.3.1. Description des essais

II.3.1.1. Condensat et membranes utilisés

Le condensat utilisé a été prélevé dans une distillerie de betteraves. Dans cette usine, pendant le procédé de concentration par évaporation, les vapeurs de vinasses sont mélangées à des vapeurs de chaudière avec un effet de dilution de 25%.

Afin de protéger les membranes de toute particule, le condensat a été préfiltré sur cartouche de microfiltration de taille de pores 10 et 3 μm . Les valeurs de pH, conductivité et inhibition (Tableau II-7) restent similaires avant et après cette préfiltration, ce qui laisse supposer que seules les particules sont retenues lors de cette étape. Du fait de la dilution des vapeurs, à la différence d'autres distilleries (Morin Couallier 2004), ce condensat s'est avéré peu inhibiteur et exempt d'acides valérique et hexanoïque, de furfural et de phényl-2-éthanol (Tableau II-8). La quantité d'acides organiques est toutefois importante, d'où le pH acide de cet effluent.

Tableau II-7. Caractéristiques du condensat traité

	Condensat brut	Condensat préfiltré
pH	3,34	3,47
Conductivité, $\mu\text{S.cm}^{-1}$	203	210
Turbidité, NTU	1,29	0,213
Inhibition, %	6,5	7,0
NH_4^+ , mg.L^{-1}	14,9	14,5
K^+ , mg.L^{-1}	0,04	0,8
Ca_2^+ , mg.L^{-1}	0,17	1,2
Na^+ , mg.L^{-1}	0,69	3,1
Mg_2^+ , mg.L^{-1}	nd	nd
Cl^- , mg.L^{-1}	3,1	4,6
SO_4^{2-} , mg.L^{-1}	7,2	10,7
NO_3^- , mg.L^{-1}	nd	nd
HPO_4^{2-} , mg.L^{-1}	nd	nd
CO_3^{2-} , mg.L^{-1}	550	792
F^- , mg.L^{-1}	60	60

Les concentrations en ions ont été mesurées par électrophorèse capillaire

Tableau II-8. Composition en composés-cibles du condensat traité

Soluté	Concentration	
	mg.L^{-1}	mol.m^{-3}
af	/	
aa	615	10,2
ap	90	1,21
ab	58	0,66
av	/	
ah	/	
f	/	
phol	/	
bdiol	500	5,55

Etant donnée la faible teneur en ions du condensat (Tableau II-7), les 7 membranes « polyamide thin film » présélectionnées sont de grade « eaux saumâtres » (Tableau II-9), il s'agit des membranes : ESPA2, LFC3 et CPA2 d'Hydranautics, BW30 et BW30LE de Filmtec, SG et SE d'Osmonics. Ces deux dernières permettent de travailler à plus haute température. Bien que sa gamme de pH soit étroite, une membrane en acétate de cellulose, premier matériau utilisé en OI, a également été sélectionnée (CE d'Osmonics).

Tableau II-9. Caractéristiques fournisseurs des membranes testées

Fournisseur	Nom	Grade	T _{max} °C	P _{max} bar	pH	Taux de rétention en NaCl Alimentation
Osmonics	SG	Eaux saumâtres	90	40	2 - 11	92,2% à 15,5 bar 2000 ppm
	SE	Eaux saumâtres Haute rétention	70	40	4 - 9	98,9% à 15,5 bar 2000 ppm
	CE	Acétate de cellulose	30	31	5 - 6,5	97,0% à 29,3 bar 2000 ppm
Filmtec	BW30LE	Eaux saumâtres Basse pression	45 35 à pH 10	41	2 - 11	99,0% à 10,3 bar 2000 ppm
	BW30	Eaux saumâtres	45 35 à pH 10	41	2 - 11	99,5% à 15,5 bar 2000 ppm
	ESPA2	Eaux saumâtres Basse pression	45	41,4	3 - 10	99,6% à 10,5 bar 1500 ppm
Hydranautics	CPA2	Eaux saumâtres	45	41,4	3 - 10	99,5% à 15,5 bar 1500 ppm
	LFC3	Eaux saumâtres Faible colmatage	45	41,4	3 - 10	99,7% à 15,5 bar 1500 ppm

II.3.1.2. Déroulement des essais d'osmose inverse

Le dispositif expérimental d'osmose inverse utilisé est un pilote de filtration DSS Labstack M20-0,72 pour membranes planes, mis à disposition par la société Novasep-Applexion. En séparant les perméats de chaque étage, il permet de tester plusieurs membranes en parallèle à partir de la même alimentation (Figure II-10). Chaque étage de membrane présente une surface utile de 360 cm².

Les membranes sont testées avec le condensat à son pH naturel (noté pH3) et à pH basique (noté pH10), ajusté à 10 avec de la soude 1N. En effet, comme mentionné précédemment (§ I.3.2.3.) le pH joue un rôle important dans la rétention des molécules ionisables comme les acides.

Les essais sont réalisés à une température d'alimentation de 50°C pour les membranes SE et SG, et 25°C pour les membranes CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2.

La pression transmembranaire est fixée à 30 bar, le débit de rétentat-sortie à 400 L.h⁻¹. Pour chaque essai, la cuve double enveloppe est remplie avec un volume connu variant de 12 à 17 L de condensat préfiltré. La température de l'alimentation est maintenue constante par un bain-marie connecté à la cuve.

Un nettoyage basique à l'Ultrasil 115 (0,05% v/v, pH≈10, 25°C, 30 bar, 20 min) des membranes neuves est effectué. Avant la réalisation des essais, la densité de flux à l'eau est mesurée à température ambiante (~20°C) et P_{tm} = 30 bar. Après chaque essai, le système est rincé à l'eau et la densité de flux à l'eau est mesurée avant et après nettoyage à l'Ultrasil 115.

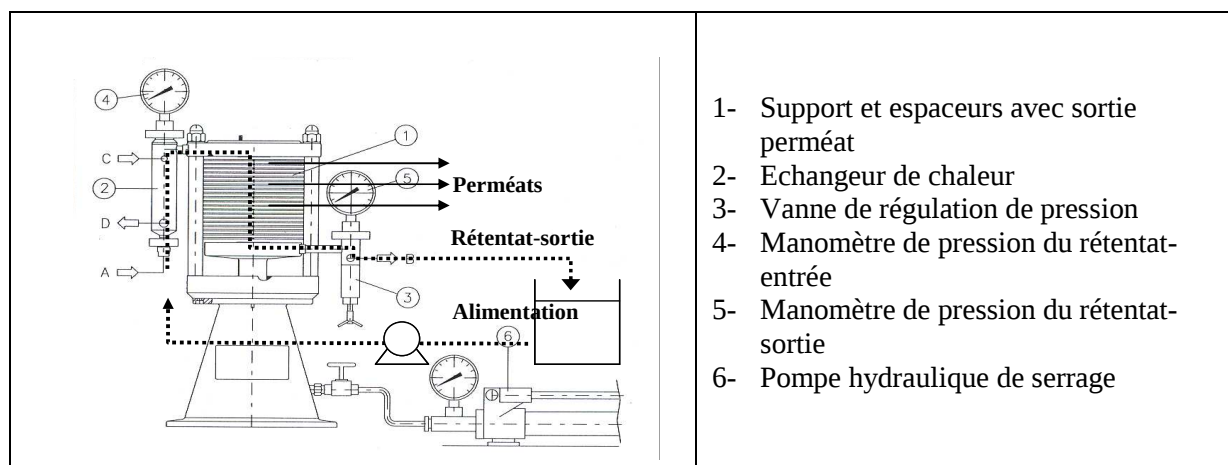


Figure II-10 : Schéma du pilote DSS Labstack à membranes planes

Afin d'étudier l'influence de l'augmentation de concentration du rétentat-entrée, les essais sont réalisés avec augmentation du FRV (Figure I-2), en recyclant le rétentat-sortie. Le FRV augmente donc de manière continue. Les taux de rétention obtenus à $FRV = 2$ et 8 sont plus particulièrement étudiés. Des échantillons d'environ 150 mL du rétentat-entrée et des différents perméats (un par membrane) sont alors prélevés. Les échantillons obtenus sont testés en fermentation (§ II.2.) et dosés avec la méthode CPG (§ II.1.2.2.). Les débits de perméats sont estimés par mesure du temps d'écoulement d'un volume donné. Le rétentat-entrée est prélevé à la fin de l'échantillonnage des perméats.

Lors de la mise en place de l'échantillonnage, le démarrage des prélèvements est parfois légèrement décalé entre les membranes. Du fait des différences de densités de flux entre les membranes, les fins d'échantillonnage ne sont pas simultanées non plus. C'est pourquoi les échantillons ne sont pas obtenus exactement au même FRV.

II.3.1.3. Traitements des résultats et calculs

Afin de pouvoir comparer entre elles, les densités de flux de perméats obtenues avec les différentes membranes, il est nécessaire de s'affranchir des variations de température. Pour cela, les densités de flux sont ramenées à 50°C pour les membranes SG et SE et à 25°C pour les autres (Equations I-11 et I-12).

Le calcul du FRV doit, dans cette configuration, tenir compte de l'échantillonnage du rétentat-entrée. Son expression devient alors :

$$FRV(t) = FRV(t_{e,Re}) \frac{V_{Re}(t_{e,Re}) - V_{e,Re}}{V_{Re}(t)} \quad \text{II-9}$$

$t_{e,Re}$: temps d'échantillonnage du rétentat-entrée

$V_{e,Re}$: volume d'échantillon de rétentat-entrée, L

$V_{Re}(t)$: volume de rétentat-entrée au temps t (avec $t > t_{e,r}$), L

Les FRV et températures correspondant à chaque échantillon ont été calculés comme étant la moyenne entre le début et la fin de l'échantillonnage. Il y a donc de petites différences entre les membranes pour un même jeu de conditions opératoires. Pour plus de clarté, après avoir

présenté les valeurs réelles de FRV, les données sont regroupées selon les FRV proches : FRV = 1, FRV = 2 et FRV = 8.

Il est important de préciser que le FRV résultant est un FRV obtenu par plusieurs membranes différentes, il n'est donc pas à relier aux taux de rétention mais permet seulement de se rendre compte du taux de concentration auquel le rétentat-entrée a été soumis au cours des essais.

Dans les résultats suivants, les taux de rétention et abattement présentés sont les valeurs instantanées, c'est-à-dire calculées entre le perméat et le rétentat-entrée du FRV correspondant. Il s'agit en effet de comparer l'efficacité des membranes entre elles face à un même rétentat-entrée :

$$Tr_i = \frac{C_{Re} - C_p}{C_{Re}} . 100 \quad \text{II-10}$$

$$Abt_i = \frac{Inh_{Re} - Inh_p}{Inh_{Re}} . 100 \quad \text{II-11}$$

Tr_i : taux de rétention instantané, %

Abt_i : abattement instantané de l'inhibition de fermentation, %

Inh_{Re} , Inh_p : pourcentage d'inhibition du rétentat-entrée et du perméat respectivement, %

Une comparaison de l'efficacité des membranes par rapport au condensat de départ n'est pas judicieuse puisque l'évolution de sa composition est le résultat du traitement par plusieurs membranes simultanément.

II.3.2. Résultats et discussion

II.3.2.1. Densité de flux de perméat

Selon le nombre de membranes installées sur le pilote, les essais ont duré de 60 à 150 minutes. Les densités de flux de perméats sont élevées (Tableau II-10, Figure II-11 et Figure II-12) car la pression osmotique des condensats est faible (~0,6 bar) et les essais sont menés à une valeur de pression transmembranaire élevée (30 bar).

La membrane ESPA2 présente la densité de flux la plus élevée (~100 L.h⁻¹.m⁻²) et CE la plus faible (35 L.h⁻¹.m⁻²). Les autres membranes engendrent des densités de flux intermédiaires et du même ordre (~80 L.h⁻¹.m⁻²). Les membranes « haute température » (SE et SG) pour lesquelles les essais ont pourtant été effectués à 50°C, ne présentent pas des densités de flux plus élevées que les autres membranes à 25°C. La dépense énergétique due au chauffage n'est donc pas compensée par une production de perméat plus importante pour une même pression transmembranaire. L'utilisation de ces membranes n'est pas concluante en terme de densité de flux de perméat.

Tableau II-10 : Densités de flux de perméat, membranes SG, SE, CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2

		pH3					pH10				
		Temps min	FRV	T °C	D _P L.h ⁻¹	J _{P-25 ou 50 °C} L.h ⁻¹ .m ⁻²	Temps min	FRV	T °C	D _P L.h ⁻¹	J _{P-25 ou 50 °C} L.h ⁻¹ .m ⁻²
FRV=1	SG	2	1,0	47,9	2,95	84,9	2	1,0	47,7	2,84	50,5
	SE	2	1,0	47,9	2,31	66,4	5	1,0	48,2	2,02	35,5
	CE	4	1,1	25,3	1,23	33,9	5	1,7	25,3	1,34	36,9
	BW30LE	2	1,0	24,6	3,07	86,1	2	1,4	24,7	3,05	85,3
	BW30	3	1,1	24,8	2,61	72,9	2	1,0	24,8	2,62	73,0
	ESPA2	2	1,0	24,6	3,94	110,3	2	1,0	24,7	3,92	109,7
	LFC3	3	1,1	25,0	2,79	77,5	3	1,0	25,0	2,77	77,1
	CPA2	4	1,1	25,1	2,86	79,3	3	1,1	25,1	2,98	82,7
FRV=2	SG	73	2,0	50,7	2,19	60,0	70	2,0	52,4	2,85	46,8
	SE	74	2,0	50,7	1,75	48,1	73	2,0	52,4	1,99	32,6
	CE	33	2,3	27,4	1,11	29,3	31	2,2	31,4	1,37	33,1
	BW30LE	31	2,1	27,4	2,70	71,1	30	2,0	31,3	3,32	80,3
	BW30	32	2,2	27,4	2,39	63,0	30	2,1	31,4	2,88	69,6
	ESPA2	31	2,1	27,4	3,44	90,6	30	2,0	31,3	4,47	108,1
	LFC3	32	2,2	27,4	2,56	67,3	30	2,1	31,3	3,19	77,3
	CPA2	32	2,2	27,4	2,54	66,9	30	2,1	31,3	3,39	82,1
FRV=8	SG	144	8,1	49,6	1,56	43,8	117	7,6	52,2	2,40	39,5
	SE	145	8,4	49,6	1,19	33,4	120	7,9	52,2	1,70	28,0
	CE	53	7,7	25,0	0,88	24,5	53	9,1	29,0	0,94	24,0
	BW30LE	53	7,4	25,3	1,99	54,8	53	7,9	29,1	2,38	60,4
	BW30	53	7,6	25,2	1,91	52,7	53	8,5	28,9	2,05	52,1
	ESPA2	53	7,3	25,5	2,57	70,4	52	7,6	28,8	3,21	81,9
	LFC3	54	7,7	25,1	1,95	54,2	53	8,3	29,0	2,36	59,9
	CPA2	54	7,8	25,0	1,90	52,8	53	8,5	29,0	2,43	61,9

Certaines différences entre les membranes peuvent être expliquées par la nature du polymère constituant la couche active. En ce qui concerne les membranes hautes températures, SG donne lieu à une densité de flux plus élevée ($\sim 80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) que SE ($\sim 60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et présente un taux de rétention en NaCl plus faible (Tableau II-9). Sa couche active doit donc être moins dense, ce qui engendre une densité de flux plus élevée et une moins bonne rétention. La supériorité de la membrane ESPA2 est due au fait que sa couche active est plus « plissée » (Gerard et al. 1998), sa surface active par mètre carré de membrane est par conséquent plus élevée, engendrant une densité de flux importante. Les mauvais résultats de CE indique que l'acétate de cellulose est moins perméable à l'eau que le polyamide, mais cette membrane a été utilisée en dehors de sa gamme de pH, très étroite (5-6,5). Les membranes CPA2 et ESPA2, qui ont le même grade que BW30 et BW30LE respectivement, donnent de meilleures densités de flux, ce qui signifie que leur couche active doit être différente (polymère, réticulation ou revêtement de la surface).

En ce qui concerne les membranes ESPA2, CPA2 et BW30, des valeurs de densités de flux similaires ont été rapportées dans la littérature : une densité de flux de $24,8 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une pression transmembranaire de 12,8 bar (correspondant à $\sim 60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 30 bar) avec la CPA2 et 9,9 bar (correspondant à $\sim 75 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 30 bar) avec la ESPA2 (Wilf 1997) et de

60 L.h⁻¹.m⁻² à 20 bar pour la BW30 (correspondant à ~90 L.h⁻¹.m⁻² à 30 bar) (Prats et al. 1997) pour des eaux chargée en ions inorganiques (entre 1500 et 5000 ppm).

En tenant compte des résultats aux deux pH, le classement des membranes en terme de densité de flux est alors le suivant : CE<SE<SG<BW30<LFC3=CPA2=BW30LE<ESPA2.

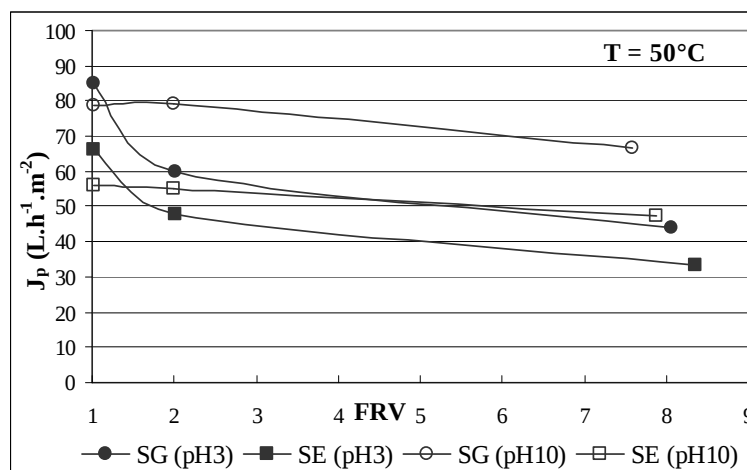


Figure II-11. Evolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV, membranes SG et SE

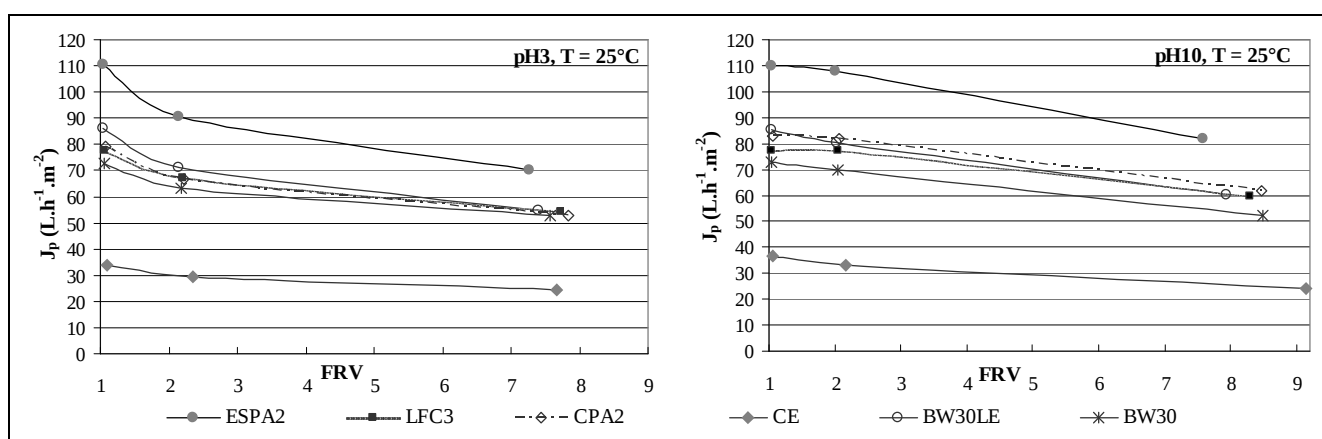


Figure II-12. Evolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV, membranes CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2

Par ailleurs, les densités de flux diminuent lorsque le FRV augmente. Cette évolution classique peut être expliquée à la fois par l'augmentation de la pression osmotique qui diminue la pression efficace ($P_{tm} - \Delta\Pi$) et par le colmatage qui diminue la perméabilité apparente de la membrane à la solution (Mänttari et al. 1997 ; Kim et al. 2005). De FRV = 1 à 2, pour toutes les membranes, la diminution est plus forte à pH3 qu'à pH10, pour lequel la diminution est régulière avec l'augmentation du FRV. Par exemple, pour les membranes SE et SG, la diminution de la densité de flux est de 30% à pH naturel au lieu de 8% à pH basique. Cette forte évolution dans les premiers instants de la filtration à pH3 est sans doute due à un rapide colmatage de la membrane. Elle est moins importante à pH10, pH auquel les acides organiques, composés majoritaires des condensats, et les membranes sont a priori chargés négativement. Les répulsions électrostatiques sont alors importantes et permettent de diminuer

le colmatage. La décroissance alors observée est probablement principalement due à la diminution de la pression efficace.

Bien que la membrane LFC3 soit de grade « faible colmatage », ses diminutions de densités de flux sont équivalentes à celles des autres membranes. Dans ces conditions, elle ne présente pas d'avantage particulier. Dans tous les cas, le nettoyage à l'Ultrasil 115 permet de retrouver une densité de flux à l'eau proche de celle précédant l'essai. S'il y a colmatage, il est chimiquement réversible.

II.3.2.2. Rétentions

II.3.2.2.1. Conductivité

Tous les perméats obtenus dans des conditions similaires de pH et de FRV ont une conductivité (quantification des espèces chargées) similaire. Par exemple, à pH3 et FRV = 2, elle est comprise entre 141 et 160 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ sauf pour la CE avec 219 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Tableau II-11).

Les valeurs de conductivité du rétentat-entrée à pH10 sont plus élevées qu'à pH3 du fait de l'ajout de soude : de FRV = 1 à 8, la conductivité du rétentat-entrée est multipliée par un facteur 4 à pH3 et par un facteur 7,5 à pH10. Cela indique qu'à pH3 une partie des ions passe à travers la membrane alors qu'à pH10 à la fois les ions issus de la soude et les acides carboxyliques ionisés sont presque totalement retenus.

Dans les perméats, les conductivités sont comprises entre 123 et 771 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ à pH3 et entre 51 et 389 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ à pH10. Les valeurs sont plus faibles à pH10 alors qu'elles étaient plus fortes dans le rétentat-entrée ce qui indique de nouveau une meilleure rétention des molécules chargées à pH basique. Les valeurs les plus élevées sont obtenues avec la membrane CE qui semble présenter une moins bonne rétention des ions. De par ce résultat et sa faible densité de flux, la membrane CE a été éliminée à ce stade.

Tableau II-11 : Valeurs de conductivité et pH des rétentats-entrée et des perméats, membranes SG, SE, CE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2

		pH3		pH10	
		pH	Conductivité $\mu\text{S.cm}^{-1}$	pH	Conductivité $\mu\text{S.cm}^{-1}$
FRV=1	Rétentat-entrée			9,5	1107
	SG	Non mesuré		10,3	90
	SE			10,3	83
	Rétentat-entrée	3,7	205	9,5	1229
	CE	3,5	174	9,7	115
	BW30LE	3,5	126	9,9	51
	BW30	3,5	139	10,1	56
	ESPA2	3,5	129	10,2	76
	LFC3	3,5	136	10,2	88
	CPA2	3,5	123	10,2	80
	Rétentat-entrée			8,7	2070
	SG	Non mesuré		10,1	59
	SE			10,1	57
	Rétentat-entrée	3,7	392	9,0	2400
FRV=2	CE	3,4	219	9,6	127
	BW30LE	3,5	144	10,0	54
	BW30	3,4	160	10,1	60
	ESPA2	3,5	146	10,3	73
	LFC3	3,4	155	10,3	86
	CPA2	3,5	141	10,2	77
	Rétentat-entrée			8,3	4010
	SG	Non mesuré		10,0	67
	SE			9,9	67
	Rétentat-entrée	3,9	771	8,2	8970
	CE	3,4	301	8,8	389
	BW30LE	3,3	190	9,6	85
	BW30	3,3	215	9,6	64
	ESPA2	3,3	191	9,9	63
FRV=8	LFC3	3,3	206	9,8	114
	CPA2	3,4	187	9,8	96

II.3.2.2.2. Inhibition

A FRV = 2, l'inhibition résiduelle des perméats est très faible (Tableau II-12), voire nulle pour les membranes ESPA2, CPA2 et LFC3. Outre l'efficacité du traitement, cela est aussi dû aux faibles concentrations des inhibiteurs observées dans le condensat de départ, dont l'inhibition initiale n'est que de 7%. Il est donc difficile de comparer les membranes sur ce critère.

A FRV = 8, du fait de l'avancement du traitement, l'inhibition du rétentat-entrée est plus élevée (Tableau II-12), avec une valeur de l'ordre de 50%. En effet, les concentrations en solutés sont plus élevées. Les perméats sont aussi plus chargés en solutés et les inhibitions deviennent plus significatives. La comparaison des perméats entre eux à ce FRV élevé est donc plus pertinente (Figure II-13). L'abattement instantané minimal de l'inhibition est de 95,0%, mais les valeurs restent très proches les unes des autres, sauf pour les membranes SG et SE qui apparaissent comme étant les moins efficaces (à pH3, Abt = 77,5% et 73,9%

respectivement ; résultats non présentés dans le tableau). L'inhibition des perméats produits reste inférieure à celle du condensat de départ. Cependant, comme mentionné précédemment, ces résultats ne sont pas représentatifs des résultats de chaque membrane quand elle sera utilisée seule.

A pH10, il y a une légère amélioration du traitement sauf pour LFC3 et CPA2 ; cependant elle paraît peu significative. La classification des membranes à partir du critère d'inhibition à $FRV = 8$ en prenant en compte les résultats aux deux pH est alors :

SE < SG < LFC3 < ESPA2 < BW30LE < BW30 < CPA2.

Les membranes SE et SG ont donc été éliminées. Bien que la membrane CPA2 semble la plus efficace, la faible précision de ce critère rend difficile la distinction entre les membranes les plus efficaces. La quantification des composés cibles était donc nécessaire.

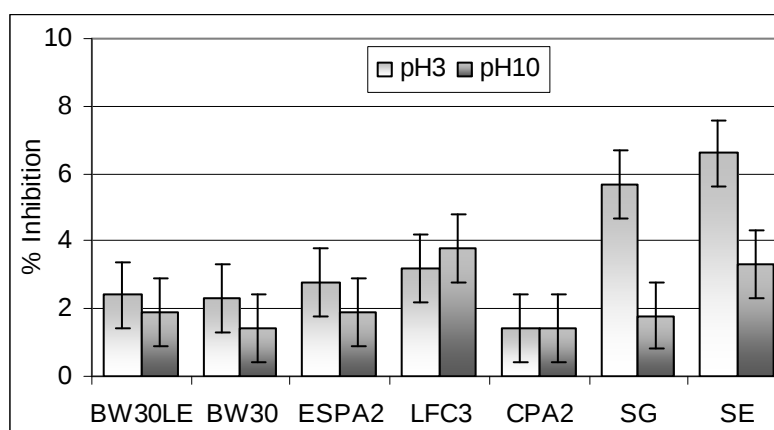


Figure II-13 : Inhibition de la fermentation par les perméats à $FRV = 8$, pH3 et pH10, membranes SG, SE, BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2

II.3.2.2.3. Rétention des solutés

En ce qui concerne les solutés, les taux de rétention instantanés sont élevés (Tableau II-12) avec les valeurs les plus fortes pour l'acide butyrique et le 2,3-butanediol (>95%), qui ont les masses molaires les plus élevées. Les taux de rétention sont parfois tellement élevés que les concentrations en acides butyrique et propanoïque dans les perméats sont inférieures aux limites de quantification, même à $FRV = 8$, pour lequel C_{Re} est plus élevé.

Il est à noter qu'étant données les valeurs de taux de rétention à $FRV = 2$, les concentrations du rétentat-entrée à $FRV = 8$ calculées à partir de celle de l'alimentation et du taux de rétention sont plus élevées que les valeurs expérimentales, en particulier pour l'acide acétique. Il peut y avoir eu une adsorption parasite des solutés sur les parties en plastique du pilote. Il est toutefois possible de comparer les membranes entre elles, puisque ce fond d'adsorption dû au pilote est commun à toutes les membranes.

La rétention des acides augmente avec le pH avec un effet d'autant plus important que l'acide est petit car sa densité de charge est plus élevée. La rétention de l'acide acétique est donc plus forte (>99,5%) que celle des autres acides à pH10 (Figure II-14). L'effet du pH sur le 2,3-butanediol, molécule non chargée, semble insignifiant. L'augmentation légère de son taux

de rétention à pH10 pourrait être due au fait que la densité de flux de perméat est plus élevée donc sa concentration dans le perméat plus faible à pH10 qu'à pH3.

Tableau II-12 : Inhibition, concentrations et taux de rétention des composés-cibles, membranes BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2

		<i>Inhibition</i>		<i>a.a.</i>		<i>a.p.</i>		<i>a.b.</i>		<i>bdiol</i>	
		Inh %	Abt %	C mol.m ⁻³	Tr %	C mol.m ⁻³	Tr %	C mol.m ⁻³	Tr %	C mol.m ⁻³	Tr %
Alimentation		7	/	10,2	/	1,21	/	0,66	/	5,5	/
Rétentat- entrée		17,8	/	16,7	/	2,46	/	1,70	/	12,2	/
pH3 FRV=2	Perméats :										
	BW30LE	5,2	70,8	1,45	91,4	<0,16	>93,4	0,08	95,3	0,3	97,3
	BW30	2,2	87,6	1,90	88,6	0,18	93,0	0,09	94,9	0,3	97,4
	ESPA2	0	100	1,43	91,4	<0,16	>93,4	0,08	95,5	0,3	97,4
	LFC3	0	100	2,30	86,3	0,20	92,0	0,09	94,5	0,4	97,1
	CPA2	0	100	1,57	90,6	<0,16	>93,4	0,08	95,4	0,3	97,2
Rétentat- entrée		47,9	/	34,7	/	5,5	/	3,75	/	31	/
pH3 FRV=8	Perméats :										
	BW30LE	2,4	95,0	3,85	88,9	0,31	94,3	0,14	96,4	0,4	98,7
	BW30	2,3	95,2	5,71	83,6	0,46	91,6	0,16	95,6	0,4	98,8
	ESPA2	2,8	94,2	3,05	91,2	0,23	95,9	0,10	97,4	0,3	99,0
	LFC3	3,2	93,3	6,16	82,2	0,49	91,2	0,18	95,3	0,5	98,3
	CPA2	1,4	97,1	3,68	89,4	0,30	94,7	0,12	96,7	0,5	98,5
pH10 FRV=2	Rétentat- entrée			/		/		/		/	
	Perméats :										
	BW30LE	0		<0,22		nd		nd		0,3	
	BW30	0		<0,22		nd		nd		0,3	
	ESPA2	0		<0,22		nd		nd		0,3	
	LFC3	0,5		3,21		<0,16		nd		0,3	
CPA2	1,9		0,35		<0,16		nd		0,3		
pH10 FRV=8	Rétentat- entrée	51,6		99,7	/	11,5	/	6,5	/	51	/
	Perméats :										
	BW30LE	1,9	96,3	0,50	99,5	<0,16	>98,6	<0,08	>98,8	0,5	99,0
	BW30	1,4	97,3	1,13	98,9	<0,16	>98,6	<0,08	>98,8	0,5	99,1
	ESPA2	1,9	96,3	0,57	99,4	<0,16	>98,6	<0,08	>98,8	0,4	99,2
	LFC3	3,8	92,6	0,63	99,4	<0,16	>98,6	0,08	98,8	0,6	98,9
CPA2	1,4	97,3	/		/		/		/		

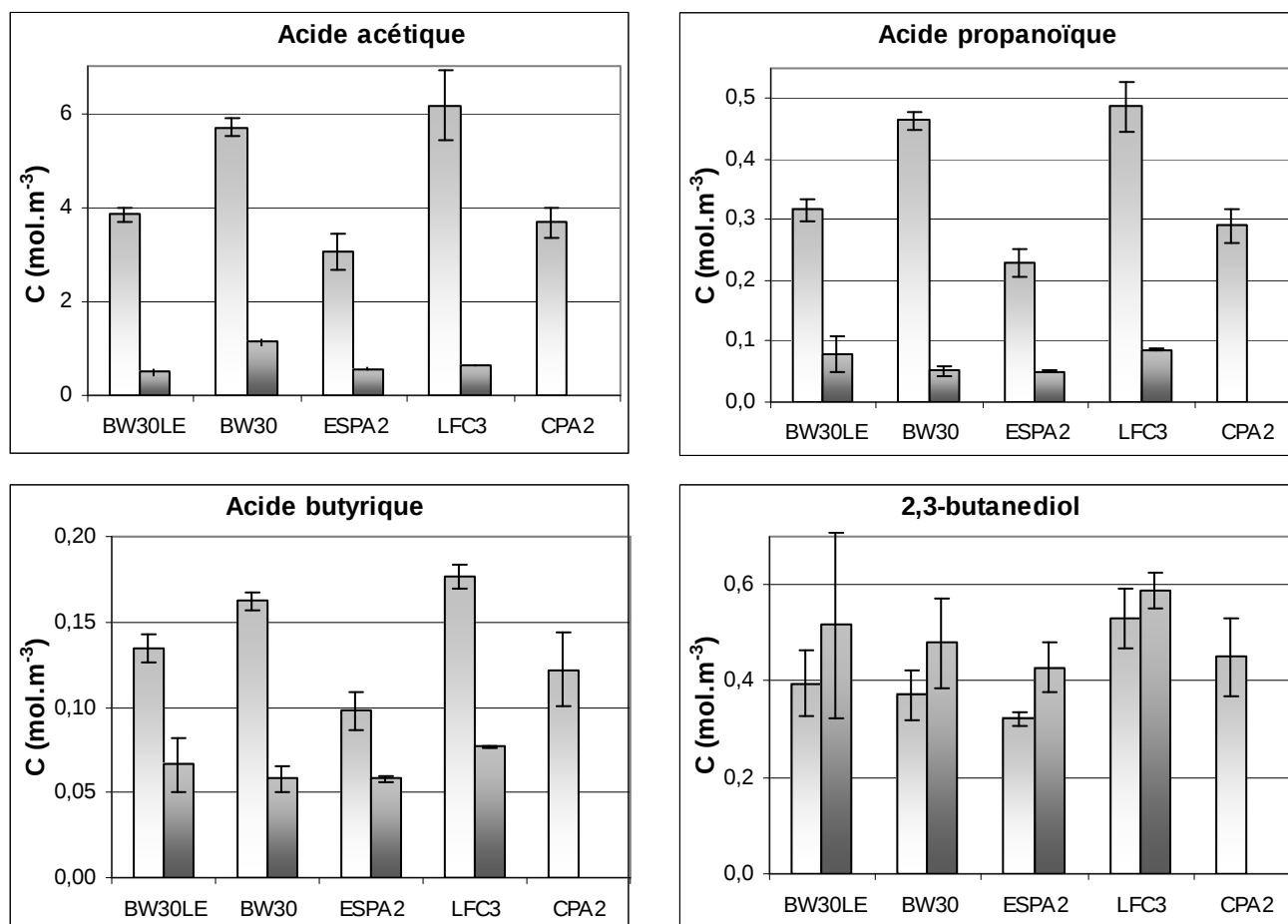


Figure II-14 : Concentrations dans les perméats (aa, ap, ab et bdiol) à FRV = 8, à pH3 (□) et pH10 (■), membranes BW30LE, BW30, ESPA2, LFC3 et CPA2

Quels que soient la membrane et le soluté, l'augmentation du FRV engendre une augmentation de la concentration dans le rétentat-entrée et dans le perméat, mais en proportions variables selon les solutés. A pH3, pour les acides acétique et propanoïque, cette augmentation est notable et les taux de rétention restent constants ou ont tendance à diminuer. Pour l'acide butyrique et le 2,3-butanediol, de masse molaire plus importante, l'augmentation de concentration du perméat est faible devant celle du rétentat-entrée, le taux de rétention augmente. Le comportement de ces deux groupes de molécules est donc différent, ce qui laisse supposer des mécanismes de transfert différents.

A partir de ces résultats, le classement global des membranes est :

LFC3 < BW30 < BW30LE < CPA2 < ESPA2 pour la rétention des acides et

LFC3 < CPA2 < BW30LE < BW30 < ESPA2 pour la rétention du 2,3-butanediol.

II.3.3. Critères de sélection et conclusion

Les classifications des membranes selon les différents paramètres étudiés peuvent mener à des conclusions différentes (Tableau II-13).

Le choix raisonné des membranes doit prendre en compte plusieurs critères : d'après la densité de flux de perméat, la membrane ESPA2 présente les valeurs les plus élevées (37% de

plus que la CPA2) alors que la membrane CE n'est pas intéressante. Les résultats d'inhibition nous ont conduit à éliminer les membranes SG et SE ($Abt < 80\%$). Enfin, pour la rétention des solutés, les membranes ESPA2 et CPA2 ont donné les meilleurs résultats ($Tr > 90\%$) et la LFC3 les plus mauvais. De plus, cette dernière n'a pas permis d'éviter le colmatage, contrairement à ce que son grade indique. En effet, l'évolution de sa densité de flux en fonction du FRV est équivalente à celle des autres membranes. A partir des taux de rétention des solutés, la membrane la plus appropriée serait la ESPA2 alors que ce serait la CPA2 avec les résultats d'inhibition.

Tableau II-13 : Critère de classification des membranes

<i>Critère</i>	<i>Classification</i>
Densité de flux de perméat	CE < SE < SG < BW30 < LFC3 = CPA2 < BW30LE < ESPA2
Inhibition	SG < SE < LFC3 < ESPA2 < BW30LE < BW30 < CPA2
Rétention des acides	LFC3 < BW30 < BW30LE < CPA2 < ESPA2
Rétention du bdiol	LFC3 < CPA2 < BW30LE < BW30 < ESPA2
Rétention du NaCl (fournisseur)	BW30LE < BW30 = CPA2 < ESPA2 < LFC3

Ainsi, selon le critère utilisé, le choix peut être très différent. L'objectif étant de réutiliser le perméat en fermentation, l'inhibition serait le meilleur critère ici, bien qu'il ne soit pas très discriminant. La meilleure membrane serait alors la CPA2, mais sa densité de flux et ses taux de rétention ne sont pas les plus élevés. Il est possible que les condensats contiennent des molécules inhibitrices autres que celles quantifiées, qui seraient mieux retenues par la CPA2. Au vu de ces résultats, dans les conditions testées, les membranes CPA2, ESPA2 et BW30 s'avèrent les plus appropriées pour le traitement des condensats de concentrations de vinasses. Elles seront utilisées et comparées par la suite.

Au cours de cette étude, il a également été mis en évidence que les données des fournisseurs ne sont pas suffisantes pour choisir une membrane pour une séparation de composés organiques. En effet, si l'on compare ces résultats avec les données des fabricants, la membrane ayant le meilleur taux de rétention en NaCl, la LFC3, présente la moins bonne rétention pour les acides organiques. De plus, les membranes BW30 et CPA2, avec le même taux de rétention en NaCl, ne présentent pas les mêmes performances pour les solutés organiques. Ce paramètre-fournisseur n'est donc pas approprié pour comparer les membranes en vue d'applications aux solutés organiques.

Par ailleurs, les couples de membranes CPA2/BW30 et ESPA2/BW30LE, de même grade mais de fournisseurs différents, ne sont pas équivalentes pour les molécules organiques. Seule une caractérisation poussée des membranes permettrait d'en connaître les raisons.

En l'absence de critère de choix raisonné, basé par exemple sur les caractéristiques physico-chimiques des solutés et des membranes, une étude systématique de la rétention des solutés contenus dans tout nouvel effluent à traiter est indispensable pour le choix définitif de la membrane la plus appropriée.

Pour pallier cela, des informations détaillées données par les fournisseurs sur la rétention de solutés organiques standard, appartenant aux grandes familles chimiques et de masse molaire différente serait un outil précieux pour mieux guider les utilisateurs dans leur choix de membranes.

II.4. Essais d'osmose inverse

Afin de pouvoir évaluer le fonctionnement du procédé d'osmose inverse à une échelle représentative de l'échelle industrielle, il était nécessaire de s'équiper d'un pilote de taille plus importante.

Il fallait que ce pilote soit évolutif et modulable pour pouvoir s'adapter à d'autres thèmes de recherche. La bibliographie sur les applications de l'osmose inverse (§ I.2) ainsi que de nombreux contacts avec des industriels et chercheurs du domaine ont permis d'établir un cahier des charges. Plusieurs sociétés ont été contactées et finalement, le pilote décrit ci-après a été choisi. La méthodologie de son utilisation et du traitement des résultats a été bien établie.

II.4.1. Description du pilote d'osmose inverse

La majorité des circuits (tuyauteries, vannes et raccords) du pilote d'osmose inverse Polmem est en inox afin de minimiser l'adsorption des composés organiques sur ces parties. Le dispositif expérimental utilisé (Figure II-15) comprend une cuve en inox double enveloppe, reliée à un bain-marie alimenté en eau glacée (5 à 12°C) dont la température est régulée et peut être augmentée par chauffage. Elle est connectée à une pompe de gavage centrifuge (P_g) qui alimente une pompe haute pression (P_{HP}) dont le fonctionnement est basé sur le principe des pistons axiaux et qui permet de travailler à des pressions élevées (jusqu'à 70 bar). Son débit est réglé par un variateur de fréquence 400V-50Hz-3kW (Altivar 31, Telemecanique).

La pompe de gavage est encadrée par deux vannes : en amont la vanne de purge V_{pg} permet de vidanger la cuve ; en aval la vanne V_b permet d'effectuer un retour de liquide dans la cuve pour un éventuel brassage.

L'alimentation passe ensuite par une cartouche de microfiltration de taille de pores 1 μm , précédée d'une vanne de fermeture permettant d'isoler le circuit (V_i) lors du brassage. Cette filtration protège des éventuelles particules la pompe HP. Une prise d'échantillon donne accès au rétentat-entrée (V_{e-Re}).

Le liquide arrive alors dans le carter de pression contenant le module d'osmose inverse spiralé de taille 2540 (2,5 pouces de diamètre et 40 pouces de long, soit 6,35 cm x 1,016 m). Le pilote a été conçu de manière à offrir la possibilité d'ajouter un second carter 2540 ultérieurement. Le rétentat-sortie peut être acheminé vers l'extérieur (V_{Rs}), ou recyclé en amont de la pompe haute pression (V_{Rc}) afin de réduire le volume de la boucle de recirculation. Une prise d'échantillon donne accès au rétentat-recirculé (V_{e-Rc}). Il sera possible d'ajouter un échangeur de chaleur à plaques sur cette partie pour pouvoir réguler la

température lors du fonctionnement dans cette configuration. Une action concomitante sur les vannes à pointeau d'évacuation de rétentat-sortie, V_{Rs} et/ou V_{Rc} , et sur la fréquence de rotation de la pompe HP permet également de régler la pression transmembranaire.

Le perméat sort par un tuyau en polyamide et, selon la vanne quart de tour ouverte (V_{P1} ou V_{P2}), un débitmètre de gamme de mesure différente est alimenté. Le volume minimal du circuit est de 3 L, la cuve doit contenir au moins 5 L pour éviter l'aspiration d'air par la pompe de gavage.

En ce qui concerne l'instrumentation, la cartouche de microfiltration est suivie d'un manomètre (PI) couplé à un pressostat (PST), ce qui permet d'assurer une sécurité d'alimentation minimale de la pompe HP à 1 bar (SPB).

La température du rétentat-entrée (T_{Re}) est mesurée à ce niveau, avant d'entrer dans la pompe HP, par une sonde Pt100 dont la précision donnée par le fabricant à des valeurs de température positives vaut $0,005T+0,3$ °C. La température est donc donnée à $\pm 0,4$ °C à 20°C.

Les pressions relatives amont (P_{Re}) et aval (P_{Rs}) sont mesurées côté rétentat par des transmetteurs de pression piézorésistifs à membranes dont la précision est de 1% d'après le fabricant. La pression côté perméat est supposée égale à la pression atmosphérique. La pression transmembranaire (P_{tm}) est donc supposée égale à la moyenne arithmétique entre P_{Re} et P_{Rs} .

Les débits volumiques de rétentat-sortie et rétentat-recirculé (D_{Rs} et D_{Rc}) et de perméat (D_{P1} et D_{P2}) sont mesurés avec des débitmètres à flotteur couplés à des afficheurs à aiguille. Leur précision (Pr) varie le long de la gamme de mesures selon une formule donnée par le fournisseur, on obtient : 5,2% en bas de gamme et 1,6% en pleine échelle. Le débit de rétentat-entrée est, lui, calculé à partir des mesures précédentes comme étant égal à la somme des débits de sortie (rétentat et perméat).

Tous les capteurs comportent des sorties 4-20 mA permettant l'enregistrement en ligne des paramètres de fonctionnement par une interface à 8 entrées analogiques FieldPoint (777518-100, National Instruments), gérée par LabView (version 7.1, National Instruments).

La fréquence d'enregistrement est déterminée par l'utilisateur, soit ici toutes les 30 secondes.

Le coffret électrique comprend trois conditionneurs de signal à carte d'alimentation 24 V à affichage numérique, et sorties 4-20 mA à 1 seuil (P8010 1/8 DIN, West) permettant de lire les pressions et la température et de régler une valeur maximale pour ces paramètres (notées respectivement SPH et STH). Un microautomate (8E/4S-220v-50Hz, Logo, Siemens) gère les temporisations des différentes sécurités du système : pression trop haute, pression trop basse, maintien du fonctionnement de la pompe de gavage lors de l'arrêt.

Afin d'éliminer les particules présentes dans les solutions, toute solution envoyée sur le pilote est auparavant filtrée avant son utilisation par passage sur cartouches de microfiltration de taille de pores 10 et 3 μm (FR02293 et FR02291, Veolia Waters STI).

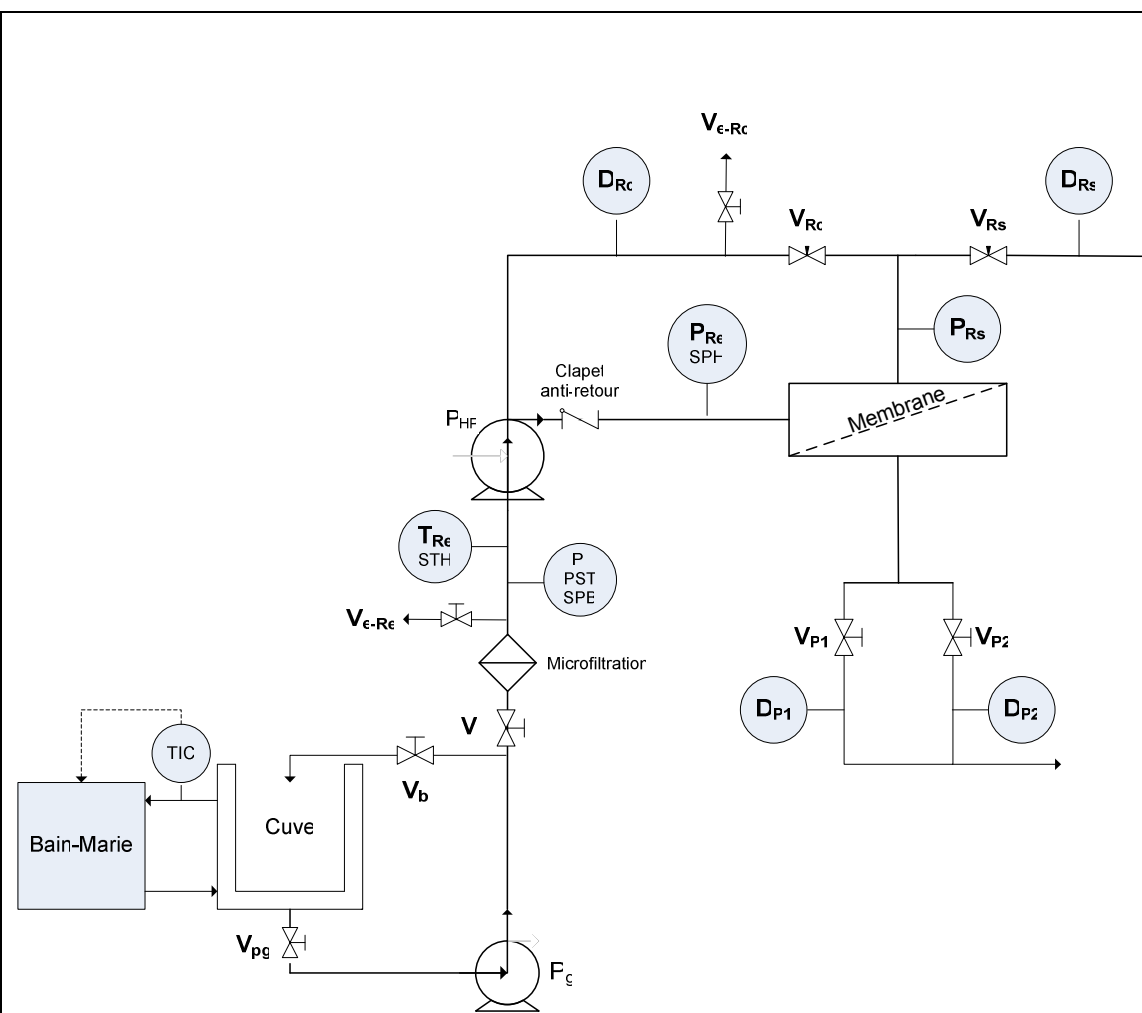


Figure II-15 : Schéma du pilote d'osmose inverse spirale Polymem

Eléments constitutifs

Bain-marie : Huber, Bioblock Scientific

Microfiltration : cartouche de microfiltration de taille de pores $1\ \mu\text{m}$ (N75011 Bioblock), incluse dans un carter en polypropylène (A10535, Bioblock)

P_g : Pompe de gavage centrifuge, MH202 XV T Salmson, $0-1\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$

P_{HP} : Pompe HP à pistons axiaux, APP1.0 Danfoss, $0-1\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}/0-70\ \text{bar}$

Membrane : incluse dans un carter de pression (Osmotex 1F702540, SOVAP, Plasticon)

Vannes

V_{pg} : Vanne de purge

V_b : Vanne de brassage

V_i : Vanne isolement circuit

V_{e-Re} : Vanne de prise d'échantillon du rétentat-entrée

V_{Rs} : Vanne à pointeau du rétentat-sortie

V_{Rc} : Vanne à pointeau du rétentat-recirculé

V_{e-Rc} : Vanne de prise d'échantillon du rétentat-recirculé

V_{P1} : Vanne de sortie du perméat, utilisation du débitmètre D_{P1}

V_{P2} : Vanne de sortie du perméat, utilisation du débitmètre D_{P2}

Instrumentation

TIC : mesure de température avec contrôle commande du bain-marie

T_{Re} : sonde de température Pt100 céramique DIN IEC classe B, diamètre 6 mm, longueur 100 mm, simple enroulement en montage 3 fils avec câble de raccordement en téflon/silicone ($-50/180^\circ\text{C}$, SLSR100SI1-3M, Prosensor),

température du rétentat-entrée permettant la sécurité température haute STH

PI : manomètre type Bourdon 0-6 bar (MTX60006, Bourdon), pression à l'entrée de P_{HP}

PST : pressostat (B12CN, Fabtini Cosmi) permettant la sécurité pression basse

SPB

P_{Re} : transmetteur de pression piézorésistif à membrane (PR21R, Keller, 0-100 bar), pression du rétentat-entrée permettant la sécurité pression haute SPH

P_{Rs} : transmetteur de pression piézorésistif à membrane (PR21R, Keller, 0-100 bar), pression du rétentat-sortie

D_{Rs} : débitmètre Brooks Instrument (modèle MT3809, T8, flotteur D), $100-1000\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, débit du rétentat-sortie

D_{Rc} : débitmètre Brooks Instrument (modèle MT3809, T8, flotteur D), $100-1000\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, débit du rétentat-recirculé

D_{P1} : débitmètre Brooks Instrument (modèle MT3809, T7, flotteur B), $6,5-65\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, débit de perméat

D_{P2} : débitmètre Brooks Instrument (modèle MT3809, T8, flotteur A), $25-250\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, débit de perméat

II.4.2. Conduite des essais

Dans le cadre de ce travail, la boucle de recirculation et le brassage n'ont jamais été utilisés. Le schéma du pilote lors des essais se résume donc à :

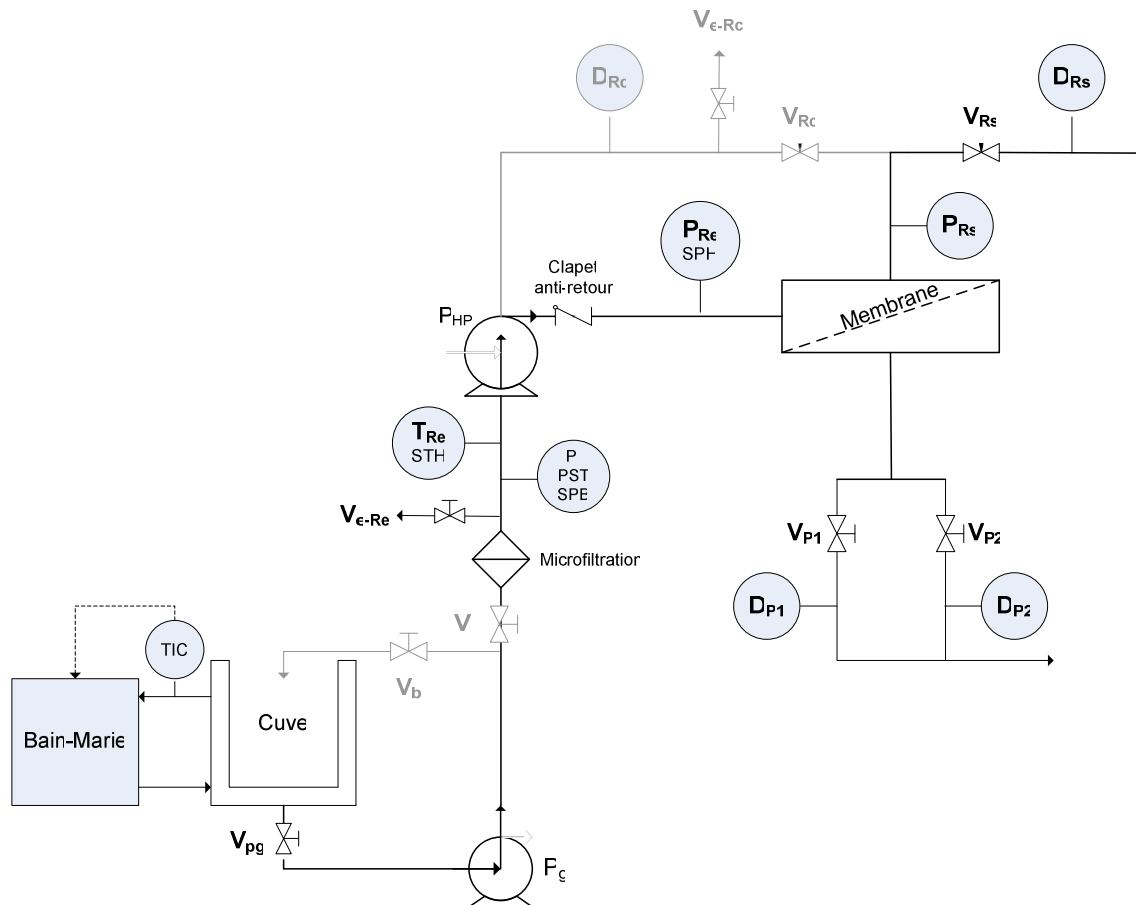


Figure II-16 : Schéma de fonctionnement du pilote Polymem lors des essais

Les essais suivent les étapes suivantes :

Eau de dilution

L'eau utilisée pour la préparation des solutions d'alimentation, de nettoyage et de rinçage est de l'eau déminéralisée produite par des résines échangeuses d'ions à partir de l'eau du réseau. Sa conductivité est comprise entre 2 et 15 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, son indice de colmatage SDI (annexe I.1) est de 4,5 avant la préfiltration sur cartouche et de 3 ensuite ; ce qui est compatible avec l'utilisation des membranes qui doit s'effectuer à un SDI inférieur à 5.

Essai

Pour chaque essai, la cuve est remplie avec la solution d'alimentation et un échantillon d'alimentation C_A est prélevé dans la cuve. Le bain-marie est réglé de manière à maintenir la température de l'alimentation à 20 °C.

Les pompes sont mises en marche sans appliquer de pression au niveau des membranes afin de mélanger le volume introduit dans la cuve avec le volume d'eau restant dans le circuit

(~3 L). Pour cela, la vanne de rétentat-sortie V_{Rs} est grande ouverte et le débit de la pompe HP est réglé au minimum (~100 L.h⁻¹) avec le variateur de fréquence. Il est alors possible de prélever un échantillon d'alimentation C_A' qui représente mieux ce qui va être traité par la membrane en prenant en compte la dilution de l'alimentation par le volume d'eau restant dans le circuit.

Afin d'estimer l'influence du débit de circulation sur les performances du procédé, un essai préliminaire à pression transmembranaire constante (10 bar) et débit de rétentat-sortie variant de 180 à 770 L.h⁻¹ a été effectué avec la membrane BW30 (caractéristiques : Tableau II-9). La perte de pression entre l'entrée et la sortie du module, côté rétentat, passe de 0,2 à 1 bar mais le débit de perméat reste constant autour de 46,5 L.h⁻¹. Les concentrations en solutés dans les rétentats entrée et sortie et le perméat restent elles aussi constantes. Le débit de rétentat-sortie n'a donc pas d'influence notable sur les performances du procédé. De manière à avoir une hydrodynamique suffisante dans le pilote, nous avons choisi de fonctionner à $D_{Rs} = 400$ L.h⁻¹ pour tous les essais.

Le débit est fixé à cette valeur de consigne en augmentant le débit de la pompe HP avec le variateur de fréquence. La pression transmembranaire est ensuite appliquée à sa valeur de consigne en fermant la vanne de sortie de rétentat (V_{Rs} ou V_{Rc}). Celle-ci reste stable au cours des essais. Les prélèvements de rétentat-entrée sont effectués au niveau de la prise d'échantillon V_{e-Re} et non dans la cuve dans laquelle la solution n'est pas toujours homogène lors du recyclage du rétentat-sortie et du perméat en son sein.

Deux modes de fonctionnement ont été utilisés (Figure II-17) :

- à FRV1 : le rétentat-sortie et le perméat sont tous deux renvoyés dans la cuve d'alimentation ; il n'y a pas de concentration de cette dernière. Pour chaque jeu de conditions testé, les prélèvements des rétentats entrée et sortie et du perméat sont effectués après 30 minutes de stabilisation. Cette durée de stabilisation est nécessaire pour à la fois atteindre l'état stationnaire et saturer le pilote avec les molécules adsorbées. En effet, un essai de circulation du condensat modèle dans le pilote non équipé de membrane indiquait qu'il pouvait y avoir jusqu'à 20% de perte pour les acides et le furfural, tandis que le phényl-2-éthanol n'était pas concerné par cette adsorption parasite.
- avec augmentation du FRV : le rétentat-sortie est recyclé dans la cuve d'alimentation. Le perméat est extrait jusqu'à la valeur voulue du FRV puis recyclé dans la cuve d'alimentation afin d'atteindre l'état stationnaire. Pour chaque jeu de conditions testé, les prélèvements des rétentats entrée et sortie et des perméats instantané et moyen sont effectués, de même, après 30 minutes. Le perméat moyen correspond à la collecte des perméats extraits depuis le démarrage de l'essai.

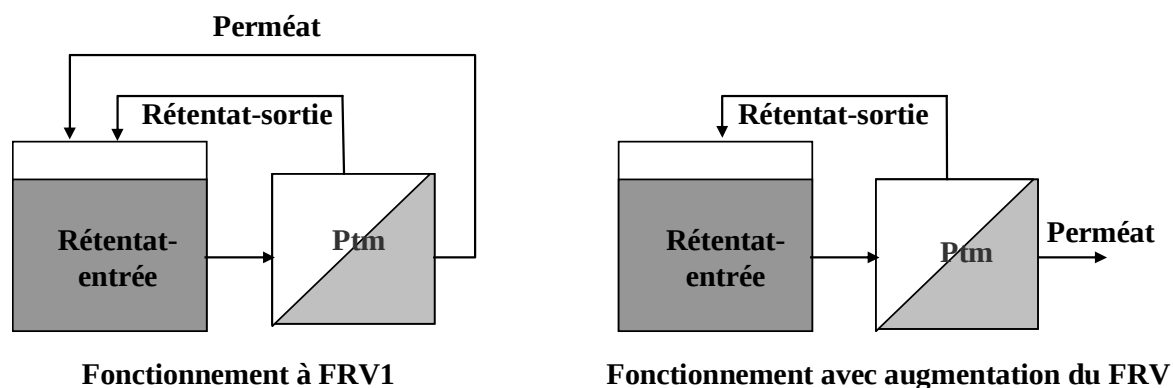


Figure II-17 : Modes de conduite des essais d'osmose inverse

Nettoyage

La procédure de nettoyage s'effectue à $T = 20^\circ\text{C}$ et $D_{Rs} = 250 \text{ L.h}^{-1}$. Elle consiste en un rinçage à l'eau déminéralisée filtrée sans (10 min) puis avec pression transmembranaire (10 min à 5 bar) suivi d'un nettoyage basique ($\text{pH} \approx 10$) à l'Ultrasil 115 (0,005 % en volume, ie 5 mL dans 20 L) : 10 min de circulation sans pression transmembranaire puis 10 min à $P_{tm} = 3 \text{ bar}$. Pour finir, le système est rincé à l'eau sans pression transmembranaire jusqu'à ce que le rétentat-sortie ait de nouveau un pH neutre, puis à 5 bar jusqu'à ce que le perméat ait de nouveau un pH neutre. La densité de flux à l'eau est mesurée lors des rinçages à l'eau, avant et après le nettoyage basique, à $P_{tm} = 5 \text{ bar}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $D_{Rs} = 400 \text{ L.h}^{-1}$.

En cas de diminution forte de la densité de flux à l'eau après l'essai ($\sim 20\%$), un nettoyage acide ($\text{pH} \approx 2$) à l'acide nitrique (5 mL à 65% dans 5 L) est effectué de la même manière que celui à l'Ultrasil.

Suite à des problèmes d'interférences lors de l'analyse des échantillons prélevés, le nettoyage systématique à l'Ultrasil a été remplacé par un nettoyage à la potasse KOH (2 g dans 5 L, $\text{pH} \approx 11$) effectué de la même manière.

Si la membrane n'est pas réutilisée dans les 24 h suivant l'essai, elle est stockée dans une solution à 1% en masse de métabisulfite de sodium, soit dans un tube de PVC, soit directement dans le carter de pression du pilote. Du fait de ce stockage, le nettoyage est nécessaire avant tout essai afin d'éliminer les ions métabisulfite S_2O_5^- pouvant rendre les membranes plus négatives (§ I.3.2.4.) et fausser les résultats de rétention.

II.4.3. Traitement des résultats

En ce qui concerne les résultats obtenus avec le pilote d'osmose inverse, les données sont utilisées de la manière suivante :

$$D_{Re} = D_{Rs} + D_p \quad \text{II-12}$$

$$P_{tm} = \frac{P_{Re} + P_{Rs}}{2} \quad \text{II-13}$$

$$\Delta\Pi = \frac{\Pi_{Re} + \Pi_{Rs}}{2} - \Pi_p \quad \text{II-14}$$

Π_{Re} , Π_{Rs} , Π_p : pression osmotique du rétentat-entrée, du rétentat-sortie et du perméat, calculé avec l'équation I-1, bar

Afin de pouvoir comparer les densités de flux entre elles, J_p est ramenée à 20°C (§ I.1.5.2., Equations I-11 et I-12). Nous avons vérifié que pour un écart de température de 11,8°C (Tableau A-23, CM-2), cette correction de température permettait bien de comparer numériquement les densités de flux entre elles, et ce quelque soit le mécanisme de transfert de l'eau envisagé.

Pour ces expériences, nous avons choisi de représenter la concentration du rétentat par la moyenne entre celles du rétentat-entrée et du rétentat-sortie, de manière à être plus représentatifs de ce qui se passe le long de la membrane.

Les perméabilités à l'eau et au soluté sont alors calculées sur la base du modèle SD (Equations I-30 et I-32) :

$$A = \frac{J_{p-x^\circ C}}{P_{tm} - \Delta\Pi} \quad \text{II-15}$$

$$B = \frac{C_p \cdot D_p}{\frac{C_{Re} + C_{Rs}}{2} - C_p} \quad \text{II-16}$$

Les performances de traitement sont évaluées par les taux de rétention Tr et les abattements de l'inhibition Abt . Pour l'abattement de l'inhibition, seule la valeur à l'entrée de la membrane est utilisée car, pour ce paramètre, on raisonne avec un objectif de traitement par rapport à ce qui arrive sur la membrane.

Les valeurs instantanées sont utilisées pour évaluer les performances de traitement de la membrane par rapport à ce qui l'alimente :

$$Tr_i = \frac{\frac{(C_{Re} + C_{Rs})}{2} - C_p}{\frac{(C_{Re} + C_{Rs})}{2}} \cdot 100 = \frac{C_{Re} + C_{Rs} - 2C_p}{C_{Re} + C_{Rs}} \cdot 100 \quad \text{II-17}$$

$$Abt_i = \frac{Inh_{Re} - Inh_p}{Inh_{Re}} \cdot 100 \quad \text{II-18}$$

En fonctionnant en augmentation de FRV, les valeurs « moyennes » représentent l'efficacité du traitement global (perméat moyen par rapport à l'alimentation) :

$$Tr_{moy} = \frac{C'_A - C_{p_{moy}}}{C'_A} \quad \text{II-19}$$

$$Abt_{moy} = \frac{Inh_A - Inh_{p_{moy}}}{Inh_A} \cdot 100 \quad \text{II-20}$$

$C_{p_{moy}}$: concentration du perméat moyen, mol.m^{-3}

$Inh_{p_{moy}}$: inhibition du perméat moyen, %

II.5. Conclusion du chapitre II

Nous avons décrit ici les outils nécessaires à l'étude de la rétention des molécules cibles par des membranes d'osmose inverse en vue du recyclage en fermentation alcoolique des condensats de concentrations de vinasses.

Un travail important a été effectué afin de développer et/ou améliorer des méthodes d'analyses permettant de connaître les performances du procédé :

- Des méthodes de chromatographies liquide et gazeuse permettent de quantifier les solutés de manière rapide, simple et fiable.
- Un test de fermentation permet d'évaluer le procédé en terme de traitement, en vue de son application industrielle.

La sélection des membranes les plus adaptées au traitement des condensats d'évaporation de vinasses, avec le pilote plan, fait ressortir trois d'entre elles : CPA2 et ESPA2 d'Hydranautics et BW30 de Filmtec. Elles sont de type « eaux saumâtres ».

Cette étape a également mis en évidence des décalages entre l'efficacité du traitement du point de vue de la rétention des solutés et de la baisse de l'inhibition de fermentation. Ces mesures sont donc toutes deux indispensables à l'évaluation des performances de traitement.

Par ailleurs, il a été montré que les données fournisseur ne sont pas un critère utilisable et fiable pour estimer a priori la rétention des molécules organiques. L'étape expérimentale de sélection de membranes reste nécessaire.

Il a également été confirmé que l'osmose inverse est un procédé intéressant pour cette nouvelle application de traitement d'effluent. Les membranes planes ne représentant pas correctement les conditions industrielles, c'est désormais avec un pilote à membrane spiralée que l'étude du procédé sera menée.

D'ores et déjà, l'influence de certains paramètres a été soulignée lors de cette sélection de membranes :

- Lorsque le pH augmente : la rétention des solutés est améliorée mais pas la fermentescibilité. Ce résultat devra être confirmé à plus grande échelle.
- Lorsque le FRV augmente : le taux de rétention tend à diminuer pour les petites molécules et à augmenter pour les plus grosses, mettant en évidence des mécanismes de rétention différents.

Pour mieux comprendre ces différences de mécanismes, nous avons, dans le chapitre suivant, étudié les interactions pouvant s'établir entre les membranes et les solutés.

Chapitre III

Compréhension des Mécanismes d'Interactions

Sommaire du chapitre III

III.1. CARACTERISTIQUES DES MOLECULES CIBLES	99
III.2. DETERMINATION DE LA CHARGE DES MEMBRANES : MESURES DE POTENTIEL ZETA	102
III.2.1. THEORIE.....	102
III.2.1.1. Principe, d'après (Fievet et al. 2004).....	102
III.2.1.2. Démonstration, d'après (Fievet et al. 2004)	104
III.2.2. MODE OPERATOIRE.....	106
III.2.3. RESULTATS ET DISCUSSION	108
III.2.3.1. Influence de la hauteur du canal.....	108
III.2.3.2. Influence du pH.....	109
III.2.3.3. Potentiel zêta des membranes exposées aux solutions	111
III.3. MESURES D'ANGLES DE CONTACT.....	112
III.3.1. PRINCIPE	112
III.3.2. MODE OPERATOIRE.....	114
III.3.3. RESULTATS ET DISCUSSION	114
III.3.4. BILAN DE LA CARACTERISATION DES MEMBRANES.....	118
III.4. CARACTERISATION DES INTERACTIONS PAR MESURE DE L'ADSORPTION.....	119
III.4.1. CONSIDERATIONS THEORIQUES	119
III.4.1.1. Modèles décrivant les équilibres	119
III.4.1.2. Cinétique d'adsorption et transfert de matière	121
III.4.2. MODE OPERATOIRE.....	124
III.4.2.1. Principe.....	124
III.4.2.2. Description des mesures.....	124
III.4.3. RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DISCUSSION.....	126
III.4.3.1. Molécules seules.....	126
III.4.3.2. Molécules en mélange	131
III.4.4. RESULTATS DES CINETIQUES D'ADSORPTION ET DISCUSSION	134
III.5. CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	137

Ce chapitre a pour objectif de répondre à notre premier questionnement : quelles sont les interactions pouvant s'établir entre les membranes sélectionnées et les composés-cibles ?

Une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des membranes et des molécules permettra de comprendre les mécanismes d'interaction et d'essayer d'en ressortir des lois de comportement.

Les caractéristiques physico-chimiques des solutés ont donc été rassemblées. En revanche, peu d'informations sont disponibles sur les caractéristiques des membranes, car les fabricants ne les communiquent pas. Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation, mais elles doivent être appliquées à chaque nouvelle membrane dont la structure est susceptible d'être différente. Il est donc difficile d'utiliser les données de la littérature et nécessaire de passer par l'expérimentation.

Afin de caractériser les membranes sélectionnées ici, les potentiels zêta (charge) et les angles de contact (hydrophobicité) ont été mesurés non seulement par des méthodes classiques mais aussi en présence des condensats. Ainsi, l'influence des condensats modèle et industriel sur ces propriétés a pu être déterminée. L'adsorption des solutés seuls et en mélange sur les membranes a été mesurée et des constantes d'adsorption ainsi que des coefficients de diffusion ont été calculés. Elles permettent de quantifier les différents mécanismes intervenant dans le transfert des solutés et d'évaluer leur importance relative.

III.1. Caractéristiques des molécules cibles

Le jeu de molécules choisi par Morin Couallier (2004) a été conservé pour l'étude du traitement du condensat industriel (CI) (Tableau III-1).

Pour l'étude plus fondamentale sur les mécanismes de rétention, le nombre de molécules a été restreint au cinq les plus concentrées et représentant des familles chimiques différentes (acides, aldéhydes, alcools) : les acides acétique et butyrique, le furfural, le phényl-2-éthanol et le 2,3-butanediol. Des concentrations types ont été déterminées à partir des concentrations obtenues dans les condensats de plusieurs usines (§ II.1.4.) afin d'établir un condensat modèle (CM) (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Composition des condensats modèle et industriel utilisés

	Condensat industriel ^a		Condensat modèle ^b	
	mg.L ⁻¹	mol.m ⁻³	mg.L ⁻¹	mol.m ⁻³
aa	859,3	14,3	2000	33,3
ab	239,9	2,72	140	1,59
f	/		20	0,21
phol			20	0,16
bdiol	499,5	5,54	840	9,32
af	25,8	0,56	/	
ap	85,1	1,15		
av	54,8	0,54		
ah	32,9	0,28		

^améthode HPLCgrad

^bimposé par l'opérateur

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu, il est intéressant de mieux caractériser les molécules étudiées. En plus des caractéristiques physico-chimiques classiques des molécules (MM, $\log K_{ow}$, pKa), des caractéristiques moléculaires plus poussées, appelés descripteurs moléculaires, ont été déterminées par Anne Tromelin de l'INRA de Dijon avec le logiciel de modélisation moléculaire Cerius² (Tableau III-2) :

- Le $\log K_{ow}$ est calculé à partir d'éléments thermodynamiques.
- La polarisabilité est calculée comme la somme des polarisabilités des atomes constitutifs de la molécule. Avec le moment dipolaire, ce sont des descripteurs électroniques.
- Le rayon de giration représente la distribution des masses atomiques par rapport au centre de la molécule. Il décrit sa compacité.
- La surface prend en compte le rayon de Van der Waals des atomes, elle caractérise à quel point la molécule est exposée à son environnement extérieur.
- La SASA (solvent accessible surface area) est l'aire de la surface accessible au solvant et la TASA (total apolar surface area) correspond à l'aire totale de la surface apolaire ou hydrophobe. Elles permettent de décrire à la fois la taille de la molécule et sa capacité à former des interactions polaires.
- Les ombres sont les projections des molécules selon trois plans. Elles permettent d'appréhender l'encombrement de celles-ci.

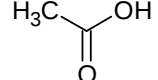
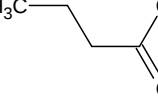
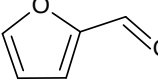
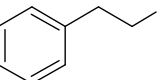
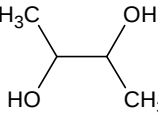
Le phényl-2-éthanol est le plus encombrant, sa masse molaire est la plus élevée (122,16 g.mol⁻¹) ainsi que son rayon de giration (2,62) et ses ombres (45,44 ; 31,28 ; 23,86). Il est également le plus apolaire ($\log K_{ow} = 1,36$) tout en présentant un moment dipolaire non négligeable et la polarisabilité la plus élevée (5154). Il peut donc former des liaisons de LW, ce dont témoigne la différence entre ses paramètres SASA, TASA. Avec le furfural, elle présente un cycle aromatique.

L'acide butyrique, le 2,3-butanediol et le furfural présentent des masses molaires (88,1 ; 90,1 et 96,1 g.mol⁻¹ respectivement) et des rayons de giration (2,08 ; 2,04 ; 2,06) du même ordre. Cependant, le furfural présente une surface et une ombre YZ plus petite. Il est donc plus compact selon un plan que les deux autres molécules, et moins exposé. Cependant, il a la TASA la plus élevée ; avec un $\log K_{ow}$ très proche de celui de l'acide butyrique, il peut former plus de liaisons de LW que ce dernier. Ces deux molécules ont également des moments dipolaires équivalents, mais le furfural est plus polarisable.

Le 2,3-butanediol, lui, a un moment dipolaire faible et est moyennement polarisable. En effet, sa configuration la plus stable est celle avec les deux fonctions alcools à l'opposé ; il a donc un centre de symétrie qui l'empêche d'être très polaire bien qu'il soit le plus hydrophile ($\log K_{ow} = -0,92$).

L'acide acétique est la plus petite des cinq molécules étudiées (MM = 60,05 g.mol⁻¹) avec un rayon de giration, des surfaces et des ombres petites. Il est hydrophile ($\log K_{ow} = -0,17$) avec un fort moment dipolaire (4,46) mais une faible polarisabilité (1966). Les molécules choisies présentent donc des propriétés stériques, électrostatiques et des capacités à former des liaisons de LW très différentes offrant une large palette d'interactions possibles avec la membrane.

Tableau III-2 : Caractéristiques physico-chimiques des molécules

Soluté	MM g.mol ⁻¹	pKa	logK _{ow} expérimental ^a	logK _{ow} calculé ^b	Polarisabilité ^b (C.m ² .J ⁻¹)	Moment dipolaire ^b (D)	Rayon de giration ^b	Surface ^b	SASA ^b	TASA ^b	Ombre XY ^b	Ombre XZ ^b	Ombre YZ ^b	Formule
aa	60,05	4,76	-0,17	-0,20	1966	4,46	1,55	81,9	205,2	76,1	21,40	16,37	15,36	
ab	88,10	4,82	0,79	0,92	2993	5,28	2,08	129,0	260,0	133,9	33,00	26,66	19,62	
f	96,08	/	0,41	0,98	3946	5,51	2,06	114,6	249,0	152,9	33,09	21,60	15,47	
phol	122,16	/	1,36	1,55	5154	2,07	2,62	173,3	313,4	262,0	45,44	31,28	23,86	
bdiol	90,12	/	-0,92	-0,14	2883	0,63	2,04	127,0	251,8	124,4	31,95	23,38	20,56	

^a(Hansch et al. 1995)^bobtenus par Cerius²

III.2. Détermination de la charge des membranes : mesures de potentiel zêta

Il a été mentionné dans la partie I.3.2. que les interactions électrostatiques peuvent jouer un rôle important dans le processus de séparation des solutés, en particulier lorsque ceux-ci présentent aussi une charge. En effet, les membranes peuvent être chargées et cette charge peut dépendre du pH, c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'estimer cette propriété. Le potentiel électrique à la surface du solide ne peut pas être mesuré directement. Cependant, le potentiel électrique au niveau du plan de cisaillement, appelé potentiel zêta (ζ), peut être déterminé à partir de mesures de potentiel d'écoulement. Il représente un indicateur fiable de la surface de la membrane en interaction avec son environnement.

Une collaboration a été mise en place avec Anthony Szymczyk et Patrick Fievet de l'Institut Utinam de Besançon afin d'effectuer, au sein de leur laboratoire, des mesures de potentiels zêta sur les membranes sélectionnées.

Les mesures ont été effectuées avec une solution d'électrolyte usuelle ainsi qu'en présence des condensats afin d'évaluer l'impact de ces derniers sur les propriétés électrostatiques des membranes.

III.2.1. Théorie

III.2.1.1. Principe, d'après (Fievet et al. 2004)

La plupart des membranes acquièrent une charge électrique de surface lorsqu'elles sont mises au contact d'une solution aqueuse. Cette charge de surface a une influence sur la distribution des charges (ions) dans la solution adjacente : les ions portant une charge opposée à celle de la surface sont attirés tandis que ceux qui ont la même charge sont repoussés. Le réarrangement des charges à la surface du solide et dans la solution forme la double couche électrique (DCE). Dans cette région, le potentiel électrostatique varie progressivement de la surface du solide à la solution. La DCE est généralement considérée comme étant constituée de deux couches : une couche hydrodynamique fixe, formée de molécules d'eau et d'ions fortement attirés par la surface (couche compacte) et une couche diffuse où les ions sont moins affectés par les forces électrostatiques (Figure III-1). Elles sont séparées par le plan interne d'Helmholtz (x_i), passant par le centre des ions en forte interaction avec la surface. Le plan externe d'Helmholtz (d) sépare la couche diffuse du cœur de la solution, homogène et neutre (Grahame 1947).

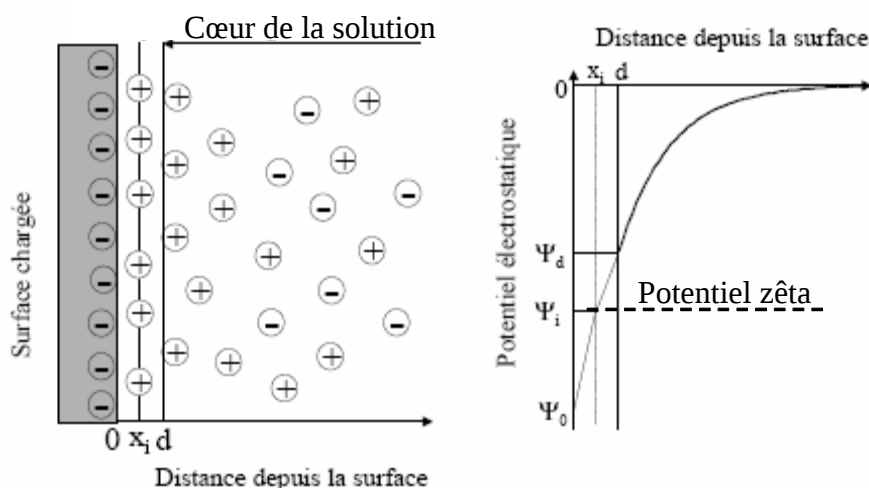


Figure III-1 : Représentation schématisée de la DCE à l'interface solide-liquide, d'après (Viallis-Terrise 2000)

Si un gradient de pression hydrostatique est appliqué tangentiellement à une telle surface, la DCE répond par un cisaillement : la partie la plus proche de la membrane reste fixe tandis que la plus éloignée se déplace sous l'influence de la force mécanique. Il se met alors en place une différence de potentiel électrique dans la solution : c'est le phénomène de potentiel d'écoulement. Il est alors possible d'accéder au potentiel électrique au niveau du plan de cisaillement, appelé potentiel zêta. La position du plan de cisaillement est généralement assimilée au plan externe d'Helmholtz qui sépare les parties diffuse et compacte de la DCE.

Le potentiel d'écoulement peut être mesuré de deux manières : en forçant le liquide à travers les pores (potentiel d'écoulement transmembranaire) ou en l'obligeant à circuler tangentiellement à la surface. La première méthode a l'avantage d'être expérimentalement simple mais les résultats sont difficiles à interpréter lorsque les mesures sont effectuées sur des membranes multicouches. En effet, le potentiel global mesuré ne représente pas uniquement les propriétés de la couche active mais aussi celles du support et de la base. De plus, le comportement sélectif des membranes influence aussi la valeur de la différence de potentiel. Si une couche retient bien les sels, le rétentat est beaucoup plus concentré que le perméat et un potentiel de membrane se développe à travers la couche active à cause du gradient de concentration. Dans ce cas, la différence de potentiel provient à la fois du gradient de pression et de concentration, et ne peut être reliée au seul état de surface de la membrane. Les mesures de potentiel d'écoulement tangential apparaissent alors comme une bonne alternative fournissant une information directe sur la couche active.

La technique consiste à appliquer une différence de pression à travers un canal formé par deux membranes identiques séparées par un espaceur. La conversion du potentiel d'écoulement tangential en potentiel zêta se fait par l'équation classique de Helmholtz-Smoluchowski (H-S) pour les cas les plus simples (Childress et Elimelech 1996).

Pour cette mesure, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel. Elle est appelée longueur de Debye et dépend de la force ionique de la solution : elle diminue lorsque la force ionique augmente. Ainsi, la mesure du potentiel zêta dépend de la force ionique de la solution, donc de la concentration et de la valence de l'électrolyte utilisé.

III.2.1.2. Démonstration, d'après (Fievet et al. 2004)

Le potentiel zêta est déterminé à partir du potentiel d'écoulement dans un canal rectangulaire constitué d'un substrat conducteur : les membranes imbibées d'électrolytes. Dans ce cas, les hypothèses suivantes sont adoptées (Figure III-2) :

- La hauteur du canal ($2h$) est beaucoup plus petite que sa largeur L et sa longueur ℓ , les champs de la DCE et du débit sont alors considérés unidimensionnels (avec variation uniquement selon la hauteur du canal). Le canal est considéré suffisamment long pour négliger les effets de bords (entrée et sortie). Pour un rapport $2h/L$ petit ($<1/100$), le canal est considéré comme deux surfaces parallèles (le potentiel zêta de l'espaceur est ignoré).
- Le débit de liquide dans le canal est déterminé à partir de la différence de pression appliquée. Le régime d'écoulement est laminaire, le profil de vitesse du liquide suit donc une équation de type Hagen-Poiseuille.
- Les deux surfaces sont suffisamment loin l'une de l'autre pour que les DCE ne se superposent pas, ce qui implique que le potentiel électrique ψ est nul au niveau du plan médian ($x = 0$, pour une hauteur h). Le potentiel électrique à $\pm h$ correspond donc au potentiel zêta.

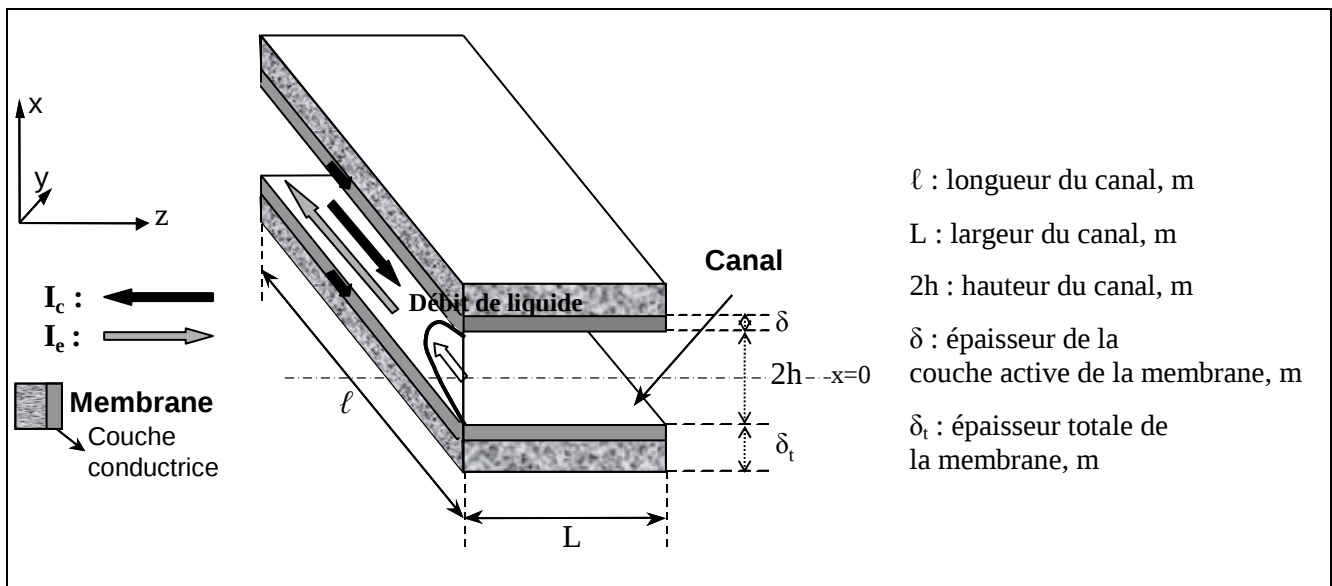


Figure III-2 : Schéma du canal et des courants pour les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel, d'après (Fievet et al. 2004)

Quand une solution ionique est « forcée » à travers un tel canal (dont les parois sont chargées) par un gradient de pression hydrostatique, les charges de la partie mobile de la DCE sont transportées vers le côté à faible pression, créant un courant dans la direction du débit, appelé **courant d'écoulement** I_e . L'accumulation de charges en sortie engendre un champ électrique qui tend à faire se déplacer les charges dans la direction opposée à celle du courant d'écoulement. Cela génère un courant électrique appelé **courant de conduction** I_c . L'état stationnaire est atteint lorsque ces deux courants s'annulent : $I = I_e + I_c = 0$. La différence de potentiel mesurée entre l'entrée et la sortie du canal correspond alors au potentiel d'écoulement $(\Delta\phi_e)_{I=0}$.

En intégrant la densité de potentiel d'écoulement local (produit de la densité de charge et de la vitesse du liquide) sur la section du canal $S_c = 2hL$ on obtient :

$$I_e = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r S_c \Delta P}{\mu \ell} \zeta \quad \text{III-1}$$

ϵ_0 : permittivité du vide, $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

ϵ_r : constante diélectrique relative du solvant, sans unité

$S_c = 2hL$: section du canal, m^2

ΔP : différence de pression le long du canal, Pa

ζ : potentiel zêta, V

μ : viscosité de la solution d'électrolyte, Pa.s

Le potentiel d'écoulement généré par le courant d'écoulement induit un courant de conduction partout où il peut y avoir une conductivité, c'est-à-dire dans le canal, le long de ses parois et dans les pores de la membrane :

$$I_c = S_c \lambda_0 \frac{\Delta\phi_e}{\ell} + G_s P_m \frac{\Delta\phi_e}{\ell} + 2S_m \lambda_m \frac{\Delta\phi_e}{\ell} \quad \text{III-2}$$

$$\text{soit } I_c = \left(\lambda_0 + \frac{P_m}{S_c} G_s + 2 \frac{S_m}{S_c} \lambda_m \right) \cdot S_c \cdot \left(\frac{\Delta\phi_e}{\ell} \right) \quad \text{III-3}$$

λ_0 : conductivité de la solution, S.m^{-1}

$P_m = 2(L+2h)$: périmètre mouillé du canal d'écoulement, m

G_s : conductance de surface des parois du canal, S

$\Delta\phi_e$: potentiel d'écoulement, V

$S_m = \delta L$: section de la couche conductrice, m^2

λ_m : conductivité de la membrane, S.m^{-1}

Avec $L \gg 2h$, $P_m/S_c \approx 1/h$ et $S_m/S_c = \delta/2h$, on a alors :

$$I_c = S_c \cdot \left(\lambda_0 + \frac{\delta}{h} \lambda_m + \frac{G_s}{h} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\phi_e}{\ell} \right) \quad \text{III-4}$$

Dans le cas d'un canal assez large, la conductance de ses parois (G_s/h) ne participe que très peu à la conductivité totale, on a donc :

$$I_c = S_c \cdot \left(\lambda_0 + \frac{\delta}{h} \lambda_m \right) \cdot \left(\frac{\Delta \phi_e}{\ell} \right) \quad \text{III-5}$$

Avec la condition d'état stationnaire $I = I_e + I_c = 0$ et les équations III-1 et III-5, on obtient :

$$\left(\frac{\Delta \phi_e}{\Delta P} \right)_{I=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta \lambda_0 \left(1 + \frac{\delta \lambda_m}{h \lambda_0} \right)} \quad \text{III-6}$$

$(\Delta \phi_e / \Delta P)_{I=0}$: coefficient de potentiel d'écoulement, $V.Pa^{-1}$

Expérimentalement, la mesure de différence de potentiel est effectuée pour différentes pressions appliquées. L'utilisation du coefficient de potentiel d'écoulement donne alors plus d'information que la seule valeur $\Delta \phi_e$ qui dépend du gradient de pression.

L'équation III-6 peut être réarrangée de la manière suivante :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta \phi_e} \right)_{I=0} = \frac{\eta \lambda_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta} + \frac{2 \eta \delta \lambda_m}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta} \left(\frac{1}{2h} \right) \quad \text{III-7}$$

Ainsi, les coefficients de potentiel d'écoulement obtenus par mesure à différentes hauteurs de canal permettent de tracer la droite $\Delta P / \Delta \phi_e = f(1/2h)$. Son extrapolation à une hauteur de canal infinie permet de déterminer la valeur vraie du potentiel zêta. Ceci n'est nécessaire que dans le cas où il se met en place un courant dans le matériau. Lorsque le matériau n'est pas conducteur ($\lambda_m = 0$), l'équation III-6 devient la relation classique d'H-S :

$$\left(\frac{\Delta \phi_e}{\Delta P} \right)_{I=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta \lambda_0} \quad \text{III-8}$$

Dans ce cas, la pente de la droite $\Delta \phi_e = f(\Delta P)$ donne accès plus directement au potentiel zêta.

III.2.2. Mode opératoire

Deux coupons de membrane sont mis à équilibrer pendant ~24 heures dans un bécher fermé avec du parafilm contenant la solution à tester. Ils sont ensuite insérés chacun dans une demi cellule de mesure (fabriquée par l'institut Utinam) et séparés par un espaceur inerte en Téflon® lors du montage de la cellule. On laisse de nouveau équilibrer pendant une nuit après la mise en place de la cellule sur l'appareil de mesure.

Ce dernier, un ZETACAD zeta-meter de CAD Instrument (Figure III-3), permet de mesurer la différence de potentiel électrique ($\Delta \phi_e$) engendrée par un mouvement imposé de liquide à travers le canal ainsi formé.

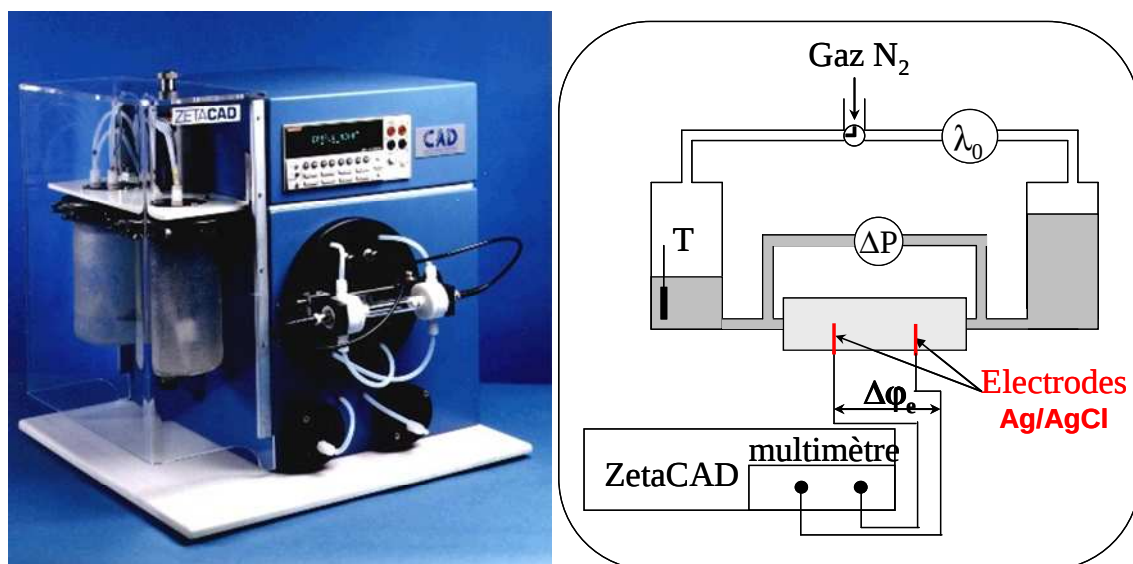


Figure III-3 : L'appareil de mesure ZetaCAD et son schéma de fonctionnement, d'après (Fievet et al. 2006)

La pression est appliquée par un gaz peu soluble dans l'eau, le diazote, qui permet d'éviter la présence de dioxyde de carbone atmosphérique et de maintenir un pH et une force ionique constants sur de longues périodes de temps. La pression résultante est contrôlée par un capteur dans l'appareil. Des électrodes Ag/AgCl (longueur : 7 mm ; diamètre : 1 mm) placées de chaque côté du canal sont utilisées pour mesurer la différence de potentiel électrique avec un voltmètre à haute impédance, de manière à ce que les courants I_e et I_c ne soient pas perturbés. Afin d'augmenter significativement la précision et la répétabilité, le potentiel est mesuré en fonction d'une différence de pression augmentée continuellement par palier (de 0 à 500 mbar) et appliquée alternativement dans les deux sens du canal pour s'affranchir de l'asymétrie du système. Cette procédure permet également d'assurer l'homogénéité de la solution dans le canal. Au moins 150 points expérimentaux (ΔP ; $\Delta \phi_e$) sont collectés à chaque expérience. Le coefficient de potentiel d'écoulement est déterminé à partir de la pente de la droite $\Delta \phi_e = f(\Delta P)$ (exemple de tracé : Figure A-1, Annexe III.1). Pour chaque montage, les mesures sont effectuées au moins trois fois. Les coefficients de variation sont inférieurs à 5%.

Bien que l'appareil mesure la conductivité et la température, les mesures prises en compte pour l'exploitation des résultats sont effectuées avec des appareils indépendants calibrés ; le pH est également mesuré (pH-mètre : PHM 210 Radiometer Analytical ; conductimètre : CDM 210 Radiometer Analytical).

La hauteur $2h$ du canal dépend à la fois de la membrane utilisée et de la manière d'effectuer le montage. Il est donc nécessaire d'estimer sa valeur pour chaque montage. Pour cela, après chaque série de mesures, des mesures de débit volumique q_v ($m^3.s^{-1}$) à différentes valeurs de ΔP sont effectuées. La valeur exacte de la hauteur du canal est déduite d'une équation de type Hagen-Poiseuille, en considérant un écoulement laminaire à travers une section rectangulaire :

$$q_v = \frac{2L.\Delta P.h^3}{3\mu\ell} \quad \text{III-9}$$

La solution d'électrolyte employée est du KCl 10^{-3} M, son pH naturel est de 5,7. L'ajustement du pH se fait avec de l'acide chlorhydrique ou de la potasse.

Le potentiel zêta est également mesuré avec les solutions d'alimentation du procédé d'osmose inverse, les condensats modèle et industriel (Tableau III-1), afin d'évaluer l'état de charge de la surface des membranes au cours de l'opération.

III.2.3. Résultats et discussion

III.2.3.1. Influence de la hauteur du canal

Les membranes d'osmose inverse sont denses, on peut donc supposer que le mouvement des ions à l'intérieur de celles-ci sera faible. Pour vérifier cette hypothèse, pour les membranes ESPA2 et CPA2, les mesures ont été effectuées à 3 hauteurs de canal, à un pH fixé.

Pour la CPA2, les mesures ont été effectuées à pH = 8, qui est un pH assez instable, d'où une variabilité des résultats (Figure III-4). Cependant, la linéarité entre $\Delta P/\Delta \phi_e$ et $1/2h$ (Equation III-7) n'est pas probante. La hauteur de canal ne semble pas jouer de rôle, il n'y a pas ou peu de conduction dans le matériau membranaire.

Pour la ESPA2, l'évolution obtenue n'est pas logique : en cas d'influence de la hauteur de canal, comme le coefficient de potentiel d'écoulement est négatif, la pente de la droite devrait elle aussi être négative, ce qui n'est pas le cas ici. L'évolution obtenue serait plutôt due à un défaut d'étanchéité faussant la mesure de la taille du canal.

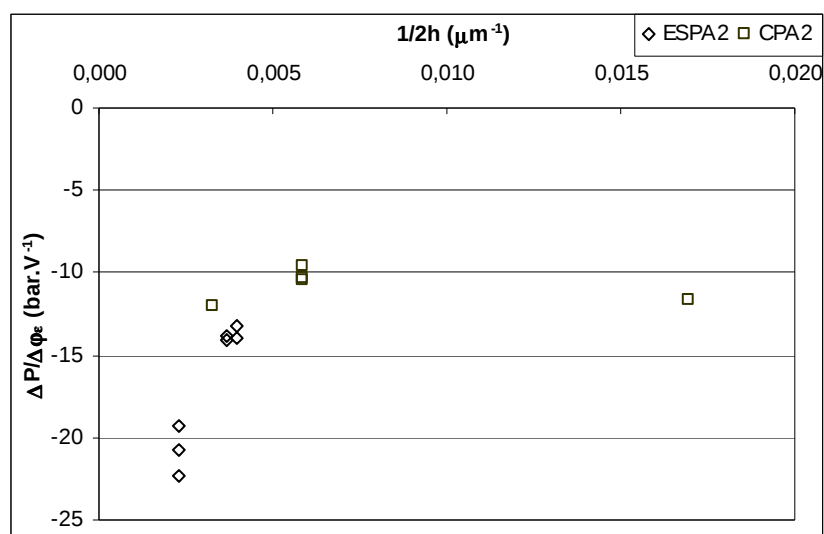


Figure III-4 : Influence de la hauteur de canal pour CPA2 (pH=8,0) et ESPA2 (pH=6,8) avec KCl 10^{-3} M

La hauteur de canal ne semblant pas avoir d'influence, on peut penser qu'il n'y a pas de conduction à travers la couche active de membrane ($\lambda_m=0$). Par la suite, les mesures n'ont donc été réalisées qu'à une seule hauteur de canal, déterminée pour chaque montage (Equation III-9). Le potentiel zêta est calculé par l'équation de H-S (III-8).

III.2.3.2. Influence du pH

La charge des membranes dépend du pH. Pour chaque membrane (CPA2, ESPA2, BW30), le potentiel zêta a été calculé à partir du tracé $\Delta\phi_e = f(\Delta P)$ et de l'équation III-8 pour 7 valeurs de pH comprises entre 3 et 9.

D'après les résultats obtenus (Tableau A-1, annexe III.1), le pH d'ionisation (pH_i) de la CPA2 est de 3,2 ; celui de la ESPA2 de 5,1 et celui de la BW30 de 3,5 (Figure III-5). La BW30 et la CPA2 ont des pH_i proches. Cependant, aux pH éloignés du pH_i , la BW30 présente une densité de charge beaucoup plus importante que la CPA2. Par exemple, à pH = 6, son potentiel zêta est d'environ -20 mV tandis que celui de la CPA2 est proche de -12 mV. La membrane ESPA2, avec un pH_i plus élevé, présente, à pH acide, une charge beaucoup plus positive que les deux autres membranes.

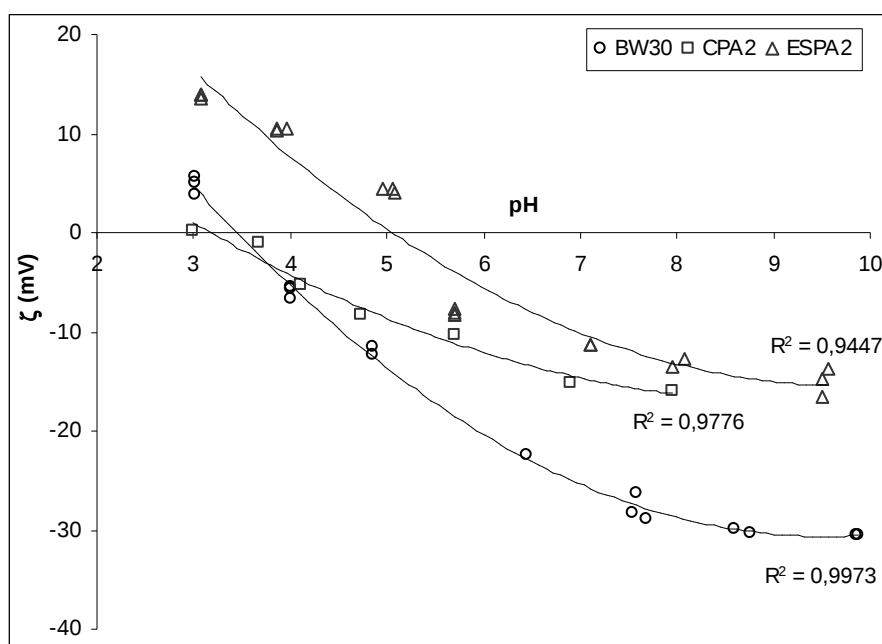


Figure III-5 : Influence du pH sur le potentiel zêta des membranes (KCl 10^{-3} M, $h(\text{ESPA2})=220 \mu\text{m}$, $h(\text{CPA2})=305 \mu\text{m}$, $h(\text{BW30})= 93,2 \mu\text{m}$; courbes en trait plein obtenues par régression polynomiale d'ordre 2)

A pH très acide (<4), les potentiels zêta des trois membranes sont soit positifs, soit nuls. Les valeurs positives de potentiel sont en général dues à la présence de groupements $-\text{NH}_2$ libres, s'ionisant en $-\text{NH}_3^+$ en milieu acide. Lorsque le pH augmente les membranes deviennent plus négatives car les groupements acides carboxyliques $-\text{COOH}$ se dissocient en $-\text{COO}^-$ et les groupements amines redeviennent neutres. L'aplanissement des courbes aux forts pH indique le maximum d'ionisation des sites acides (Verissimo et al. 2006). Plus la membrane est négative avec une pente de la courbe forte, plus elle est acide (Verissimo et al. 2006). Ainsi, la membrane la plus acide serait ici la BW30, suivie de la CPA2 et de la ESPA2.

D'après Gerard et al. (1998), les membranes CPA2 et ESPA2 sont constituées du même matériau mais la ESPA2 est plus « plissée » de manière à obtenir une densité de flux plus

élevée. Elle contient donc un plus grand nombre de motifs du polymère pour une même surface, présentant ainsi une densité de groupements moléculaires plus élevée.

Or, elle apparaît ici plus positive que les deux autres membranes à pH acide, avec un caractère amphotère très marqué. On peut penser que soit elle contient plus de $-NH_2$, soit elle présente moins de fonctions $-COOH$ libres qui les compensent. Dans ce dernier cas, cela indique qu'elle est plus réticulée, tout comme démontré pour la ESPA3, de composition proche (Tang et al. 2007). Les membranes CPA2 et ESPA2 ont un maximum d'ionisation équivalent à pH basique, ce qui indique qu'elles présentent environ le même nombre de fonctions $-COOH$ déprotonées. Si la ESPA2 a une densité moléculaire plus élevée, elle devrait avoir plus de fonctions $-COOH$ que la CPA2 donc être plus négative à pH basique. Comme ce n'est pas le cas, on peut penser qu'une partie de ces fonctions $-COOH$ sont en réalité engagées dans des ponts de réticulation et ne peuvent donc plus être déprotonées. Le fait que la ESPA2 soit plus réticulée que la CPA2 expliquerait aussi pourquoi elle présente plus de $-NH_2$. En effet, la réticulation se fait par réaction entre les fonctions $-COOH$ libre et des molécules de benzènediamine (Figure I-4). Si elle n'est pas totale, il peut rester des groupements amines libres expliquant la forte charge positive obtenue à pH acide.

Par ailleurs, on peut penser que si cette membrane est plus « plissée » et plus réticulée, les espaces intermoléculaires sont plus nombreux mais plus petits que pour les autres membranes, puisque la surface est la même.

Les valeurs obtenues concordent assez bien avec la littérature. Gerard et al. (1998) ont obtenu un pH_i aux environs de 4 pour la CPA2, par des mesures de mobilité électrophorétique. Etant donné les écarts entre ces deux méthodes (§ I.2.2.1.), on peut considérer que ces résultats sont concordants avec les nôtres.

Pour la membrane ESPA2, des valeurs de -7,7 mV à pH 6,5 (Norberg et al. 2007) et comprises entre -2 et -11 mV pour des pH entre 4 et 10 (Yoon et Lueptow 2005) ont été relevées. Ces deux études ont été effectuées par potentiel d'écoulement. La première n'indique pas la solution d'électrolyte utilisée tandis que la seconde emploie une solution de NaCl à 1000 ppm, soit $1,7 \cdot 10^{-3}$ M. Les valeurs sont concordantes sauf pour le potentiel de -2 mV obtenu à pH 4, puisque nos valeurs à ce pH sont très positives. Cependant, la force ionique de l'électrolyte est différente. Les résultats obtenus avec la membrane ESPA3 indiquent un pH_i compris entre 4,5 et 5 (Tang et al. 2006) obtenu par potentiel d'écoulement avec NaCl 10^{-2} M. Cela concorde avec les résultats de la ESPA2, dont la structure est proche.

Avec un même pH_i , la BW30 a un comportement beaucoup plus acide que la CPA2. Cela indique qu'elle porte probablement plus de fonctions $-COOH$, donc qu'elle est moins réticulée, donc moins rugueuse. On doit donc s'attendre à des densités de flux plus faibles.

Pour cette membrane, Tang et al. (2007) obtiennent des valeurs de potentiels zêta beaucoup moins négatives, au maximum de -10 mV, et un pH_i de 5,2 (Tang et al. 2007). Combiné à d'autres techniques de caractérisation, ils en concluent qu'elle a subi un traitement de surface à l'alcool polyvinylique. Leurs résultats ne concordent pas avec les nôtres, il faudra être

vigilant quant à l'interprétation des résultats dans la suite de l'étude. D'autres études indiquent un pH_i de 3 pour une membrane FT30 mais ne précisent pas s'il s'agit d'une BW30 (Childress et Desmukh 1998).

III.2.3.3. Potentiel zêta des membranes exposées aux solutions

Les expériences ont été réalisées avec les condensats modèle et industriel à leur pH naturel (proche de 3) et ajusté à 9. En réalité, dans ce cas, en fin d'expérience, le pH était redescendu à 5,8 à cause de la dissolution du CO_2 de l'air. Les potentiels zêta obtenus sont comparés (Tableau III-3) avec ceux que l'on aurait obtenus avec une solution de KCl au même pH. Ces derniers sont calculés par l'équation de la courbe de régression obtenue avec les points expérimentaux du KCl (Figure III-5).

Tableau III-3 : Potentiels zêta mesurés en présence de condensats modèle et industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

	<i>Condensat modèle</i>			<i>Condensat industriel</i>		
	pH	ζ mesuré	ζ prévu par KCl	pH	ζ mesuré	ζ prévu par KCl
CPA2	3,02	3,4	0,9	3,52	-7,4	-1,9
	3,57	-2,6	-2,1	3,46	-6,9	-1,5
	5,37	-12,0	-10,0	5,84	-11,9	-11,6
	6,02	-11,9	-12,2		/	
ESPA2	3,58	1,1	11,2	3,47	-6,3	12,1
	5,42	-13,5	-2,3	5,85	-13,3	-4,8
BW30		nd		3,70	3,2	-2,5
				5,85	-11,3	-19,5

A priori, le potentiel ainsi mesuré résulte des interactions entre les solutés et la membrane, qui en modifiant la charge apparente. La Figure III-6 permet de visualiser les résultats des membranes CPA2 et ESPA2.

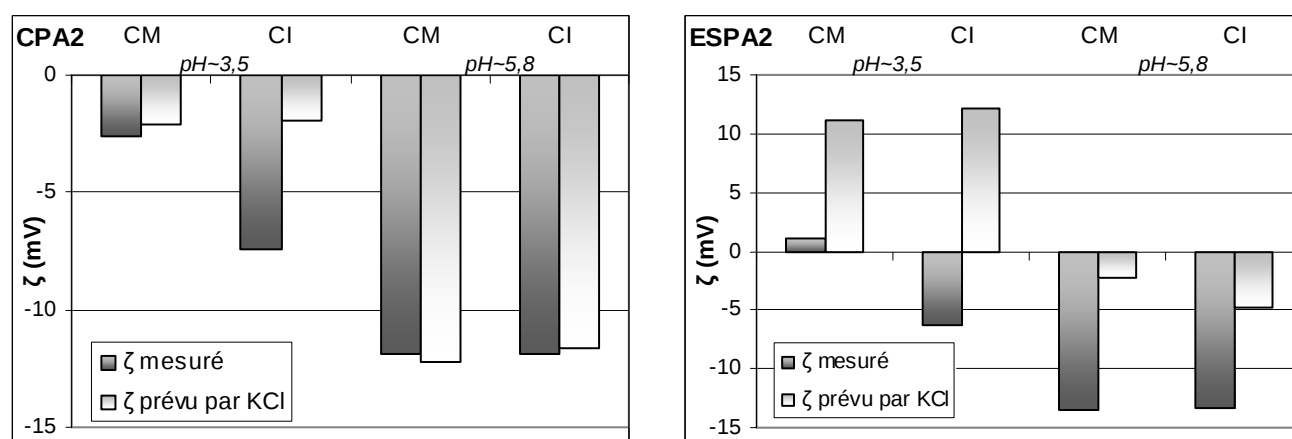


Figure III-6 : Influence des condensats modèle et industriel sur les potentiels zêta, membranes CPA2 et ESPA2

On constate que pour la CPA2, avec le condensat modèle, les valeurs de potentiels zêta sont similaires à celles obtenus avec le KCl, alors que la ESPA2 devient moins positive ou plus négative selon le pH. Avec le condensat industriel, l'effet est plus marqué : ces deux membranes deviennent plus négatives qu'avec le KCl, avec un écart plus important pour la ESPA2. On peut donc supposer que les acides des condensats ont tendance à interagir avec la surface des membranes, leurs fonctions -COOH en dominant alors la charge. Le fait que l'effet soit plus important avec la ESPA2 peut provenir de deux phénomènes :

- Sa densité moléculaire étant plus élevée, elle peut interagir avec un plus grand nombre de molécules d'acides en solution.
- Aux pH étudiés, avec le KCl, elle est toujours plus positive que la CPA2. Les attractions électrostatiques qu'elle développe avec les acides sont donc plus fortes et la charge modifiée de manière plus importante.

L'effet plus marqué mesuré avec le condensat industriel est probablement engendré par la présence d'une quantité plus importante d'acides carboxyliques en solution pouvant interagir avec la membrane.

La membrane BW30 a un comportement différent : elle est plus positive avec le condensat industriel qu'avec le KCl. On peut donc penser qu'elle adsorbe des composés neutres qui masquent les sites négatifs sans en présenter de nouveaux. On pourrait aussi imaginer qu'elle adsorbe des composés présentant une charge positive, mais les composés identifiés dans les condensats ne le sont pas.

III.3. Mesures d'angles de contact

Il a été mentionné (§ I.3.3.) que la nature hydrophile de la membrane peut également jouer un rôle sur ses propriétés de séparation, favorisant alors le passage de l'eau et des composés polaires.

Une collaboration a été mise en place avec Marie-Noëlle Bellon-Fontaine de l'UMR Bioadhésion et Hygiène des Matériaux au centre INRA de Massy afin d'effectuer des mesures d'angle de contact sur les membranes sélectionnées, et d'évaluer ainsi leur relative hydrophilie/hydrophobicité.

Comme pour le potentiel zêta, les mesures ont été effectuées avec les membranes vierges ainsi qu'après immersion dans les condensats afin d'évaluer l'impact de ces derniers sur les propriétés hydrophobes/hydrophiles des membranes.

III.3.1. Principe

La mesure de l'angle de contact permet d'évaluer les propriétés de la surface en interaction avec un liquide. Ces interactions peuvent être dues aux forces de Lifshitz-van der Waals (LW) ou acido-basique au sens de Lewis (AB).

Les **forces de LW** comprennent :

- les forces de London, dues aux effets dispersifs, qui engendrent l'attraction entre deux corps apolaires.

- Les forces de Debye ou d'induction qui indiquent l'interaction entre des corps polaires et apolaires.
- Les forces de Keesom ou d'orientation qui indiquent l'interaction entre deux corps polaires.

Les **interactions AB** représentent les attractions entre une partie donneuse d'électrons et une partie acceptrice d'électrons. Elles mettent ainsi en jeu une composante acide (+), acceptrice d'électrons et une composante basique (-), donneuse d'électrons.

Les systèmes apolaires ne présentent que des forces de LW.

En 1805, Young a défini la relation qui décrit la tension interfaciale au niveau des trois phases solide-liquide-vapeur. Lorsqu'une goutte est déposée sur un solide, cette dernière prend une forme particulière selon l'affinité du liquide pour le solide. Cette forme est régie par les tensions de surface qui existent entre les trois phases (Figure III-7) : γ_{SL} tension interfaciale solide-liquide ($N.m^{-1}$), γ_L tension superficielle du liquide en équilibre avec la vapeur ($N.m^{-1}$), γ_S tension de surface du solide en équilibre avec la vapeur ($N.m^{-1}$).

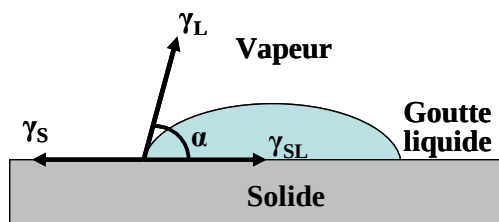


Figure III-7 : Angle de contact et modèle de Young

Par l'approche de Van Oss, les propriétés d'une surface solide peuvent être évaluées en mettant en interaction avec celle-ci des liquides ayant des propriétés de tension de surface différentes (Van Oss et al. 1988). En effet, l'angle de contact est la résultante des composantes de LW et AB (+ et -) des tensions de la surface (S) et du liquide (L) :

$$\cos \alpha = -1 + \frac{2\sqrt{(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})}}{\gamma_L} + \frac{2\sqrt{(\gamma_S^+ \gamma_L^-)}}{\gamma_L} \frac{2\sqrt{(\gamma_S^- \gamma_L^+)}}{\gamma_L} \quad \text{III-10}$$

Ainsi, avec trois liquides dont les caractéristiques énergétiques γ_L^{LW} , γ_L^+ et γ_L^- sont connues on obtient un système de trois équations à trois inconnues, à savoir γ_S^{LW} , γ_S^+ et γ_S^- .

Ainsi une surface hydrophile présentera un angle de contact avec l'eau inférieur à 90° mais un angle plus élevé avec un liquide apolaire. L'utilisation de plusieurs liquides donnera plus d'informations que la seule mesure des angles de contact avec l'eau, habituellement utilisée dans la littérature pour les membranes d'osmose inverse.

III.3.2. Mode opératoire

Les mesures d'angles de contact à l'interface solide-liquide ont été réalisées par la méthode de la goutte posée en utilisant des liquides purs. L' α -bromonaphtalène est apolaire tandis que le formamide et l'eau sont polaires. Le formamide possède, de plus, un caractère basique (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Caractéristiques énergétiques (mJ.m^{-2}) des liquides purs utilisés pour les mesures d'angles de contact (van Oss 1996)

Liquide	Total	γ^{LW}	γ^{AB}	
			γ^+	γ^-
α -bromonaphtalène	44,0	44,0	0	0
Formamide	58,0	39,0	2,3	39,6
Eau	72,8	21,8	25,5	25,5

Une goutte de liquide de caractéristiques énergétiques connues est déposée sur la surface à analyser. Son volume est fixé expérimentalement à 0,5 μL afin d'éviter les effets liés à sa taille. L'angle de contact obtenu est immédiatement mesuré à l'aide d'un goniomètre commercial (G40, Krüss) dont les principaux composants sont :

- une source de lumière froide focalisable
- une platine à mouvement transversal et vertical sur laquelle est placé l'échantillon
- une lunette goniométrique à axe horizontal et vertical ayant une résolution d'un degré d'angle.

Les angles de contact sont mesurés pour 6 à 7 gouttes sur la face de la couche active, en différents points du matériau, ce qui permet d'évaluer l'hétérogénéité de la surface. Cette dernière est également révélée lorsque les angles à droite et à gauche d'une goutte sont significativement différents. Elle se trouve alors sur la frontière entre les deux zones.

Les coupons de membrane plane à étudier sont au préalable nettoyés avec une solution de KOH à 0,4 g.L^{-1} et rincés à l'eau. Ils sont ensuite immergés dans la solution à tester pendant 24 h, rincés à l'eau distillée et séchés à l'air sous hotte stérile à flux laminaire. Les solutions en question sont l'eau pour caractériser les membranes seules et les condensats modèle (CM) et industriel (CI) pour évaluer l'impact de ces derniers sur les propriétés de surface des membranes.

III.3.3. Résultats et discussion

Un essai préliminaire a été effectué sur les membranes sèches (telles que reçues) sans traitement préalable, afin d'évaluer la faisabilité de la méthode. Ces essais indiquent que les membranes ESPA2 et CPA2 sont très hydrophiles. Le formamide et l' α -bromonaphtalène s'étalent totalement sur ces deux membranes, ce qui indique que les interactions basiques et apolaires sont fortes. La BW30 se différencie avec un angle de contact à l'eau plus élevé,

caractéristique d'une membrane moyennement hydrophile. Le formamide et l' α -bromonaphtalène forment un angle non négligeable ($<90^\circ$) indiquant que les interactions basiques et apolaires sont moins fortes qu'avec les deux autres membranes. Cependant, ces résultats ne sont pas forcément représentatifs des membranes au cours de leur utilisation car les membranes non lavées peuvent contenir des résidus de leur synthèse modifiant leurs propriétés (Wright et al. 2005).

Pour les membranes conditionnées, dans la majorité des cas (Tableau III-5), le formamide et/ou l' α -bromonaphtalène s'étaient complètement sur les membranes. Il n'est donc pas possible d'utiliser la méthode de Van Oss pour calculer les composantes des différentes forces mises en jeu (Bellon-Fontaine et al. 1996). Il faudrait utiliser une méthode de mesure à deux liquides, par exemple en immergeant la membrane dans un liquide apolaire comme un alcane et en mesurant les angles obtenus avec des liquides polaires (eau et formamide).

Les membranes présentent néanmoins des caractères acides et apolaires forts. L' α -bromonaphtalène est composé de deux cycles aromatiques accolés. On peut en conclure qu'il s'étale complètement du fait des interactions π - π qui s'établissent avec les noyaux aromatiques de la membrane. Le formamide, lui, a un caractère basique selon Lewis. On peut supposer qu'il interagit fortement avec les fonctions acides carboxyliques des membranes, d'où son étalement.

Tableau III-5 : Angles de contact ($^\circ$) obtenus avec l'eau, le formamide et l' α -bromonaphtalène sur les membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Membrane	Conditionnement	Eau	Formamide	α -bromonaphtalène
CPA2	Eau	16,7 $\pm$ 6,2	~ 10	Etalement
	CM	16,7 $\pm$ 5,2	Etalement	Etalement
	CI	51,9 $\pm$ 3,8	Etalement	Etalement
		23,1 $\pm$ 4,4 Moy : 35,4 $\pm$ 15,8		
ESPA2	Eau	30,1 $\pm$ 2,0	10,3 $\pm$ 4,8	Etalement
	CM	25,3 $\pm$ 5,4	Etalement	Etalement
	CI	29,4 $\pm$ 2,6	Etalement	Etalement
BW30	Eau	26,0 $\pm$ 0,0	18,2 $\pm$ 3,7	Etalement
	CM	17,5 $\pm$ 4,2	Etalement	17,7 $\pm$ 4,3
	CI	50,5 $\pm$ 14,0	26,6 $\pm$ 2,8	Etalement

Dans la littérature, on ne trouve que des valeurs d'angle de contact avec l'eau. Pour la CPA2, un angle de contact de 62° (Gerard et al. 1998) (sans description de technique) a été relevé. Pour la ESPA2, on trouve 69° avec la méthode de la bulle captive (Norberg et al. 2007) et 35° avec la méthode de la goutte posée après immersion dans l'eau et séchage (Liu et al. 2006). Cette dernière valeur obtenue dans des conditions proches des nôtres valide nos résultats et souligne la différence des résultats selon la méthode de mesure employée.

Pour la BW30, avec la technique de la goutte posée et sans traitement préalable, certains auteurs trouvent un angle de 62° (Sadr Ghayeni et al. 1998), proche de la valeur de 79° trouvée ici sans immersion préalable dans l'eau.

Les membranes ESPA2 et CPA2 ont toutes deux un caractère acide et apolaire important mais la CPA2 est la plus hydrophile. D'après les potentiels zêta, la CPA2 présente un peu plus de $-\text{COOH}$ que la ESPA2. De plus, elle est négative au pH de l'eau tandis que la ESPA2 est neutre. Il apparaît donc logique qu'elle soit plus hydrophile car elle peut former plus de liaisons hydrogène avec l'eau.

La BW30 est moins acide (angle avec le formamide plus élevé) que les deux autres membranes, elle présente une hydrophilie intermédiaire. Or, il a été montré précédemment par les mesures de potentiels zêta qu'elle est beaucoup plus négative, ce qui ne semble pas concordant. Cependant, certaines études indiquent que cela peut être dû à l'interface avec l'eau. En effet, il a été montré que face à une surface hydrophobe, les molécules d'eau à l'interface s'orientent avec l'atome d'oxygène vers l'interface et les atomes d'hydrogène vers les autres molécules d'eau (Marinova et al. 1996). Lorsque le pH augmente (de 3,5 à 9), la concentration en ions hydroxydes augmente et ces derniers peuvent interagir avec ces couches de molécules d'eau orientées. Du fait de cette forte concentration locale en ions, la charge apparente est alors négative bien que l'interface soit hydrophobe.

Dans le cas de la membrane BW30, un phénomène similaire pourrait se produire si sa surface est riche en fonction alcools. Les molécules d'eau s'orienteraient avec leur atome d'oxygène en interaction (liaison hydrogène) avec les hydrogènes des fonctions alcools et présenteraient les atomes d'hydrogène vers la solution attirant alors les ions hydroxydes d'une solution basique (Figure III-8). Dans ce cas, on validerait l'hypothèse de Tang et al. (2007) : un revêtement par un alcool aliphatique rendrait cette membrane moins hydrophile et moins acide. Cela pourrait également expliquer qu'à la différence des membranes ESPA2 et CPA2, le potentiel zêta de la BW30 devient moins négatif en présence du condensat industriel. Les interactions avec les molécules en solution modifieraient l'orientation des molécules d'eau et diminueraient la quantité d'ions hydroxydes en surface.

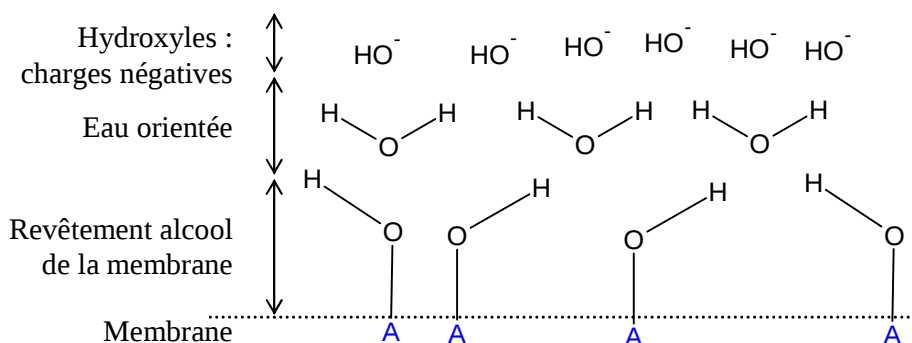


Figure III-8 : Explication de la charge négative de la membrane BW30

Après immersion dans les condensats, les membranes CPA2 et ESPA2 sont un peu plus acides (étalement du formamide), ce qui pourrait être dû à des interactions avec des acides en solution déjà pressenties avec la modification du potentiel zêta.

L'hydrophilie de la ESPA2 est peu affectée par l'immersion dans les condensats, l'adsorption des acides ne modifie donc pas cette propriété.

La CPA2 n'est pas affectée par le condensat modèle, tout comme sa charge. En revanche, le condensat industriel la rend moins hydrophile. Or, au pH du condensat elle est initialement neutre. On peut donc penser qu'elle interagit non seulement avec des acides mais aussi des composés apolaires et ce de manière hétérogène (différence d'angle). La ESPA2 peut moins interagir avec ces composés apolaires du fait de sa charge, initialement positive à ce pH. Son plissement pourrait également rendre l'accessibilité aux sites d'interaction plus difficile.

Le condensat modèle rend la BW30 plus hydrophile (α_{eau}), plus acide ($\alpha_{\text{formamide}}$) et moins apolaire ($\alpha_{\alpha\text{-bromonaphtalène}}$). Tout cela est concordant avec des interactions entre les acides de la solution et la membrane. Avec le condensat industriel, elle est moins hydrophile, moins acide et apolaire, ce sont alors les interactions avec les composés apolaires qui dominent, tout comme pour la CPA2. Cela expliquerait aussi pourquoi sa charge devient moins négative avec le condensat industriel : l'adsorption des molécules apolaires modifie la distribution des ions hydroxyles dans la couche limite et peut masquer les éventuels sites négatifs de la membrane sans présenter de nouvelles charges.

III.3.4. Bilan de la caractérisation des membranes

D'après les fournisseurs et l'étude bibliographique, la couche active des trois membranes étudiées (CPA2, ESPA2 et BW30) est en polyamide, de type « eaux saumâtres ». La ESPA2 présente des densités de flux plus élevées, du fait du plissement de sa surface (Gerard et al. 1998). La BW30, elle, est recouverte d'un revêtement à l'alcool polyvinylique (Tang et al. 2007).

Les mesures d'angles de contact par la méthode de la goutte posée avec le formamide et l' α -bromonaphtalène indiquent que ces composés s'étalent complètement : les membranes sont donc susceptibles de former des liaisons π - π et acides-bases selon Lewis.

Les mesures de potentiels zêta par potentiel d'écoulement et d'angle de contact à l'eau permettent, elles, de connaître la charge et l'hydrophilie des membranes. Des différences apparaissent révélant des différences de la structure du polymère :

- **La CPA2** est la plus hydrophile ($\alpha = 17,6^\circ$) et présente une charge majoritairement négative sur la gamme de pH étudié ($\text{pH}_i = 3,2$, $-18 < \zeta < 0$ mV).

En présence du condensat industriel, elle devient plus négative (ζ passe de $-1,7$ à $7,1$ mV à pH 3) et moins hydrophile ($\alpha = 35,4^\circ$), ce qui indique des interactions avec à la fois des composés acides et apolaires.

- **La ESPA2** est moins hydrophile ($\alpha = 30,1^\circ$) que la CPA2 et plus amphotère avec des charges positives pour des pH inférieurs à son pH_i de $5,1$ ($\zeta = 16$ mV à pH 3). CeT effet de charge indique qu'elle est plus réticulée que les autres membranes.

Avec les condensats, elle devient plus négative (ζ passe de $12,1$ à $-6,3$ mV avec le condensat industriel à pH 3), sans grande modification de son hydrophilie. Cela doit être majoritairement dû à des interactions avec les acides en solution.

Elle est plus plissée et seuls les acides semblent intervenir dans la modification de ses caractéristiques avec les condensats. Elle présente certainement des espaces interpolymères et une accessibilité aux solutés de taille importante plus faible que la CPA2.

- Les potentiels zêta très négatifs de **la BW30** seraient un artefact dû à sa surface riche en fonctions alcools, suite au revêtement à l'alcool polyvinylique. Son hydrophilie est intermédiaire ($\alpha = 26,0^\circ$) par rapport aux membranes précédentes. Elle ne réagit pas de la même manière avec les condensats modèle et industriel : le premier la rend plus hydrophile ($\alpha = 17,5^\circ$) probablement du fait des interactions avec les acides ; le second la rend moins hydrophile ($\alpha = 50,5^\circ$) et moins négative (ζ passe de $-19,5$ à $-11,3$ mV avec le condensat industriel à pH 5,8) du fait des interactions possibles avec des composés apolaires.

III.4. Caractérisation des interactions par mesure de l'adsorption

Dans les parties précédentes (§ III.2. et III.3.), nous avons mis en avant le fait que des interactions membranes-solutés peuvent modifier les propriétés des membranes : les acides leur confèrent un caractère plus hydrophile et plus acide tandis que les molécules apolaires leur confèrent un caractère moins hydrophile et moins polaire.

C'est pourquoi nous allons, dans cette partie, chercher à quantifier l'adsorption des composés cibles, à l'expliquer par les mécanismes d'interactions et à la relier (ou non) avec les modifications de propriétés des membranes précédemment mesurées.

Après avoir rappelé quelques éléments de théorie, nous décrirons le mode opératoire mis en place et commenterons les résultats obtenus.

III.4.1. Considérations théoriques

III.4.1.1. Modèles décrivant les équilibres

Les trois modèles les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption sont les modèles linéaire, de Freundlich et de Langmuir (Tondeur 1981).

Dans le cas des membranes d'osmose inverse, ces trois modèles ont déjà été utilisés : linéaire (Kiso et al. 2000 ; Kiso et al. 2001b), Freundlich (Van der Bruggen et al. 2002b ; Kimura et al. 2003) et Langmuir (Williams et al. 1999).

Modèle linéaire

Dans ce modèle, la quantité de molécules fixées sur le support est directement proportionnelle à sa concentration en solution. Ce cas idéal peut être vérifié pour de très faibles concentrations ou lorsque les interactions avec le support sont faibles. On a alors :

$$Q_{\text{ads}} = K_{\ell} \cdot C_{\text{eq}} \quad \text{III-11}$$

C_{eq} : concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide, mol.m^{-3}

Q_{ads} : quantité de soluté adsorbé sur la membrane, mol.m^{-2} de membrane

K_{ℓ} : constante de l'équilibre d'adsorption soluté/membrane, m^3 de solution. m^{-2} de membrane

Le modèle de Freundlich

Bien que ce modèle ne représente pas clairement un phénomène physique, il décrit bien les cas où l'adsorption a lieu sur des sites différents. La quantité de solutés adsorbés sur la membrane à l'équilibre est exprimée comme suit :

$$Q_{\text{ads}} = K_f \cdot C_{\text{eq}}^{\frac{1}{n}} \quad \text{III-12}$$

K_f (en m) et n : constantes caractéristiques du système

n est inférieur à 1 dans le cas d'une adsorption dite favorable.

Modèle de Langmuir

Ce modèle est utilisé pour représenter des isothermes « favorables » en adsorption, de forme concave avec un plateau de saturation (Figure III-9). On suppose que la membrane présente des sites actifs équivalents, sur lesquels s'adsorbent les solutés. Chaque site n'est associé qu'à une seule molécule. De plus, il ne se forme qu'une monocouche de molécules, sans interaction entre elles.

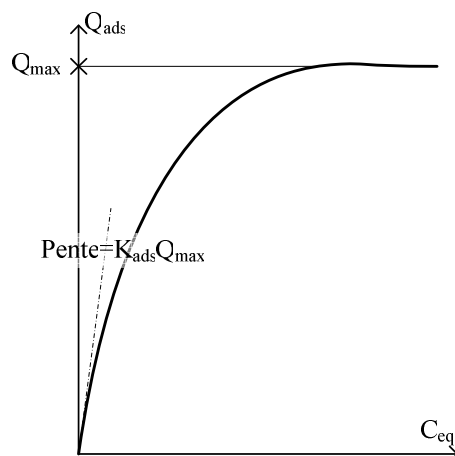
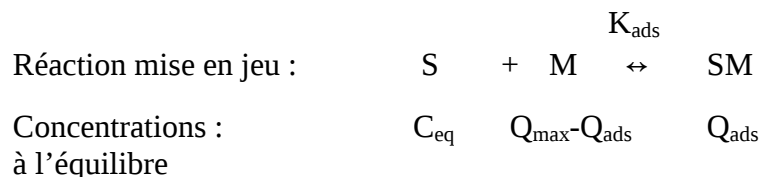


Figure III-9 : Schéma d'une isotherme de type Langmuir

La réaction correspondant à l'adsorption du soluté S sur un site M de la membrane est la suivante :



L'équation qui en résulte est :

$$Q_{ads} = \frac{Q_{max} K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad \text{III-13}$$

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption du soluté en monocouche, mol.m^{-2} de membrane

K_{ads} : constante de l'équilibre d'adsorption soluté-membrane, $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

La pente de l'isotherme à l'origine est égale à $Q_{max} K_{ads}$ et témoigne de l'affinité du support pour le soluté. Plus elle est importante, plus l'équilibre est favorable à la fixation de la molécule.

Dans le cas d'une compétition entre deux molécules, il est possible d'utiliser le modèle de Langmuir compétitif :

$$Q_{ads} = \frac{Q_{max} K_{ads} C_{eq}}{1 + \sum_i K_{ads,i} C_{eq,i}} \quad \text{III-14}$$

i : ensemble des composés contenus dans la solution en équilibre avec la membrane

$K_{ads,i}$: constante d'équilibre d'adsorption du composé i seul en solution, $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

$C_{eq,i}$: concentration du composé i à l'équilibre, mol.m^{-3}

III.4.1.2. Cinétique d'adsorption et transfert de matière

Dans le paragraphe précédent, l'échange entre la phase liquide et la phase solide était considéré comme instantané. En réalité, il existe des freins à ce transfert de matière (Figure III-10). L'échange n'est pas immédiat et est soumis à une cinétique :

- Le transfert entre les deux phases peut être limité par le transfert dans la solution. En effet, suivant le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent), le passage de la molécule du cœur de la solution vers l'interface n'est pas le même. De plus, il influe sur l'épaisseur de la couche limite de liquide à la surface de la membrane. Plus celle-ci est fine, plus le transfert est facilité.
- La membrane n'a pas une épaisseur nulle, il peut y avoir des sites d'adsorption à l'intérieur du matériau. Il faut donc tenir compte de la résistance au transfert des molécules dans le liquide à l'intérieur de la membrane.
- La réaction d'adsorption elle-même peut ne pas être instantanée. En général, cette dernière cinétique n'est pas limitante.

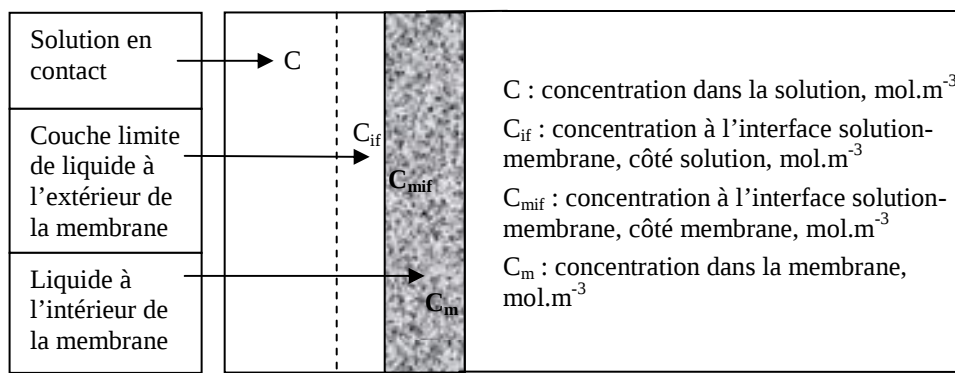


Figure III-10 : Limites au transfert de matière entre le liquide et le solide

Pour déterminer les coefficients de diffusion des solutés du sein de la solution jusqu'au cœur de la membrane, Graham et Fook (1982) ont proposé une méthodologie à partir d'expériences de cinétique d'adsorption et appliquée au cas des grains de résine échangeuse d'ions. On se propose d'adapter cette méthodologie à une membrane plane d'osmose inverse, dont la géométrie est par conséquent différente.

Les notations utilisées sont les suivantes :

C_0 , C , C_{eq} : concentrations initiale, au temps t et à l'équilibre dans la solution, mol.m^{-3}

C_{m0} , C_m , C_{meq} : concentrations moyenne initiale, au temps t et à l'équilibre dans la membrane, mol.m^{-3}

C_{if} , C_{mif} : concentrations à l'interface solution-membrane côté solution et côté membrane respectivement, mol.m^{-3}

C^* : concentration dans la solution qui serait en équilibre avec la concentration moyenne C_m dans la membrane au temps t , mol.m^{-3}

C_m^* : concentration dans la membrane qui serait en équilibre avec la concentration C dans la solution au temps t , mol.m^{-3}

D_{se} , D : coefficients de diffusion des solutés respectivement dans la solution et dans la membrane, $m^2.s^{-1}$

$F(t)$: taux de conversion normalisé au temps t

k , k_m : coefficients de transfert de masse à travers les 2 couches, ie de la couche liquide et la couche de membrane respectivement, $m.s^{-1}$

K : coefficient de transfert de masse global, $m.s^{-1}$

J_s : densité de flux de soluté, $mol.m^{-2}.s^{-1}$

V_{mb} , S_{mb} : volume (m^3) et surface (m^2) de la membrane

V_{liq} : volume de liquide, m^3

t : durée totale, s

m' : pente de la corde qui relie le point de la concentration à l'interface à celui de la concentration à l'intérieur de la membrane, sans unité

m'' : écart à l'équilibre, sans unité

Le modèle cinétique repose sur la théorie simple de deux résistances à la densité de flux de soluté en série : l'une à l'extérieur de la membrane dans la couche liquide qui lui est adjacente, l'autre dans la membrane elle-même (Figure III-10). La densité de flux peut être écrite comme suit :

$$J_s = k(C - C_{if}) = k_m(C_{mif} - C_m) = K(C - C^*) \quad \text{III-15}$$

$$\text{D'où } \frac{C_m - C_{mif}}{C - C_{if}} = -\frac{k}{k_m} \quad \text{III-16}$$

L'équation III-15 décrit l'égalité des densités de flux entre la couche externe de liquide, l'intérieur de la membrane et un flux global, où la concentration en soluté à l'interface C_{if} est remplacée par C^* , la concentration dans la solution qui serait en équilibre avec la concentration moyenne dans la membrane C_m à tout instant.

A partir de la géométrie d'une isotherme d'adsorption, on peut écrire (Figure III-11) :

$$C - C^* = (C - C_{if}) + (C_{if} - C^*) = (C - C_{if}) + \frac{C_{mif} - C_m}{m'} \quad \text{III-17}$$

En substituant l'équation III-15 dans le dernier membre de l'équation III-17, on obtient :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m m'} \quad \text{III-18}$$

Ainsi m' permet d'évaluer la pente de l'équilibre. Dans le cas d'une isotherme dite favorable, m' prend des valeurs importantes au début de l'expérience puis des valeurs plus faibles dans la partie finale moins incurvée de l'isotherme.

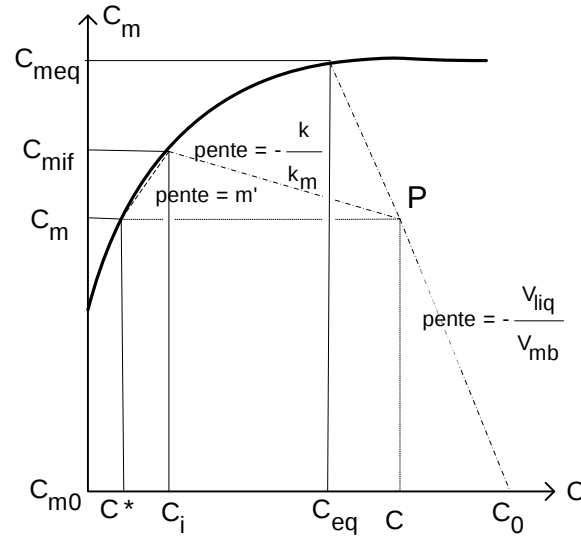


Figure III-11 : Isotherme d'adsorption classique, d'après (Graham et Fook 1982)

Le taux de variation de C_m dans le temps peut être relié au flux selon :

$$J_s = \frac{V_{mb}}{S_{mb}} \frac{dC_m}{dt} = \delta \frac{dC_m}{dt} = K(C - C^*) \quad \text{III-19}$$

Si l'on considère la conservation de la matière lors de l'adsorption dans la membrane, on a :

$$(C - C_{eq})V_{liq} = (C_{meq} - C_m)V_{mb} \Leftrightarrow \frac{V_{mb}}{V_{liq}} = \frac{C - C_{eq}}{C_{meq} - C_m} \quad \text{III-20}$$

$$\text{On pose : } m'' = \frac{C_{meq} - C_m}{C_{eq} - C^*} \quad \text{III-21}$$

$$\text{D'où } C - C^* = C - C_{eq} + C_{eq} - C^* = (C_{meq} - C_m) \frac{V_{mb}}{V_{liq}} + \frac{C_{meq} - C_m}{m''} \quad \text{III-22}$$

On a donc :

$$\delta \frac{dC_m}{dt} = K(C - C^*) = K(C_{meq} - C_m) \left(\frac{V_{mb}}{V_{liq}} + \frac{1}{m''} \right) \quad \text{III-23}$$

$$\frac{dC_m}{C_{meq} - C_m} = \frac{K}{\delta} \left(\frac{V_{mb}}{V_{liq}} + \frac{1}{m''} \right) dt \quad \text{III-24}$$

En intégrant :

$$\ln \frac{C_{meq} - C_m}{C_{meq} - C_{m0}} = - \frac{K}{\delta} \left(\frac{V_{mb}}{V_{liq}} + \frac{1}{m''} \right) t \quad \text{III-25}$$

$$\text{On pose : } F(t) = \frac{C_{m0} - C_m}{C_{m0} - C_{meq}} \Rightarrow 1 - F(t) = \frac{C_{meq} - C_m}{C_{meq} - C_{m0}} \quad \text{III-26}$$

$$\text{D'où } \ln(1 - F(t)) = - \frac{K}{\delta} \left(\frac{V_{mb}}{V_{liq}} + \frac{1}{m''} \right) t \quad \text{III-27}$$

Lorsque la diffusion dans la membrane est limitante, on peut avoir accès au coefficient de diffusion en son sein, on est alors dans le cas où :

$$\frac{1}{k_m m'} \gg \frac{1}{k} \text{ d'où } K = k_m m' \quad \text{III-28}$$

$$\text{L'équation III-27 devient : } \ln(1 - F(t)) = -\frac{k_m m'}{\delta} \left(\frac{V_{mb}}{V_{liq}} + \frac{1}{m''} \right) t \quad \text{III-29}$$

Lorsque la quantité adsorbée sur la membrane au cours du temps a dépassé la valeur pour laquelle la courbe d'isotherme s'infléchit, c'est-à-dire dans la seconde partie de l'isotherme d'adsorption, $m' \approx m''$. De plus, si $\frac{1}{m''} \gg \frac{V_{mb}}{V_{liq}}$, on a :

$$\ln(1 - F(t)) = -\frac{k_m}{\delta} t = -\frac{D}{\delta^2} t \quad \text{III-30}$$

La pente de la droite obtenue par le tracé de $\ln(1-F(t))$ en fonction du temps, correspond donc à D/δ^2 . Si l'épaisseur de la membrane est connue, le coefficient de diffusion D peut ainsi être déterminé.

III.4.2. Mode opératoire

III.4.2.1. Principe

Une surface précise de membrane, dans sa globalité (trois couches), est mise en équilibre à température fixée avec une solution contenant le(s) soluté(s) étudié(s) à une concentration donnée. Des essais avec différentes concentrations permettent de déterminer les points d'équilibre et l'ensemble permet de tracer l'isotherme, Q_{ads} en fonction de C_{eq} , avec :

$$Q_{ads} = \frac{V_{liq}(C_0 - C_{eq})}{S_{mb}} \quad \text{III-31}$$

Pour les cinétiques d'adsorption, les prélèvements se font à des temps intermédiaires entre le début de l'expérience et l'équilibre.

III.4.2.2. Description des mesures

L'obtention des isothermes d'équilibre peut se faire par des essais en réacteur parfaitement agité ou par des essais dynamiques avec le pilote d'osmose inverse, sans pression appliquée.

En réacteur fermé agité (RFA), afin d'avoir le même rapport surface membranaire/volume de solution que dans le pilote, 256 cm² de membrane sont placés au contact de 100 mL de solution. Les coupons de membrane plane sont au préalable nettoyés avec une solution de KOH à 0,4 g.L⁻¹ et rincés à l'eau. Ils sont ensuite découpés en morceaux de 2x2 cm² environ et introduits dans des erlenmeyers de 250 mL contenant les solutions. L'ensemble est mis à équilibrer à 20°C et 140 rpm sur une table d'agitation thermostatée. Des échantillons de solution sont prélevés à 0 et 24 h et analysés. Il a été vérifié qu'à 24 h, l'équilibre est atteint à

plus de 95% pour tous les composés sauf pour le phényl-2-éthanol, le plus encombrant et apolaire, où l'on est à 85%.

Pour les trois membranes de l'étude (CPA2, ESPA2 et BW30), les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec :

- des solutions des cinq solutés seuls,
- des mélanges modèles de plus en plus concentrés des 5 solutés d'intérêt, mis en proportions équivalentes à celles du condensat modèle (de $1/10^{\text{ème}}$ à $\times 10$),
- des solutions de condensat industriel. Ces dernières ont été obtenues par concentration du condensat industriel avec le pilote d'osmose inverse équipé de la membrane concernée, en augmentant le FRV (Figure II-17) : les rétentats-entrée ont été prélevés pour des FRV de 1 ; 1,33 ; 2 ; 4 et 8. La proportion des solutés est susceptible de changer au cours de la concentration du condensat de départ puisque les solutés ne traversent pas la membrane de manière identique, mais cela représente ce qui est en contact avec la membrane au cours du traitement.
- Avec la CPA2, une isotherme en mélange équimolaire (noté equi) a également été mesurée.

Trois répétitions ont été réalisées avec les composés seuls et la membrane CPA2 ; les coefficients de variation obtenus sont inférieurs à 4%.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle quantifie l'adsorption sur la totalité de la membrane et pas uniquement sur la couche active car la totalité de la membrane baigne alors dans la solution. Or c'est la couche active qui est au contact de la solution d'alimentation au cours du procédé et qui régit le transfert des molécules. Nous n'avons pas ici quantifié l'erreur engendrée mais Williams et al. (1999) considèrent qu'au cours de la filtration, la couche-support « voit » $1/10^{\text{ème}}$ de la concentration de l'alimentation et participe à 1/3 de l'adsorption, ce qui n'est pas négligeable.

Afin d'avoir des données plus proches du procédé en fonctionnement, un essai d'expérience d'adsorption sur la membrane CPA2 avec le condensat modèle a été réalisé avec le pilote d'osmose inverse (noté CMp). La cuve a été remplie de 10 L de mélanges modèles de plus en plus concentrés des 5 solutés d'intérêt, mis en proportions équivalentes à celles du condensat modèle (de $1/10^{\text{ème}}$ à $\times 10$). Le liquide est mis en circulation côté rétentat à un faible débit (100 L.h^{-1}), sans appliquer de pression, de manière à ne mettre en contact que la couche active de la membrane avec la solution. Il a été vérifié que l'équilibre était atteint au bout de 12 h. Cependant, là encore des interférences peuvent biaiser les résultats : il peut y avoir de l'adsorption parasite sur les autres éléments du pilote et de la membrane (canalisation, espaceurs...). De plus, la solution passe quand même à travers la membrane par diffusion et produit un perméat qui au bout de 12 h a la même concentration que le rétentat. Cela signifie que le support est finalement aussi en contact avec la solution. Nous avons donc préféré continuer avec les expériences en réacteur fermé agité, plus faciles à maîtriser.

Par ailleurs, Jung et al. (2007) par comparaison entre leurs résultats d'adsorption sur des membranes d'osmose inverse en RFA et de rétention sur une colonne HPLC constituée d'un polyamide similaire à celui de la couche active des membranes (le poly(*m*-phénylènediamine isophthalate)), considèrent que la majorité de l'adsorption des composés étudiés (des alkylphénols) a lieu sur la couche de polyamide. L'adsorption quantifiée en RFA serait principalement due aux interactions avec la couche de polyamide.

Les cinétiques d'adsorption ont été effectuées pour la membrane CPA2 avec les solutés seuls pour 0 ; 5 ; 10 ; 30 ; 60 ; 90 min et 2 ; 4 ; 8 et 24 h de mise en contact membrane-solution. La concentration initiale a été choisie de manière à ce que la concentration à l'équilibre soit proche de celle du condensat modèle (Tableau III-1). Pour chaque temps, un coupon de membrane différent et une solution fraîche sont utilisés, de manière à ne pas perturber l'équilibre par des prélèvements successifs dans un même erlenmeyer.

Un essai de cinétique a par ailleurs été réalisé avec le pilote équipée de la membrane CPA2 et un mélange équimolaire ($C_0 = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$). Les rétentats entrée et sortie et le perméat ont été prélevés à 0 ; 15 ; 30 et 60 min et 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 et 8 h. La pression transmembranaire était de l'ordre de 0,1 bar et le débit de rétentat-sortie de 100 L.h^{-1} .

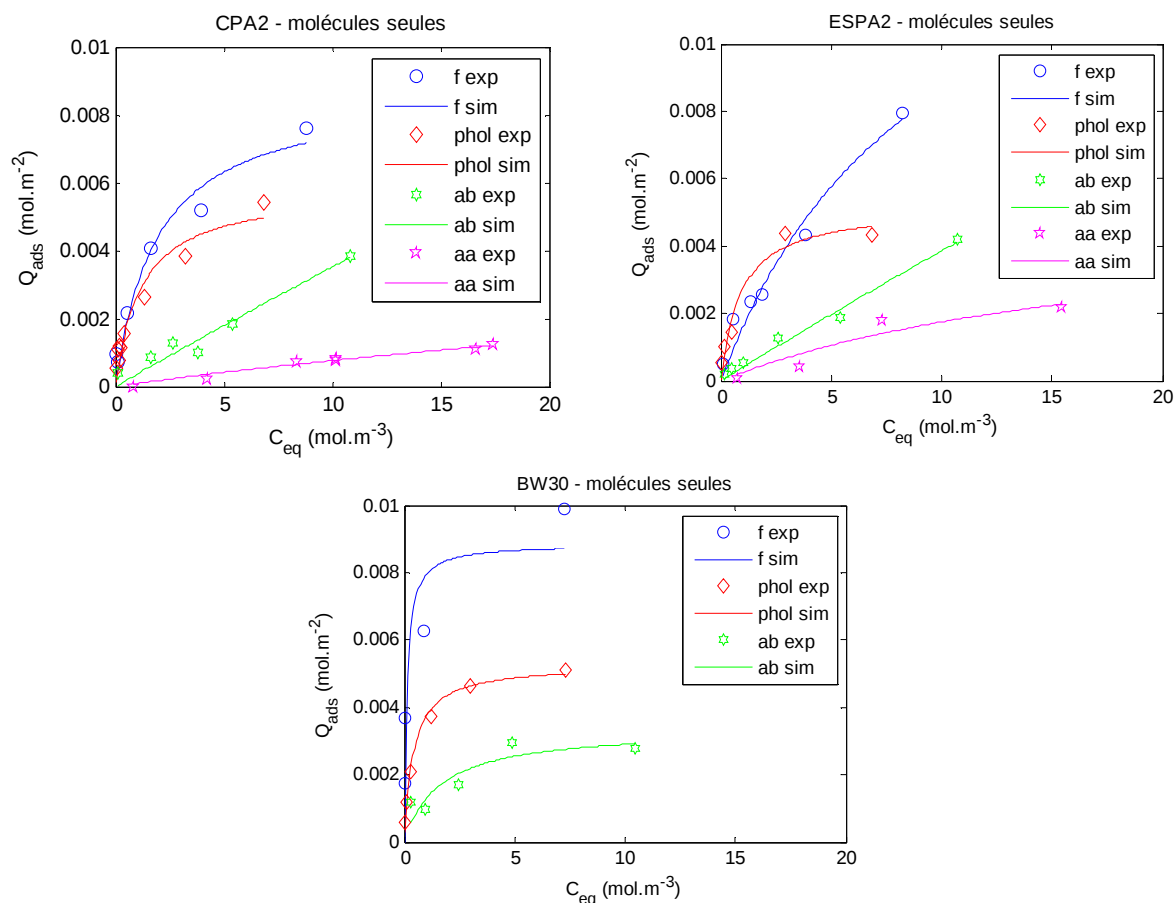
III.4.3. Résultats des isothermes d'adsorption et discussion

Les tableaux de résultats expérimentaux sont présentés en annexe III.2.

III.4.3.1. Molécules seules

Les isothermes d'adsorption obtenues pour les molécules seules en réacteur fermé agité ont une allure plutôt favorable (Figure III-12). L'adsorption résulte d'une compétition entre les interactions que les solutés peuvent établir avec la phase liquide (eau) polaire et la phase solide (membrane) moins polaire.

Avec les trois membranes, le furfural est le soluté qui s'adsorbe le plus ($\sim 8.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour une concentration en solution d'environ 10 mol.m^{-3}), suivi du phényl-2-éthanol ($\sim 4.5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour une concentration en solution d'environ 10 mol.m^{-3}), puis de l'acide butyrique ($\sim 3.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour une concentration en solution d'environ 10 mol.m^{-3}). L'acide acétique s'adsorbe très peu ($\sim 0,5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour une concentration en solution d'environ 10 mol.m^{-3}) : sa diminution de concentration entre 0 et 24 h n'est pas toujours significative devant l'erreur de la mesure. Le 2,3-butanediol, lui, ne s'adsorbe pas du tout sur les membranes et ne figure donc pas sur les graphiques présentés.



(exp : valeurs expérimentales ; sim : courbe de Langmuir ajustée)

Figure III-12 : Isothermes d'adsorption des molécules seules (aa, ab, f et phol), membranes CPA2, ESPA2 et BW30 en réacteur fermé agité

Les **modèles** décrits précédemment (Equations III-11, III-12 et III-13) ont été testés et les coefficients de régression R^2 déterminés par la méthode des moindres carrés à l'aide d'un programme écrit avec le logiciel Matlab (version R2006b, The MathWorks). D'après ces coefficients, les modèles de Langmuir et de Freundlich représentent bien, et de manière équivalente, l'adsorption de tous les composés (R^2 proches de 0,9). Nous avons préféré poursuivre l'interprétation à l'aide du modèle de Langmuir dont les paramètres Q_{max} et K_{ads} ont une signification thermodynamique : Q_{max} représente la capacité maximale d'adsorption du soluté sur la membrane et K_{ads} la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Les **valeurs de ces constantes** (Tableau III-6) montrent que les résultats obtenus avec les membranes CPA2 et ESPA2 sont similaires : la capacité maximale d'adsorption Q_{max} est la plus élevée pour l'acide butyrique ($\sim 1.10^{-1} \text{ mol.m}^{-2}$) suivi du furfural ($\sim 1.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}$), du phényl-2-éthanol ($\sim 5.5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$) et de l'acide acétique ($\sim 5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$). A propos de la constante d'équilibre K_{ads} , la valeur la plus élevée est obtenue avec le phényl-2-éthanol ($\sim 1 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$), suivi du furfural ($\sim 0,1-0,5 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) et des acides acétique ($\sim 0,02-0,05 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) et butyrique ($\sim 0,004 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$). Ainsi, l'équilibre est très favorable à l'adsorption du phényl-2-éthanol mais les membranes peuvent adsorber environ 20 fois plus de molécules d'acide butyrique. Le furfural, avec des valeurs intermédiaires pour ces deux

constantes, présente finalement l'adsorption la plus élevée. Pour les acides, K_{ads} est très inférieur à 1, l'adsorption est donc quasiment linéaire.

La membrane BW30 présente des résultats différents : la capacité maximale d'adsorption est la plus élevée pour le furfural ($8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$), suivi du phényl-2-éthanol ($5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$) puis de l'acide butyrique ($3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$). L'équilibre est également le plus favorable pour le furfural ($8,7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) puis le phényl-2-éthanol ($2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et l'acide butyrique ($0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Elle est la plus adsorbante des trois membranes pour tous les composés sauf l'acide acétique, tandis que les membranes CPA2 et ESPA2 sont équivalentes (Figure III-13). Il est important de noter que l'étude des isothermes a été réalisée sur un domaine restreint de concentrations. Les valeurs théoriques de Q_{max} peuvent être approximatives car la capacité maximale d'adsorption des membranes n'a pas toujours été atteinte expérimentalement.

Tableau III-6 : Constantes d'adsorption de Langmuir pour les molécules seules (aa, ab, f et phol), membranes CPA2, ESPA2 et BW30 en réacteur fermé agité

	CPA2	ESPA2	BW30
aa	$Q_{max} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 0,018$ $R^2 = 0,971$ $K_l = 6,25 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0,914$	$Q_{max} = 5,1 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 0,051$ $R^2 = 0,899$ $K_l = 1,87 \cdot 10^{-4}$ $R^2 = 0,756$	Pas d'adsorption
ab	$Q_{max} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ $K_{ads} = 0,004$ $R^2 = 0,936$	$Q_{max} = 9,4 \cdot 10^{-2}$ $K_{ads} = 0,004$ $R^2 = 0,983$	$Q_{max} = 3,4 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 0,625$ $R^2 = 0,770$
f	$Q_{max} = 8,7 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 0,518$ $R^2 = 0,965$	$Q_{max} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_{ads} = 0,106$ $R^2 = 0,964$	$Q_{max} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 8,732$ $R^2 = 0,805$
phol	$Q_{max} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 0,837$ $R^2 = 0,947$	$Q_{max} = 5,2 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 1,115$ $R^2 = 0,952$	$Q_{max} = 5,3 \cdot 10^{-3}$ $K_{ads} = 2,443$ $R^2 = 0,990$

Ainsi, l'**acide acétique** s'adsorbe très peu, et selon une loi plutôt linéaire. Sa fonction acide et sa petite chaîne carbonée ($MM = 60,05 \text{ g.mol}^{-1}$) en font une molécule très polaire ($\log K_{ow} = -0,17$) interagissant principalement avec l'eau interne à la membrane (espace interpolymère) plutôt qu'avec le matériau membranaire lui-même. Cela n'engendre qu'un simple partage entre cette eau interstitielle et la solution, nous pouvons donc calculer un coefficient de partage linéaire K_l (Equation III.11), qui est assez faible, de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ de solution.m}^{-2} \text{ de membrane}$.

L'adsorption de l'**acide butyrique** est deux à cinq fois plus importante que celle de l'acide acétique : elle est certainement due à des interactions de type LW entre sa chaîne carbonée apolaire plus longue et les noyaux aromatiques apolaires de la membrane. Son adsorption est cependant moins importante que celle du furfural et du phényl-2-éthanol qui eux peuvent développer des interactions π - π entre leur propre noyau et ceux du matériau polymère. Pour

ces derniers, la forme de l'isotherme est saturante, indiquant bien que ces molécules s'adsorbent sur un nombre fini de sites spécifiques de la membrane. La capacité maximale d'adsorption de l'acide butyrique est néanmoins plus élevée que la leur (1.10^{-1} au lieu de $0,52$ à $1,7.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}$), ce qui peut s'expliquer par l'encombrement moindre de cette molécule pouvant alors atteindre un plus grand nombre de sites d'adsorption.

La polarisabilité élevée du **furfural** (3946, Tableau III-2) indique que son noyau est peu stabilisé. Bien que moyennement hydrophobe ($\log K_{ow} = 0,41$), il est plus à même d'interagir avec la membrane pour former un complexe stable (Zhang 2007). Cependant, il présente une affinité ($K_{ads} \sim 0,1-0,5 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) plus faible que le **phényl-2-éthanol** ($\sim 1 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ sauf pour la BW30) qui peut s'expliquer par la différence de structure entre son noyau aromatique (5 atomes) et ceux du polyamide (6 atomes). Il est également moins apolaire que le phényl-2-éthanol ($\log K_{ow} = 1,36$) : il interagit donc plus facilement avec l'eau et peut rester en solution. Quant au **2,3-butanediol**, étant donné son hydrophilie ($\log K_{ow} = -0,92$), il a tendance à rester en solution. Comme il a une taille ($MM = 90,12 \text{ g.mol}^{-1}$) et une sphère de solvation importantes (solvation des fonctions $-OH$ de part et d'autre de la molécule), il ne peut atteindre l'eau interstitielle. On ne décèle alors aucune disparition de cette molécule du milieu aqueux au cours des essais.

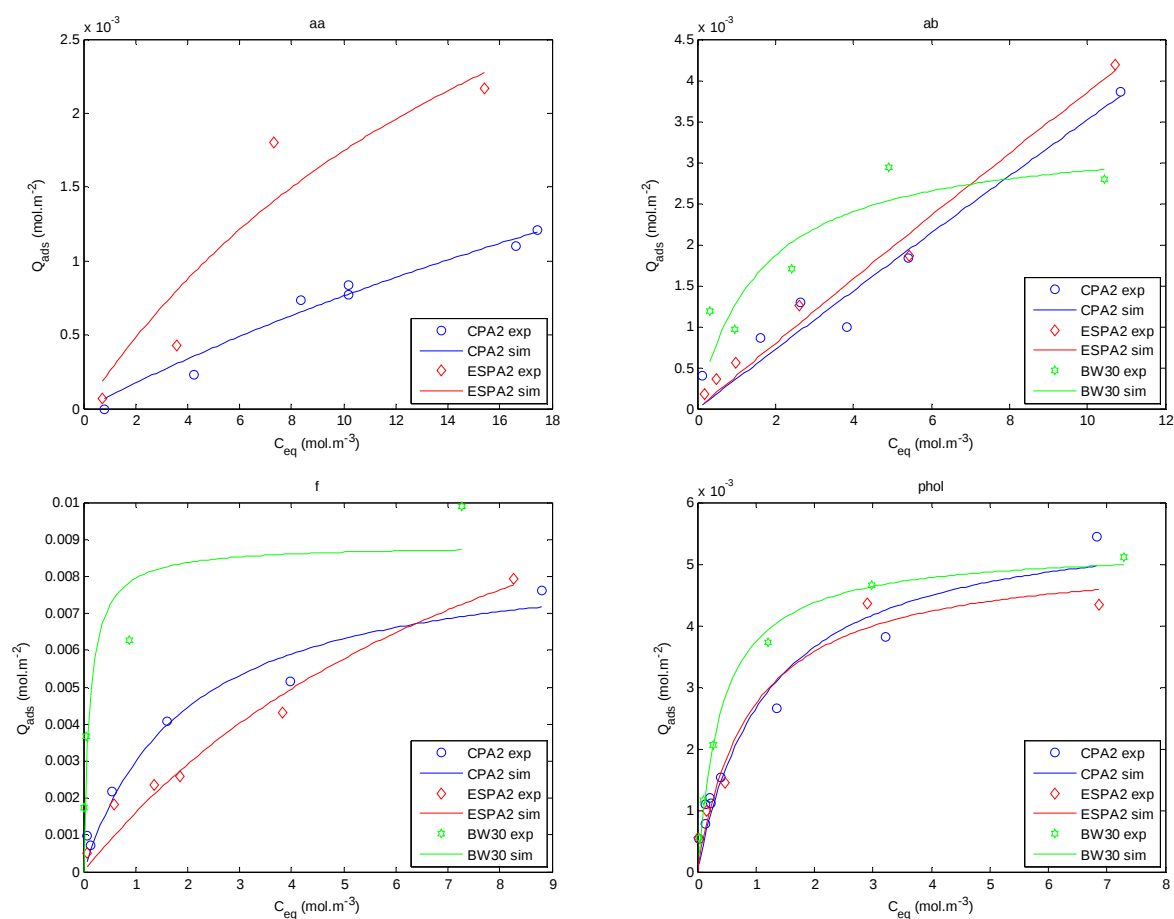
On note qu'à part pour le furfural, l'adsorption ($\text{bdiol} < \text{aa} < \text{ab} < \text{f} < \text{phol}$) suit l'ordre d'hydrophobicité des molécules ($\log K_{ow}$: $\text{bdiol} < \text{aa} < \text{f} < \text{ab} < \text{phol}$). Plus le composé est hydrophobe, plus il s'adsorbe.

Entre les membranes, il y a peu de différence entre la **ESPA2** et la **CPA2**, sauf pour l'acide acétique qui s'adsorbe environ deux fois plus sur la ESPA2 (Figure III-13). Or, au pH de la solution ($\sim 3,5$), elle porte une charge positive tandis que la CPA2 est neutre. On peut supposer que les interactions AB qui peuvent s'établir entre l'atome d'oxygène des fonctions carbonyle et alcool de l'acide et les groupements $-\text{NH}_3^+$ de la membrane sont plus fortes que les liaisons qui peuvent s'établir entre l'atome d'hydrogène de la fonction alcool de l'acide et l'atome d'azote des groupements amines $-\text{NH}_2$ de la CPA2. De plus, du fait de son plissement, la ESPA2 contient peut-être plus d'eau interstitielle ; l'adsorption importante de l'acide acétique serait alors due à la fois à des interactions avec la surface et à une dissolution plus importante dans l'eau interstitielle.

Pour les autres solutés, il n'y a pas de différence entre ces deux membranes alors que la surface active de la ESPA2 est plus importante (Gerard et al. 1998). L'accessibilité aux solutés est donc plus faible, phénomène déjà identifié par le fait que l'angle de contact à l'eau après immersion dans le condensat industriel n'est pas modifié (§ III.3). Par ailleurs, le fait que l'acide butyrique s'adsorbe de manière équivalente sur ces deux membranes alors qu'elles ne présentent pas la même charge à pH = 3,5 (CPA2 négative et ESPA2 positive) confirme que son adsorption est principalement due aux interactions de LW entre sa chaîne carbonée et les domaines hydrophobes de la membrane et non aux interactions AB.

Pour la **BW30**, l'ordre d'adsorption est identique à celui de CPA2 et ESPA2, mais pas celui de $Q_{\max}$ et K_{ads} , ce qui laisse présager des mécanismes d'interactions de nature différente engendrés par son revêtement (§ III.3.4.). L'acide acétique ne s'adsorbe pas du tout sur cette membrane. Il est probablement peu attiré par les fonctions -OH de la surface qui est, de plus, neutre à ce pH (valeurs de ζ).

Pour les trois composés que sont l'acide butyrique, le furfural et le phényl-2-éthanol, les capacités d'adsorption $Q_{\max}$ sont du même ordre que pour les autres membranes mais les constantes d'équilibre K_{ads} sont supérieures. L'isotherme de l'acide butyrique a une forme plus saturante qu'avec les autres membranes. Le mécanisme est donc clairement différent, la BW30 a une affinité plus forte pour ce soluté que les autres membranes. On peut penser qu'il s'adsorbe sur le matériau par des interactions de LW entre sa chaîne carbonée et les chaînes de l'alcool aliphatique du revêtement et/ou des liaisons hydrogène entre sa fonction acide et les fonctions alcools de la membrane. A priori les composés restent très en surface car le revêtement nivelle la surface de la membrane (Tang et al. 2007). C'est l'adsorption importante des composés apolaires sur cette membrane qui la rend moins hydrophile après immersion dans le condensat industriel (§ III.3, mesures d'angles de contact).



(exp : valeurs expérimentales ; sim : courbe de Langmuir ajustée)

Figure III-13 : Comparaison des membranes CPA2, ESPA2 et BW30 pour les isothermes d'adsorption des molécules seules (aa, ab, f et phol) en réacteur parfaitement agité

Ainsi, l'étude de l'adsorption des molécules-cibles sur les membranes sélectionnées montrent que les composés aromatiques s'adsorbent beaucoup plus sur les membranes que les acides et les composés hydrophiles. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des isothermes de Langmuir (sauf pour l'acide acétique) et sont dus à des mécanismes d'interactions avec les membranes de nature différente selon les solutés : dissolution dans l'eau interstitielle pour l'acide acétique, interactions π - π pour le furfural et le phényl-2-éthanol ou interactions de LW pour l'acide butyrique.

Les membranes ESPA2 et CPA2 ont des comportements similaires sauf pour l'acide acétique qui s'adsorbe plus sur la ESPA2 du fait de sa charge positive au pH de la solution. L'accessibilité des solutés aux sites d'adsorption de la ESPA2 est donc plus faible. La BW30, avec sa surface riche en fonctions alcools, présente un ordre d'adsorption identique mais des mécanismes d'interactions différents : les solutés peuvent établir des liaisons hydrogène avec les fonction alcools de la surface et de LW avec les chaînes carbonées de ces alcools.

III.4.3.2. Molécules en mélange

La quantité adsorbée de chaque composé sur les membranes à l'équilibre avec une solution contenant ce composé seul, en condensat modèle, en condensat industriel ou en mélange équimolaire (uniquement pour la CPA2) est différente (Figure III-14). Les résultats obtenus avec le pilote (CMp effectuée avec la CPA2 uniquement) sont également différents des résultats obtenus en réacteur fermé agité avec le même mélange. Bien que présent dans les mélanges, le 2,3-butanediol ne s'adsorbant pas, il n'a pas été étudié ici. Seuls les résultats obtenus avec la CPA2 seront commentés ici car son étude a été la plus complète. Les constantes de Langmuir sont présentées dans l'annexe III.2 (Tableau A-2).

Pour la CPA2 en réacteur fermé agité, en dehors des acides dans le condensat industriel, les solutés s'adsorbent mieux seuls qu'en mélanges, ce qui indique qu'il y a des effets de compétition entre eux. L'ordre d'adsorption des solutés pour les membranes reste cependant le même quel que soit le mélange étudié.

Le mélange équimolaire avec la membrane CPA2 permet de comparer les adsorptions respectives lorsque les molécules sont présentes à la même concentration. En effet, dans le condensat modèle, les molécules ont des concentrations très différentes (par exemple, acide acétique à $33,3 \text{ mol.m}^{-3}$ et furfural à $0,2 \text{ mol.m}^{-3}$), ce qui peut masquer les éventuelles compétitions.

L'adsorption de l'acide acétique n'est pas gênée par la présence des autres molécules, et ce quelles que soient les proportions du mélange. Cela confirmerait qu'il ne s'adsorbe pas sur les membranes mais se loge dans l'eau interstitielle. Il n'est alors pas en compétition avec les autres molécules qui, elles, s'adsorbent sur la membrane.

L'adsorption de l'acide butyrique, en revanche, diminue en mélange et d'autant plus (facteur 10) dans le mélange équimolaire. Cela ne peut pas être dû à la présence de l'acide acétique qui, bien que très concentré dans le condensat modèle ne perturbe pas l'acide butyrique, au

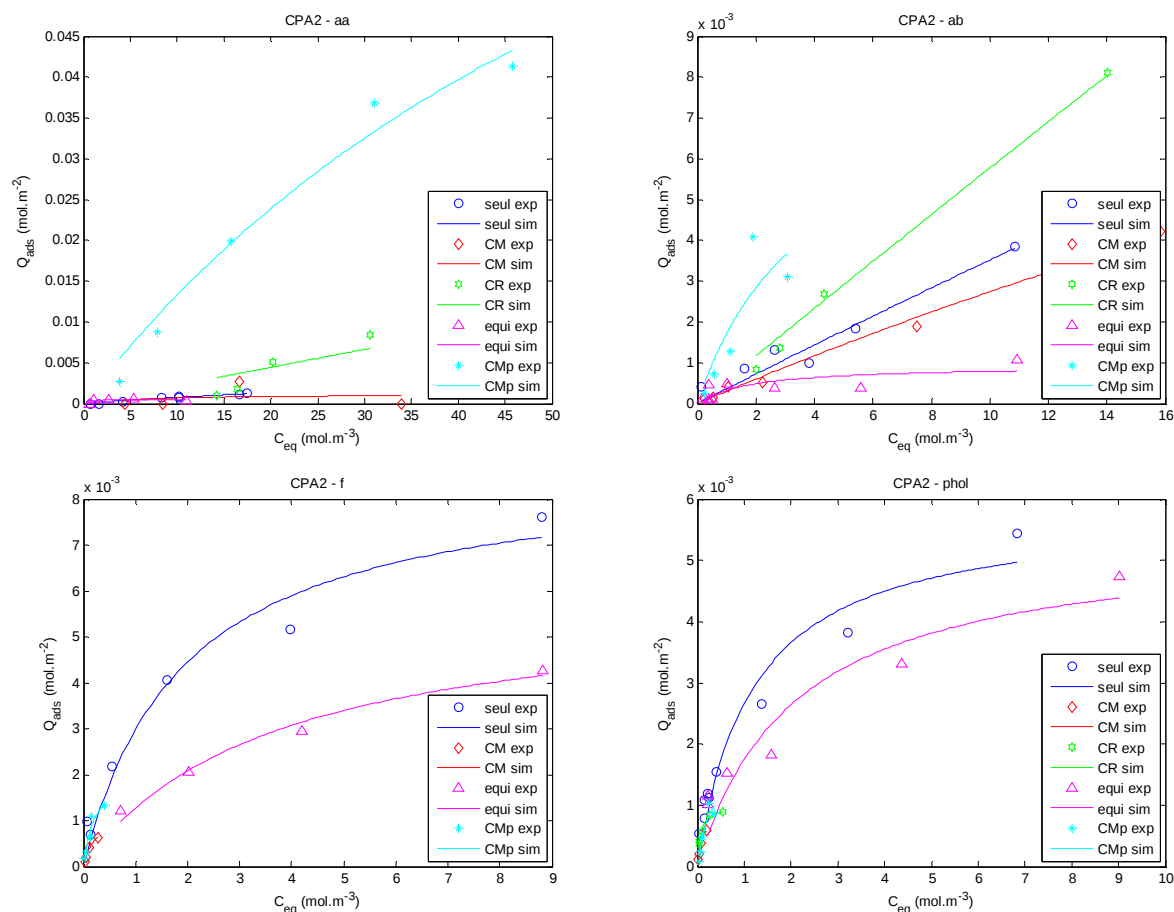
regard de son adsorption lorsqu'il est seul. Cela serait en réalité dû à l'augmentation relative des concentrations en furfural et phényl-2-éthanol. L'adsorption de ces trois molécules a donc lieu sur des sites équivalents. Il est alors intéressant de conserver une équation d'adsorption de type Langmuir pour cet acide, bien que son adsorption ait une allure linéaire.

L'effet compétitif est donc également important entre le furfural et le phényl-2-éthanol. Ce dernier est le moins affecté, ce qui est logique puisqu'il a la constante d'équilibre K_{ads} la plus élevée.

Par ailleurs, avec la CPA2, les acides s'adsorbent mieux dans le condensat industriel que lorsqu'ils sont seuls, ce qui n'est pas le cas des autres mélanges étudiés. Cela peut être dû à des effets synergiques avec d'autres molécules non identifiées contenues dans la solution. Une fois adsorbées sur la membrane, ces molécules peuvent interagir avec l'acide acétique pour favoriser son adsorption, c'est le phénomène d'adsorption coopérative (Zhang 2007). Ces molécules peuvent aussi participer à la formation d'agrégats moléculaires en solution formant alors des entités plus hydrophobes s'adsorbant de manière importante sur les membranes (Tödtheide et al. 1997). Dans le cas de la ESPA2, ces agrégats ne peuvent interagir avec la membrane du fait de la moindre accessibilité aux sites d'adsorption. Cet effet n'est donc pas visible.

L'adsorption des molécules du condensat modèle sur la membrane CPA2 montée sur le pilote donne le même classement qu'en réacteur parfaitement agité. Cependant, les acides s'adsorbent beaucoup plus. Une telle différence est sûrement due à de l'adsorption parasite sur les éléments du pilote (§ II.4.). Par ailleurs, l'hydrodynamique est différente dans cette configuration. Si la turbulence est plus importante, les molécules peuvent plus facilement entrer en contact avec la membrane et interagir avec elle (Kimura et al. 2003). L'équilibre est atteint plus rapidement.

Pour les membranes ESPA2 et BW30 (Figure A-2, annexe III.2), les solutés s'adsorbent mieux seuls, suivi du condensat modèle et du condensat industriel. Les données de l'acide butyrique avec le condensat industriel sont peu exploitables.



(exp : valeurs expérimentales ; sim : courbe de Langmuir ajustée ; CM : condensat modèle en RFA ; CR : condensat industriel en RFA ; Cmp : condensat modèle avec le pilote à membrane spiralée ; equi : équimolaire)

Figure III-14 : Comparaison des isothermes d'adsorption des composés (aa, ab, f et phol) en mélange, membrane CPA2

L'étude de l'adsorption des solutés en mélange indique donc que l'adsorption de l'acide acétique n'est pas modifiée par la présence des autres molécules, ce qui porte à croire qu'il se solubilise, par un simple coefficient de partage, dans l'eau interstitielle et non dans la membrane. L'acide butyrique, le furfural et le phényl-2-éthanol sont eux en compétition pour les mêmes sites d'adsorption. En mélange, c'est le phényl-2-éthanol qui prédomine.

Dans le condensat industriel, les acides forment des agrégats moléculaires dont l'hydrophobicité plus élevée favorise l'adsorption sur la CPA2. En revanche, étant de taille plus importante que les molécules seules, ils n'accèdent pas aux sites de la ESPA2 dont la surface est plus plissée que la CPA2.

Avec les expériences du pilote, les tendances sont similaires, mais les quantités adsorbées sont plus fortes. Cet artefact est causé par l'adsorption parasite sur les éléments du pilote et les espaceurs du module membranaire.

Par ailleurs, on confirme que les modifications de propriétés des membranes (potentiels zêta et angles de contact) par les condensats sont principalement dues aux interactions avec les acides pour les membranes CPA2 et ESPA2, de structure chimique proche, et aux interactions avec les composés aromatiques (furfural et phényl-2-éthanol) pour la BW30, riche en fonctions alcools.

III.4.4. Résultats des cinétiques d'adsorption et discussion

Les expériences d'adsorption peuvent également permettre d'accéder aux coefficients de diffusion dans la membrane, comme décrit au III.3.1.2.

Les cinétiques d'adsorption de l'acide butyrique, du furfural et du phényl-2-éthanol ont été réalisées avec la membrane CPA2 en RFA, de manière à avoir des concentrations à l'équilibre proches de celles du condensat modèle (Tableau A-7, annexe III.3). L'adsorption de l'acide acétique n'est pas assez significative pour que les résultats soient intéressants, l'expérience de cinétique n'a pas été réalisée pour cette molécule. Pour l'acide butyrique, le furfural et le phényl-2-éthanol, la concentration décroît au cours du temps jusqu'à se stabiliser à la valeur d'équilibre (Figure III-15).

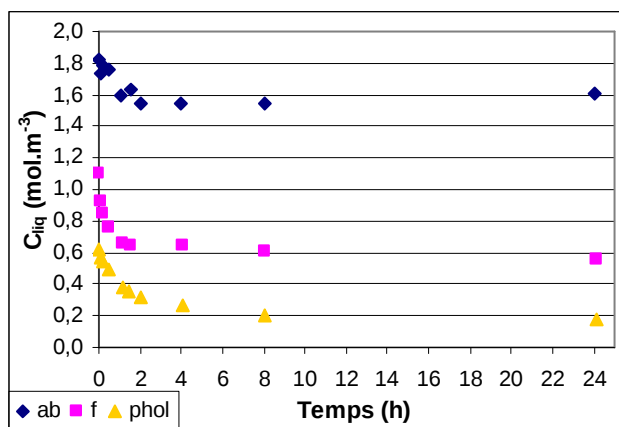


Figure III-15 : Cinétique d'adsorption des solutés (ab, f et phol), membrane CPA2 en réacteur parfaitement agité

Avec le pilote spiralé, seule une cinétique avec le mélange équimolaire (1 mol.m^{-3}) avec la CPA2 a été effectuée (Tableau A-8, annexe III.3). Pour l'acide acétique et le 2,3-butanediol, l'adsorption est trop faible pour que l'exploitation soit possible ; pour l'acide butyrique, l'équilibre est atteint trop rapidement pour pouvoir déterminer les coefficients de diffusion (Figure III-16 et Figure III-17).

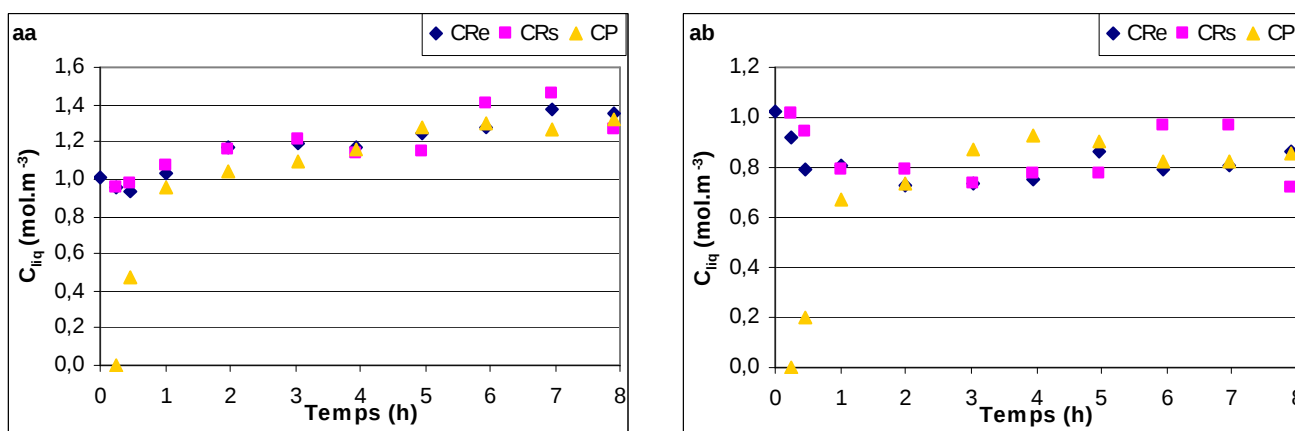


Figure III-16 : Cinétique d'adsorption des solutés (aa et ab) en mélange équimolaire, membrane CPA2 avec le pilote

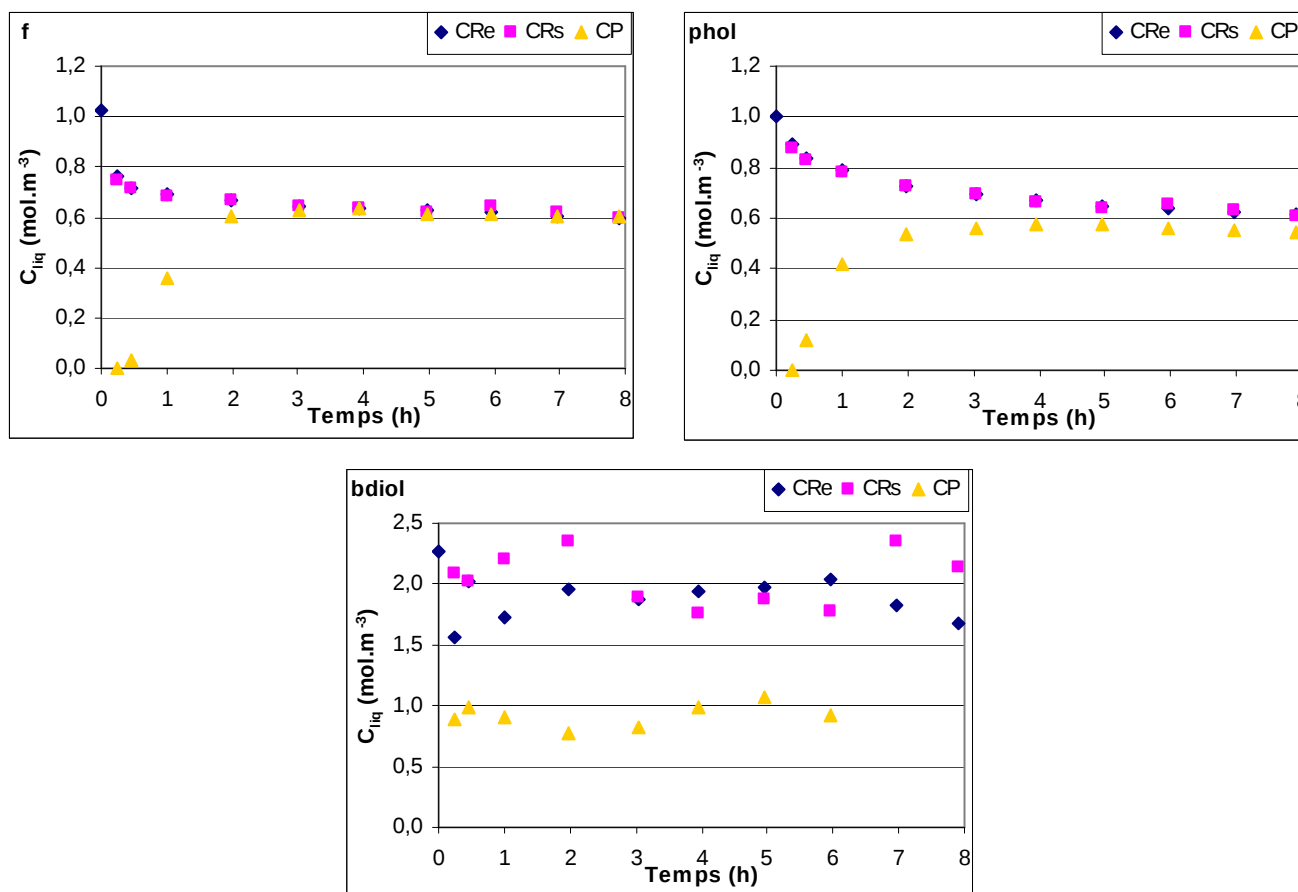


Figure III-17 : Cinétique d'adsorption des solutés (f, phol et bdiol) en mélange équimolaire, membrane CPA2 avec le pilote

En réacteur fermé agité, les points finaux expérimentaux pour Q_{ads} valent $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}$ pour l'acide butyrique, $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour le furfural et $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour le phényl-2-éthanol. Les valeurs calculées avec les constantes de Langmuir des isothermes d'adsorption des composés seuls (Tableau III-6) sont de $6,4 \cdot 10^{-4}$; $1,9 \cdot 10^{-3}$ et $0,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ respectivement. Il y a donc un écart assez important lié au fait que les isothermes calculées ne correspondent pas parfaitement aux point expérimentaux ($R^2 < 0,98$).

Avec le pilote, les points finaux expérimentaux pour Q_{ads} valent $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour le furfural et $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ pour le phényl-2-éthanol. Il n'est pas possible de comparer ces valeurs avec celles des isothermes réalisées également avec le pilote, car celles-ci ont été obtenues avec le condensat modèle et non le mélange équimolaire. Les valeurs calculées avec les constantes de Langmuir déterminées avec les isothermes du mélange équimolaire en réacteur agité fermé (Tableau A-2, annexe III.2.) sont plus faibles mais du même ordre de grandeur avec $1,0 \cdot 10^{-3}$ et $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$ respectivement. Les deux méthodes sont donc relativement concordantes. Les différences peuvent être imputées aux adsorptions parasites possibles dans le pilote. L'écart est plus faible pour le phényl-2-éthanol qui ne s'adsorbe pas dans le pilote « à vide » (§ II.4.2.)

Pour appliquer les équations décrites précédemment (§ III.4.1.2), il faut que la quantité adsorbée soit supérieure à la valeur pour laquelle la courbe d'isotherme s'infléchit. Etant

donné les écarts entre les isothermes et les valeurs finales de l'expérience présentée précédemment, on peut difficilement déterminer cette valeur ici. Les droites $\ln(1-F(t)) = f(t)$ sont donc tracées à partir des valeurs pour lesquelles il y a rupture de la pente, qui doit correspondre au changement de régime limitant : on passe de la diffusion externe limitante à la diffusion interne limitante (Figure III-18 et Figure III-19).

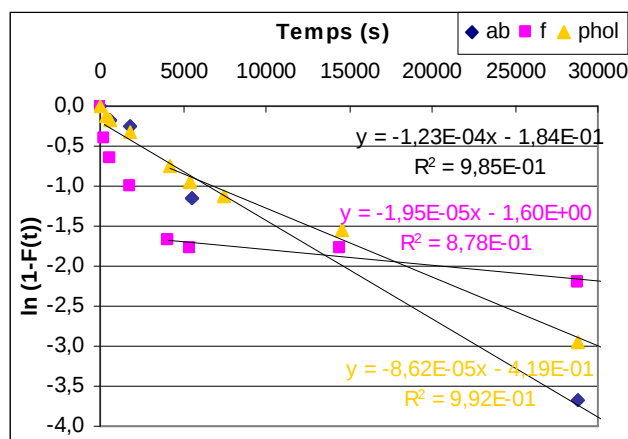


Figure III-18 : Détermination des coefficients de diffusion des solutés seuls (ab, f et phol), membrane CPA2 en réacteur parfaitement agité

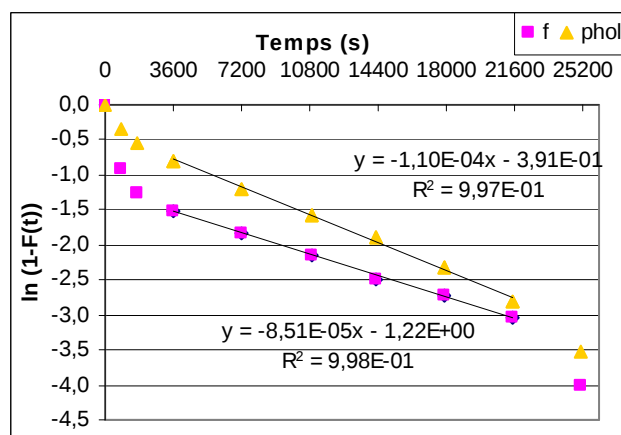


Figure III-19 : Détermination des coefficients de diffusion des solutés en mélange équimolaire (ab, f et phol), membrane CPA2 avec le pilote

La pente des droites $\ln(1-F(t)) = f(t)$ équivaut à $-D/\delta^2$. Les coefficients de diffusion sont calculés avec $\delta = 200$ nm, valeur approximative de la couche active donnée par les fournisseurs (Tableau III-7).

Tableau III-7 : Coefficients de diffusion des solutés (ab, f et phol), membrane CPA2 en réacteur parfaitement agité et avec le pilote

	ab	f		phol	
	RFA	RFA	pilote	RFA	pilote
D/δ^2 (s ⁻¹)	$1,23.10^{-4}$	$1,95.10^{-5}$	$8,51.10^{-5}$	$8,62.10^{-5}$	$11,0.10^{-5}$
D (m ² .s ⁻¹)	$5,0.10^{-18}$	$7,8.10^{-19}$	$3,4.10^{-18}$	$3,4.10^{-18}$	$4,4.10^{-18}$

Les coefficients de diffusion obtenus avec les deux types d'expériences sont très faibles, avec un ordre de grandeur de 10^{-18} m².s⁻¹. Le plus élevé est celui de l'acide butyrique ($5,0.10^{-18}$ m².s⁻¹ en RFA) suivi du phényl-2-éthanol ($3,4.10^{-18}$ m².s⁻¹ en RFA) et du furfural ($7,8.10^{-19}$ m².s⁻¹ en RFA). Certains auteurs utilisent sans justification une valeur de $1,5.10^{-9}$ m².s⁻¹ (Ma et al. 2004). Williams et al. (1999) trouvent un coefficient de diffusion de $5,26.10^{-11}$ m².s⁻¹ pour le trichlorophénol. Les valeurs obtenues ici sont beaucoup plus faibles d'un facteur 10^6 . Cependant, certains auteurs indiquent des valeurs de 5.10^{-10} m².s⁻¹ pour l'eau et 4.10^{-12} m².s⁻¹ pour NaCl, obtenus par modélisation moléculaire d'une membrane FT30 (Kotelyanskii et al. 1998). Les valeurs de la littérature citées précédemment semblent donc peu probables. Les coefficients de diffusion calculés ici restent néanmoins très, voire trop, faibles. Cela pourrait être dû au fait que cette méthode prend en compte la cinétique de

d'adsorption dans les sous-couches qui sont à la fois plus épaisses et plus hydrophobes que la couche active. Le phénomène de diffusion y est donc plus lent.

Ainsi, l'acide butyrique ($MM = 88,10 \text{ g.mol}^{-1}$) diffuse mieux que le phényl-2-éthanol ($MM = 122,16 \text{ g.mol}^{-1}$) ce qui peut être relié à sa masse molaire plus faible. En revanche, le furfural ($MM = 96,08 \text{ g.mol}^{-1}$) diffuse moins bien que le phényl-2-éthanol alors qu'il est également de masse molaire plus faible, les interactions avec le polymère peuvent entraver son déplacement au sein de la membrane.

Les valeurs obtenues avec le pilote sont plus élevées que celles obtenues en RFA, peut-être à cause des adsorptions parasites. Pour le phényl-2-éthanol, qui ne s'adsorbe pas dans le pilote à vide (§ II.4.2.), les valeurs obtenues avec les deux méthodes sont cependant assez proches. Il faut également remarquer que les coefficients de diffusion en réacteur fermé agité ont été calculés pour des solutions de composé seul alors que ceux du pilote l'ont été pour un mélange équimolaire. Il a donc pu y avoir, en dehors des adsorptions parasites, des effets de synergies entre les solutés qui induisent une augmentation des coefficients de diffusion. On peut donc estimer que les deux méthodes donnent des résultats proches.

III.5. Conclusion du chapitre III

Le bilan de la caractérisation des membranes (§ III.3.4.) et les conclusions tirées des résultats d'adsorption (fins des § III.4.3.1. et III.4.3.2.) ont permis de souligner plusieurs éléments. L'objectif est ici de tirer une conclusion globale concernant les interactions.

Les éléments bibliographiques ainsi que les mesures de potentiels zêta et d'angles de contact montrent que les membranes « eaux saumâtres » en polyamide étudiées (CPA2 ESPA2, BW30) n'ont pas toutes la même structure :

- La CPA2 est la plus hydrophile, avec une charge majoritairement négative.
- La ESPA2 est la moins hydrophile. Elle est plus plissée et plus réticulée que la CPA2 et par là même moins négative, voire positive à des pH inférieurs à 5. De plus, ses espaces interpolymères sont plus petits et elle offre une accessibilité moindre aux solutés.
- La membrane BW30 présente une hydrophilie intermédiaire. Elle a été soumise à un revêtement par de l'alcool polyvinylique, ce qui conduit artificiellement à des potentiels zêta très négatifs.

Du fait de leur structure, les membranes peuvent interagir de manière différente avec les molécules en solution. L'ensemble de ces interactions conduit au phénomène d'adsorption. Les mesures d'isothermes d'adsorption montrent que le modèle de Langmuir s'applique à toutes les molécules, sauf à l'acide acétique et au 2,3-butanediol :

- Les trois solutés que sont l'acide butyrique, le furfural et le phényl-2-éthanol sont en compétition pour des sites d'adsorption équivalents. L'acide butyrique se lie par liaison de LW ; il peut atteindre un plus grand nombre de sites ($Q_{\max}$ élevé) que le

furfural et le phényl-2-éthanol. Cependant, son adsorption est moindre par rapport à ces deux molécules qui peuvent former des interactions π - π stables entre leur noyau aromatique et ceux de la membrane.

Les mécanismes d'interactions sont différents avec la BW30. Ils résultent d'un couplage entre des liaisons hydrogène pouvant s'établir avec les fonctions -OH du revêtement et des liaisons de LW pouvant s'établir avec les chaînes carbonées des alcools.

- L'adsorption de l'acide acétique est linéaire car, du fait de son hydrophilie, il se dissout dans l'eau interstitielle de la membrane. Il n'atteint pas cette eau dans le cas de la BW30. Le 2,3-butanediol, bien qu'également hydrophile, ne peut atteindre l'eau interstitielle du fait de sa taille ; il ne s'adsorbe pas du tout.

Ces phénomènes d'adsorption induisent des modifications des propriétés physico-chimiques (ζ et α) des membranes en présence des condensats. En présence du condensat industriel, la membrane CPA2 devient plus négative et moins hydrophile, à cause des interactions qui s'établissent avec les acides sous forme d'agrégats moléculaires dont l'hydrophobicité plus élevée favorise l'adsorption. La ESPA2 devient plus négative et plus hydrophile. Cela est également dû aux interactions avec les acides, mais seules les molécules simples atteignent la membrane, d'où l'augmentation de son hydrophilie. La BW30 devient plus hydrophile avec le condensat modèle du fait des acides mais moins hydrophile et moins négative avec le condensat industriel. Dans ce cas, l'adsorption des composés apolaires domine.

Les expériences d'adsorption permettent également de déterminer les coefficients de diffusion des solutés dans les membranes. Ils sont très faibles avec un ordre de grandeur de $10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Du fait de sa masse molaire moins forte, l'acide butyrique diffuse mieux que le phényl-2-éthanol. En revanche, le furfural diffuse moins bien, alors qu'il est également plus petit que le phényl-2-éthanol, ce qui indique que la taille de la molécule n'est pas le seul paramètre ayant une influence.

Les expériences d'adsorption (cinétiques et isothermes) avec le pilote donnent des tendances similaires mais les adsorptions et les coefficients de diffusion sont plus élevés. Cela peut être attribué à la fois aux adsorptions parasites et aux différences de mise en œuvre des expériences.

Bien que permettant d'établir quelles sont les interactions qui s'établissent entre les membranes et les solutés, ces expériences ont peu de chance de donner des résultats quantitatifs du fait de la présence du support dont on ne peut s'affranchir.

Maintenant que nous avons déterminé quelles sont les interactions qui ont lieu entre les molécules cibles et les membranes sélectionnées, nous pouvons étudier le procédé en lui-même et voir si ces interactions ont une influence sur les performances du procédé, principalement en terme de densité de flux et de séparation.

Chapitre IV

Etude du Procédé

Sommaire du chapitre IV

IV.1. DESCRIPTION DES ESSAIS	141
IV.2. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LES PERFORMANCES DU PROCEDE.....	143
IV.2.1. DENSITES DE FLUX DE PERMEAT	143
IV.2.1.1. Comparaison des membranes à l'eau pure	144
IV.2.1.2. Effet des solutés et de leur concentration.....	144
IV.2.1.3. Effet du mélange	145
IV.2.1.4. Comparaison avec la sélection de membranes	146
IV.2.2. TAUX DE RETENTION	147
IV.2.2.1. Influence de la pression transmembranaire.....	147
IV.2.2.2. Comparaison des solutés	149
IV.2.2.3. Comparaison des membranes.....	149
IV.2.2.4. Effet de la concentration	151
IV.2.2.5. Effet du mélange	153
IV.2.2.6. Comparaison avec la sélection de membranes	155
IV.2.3. PERFORMANCES ET INTERACTIONS	155
IV.3. TRAITEMENT DU CONDENSAT INDUSTRIEL	156
IV.3.1. INFLUENCE DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE	157
IV.3.1.1. Sur la densité de flux de perméat	157
IV.3.1.2. Sur la rétention des composés	158
IV.3.1.3. Sur l'inhibition de la fermentation	159
IV.3.2. INFLUENCE DU PH	160
IV.3.2.1. Sur la densité de flux de perméat	161
IV.3.2.2. Sur la rétention des composés	162
IV.3.2.3. Sur l'inhibition de la fermentation	163
IV.3.3. INFLUENCE DU FRV	164
IV.3.3.1. Sur la densité de flux de perméat	165
IV.3.3.2. Sur la rétention des composés	166
IV.3.3.3. Sur l'inhibition de la fermentation	169
IV.3.4. CONCLUSION DU TRAITEMENT DU CONDENSAT INDUSTRIEL	170
IV.4. MODELISATION DES TRANSFERTS DE MATIERE.....	171
IV.4.1. DESCRIPTION DU MODELE	172
IV.4.1.1. Principe et hypothèses.....	172
IV.4.1.2. Equations constitutives et résolution.....	173
IV.4.2. VALIDITE DU MODELE	174
IV.4.2.1. Etude de la sensibilité.....	174
IV.4.2.2. Etude de la cohérence.....	177
IV.4.2.3. Détermination des paramètres de transport.....	178
IV.4.3. SIMULATION DU PROCEDE	182
IV.4.3.1. Condensat modèle	182
IV.4.3.2. Condensat industriel.....	183
IV.5. CONCLUSION DU CHAPITRE IV	185

Ce chapitre a pour but d'étudier le procédé d'osmose inverse lors de son utilisation, avec le double objectif d'établir des règles quant à la séparation de molécules organiques et de recycler les condensats de distillerie en fermentation. Il s'articulera autour des trois questions restantes :

- Les interactions déterminées au chapitre précédent permettent-elles d'expliquer le transfert des solutés à travers les membranes ?
- Comment mettre en œuvre le procédé d'osmose inverse pour le traitement des condensats de distillerie (membranes, pression, pH, FRV...) ?
- Comment modéliser le procédé pour prendre en compte les mécanismes et représenter au mieux les performances du traitement ?

Pour répondre à la première question, des essais ont été réalisés en faisant varier les paramètres opératoires que sont la pression, la concentration et la nature de la solution d'alimentation. Cela a également permis d'établir les influences de ces paramètres et de déterminer si les résultats obtenus avec les solutions modèles sont transposables au condensat industriel.

Ensuite, des essais avec le condensat industriel ont permis de déterminer les paramètres de fonctionnement les plus intéressants en vue du recyclage du perméat en fermentation alcoolique.

Enfin, une modification du modèle de solubilisation-diffusion a été proposée à la lumière du chapitre précédent afin d'aider à la prévision des performances du procédé. Son utilisation a été validée avec les données expérimentales obtenues lors de la mise en œuvre du procédé.

IV.1. Description des essais

Le procédé a été étudié avec le pilote à membrane spiralée équipé successivement des trois membranes choisies précédemment : CPA2, ESPA2 et BW30. La procédure suivie est celle décrite dans la partie II.4.2.

Tout d'abord, des solutions des **composés seuls** à des concentrations différentes ont été utilisées afin d'établir l'influence de la concentration sur les propriétés de rétention. Pour chacune d'entre elles, afin de tester l'influence de la pression transmembranaire, ce paramètre a été successivement fixé à cinq valeurs : 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 30 bar, en fonctionnant au pH naturel des solutions et à $FRV = 1$ (schéma de principe : Figure II-17). Pour chaque membrane, un essai à l'eau pure a également été effectué aux cinq pressions transmembranaires mentionnées afin de connaître leur perméabilité à l'eau.

Le même essai de variation de pression a été effectué avec le **condensat modèle** (Tableau III-1) et les trois membranes, en triplicat avec la membrane CPA2. Avec cette membrane, un essai a été réalisé avec un mélange équimolaire des cinq composés à 1 mol.m^{-3} . Ces essais

permettent d'appréhender les effets de compétition entre les solutés lors de leur transfert à travers la membrane et leurs conséquences sur la qualité du traitement.

Du fait de la présence d'acides organiques dans les condensats, le pH peut avoir une influence non négligeable sur le traitement. Un essai de variation de pH a donc été réalisé avec la CPA2 à FRV = 1 et $P_{tm} = 5$ bar. Le pH a été successivement fixé à 3 ; 4,5 ; 6,0 ; 7,5 et 9,0.

Pour vérifier les tendances observées avec les solutions modèles et établir les paramètres de fonctionnement les plus appropriés, trois paramètres ont été testés avec les trois membranes et le **condensat industriel** (Tableau III-1) : la pression transmembranaire, le pH et le FRV. Chaque paramètre a été testé indépendamment des deux autres. Les essais de variation de la pression transmembranaire et du pH ont été réalisés avec un volume de condensat peu élevé de 20 L. Afin d'être plus représentatifs des conditions industrielles et de mettre en évidence des éventuels effets de colmatage avec un volume filtré plus élevé, les essais de variation du FRV ont été réalisés avec un volume plus conséquent de 230 L, sauf pour la BW30 (20 L) car la quantité de condensat à notre disposition ne le permettaient pas. Pour chaque membrane, les essais suivants ont été réalisés :

- La pression transmembranaire a été fixée successivement à 5 valeurs : 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 30 bar, en fonctionnant à pH naturel et FRV = 1.
- Le pH a été ajusté successivement à 5 valeurs : 3 ; 4,5 ; 6 ; 7,5 et 9, en fonctionnant à $P_{tm} = 5$ bar et FRV = 1.
- Le FRV a été réglé successivement à 5 valeurs : 1 ; 1,33 ; 2 ; 4 et 8 en fonctionnant à pH naturel et $P_{tm} = 10$ bar (d'après les résultats des essais précédents). Pour la membrane ESPA2, un essai à pH = $7,2 \pm 0,1$ (noté pH7) a également été effectué.

Les tableaux des annexes IV.1, IV.2 et IV.4 présentent les résultats obtenus :

- la pression transmembranaire P_{tm} ,
- les débits de rétentat-entrée, rétentat-sortie et de perméat D_{Re} , D_{Rs} et D_p ,
- la température T ,
- la densité de flux de perméat ramenée à 20°C $J_{p-20^\circ C}$,
- la différence de pression osmotique $\Delta\Pi$,
- la perméabilité à la solution A,
- les concentrations en solutés de l'alimentation C_A ou C_A' , du rétentat-entrée C_{Re} , du rétentat-sortie C_{Rs} et du perméat C_p ,
- le taux de rétention instantané Tr_i ,
- les perméabilités aux solutés B.

Avec le condensat industriel, pour les essais de variation de FRV, sont également présentés :

- la concentration du perméat moyen $C_{p_{moy}}$,
- le taux de rétention moyen Tr_{moy} ,
- l'inhibition du rétentat-entrée Inh_{Re} , du perméat Inh_p et du perméat moyen $Inh_{p_{moy}}$
- les abattements instantané Abt_i et moyen Abt_{moy} .

La manière dont ces paramètres ont été mesurés ou calculés a été décrite précédemment dans la partie II.5.3. Les valeurs instantanées sont calculées entre le perméat et le rétentat correspondant. Elles rendent compte de ce qui se passe le long de la membrane. Les valeurs « moyennes » sont calculées entre l'alimentation de départ et le perméat moyen, accumulé depuis le démarrage de l'expérience. Elles correspondent aux performances de traitement du procédé.

Lors des premiers essais, le rétentat-entrée n'a pas été prélevé. Sa concentration, après 30 min de stabilisation est alors déduite du bilan de matière de la manière suivante :

$$C_{\text{Re-calc}} = \frac{C_{\text{Rs}} \cdot D_{\text{Rs}} + C_{\text{P}} \cdot D_{\text{P}}}{D_{\text{Re}}} \quad \text{IV-1}$$

Le calcul a été effectué pour tous les essais de manière à vérifier qu'il était justifié d'utiliser la donnée calculée. Les résultats montrent que les valeurs de $C_{\text{Re-calc}}$ sont très proches des valeurs expérimentales, pour les essais pour lesquels elles ont été mesurées. Afin de traiter les données toujours de la même manière, $C_{\text{Re-calc}}$ a été utilisée pour l'exploitation des résultats de tous les essais.

IV.2. Influence des conditions opératoires sur les performances du procédé

Nous nous attacherons ici à comprendre l'influence des paramètres opératoires (pression, concentration, nature de la solution) sur les performances du procédé (densité de flux de perméat et taux de rétention). Pour cela, plusieurs types de solution ont été utilisés : solutés seuls, condensat modèle et condensat industriel. Les performances du procédé et les influences mises en avant seront reliées à la nature des interactions établies au chapitre III.

IV.2.1. Densités de flux de perméat

L'idéal lors de la mise en œuvre du procédé est d'obtenir une densité de flux de perméat élevée, de manière à avoir une production de perméat importante. Il faut néanmoins rester dans les limites de consigne des fournisseurs ($25\text{-}30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) pour éviter un colmatage trop important.

Pour avoir une densité de flux élevée, il faut soit travailler à forte pression, soit que la membrane ait une perméabilité A élevée (Equation I-30). De plus, il est nécessaire que cette densité de flux reste stable au cours du procédé. Il faut donc que la membrane soit le moins sensible possible au colmatage.

D'après l'équation I-30, la perméabilité à la solution A peut-être obtenue en appliquant cette équation pression par pression ou en traçant la droite $J_p = f(P_{\text{tm}} - \Delta\Pi)$. Dans ce cas, elle devrait passer par l'origine, ce qui n'est pas le cas avec nos données expérimentales (Figure IV-1), dû à un possible compactage de la membrane. Nous avons tout de même choisi d'utiliser la pente

de la droite sans la forcer par l'origine afin de prendre en compte les éventuelles imprécisions de mesure (débitmètres, manomètres...).

IV.2.1.1. Comparaison des membranes à l'eau pure

Avec l'eau pure, la membrane ayant la perméabilité la plus élevée est la ESPA2, suivie de la CPA2 et de la BW30 (Figure IV-1) avec des valeurs de 2,9 ; 2,4 et 1,7 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ respectivement.

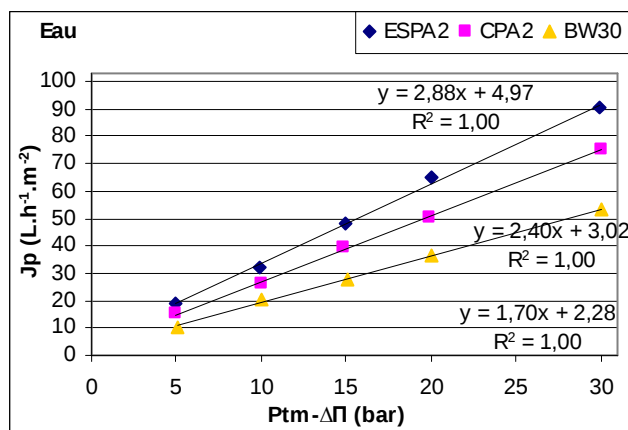


Figure IV-1 : Densité de flux à l'eau, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

La ESPA2 a été conçue pour générer des densités de flux plus élevées que la CPA2, en étant plus plissée ; elle remplit sa fonction ici. La perméabilité plus faible de la BW30 peut être imputée à sa structure différente (fonctions -OH).

IV.2.1.2. Effet des solutés et de leur concentration

Les densités de flux de perméats sont toujours plus faibles avec les solutions étudiées qu'avec de l'eau pure. Elles augmentent toujours linéairement avec la pression efficace ($P_{tm} - \Delta\Pi$) sur la gamme de concentration étudiées. Cependant, la perméabilité A n'est pas constante, comme supposé dans le modèle de solubilisation-diffusion (Equation I-30). Elle diminue lorsque la concentration en soluté augmente. Cela est très visible dans le cas du phényl-2-éthanol (Figure IV-2).

Cet effet n'a pas la même ampleur d'un soluté à l'autre. Avec la CPA2 à 15 bar, une augmentation de la concentration d'alimentation de 1 mol.m⁻³ entraîne une diminution de la perméabilité A de 0,1 ; 0,6 ; 1,3 ; 4,3 et 10,8% respectivement pour l'acide acétique, le 2,3-butanediol, l'acide butyrique, le phényl-2-éthanol et le furfural. Cet ordre suit l'ordre d'adsorption des composés sur les membranes (§ III.4.3.). Ainsi, l'adsorption, quelle que soit sa nature, gêne le passage de l'eau à travers la membrane et engendre une diminution de la densité de flux, comme constaté dans la littérature (Van der Bruggen et al. 2002a). L'effet est d'autant plus important que l'adsorption est engendrée par des interactions apolaires avec les noyaux aromatiques de la couche active.

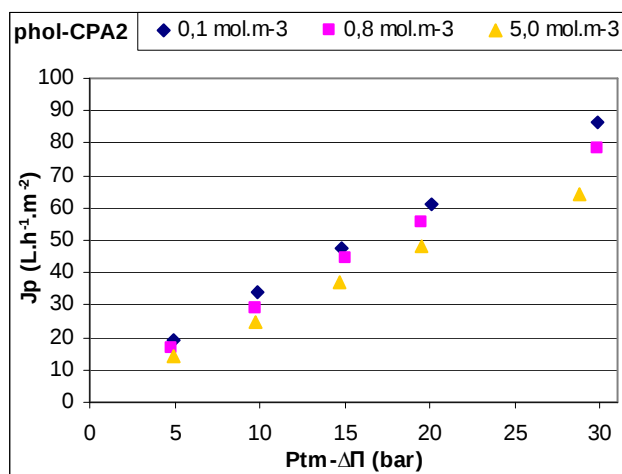


Figure IV-2 : Influence de la concentration et de la pression efficace sur la densité de flux de perméat, phényl-2-éthanol avec CPA2

Pour les autres membranes, la diminution de A pour une augmentation de la concentration de 1 mol.m^{-3} est plus faible :

- ESPA2 : 0,1% pour le furfural ; 0,2% pour l'acide acétique et butyrique ; 1,8% pour le phényl-2-éthanol. Ces diminutions suivent l'ordre d'adsorption, excepté pour le furfural.
- BW30 : 0,02% pour l'acide acétique, 0,8% pour l'acide butyrique, 2,9% pour le phényl-2-éthanol et 4,6% pour le furfural. Comme pour la CPA2, ces diminutions suivent l'ordre de l'adsorption.

Pour une même membrane, plus l'adsorption d'un soluté est élevée, plus la densité de flux est réduite par une augmentation de sa concentration. Cependant, ce n'est pas la membrane la plus adsorbante (BW30) qui subit les diminutions de densités de flux les plus marquées, mais la CPA2, qui est aussi adsorbante que la ESPA2.

Or comme exposé dans le chapitre III, la densité de molécules adsorbées sur la ESPA2 est plus faible que sur la CPA2. Il apparaît donc logique que sa densité de flux soit moins affectée par l'adsorption. Pour la BW30, nous avons remarqué que les mécanismes et les interactions mises en jeu étaient différents. L'adsorption, si importante soit elle, doit avoir lieu sur des sites qui gênent moins le passage d'eau.

IV.2.1.3. Effet du mélange

La perméabilité à la solution diminue d'autant plus que la solution traitée contient un grand nombre de molécules. Dans le cas de la ESPA2 (Figure IV-3), elle est maximale pour l'eau avec $2,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, plus faible pour le condensat modèle avec $2,6 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et minimale pour le condensat industriel avec $2,2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Comme pour les solutés seuls, cet effet peut être expliqué par l'adsorption des composés sur la membrane, gênant le passage de l'eau. Bien que l'adsorption de chaque composé pris individuellement diminue en

mélange, plus le mélange est complexe, plus l'adsorption (toutes molécules confondues) est importante. Cet effet est identique pour les trois membranes.

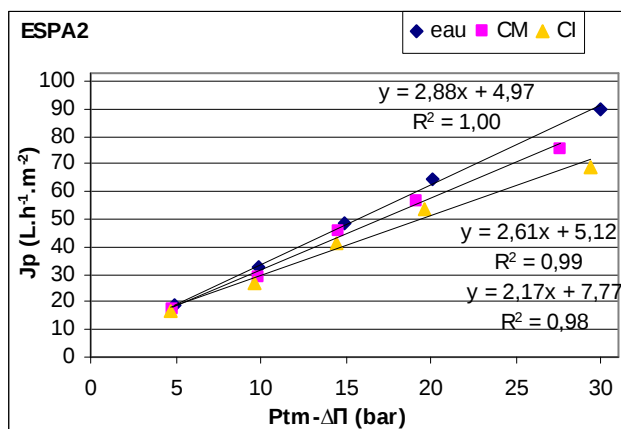


Figure IV-3 : Effet du mélange sur la densité de flux de perméat, membrane ESPA2

Dans le cas de molécules organiques, pour connaître la densité de flux que produit une solution donnée avec une membrane donnée, il est donc nécessaire de passer par l'expérience. L'utilisation d'une solution modèle donne une indication correcte mais non suffisante.

IV.2.1.4. Comparaison avec la sélection de membranes

Pour le condensat industriel, des différences de densité de flux de perméat apparaissent entre les essais de sélection de membranes avec membranes planes (§ II.3), réalisés à 30 bar, et les essais avec module spiralé (Tableau IV-1), bien que la différence de température à laquelle ont été réalisés les essais (25°C avec le pilote plan et 20°C avec le pilote spiralé) ait été prise en compte.

Excepté pour la CPA2, les valeurs de densité de flux (30 bar et FRV = 1) ramenées à 20°C sont 1,5 fois plus faibles avec le pilote spiralé. Ceci est probablement dû au fait que les valeurs de densités de flux à FRV = 1 ont été mesurées au démarrage de l'essai pour la sélection des membranes alors qu'elles l'ont été après 30 min de stabilisation avec le pilote spiralé. Un colmatage a donc pu se développer. On peut comparer de façon plus juste avec les valeurs de sélection des membranes à FRV = 2, qui ont alors été obtenues elles aussi après au moins 30 min d'essai. Bien que le FRV ne soit pas le même (FRV = 2 pour les membranes planes, FRV = 1 pour les membranes spiralées), la densité de flux avec le pilote spiralé est là encore environ 1,5 fois plus faible pour la BW30 et la ESPA2. Elle est 1,3 fois plus forte pour la CPA2.

Cette comparaison souligne le fait que les membranes planes ne représentent pas correctement les conditions de fonctionnement des modules spiralés industriels. En particulier, l'étape de sélection des membranes n'a pas permis de déceler la faible densité de flux de la BW30. Les résultats de cette sélection, s'ils permettent une comparaison correcte des membranes entre elles, ne permettent pas de tirer des conclusions définitives sur le comportement du procédé à l'échelle industrielle.

Tableau IV-1 : Comparaison des densités de flux de perméat ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) obtenues avec les pilotes plan et spiralé à 30 bar

Membrane	FRV	Pilote plan		Pilote spiralé
		25°C	Recalculée à 20°C	20°C
CPA2	1	79,3	70,5	75,7
	2	66,9	59,5	/
ESPA2	1	110,3	98,0	69,0
	2	90,6	80,5	/
BW30	1	72,9	64,8	36,7
	2	63,0	56,0	/

Ainsi, la membrane la plus intéressante en terme de production de perméat semble être la ESPA2 qui présente à la fois une perméabilité élevée et une faible sensibilité au colmatage. Ces phénomènes sont à relier à sa structure, plissée et réticulée, qui favorise le passage de l'eau tout en offrant une accessibilité faible aux molécules de taille importante.

L'utilisation de l'osmose inverse avec des solutions contenant des composés organiques engendre une diminution de la densité de flux par rapport à l'eau pure, d'autant plus importante que la solution d'alimentation contient un grand nombre de molécules (concentration élevée ou composition complexe). On ne peut donc pas se baser complètement sur la perméabilité à l'eau ni même au condensat modèle pour estimer le débit de production lors du traitement du condensat industriel. Il faudra effectuer des expériences en conditions réelles pour tout nouvel effluent chargé en molécules organiques. Par ailleurs, ces expériences révèlent une propension au colmatage en présence de molécules organiques qu'il est nécessaire de vérifier avec le condensat industriel.

IV.2.2. Taux de rétention

L'efficacité du traitement par osmose inverse est estimée par le taux de rétention des entités à éliminer de l'effluent à traiter. Dans la partie suivante, nous examinerons l'influence des paramètres opératoires sur le taux de rétention des molécules cibles. Cet apport de connaissances permettra de mieux maîtriser le procédé.

IV.2.2.1. Influence de la pression transmembranaire

Pour tous les composés, comme dans le cas de l'acide acétique avec la CPA2 (Figure IV-4), la concentration diminue dans le perméat et augmente dans le rétentat-sortie lorsque la pression transmembranaire augmente. En effet, le transfert d'eau augmente avec la pression, engendrant une dilution du perméat et une concentration du rétentat-sortie. Lors de ces essais, la concentration reste constante en entrée (C_{Re} , provenant du recyclage du perméat et du rétentat), ce qui indique qu'il n'y a pas ou peu de perte de soluté au sein du pilote après la stabilisation de 30 min. Cela est aussi confirmé par la bonne adéquation entre les valeurs $C_{Re-calc}$ et C_{Re} .

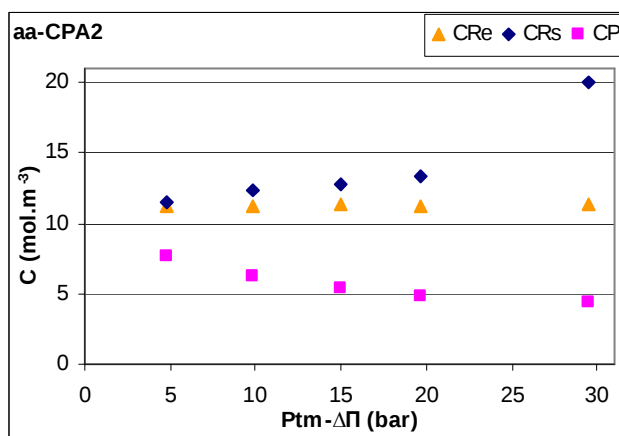


Figure IV-4 : Evolution des concentrations de l'acide acétique lors de l'augmentation de la pression transmembranaire, membrane CPA2, condensat industriel, FRV=1

Par conséquent, même si la densité de flux de soluté traversant la membrane ($J_S = C_P \cdot J_P$) augmente, le taux de rétention, calculé par rapport à C_{Re} , augmente (Figure IV-5). Un plateau, inférieur à 100%, est atteint à partir de $P_{tm} = 15$ bar. Comme mentionné dans la partie I.3.2., le fait que le taux de rétention atteigne une valeur limite inférieure à 100% est dû au couplage des densités de flux de perméat et de solutés.

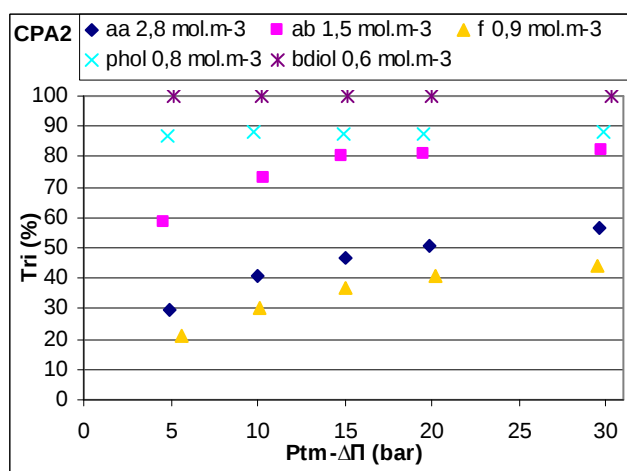


Figure IV-5 : Taux de rétention des solutés seuls (aa, ab, f, phol et bdiol), membrane CPA2

Par rapport à un objectif de traitement, il ne peut être que positif de travailler à pression transmembranaire élevée, en restant à la valeur de début du plateau.

Par ailleurs, force est de constater que les taux de rétention de l'acide acétique et du furfural restent inférieurs à 60%, même à pression élevée. Ce procédé ne permet donc pas une rétention complète des composés inhibiteurs, ce que nous allons voir en détail dans la partie suivante.

IV.2.2.2. Comparaison des solutés

Pour les trois membranes, pour des solutions des composés seuls de concentrations proches, le composé le moins bien retenu est le furfural (Tr_i compris entre -13,2 et 83,6%) suivi de l'acide acétique (entre 29,3 et 86,5%), de l'acide butyrique (entre 58,5 et 100%), du phényl-2-éthanol (entre 85,5 et 100%) et du 2,3-butanediol (entre 88,3 et 100%) (exemple de la CPA2 : Figure IV-5).

Ces résultats peuvent être reliés aux propriétés des solutés (Tableau III-2) et des membranes. En effet, il a été montré précédemment que le **furfural** s'adsorbe beaucoup (§ III.4.3.1.). Du fait de sa faible hydrophobicité ($\log K_{ow} = 0,41$) et de sa compacité, il peut ensuite diffuser facilement à travers la membrane, ce dont ne rend pas compte les coefficients de diffusion mesurés précédemment (§ III.4.4.). Le **phényl-2-éthanol**, lui, est très hydrophobe ($\log K_{ow} = 1,36$) et de taille importante ($MM = 122,16 \text{ g.mol}^{-1}$). Ainsi, malgré une adsorption élevée, il est certainement immobilisé sur la surface de la membrane par des intercalations très fortes (sorption irréversible). L'**acide acétique** est deux fois plus petit que le phényl-2-éthanol ($MM = 60,05 \text{ g.mol}^{-1}$) et assez hydrophile ($\log K_{ow} = -0,17$). On a supposé précédemment qu'il ne s'adsorbait pas vraiment sur la membrane mais se logeait dans l'eau interstitielle. Lorsque celle-ci est extraite par application de la pression transmembranaire, il a tendance à être transféré conjointement, d'autant plus facilement qu'il est de petite taille.

Comme mentionné dans la partie III.3.3.1.1., le **2,3-butanediol**, bien qu'hydrophile ($\log K_{ow} = -0,92$), ne peut atteindre l'eau interstitielle du fait de son encombrement stérique ($MM = 90,12 \text{ g.mol}^{-1}$). Il est donc bien retenu par un mécanisme de tamisage moléculaire.

L'**acide butyrique**, lui, présente un comportement intermédiaire. Il est légèrement adsorbé mais sa taille ($MM = 88,1 \text{ g.mol}^{-1}$) va à l'encontre de son transfert.

Ainsi, l'adsorption joue un rôle important mais non prédominant dans les mécanismes de transfert des solutés. Ce dernier résulte d'un couplage entre l'adsorption (partage dans l'eau ou interactions avec la membrane), l'encombrement stérique et l'hydrophilie des solutés.

IV.2.2.3. Comparaison des membranes

Les trois membranes testées présentent des différences de rétention. Pour les comparer, étant donnée l'influence de la concentration relevée précédemment sur la densité de flux, il est nécessaire d'utiliser des données obtenues à des concentrations proches (Figure IV-6).

Ainsi, la ESPA2 retient mieux toutes les molécules que la CPA2. Or les adsorptions mesurées sont équivalentes, sauf pour l'acide acétique. En revanche, elle présente une densité de flux plus élevée qui engendre une dilution plus importante du perméat. De plus, comme évoqué dans la partie III.4.3, l'accessibilité des molécules aux sites de surface est plus difficile et les espaces interpolymères sont plus petits pour la ESPA2. La diffusion des solutés s'en trouve donc certainement diminuée, même pour l'acide acétique.

La membrane BW30, de structure différente avec un revêtement, présente les taux de rétention les plus élevés pour l'acide acétique. Cette molécule n'atteint probablement pas l'eau interstitielle ; elle est donc mieux retenue qu'avec les autres membranes. Pour les trois autres molécules, l'adsorption est plus forte sur cette membrane mais les taux de rétention restent intermédiaires. En fait, la densité de flux de soluté est beaucoup plus faible que pour les autres membranes ; une fois adsorbées les molécules diffusent peu. Cela peut être la conséquence de deux phénomènes : soit l'adsorption est tellement forte que les molécules sont immobilisées sur la membrane, soit la diffusion est difficile au sein de ce matériau du fait du revêtement. Les taux de rétention ne sont cependant pas meilleurs car la densité de flux de perméat est deux fois plus faible que les autres membranes.

La courbe de rétention du furfural par la BW30 présente une « anomalie » : le taux de rétention diminue entre 20 et 30 bar. En effet, au cours de l'expérience avec cette membrane, C_{Re} a augmenté. Mais il y a également eu une forte adsorption au démarrage de l'essai (Tableau A-21, annexe IV.1 : écart important entre C_A et C_{Re} à 5 bar). Par la suite, l'augmentation de pression engendre peut-être un relargage des molécules adsorbées.

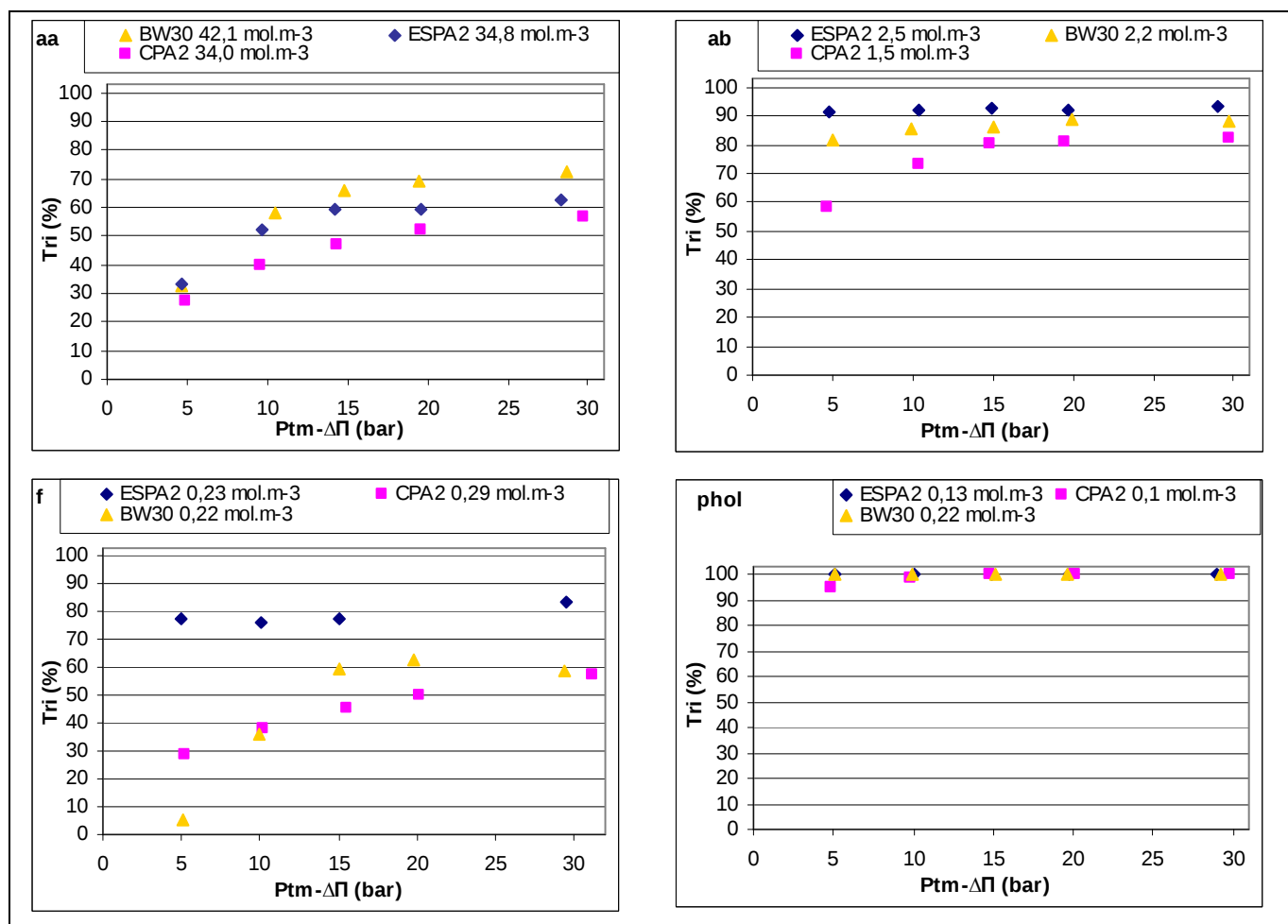


Figure IV-6 : Comparaison des taux de rétention des solutés (aa, ab, f et phol), membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Ainsi, la caractérisation des membranes réalisées au chapitre III ne permet pas totalement d'expliquer les différences de comportement des membranes en terme de rétention des solutés. En effet, un facteur non pris en compte dans la caractérisation joue un rôle important sur les taux de rétention : la densité de flux de perméat. Plus elle est élevée et plus les taux de rétention sont élevés.

IV.2.2.4. Effet de la concentration

Selon les molécules, la concentration de la solution n'a pas le même effet sur l'évolution des taux de rétention en fonction de la pression efficace (Figure IV-8). Il est également intéressant de tracer $1/Tr$ en fonction de $1/J_p$ afin d'évaluer le modèle de solubilisation-diffusion (Figure IV-8, équation I-33). S'il s'applique, la courbe obtenue est une droite de pente B, la perméabilité au soluté, identique pour toutes les concentrations.

Ainsi, pour l'**acide acétique**, le modèle SD fonctionne bien, ce qui est concordant avec le fait que son adsorption est pratiquement linéaire et qu'il se partage entre la solution et l'eau interstitielle. La concentration n'a alors pas d'influence sur le taux de rétention. En effet, lorsque la concentration augmente côté rétentat, la concentration augmente d'autant côté perméat et le taux de rétention reste constant.

Pour le **furfural**, la concentration a un effet très net sur le taux de rétention. Pour des concentrations peu élevées, les taux de rétention sont proches. Lorsque la concentration augmente de manière plus importante, le taux de rétention augmente. C'est aussi le cas pour le **phényl-2-éthanol**, si l'on considère que le taux de rétention de 100% obtenu pour la concentration $0,1 \text{ mol.m}^{-3}$ est artificiel du fait de la faible valeur de la concentration (les concentrations dans le perméat sont inférieures à la limite de quantification). Pour ces deux composés, ces phénomènes sont à relier à leur adsorption. Dans la première partie de l'isotherme d'adsorption (linéaire), une augmentation de la concentration n'a pas d'effet sur le taux de rétention. Lorsqu'on atteint le plateau, une forte augmentation de la concentration de la solution engendre une plus faible augmentation de la concentration dans la membrane et donc une faible augmentation de la concentration dans le perméat : le taux de rétention augmente. Du fait de cette adsorption non linéaire, le modèle de solubilisation-diffusion ne s'applique pas du tout : les courbes $1/Tr = f(1/J_p)$ ne sont pas linéaires et ne se superposent pas.

Pour l'**acide butyrique**, la pente et donc la perméabilité B est plus faible que pour l'acide acétique. En effet, les taux de rétention obtenus sont plus élevés. Il y a une légère influence de la concentration, à relier avec l'adsorption de forme un peu plus « saturante » que l'acide acétique, mais les effets sont moins flagrants que pour le furfural et le phényl-2-éthanol.

La variation de la concentration a peu d'effet sur le taux de rétention du **2,3-butanediol**. Il est bien retenu sans être adsorbé. Une augmentation de la concentration n'aura effectivement pas d'effet dans ce cas car c'est l'effet stérique qui prime. La variation de B n'est pas exploitable.

Etant donné l'effet de l'augmentation de la concentration sur la densité de flux de perméat, on aurait pu s'attendre à des résultats différents. En effet, pour les composés qui s'adsorbent le plus (furfural et phényl-2-éthanol), l'augmentation de concentration engendre une diminution de la densité de flux. Ainsi, le perméat est moins dilué, ce qui aurait pu conduire à une augmentation de sa concentration. Ce n'est pas le cas ici, ce sont les interactions soluté-membrane qui prévalent.

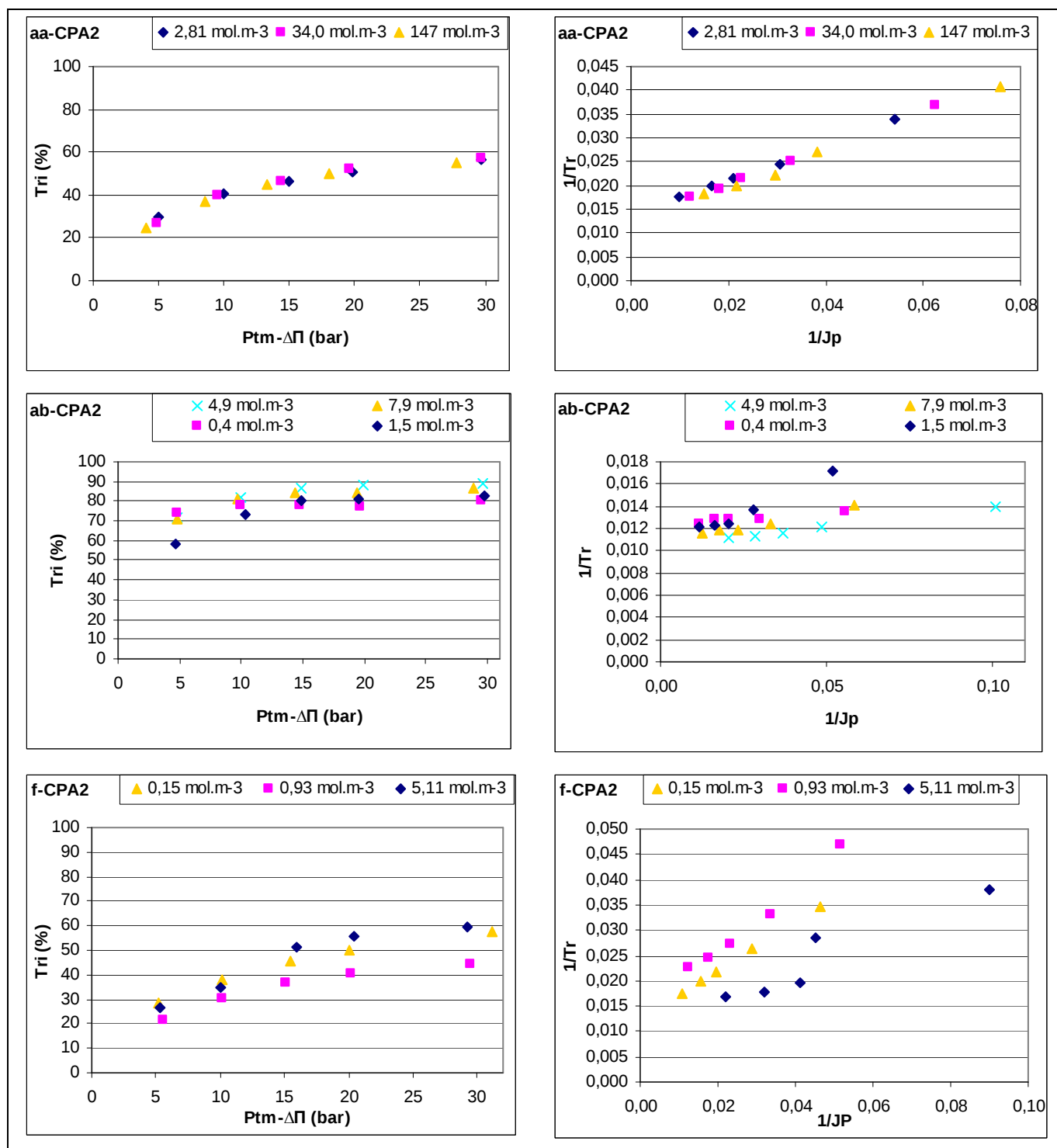


Figure IV-7 : Influence de la concentration sur le taux de rétention et son inverse, (aa, ab et f) avec membrane CPA2

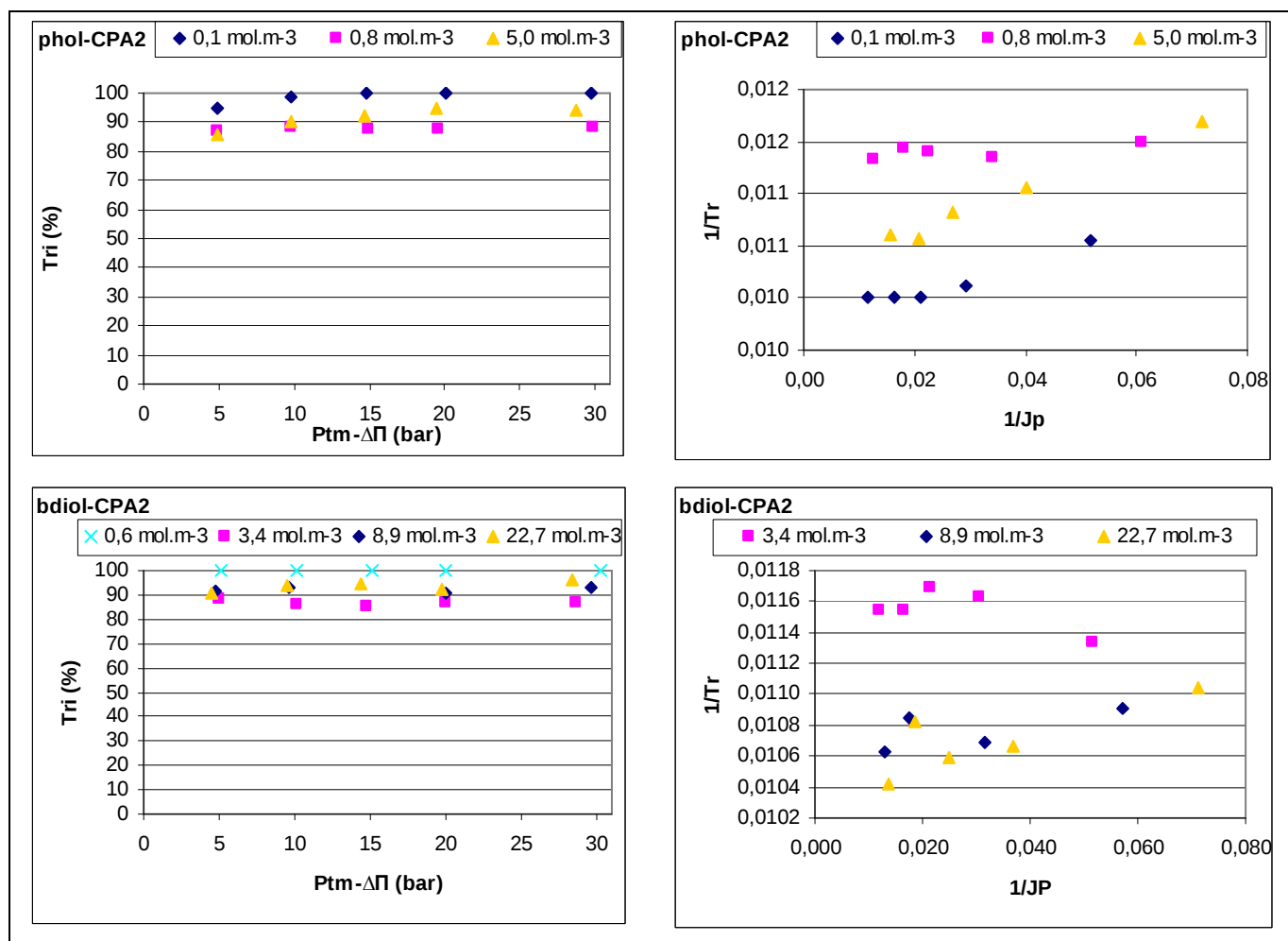


Figure IV-8 : Influence de la concentration sur le taux de rétention et son inverse, (phol et bdiol) avec membrane CPA2

IV.2.2.5. Effet du mélange

Quelle que soit la membrane, à part pour le phényl-2-éthanol et le furfural avec la CPA2, les taux de rétention augmentent lorsque le soluté est en mélange (exemples les plus explicites : Figure IV-9, l'ensemble des figures est présenté en annexe IV.3).

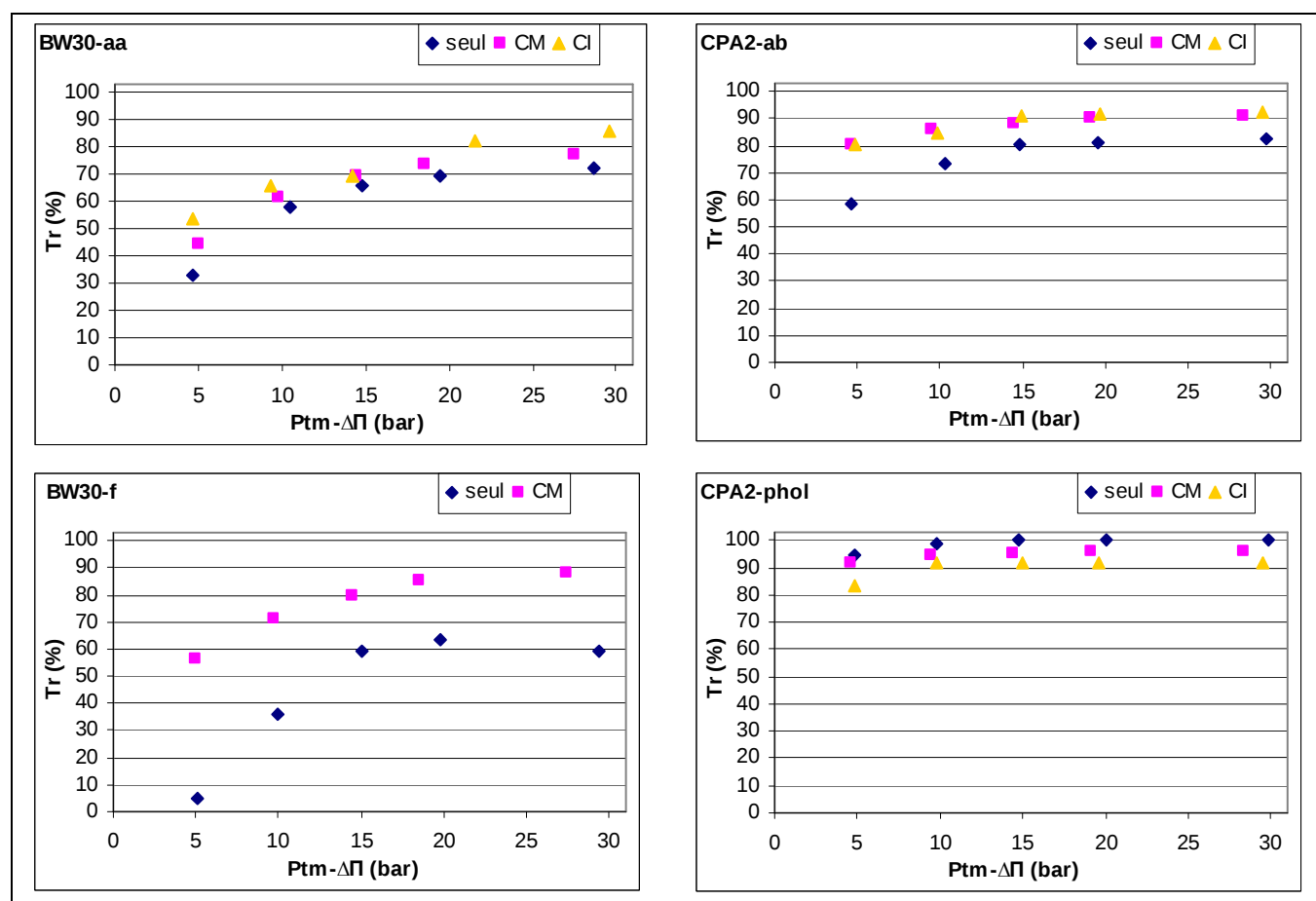


Figure IV-9 : Influence du mélange sur le taux de rétention des solutés (aa, ab, f et phol), exemples pour les membranes CPA2 et BW30

Avec la CPA2, en mélange équimolaire qui permet de mieux juger les compétitions entre les molécules, les acides sont mieux retenus et les molécules aromatiques moins bien que seules. Il y a donc des effets de couplage entre les molécules. L'adsorption des molécules aromatiques engendre une diminution de la densité de flux de perméat. L'acide acétique, dont le passage est lié à celui de l'eau est alors mieux retenu. En ce qui concerne l'acide butyrique, son adsorption est en compétition avec celles des molécules aromatiques, dont l'adsorption est prépondérante en mélange. Son taux de rétention augmente car il développe avec la membrane moins d'interactions favorisant son passage. De plus, il a été mentionné que les acides organiques peuvent former des agrégats moléculaires qui ont alors un encombrement stérique tel qu'il sont mieux retenus (Tödtheide et al. 1997)

Le taux de rétention des molécules aromatiques, lui, diminue avec cette membrane. Il peut y avoir des effets d'entraînements par les flux des acides (Weissbrodt et al. 2001).

Avec les condensats, pour les acides et le phényl-2-éthanol, les effets sont les mêmes qu'en mélange équimolaire : le taux de rétention des acides augmente, celui du phényl-2-éthanol diminue. Il en est de même pour le furfural avec la CPA2.

Cependant, avec les deux autres membranes, le furfural est mieux retenu en mélange que seul. La surface de la ESPA2 étant moins accessible aux solutés, la présence des autres molécules

rend peut être le passage de cette molécule plus difficile. Pour la BW30, les interactions sont a priori totalement différentes. La compétition avec les autres molécules engendre une diminution de son passage.

IV.2.2.6. Comparaison avec la sélection de membranes

Pour les membranes CPA2 et ESPA2 et pour toutes les molécules, les taux de rétention obtenus avec le pilote spiralé à 30 bar sont plus faibles, voire beaucoup plus faibles pour l'acide acétique, qu'avec le pilote à membranes planes. Par exemple, à pH naturel et avec la membrane CPA2 à 30 bar, le taux de rétention de l'acide acétique est de 61,1% avec le pilote spiralé au lieu de 90,6% lors de la sélection de membranes. Cependant, les densités de flux de perméat, qui ont un impact sur les concentrations du perméat en le diluant plus ou moins, sont différentes, ainsi que les FRV (§ IV.2.1.4.). Il est donc difficile d'effectuer une comparaison juste. Quoiqu'il en soit, la mauvaise rétention de l'acide acétique n'a pas été prévue par ces essais préliminaires.

Afin de mieux différencier les membranes et les solutés, il aurait fallu conduire les essais de sélection de membranes à une pression plus faible, mais nous n'avions alors pas conscience des fortes densités de flux que nous allions obtenir à 30 bar.

IV.2.3. Performances et interactions

A la lumière des résultats obtenus tant pour la densité de flux de perméat que pour les taux de rétention, il ressort que les interactions solutés-membranes permettent d'expliquer partiellement mais pas totalement les performances du procédé en fonction des conditions opératoires testées (pression, concentration, nature de la solution).

En ce qui concerne, le taux de rétention des solutés, les effets stériques priment sur les effets d'adsorption : le phényl-2-éthanol et le 2,3-butanediol sont tous deux très bien retenus alors que le premier s'adsorbe beaucoup et le second pas du tout sur les membranes. C'est en fait leur encombrement qui conduit à leur forte rétention.

Les rétentions peu élevées du furfural et de l'acide acétique, de plus petite taille, sont liées à des phénomènes différents : l'acide acétique passe conjointement à l'eau tandis que l'adsorption semble favoriser le passage du furfural.

La nature de l'adsorption permet d'expliquer les effets différents de l'augmentation de la concentration sur le taux de rétention. Il n'y a aucune conséquence sur celui de l'acide acétique dont l'adsorption est linéaire, le modèle de solubilisation-diffusion s'applique.

Pour les molécules dont l'isotherme d'adsorption est de type Langmuir, l'augmentation de la concentration d'alimentation a peu d'effet aux faibles concentrations, dans la partie linéaire de l'isotherme. Aux plus fortes concentrations, une fois le plateau de l'isotherme atteint, l'augmentation de la concentration d'alimentation engendre un taux de rétention plus élevé. Pour ces molécules, le modèle SD ne s'applique pas, si la perméabilité B est supposée constante.

Les phénomènes d'adsorption permettent aussi d'expliquer la diminution de densité de flux de perméat en présence des solutés organiques : plus le nombre de molécules adsorbées augmente (molécules très adsorbées, concentrations élevées, mélanges complexes), plus la densité de flux diminue.

Par ailleurs, en mélange, les taux de rétention peuvent augmenter (acides, furfural avec ESPA2 et BW30). Cela est dû à la fois à la diminution de la densité de flux de perméat, aux compétitions pour les sites d'adsorption et à la formation d'agrégats moléculaires en solution. Cependant, pour certains solutés, le taux de rétention diminue (phényl-2-éthanol, furfural avec CPA2), ce qui a pu être engendré par un couplage des densités de flux de solutés avec les molécules traversant fortement les membranes. On ne peut donc pas relier directement ces effets avec les interactions soluté-membrane car d'autres phénomènes sont en jeu, en particulier les interactions entre les molécules en solution.

Il est également indispensable de souligner que les essais réalisés avec les membrane planes sont peu représentatifs des essais avec le pilote à membrane spiralée. Avec les membranes planes, les densités de flux de perméat sont plus ou moins élevées selon les membranes et les taux de rétention sont toujours surestimés. Même le classement des performances des membranes est différent. Il faudrait donc revoir la méthodologie de ces essais pour avoir des résultats plus concordants avec ceux du pilote spiralé.

IV.3. Traitement du condensat industriel

Maintenant que nous appréhendons mieux les divers phénomènes qui peuvent avoir lieu lors de la filtration, nous allons étudier le traitement du condensat industriel, en vue de son recyclage en fermentation alcoolique. Nous reprendrons ici certains résultats présentés précédemment, mais avec un point de vue différent. De plus, nous présenterons les résultats obtenus en ce qui concerne l'inhibition de fermentation, ainsi qu'avec des conditions opératoires nouvelles : le FRV pour connaître l'évolution des performances au cours de l'avancée du traitement et le pH pour améliorer la rétention des acides, en particulier de l'acide acétique.

Le comportement des acides formique et hexanoïque et du 2,3-butanediol ne seront pas détaillés ici. En effet, les analyses de l'acide formique sont peu fiables car au cours des essais est apparu sur les chromatogrammes un pic interférent, indiquant la présence dans les échantillons d'un autre composé ayant un temps de rétention en HPLC proche. Quels que soient les essais, l'acide hexanoïque est, quant à lui, retenu à 100%, certainement du fait de sa masse molaire élevée ($MM = 116,2 \text{ g.mol}^{-1}$). Le 2,3-butanediol n'a pas pu être analysé pour les essais avec la membrane CPA2. Avec les autres membranes, sa concentration dans le perméat est toujours faible et son taux de rétention élevé, compris entre 98 et 100% avec la ESPA2 et 97 et 99% avec la BW30. Les paramètres opératoires étudiés n'ont pas eu d'influence notable sur ceux-ci. De plus, sa rétention ne représente pas un enjeu important du

traitement car il est très peu inhibiteur (aucune inhibition décelée pour une concentration de 222 mol.m^{-3} , (Morin Couallier 2004)). Par ailleurs, rappelons que le furfural était absent de ce lot de condensat.

Pour ces raisons, les tableaux de l'annexe IV.4 et la discussion qui suit ne présentent que les résultats des acides acétique, propanoïque, butyrique, valérique et du phényl-2-éthanol.

IV.3.1. Influence de la pression transmembranaire

Bien que l'augmentation de la pression transmembranaire améliore la rétention des solutés, elle ne doit pas générer des densités de flux supérieures à $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, d'après les fournisseurs. Nous allons déterminer à quelle pression cela correspond pour le condensat industriel et vérifier que l'effet est le même sur l'inhibition de la fermentation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau A-25, annexe IV.4.

IV.3.1.1. Sur la densité de flux de perméat

Avec le condensat industriel, les membranes CPA2 et ESPA2 présentent des densités de flux équivalentes (Figure IV-10), tandis que la BW30 produit deux fois moins de perméat pour une même pression transmembranaire. Par régression linéaire, la perméabilité à la solution vaut respectivement 2,4 ; 2,3 et $1,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour les membranes CPA2, ESPA2 et BW30.

La membrane qui subit la plus faible perte de densité de flux par rapport à l'eau est la CPA2 ($A_{\text{eau}}=2,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$). La membrane ESPA2 a beau présenter une perméabilité à l'eau plus élevées que la CPA2 ($A_{\text{eau}}=2,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$), elle ne s'avère pas plus intéressante qu'elle en présence du condensat industriel. Elle n'était pourtant pas beaucoup plus adsorbante en RFA. Cependant, il a été vu précédemment qu'elle était plus plissée. Ainsi, les molécules qui atteignent les vallées de la membrane seraient moins sensibles au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel, aspect non pris en compte en réacteur fermé agité. Le colmatage généré par cette adsorption est donc moins réversible que pour la CPA2.

La BW30 subit la plus grande diminution de densité de flux ($A_{\text{eau}}=1,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$), à relier avec son caractère plus adsorbant.

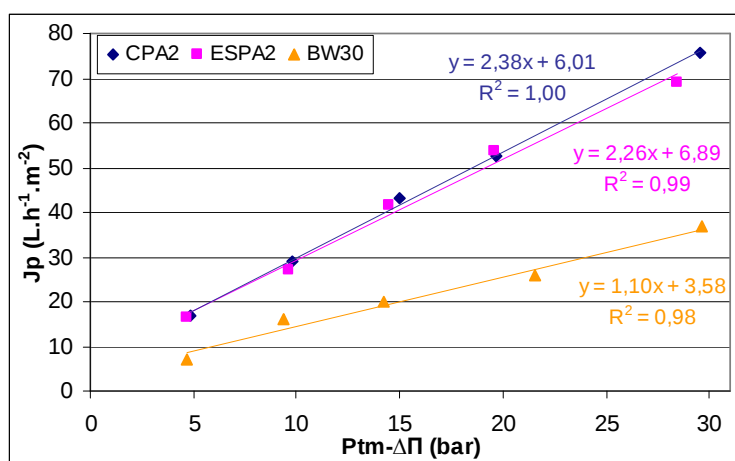


Figure IV-10 : Influence de la pression transmembranaire sur la densité de flux de perméat avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Par ailleurs, rappelons que pour le traitement d'effluents industriels chargés en micropolluants, afin d'éviter un colmatage trop rapide des membranes, les fabricants de membranes recommandent de fonctionner à des densités de flux maximales de $30 \text{ L.h}^{-1}\text{m}^{-2}$. Cela implique ici de fonctionner à une pression transmembranaire maximale d'environ 10 bar pour les membranes CPA2 et ESPA2 et de 25 bar pour la BW30.

IV.3.1.2. Sur la rétention des composés

En ce qui concerne les composés cibles, comme mentionné pour les solutés seuls (§ IV.2.2.3.) il apparaît que, pour la totalité d'entre eux, la membrane la plus efficace est la BW30, suivi de la ESPA2 puis de la CPA2. Ces différences sont plus visibles aux basses pressions et pour les composés ayant de faibles taux de rétention comme les acides acétique et propanoïque.

Par exemple, pour l'acide acétique à $P_{tm} = 10$ bar, la concentration dans le perméat est de $6,2 \text{ mol.m}^{-3}$ avec la CPA2 et $3,9 \text{ mol.m}^{-3}$ avec la BW30.

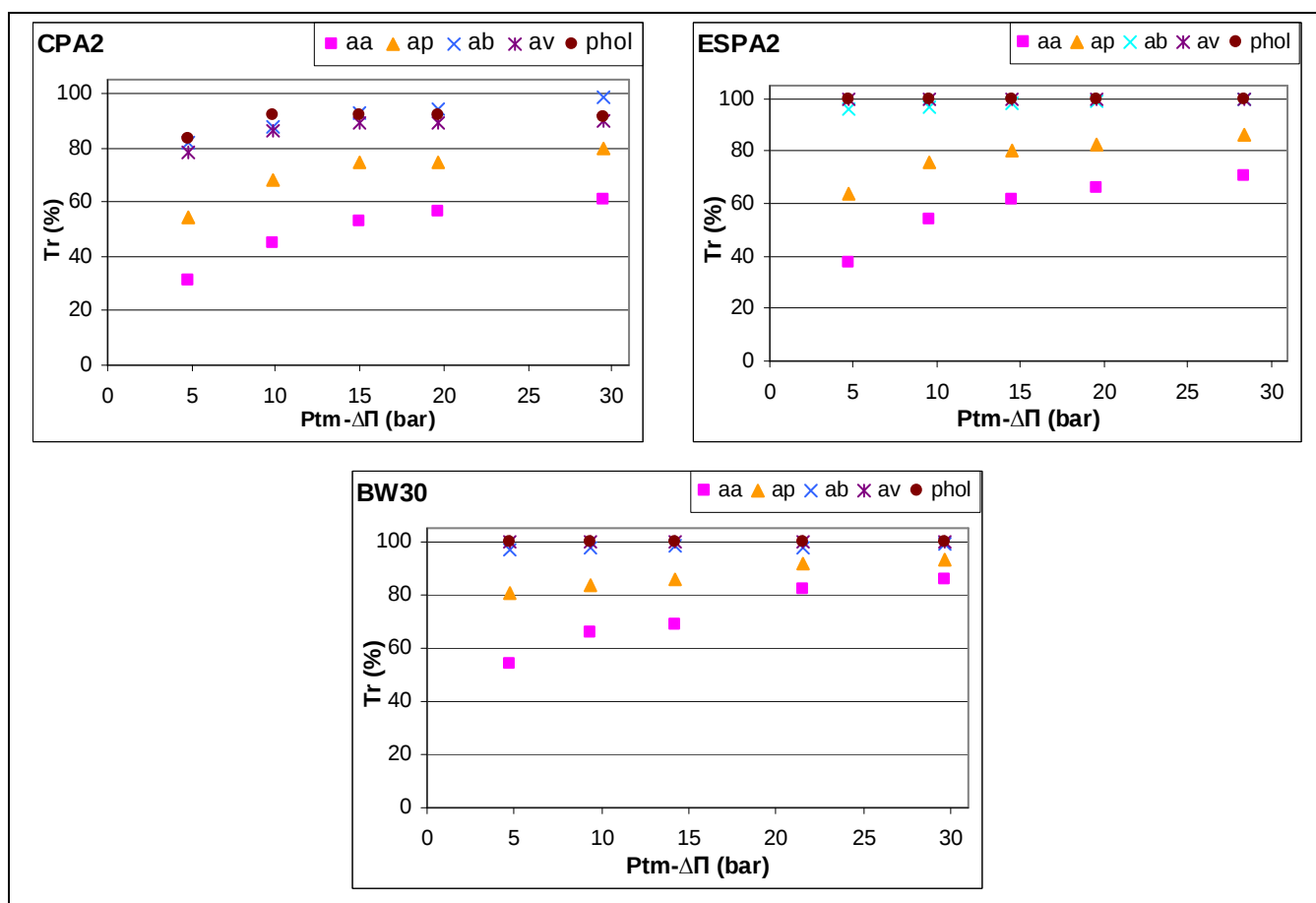


Figure IV-11 : Taux de rétention des solutés (aa, ap, ab, av, phol) en fonction de la pression transmembranaire avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Comme pour l'étude des solutions modèles, le palier de rétention est atteint pour une pression transmembranaire de 15 bar. Les acides acétique et propanoïque sont les molécules les moins retenues avec un taux de rétention à 15 bar compris entre 52,7 et 69,1% pour le premier et 74,3 et 85,5% pour le second. L'acide acétique, très concentré dans le condensat industriel risque donc de poser problème lors du recyclage du perméat en s'accumulant et sans doute gênant la fermentation.

En considérant les recommandations des fabricants, le coût énergétique de travailler à haute pression et le gain de rétention, il ne paraît pas judicieux de travailler à des pressions supérieures à 15 bar. Cette valeur limite est proche de celle de 10 bar préconisée lors de l'étude de la densité de flux de perméat. Bien que la BW30 présente des taux de rétention plus élevés, sa densité de flux de perméat est faible ; il faudrait donc installer une surface membranaire plus importante pour obtenir la même production qu'avec les autres membranes. De ce point de vue, elle est moins performante.

IV.3.1.3. Sur l'inhibition de la fermentation

Bien que le test de fermentation ait une variabilité élevée et ne soit qu'un test qualitatif, on remarque que l'abattement de l'inhibition de fermentation augmente lorsque la pression augmente (Figure IV-12). Le perméat devient moins inhibiteur. Cela est sans doute dû à la diminution des concentrations en solutés dans le perméat, du fait de l'augmentation de la densité de flux J_p .

On peut considérer que la membrane la plus efficace en terme d'abattement d'inhibition est la ESPA2, suivie aux faibles pressions de la CPA2 et aux fortes pressions de la BW30. Les résultats ne sont pas en adéquation totale avec les taux de rétention mais il s'agit ici d'un paramètre global qui prend en compte la totalité de l'effluent et non des solutés donnés. En particulier, la BW30 est totalement inefficace en terme d'abattement d'inhibition à basse pression, ce qui laisse supposer qu'elle laisse passer d'autres composés que ceux quantifiés pour cette étude, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres membranes. Les résultats à 30 bar sont concordants avec ceux de sélection de membranes, à part pour la CPA2 dont l'abattement est plus faible avec le pilote spiralé, comme le sont les taux de rétention en solutés (§ IV.3.1.2.).

Comme pour les taux de rétention, on peut en conclure qu'il n'est pas utile de travailler à des pressions supérieures à 15 bar. Cependant, pour la BW30, il ne faudra pas travailler à des pressions inférieures à 15 bar non plus. La membrane qui apparaît comme la plus intéressante à la fois en terme de densité de flux et de rétention de solutés est la ESPA2, en travaillant à une pression transmembranaire de 10 bar.

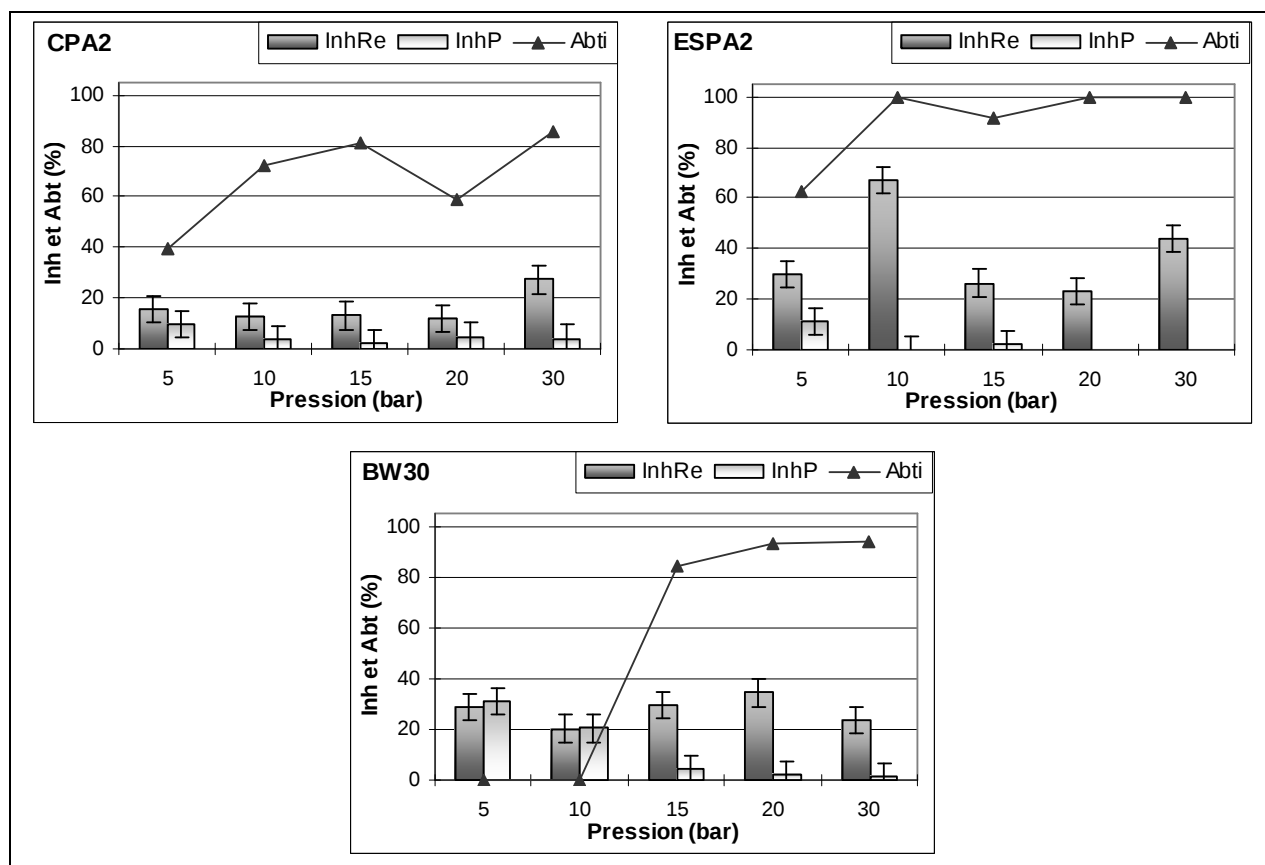


Figure IV-12 – Influence de la pression sur l'inhibition et son abattement avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

IV.3.2. Influence du pH

A leur sortie des évaporateurs, les condensats ont un pH naturel acide, autour de 3,5. Ils ont un fort pouvoir tampon autour de pH = 5 (Figure IV-13), avec un saut de pH vers 7 qui survient après l'ajout de soude à une concentration de 15 meq.L⁻¹ de condensat, soit 300 mL de soude 1N pour un volume de cuve de 20 L. Comme mentionné précédemment, lorsque le pH des condensats augmente, les acides s'ionisent. Leur rétention peut donc être modifiée.

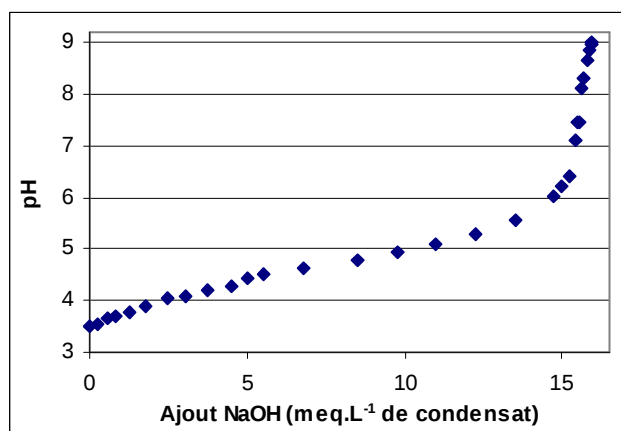


Figure IV-13 : Mise en évidence du pouvoir tampon des condensats

Les résultats sont rassemblés dans le tableau A-26, annexe IV.4.

IV.3.2.1. Sur la densité de flux de perméat

Les essais ont été menés à pression transmembranaire constante (5 bar). Les valeurs initiales de densité de flux de perméat obtenues à pH naturel (Figure IV-14) sont équivalentes à celles obtenues dans les mêmes conditions lors de l'étude de l'influence de la pression transmembranaire. La densité de flux de perméat de la BW30 reste constante sur la gamme de pH étudiée alors que celle des deux autres membranes diminue jusqu'à pH = 7,5. Entre pH 3,5 et 7,5, la diminution de densité de flux est de 10,5 % pour la CPA2 et 16,5% pour la ESPA2.

La perméabilité A des membranes, calculée en considérant que la soude est totalement retenue, est constante (Figure IV-15) pour la ESPA2, alors qu'elle augmente légèrement pour la CPA2 et la BW30. Ainsi, la diminution de la densité de flux peut être attribuée à la diminution de la pression efficace due à l'ajout et la rétention de soude ainsi qu'à une meilleure rétention des solutés, en particulier pour la ESPA2. Cela a moins d'impact sur la densité de flux de la BW30 car comme elle est faible, la concentration en soude côté rétentat, et donc la pression osmotique, augmente moins que pour les deux autres membranes. De plus, la diminution de la pression efficace pourrait être compensée par une augmentation de la perméabilité A attribuée à l'effet du pH sur la structure de la membrane. En effet, l'apparition des charges négatives internes à la membrane pourrait élargir les espaces intermoléculaires par répulsion électrostatique (Berg et al. 1997). Ce phénomène est également important pour la CPA2, mais pas pour la ESPA2. En effet, elle est plus réticulée que la CPA2 et présente moins de fonctions -COOH susceptibles de s'ioniser. Sa porosité est donc moins susceptible d'augmenter.

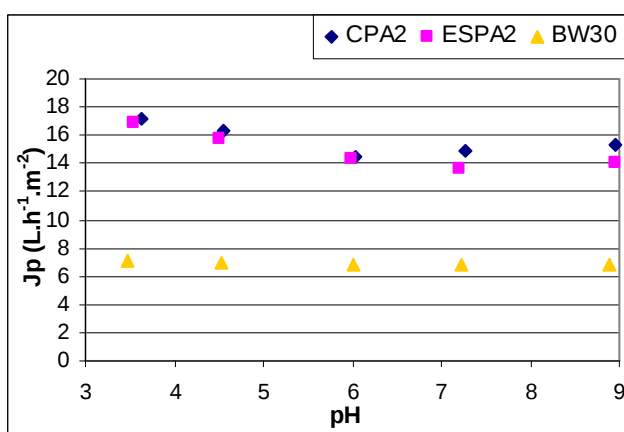


Figure IV-14 : Influence du pH sur la densité de flux de perméat ($P_{tm} = 5$ bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

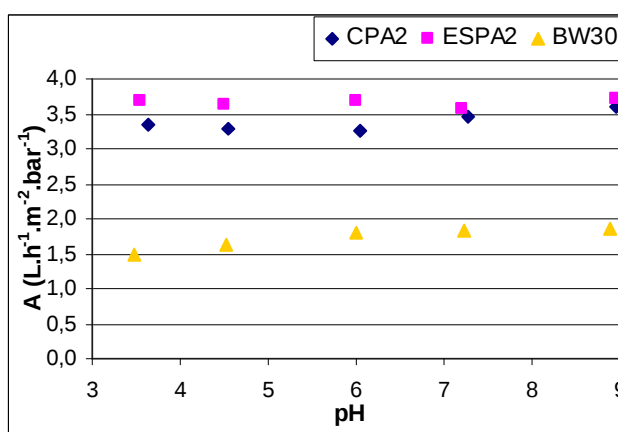


Figure IV-15 : Influence du pH sur la perméabilité à la solution ($P_{tm} = 5$ bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Avec le condensat modèle, pour la CPA2 (Tableau A-24, annexe IV.4), la densité de flux de perméat est plus élevée qu'avec le condensat industriel et diminue moins lorsque le pH augmente. En effet, il y a moins d'espèces en solution, engendrant une pression osmotique moins forte côté rétentat lors de leur rétention.

En revanche, comme avec le condensat industriel, la perméabilité A augmente avec le pH. Cela est dû à l'augmentation de la porosité décrite ci-dessus. Ainsi, l'effet de charge est identique pour les deux condensats.

IV.3.2.2. Sur la rétention des composés

L'augmentation du pH n'a pas d'impact sur le taux de rétention du phényl-2-éthanol, molécule neutre non ionisable : il reste dans tous les cas très élevé.

En revanche, lorsque le pH augmente, les concentrations de tous les acides, comme par exemple l'acide propanoïque (Figure IV-16), dans les rétentats entrée et sortie restent à peu près constantes tandis qu'elles diminuent fortement dans le perméat.

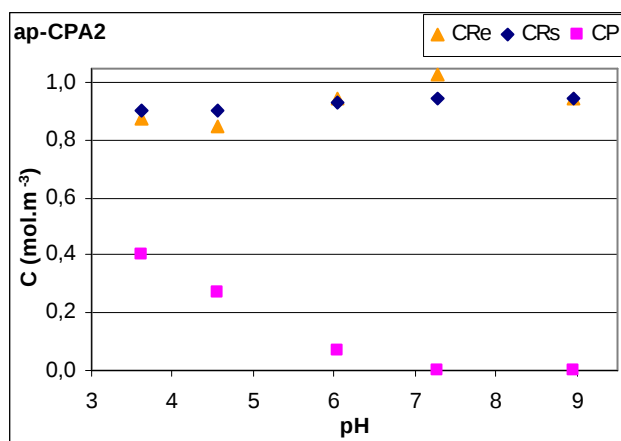


Figure IV-16 : Evolution des concentrations en acide propanoïque en fonction du pH, membrane CPA2

Par conséquent, les taux de rétention des acides augmentent lorsque le pH augmente (Figure IV-17). Par exemple, le taux de rétention de l'acide acétique avec la ESPA2 passe de 39,4% à pH naturel à 100% à pH = 7,3. En effet, comme mentionné précédemment, les acides s'ionisent et des répulsions électrostatiques avec la membrane, elle aussi chargée négativement, se mettent en place (Ozaki et Li 2002 ; Bellona et Drewes 2005). Il en résulte une diminution de la perméabilité B (Tableau A-27, annexe IV.4) due au changement de forme moléculaire des acides.

Bien que les différences s'aplanissent lorsque le pH augmente, le classement des membranes en terme de rétention des composés cibles reste le même, à savoir CPA2<ESPA2<BW30. Une fois le saut de pH dépassé (~7), l'augmentation du pH n'améliore plus significativement les taux de rétention. Il n'apparaît donc pas intéressant de travailler à un pH supérieur à cette valeur, qui entraînerait une consommation importante de soude, sans amélioration des performances.

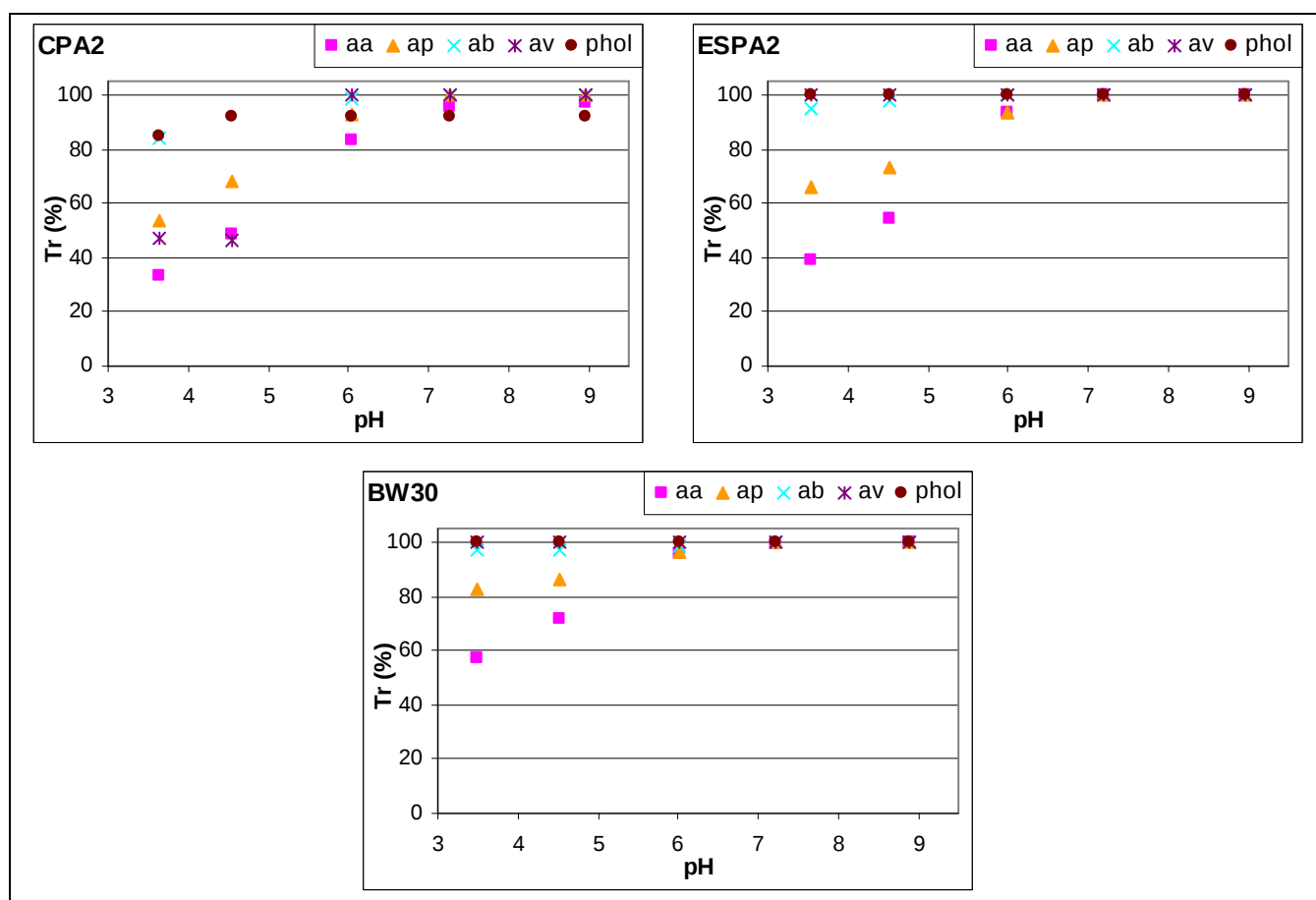


Figure IV-17 : Taux de rétention des solutés (aa, ap, ab, av, phol) en fonction du pH avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

IV.3.2.3. Sur l'inhibition de la fermentation

Pour la BW30, l'abattement de l'inhibition semble peu influencé par le pH (le point à 4,5 semble être une erreur de mesure). Avec les membranes CPA2 et ESPA2, l'abattement augmente lorsque le pH augmente (Figure IV-18), ce qui concorde avec la diminution des concentrations en acides dans le perméat. Cependant, ceci est valable seulement jusqu'à pH neutre ; pour des valeurs plus élevées l'abattement rediminue.

D'une manière générale, l'amélioration de la fermentescibilité avec le pH n'est pas probante, comme nous l'avons déjà pressenti lors de l'étude de sélection des membranes.

Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène, paradoxal puisque l'on a vu précédemment que la rétention des acides augmente avec le pH. La modification de la composition ionique du moût de fermentation à pH basique peut engendrer une modification de sa pression osmotique et perturber les levures (Leveau et Bouix 1993). De plus, la fermentescibilité prend en compte des composés inhibiteurs non quantifiés par les méthodes chromatographiques développées pour ce travail. Si la porosité des membranes est plus élevée à pH basique, le passage de molécules non chargées négativement (et non identifiées par l'analyse) peut être favorisé. Avec la BW30, cet effet est beaucoup moins marqué, du fait des densités de flux plus basses : l'abattement reste élevé sur toute la gamme de pH.

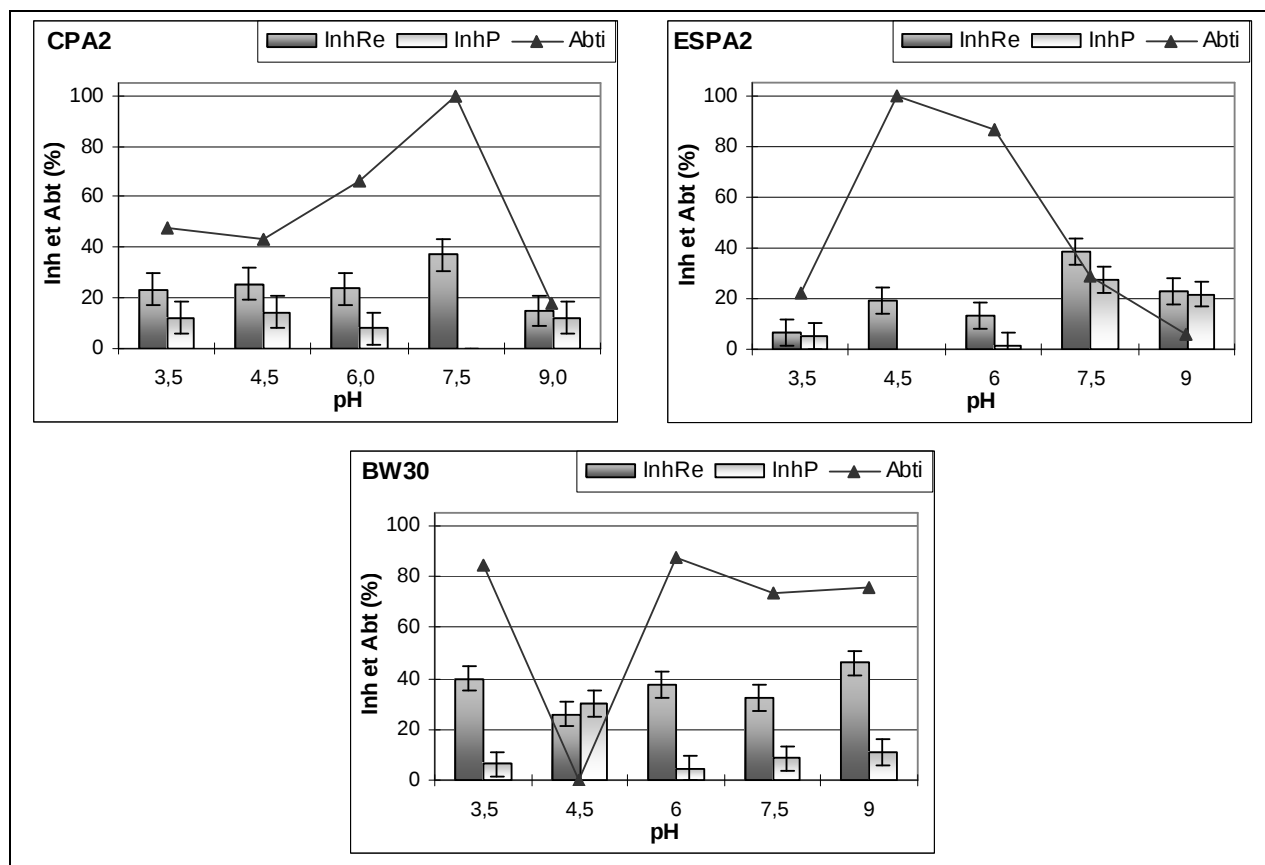


Figure IV-18 : Influence du pH sur l'inhibition et son abattement avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Comme mentionné dans la littérature, l'augmentation du pH améliore la rétention des acides. Cependant, l'abattement de l'inhibition n'est plus amélioré au-delà d'une valeur de pH proche de 7. Cela peut être dû à la modification de la composition ionique des moûts dilués avec les perméats basiques ou à l'augmentation de la porosité des membranes à $\text{pH} > 7$ qui favorise le passage de certaines molécules, si elles ne portent pas de charge négative. La modification du pH engendre également une diminution de la densité de flux de perméat.

IV.3.3. Influence du FRV

L'augmentation du FRV engendre une augmentation des concentrations côté rétentat, comme le montre le changement de couleur du condensat de départ qui passe de jaune pâle à jaune franc (Figure IV-19). Il a été vu précédemment (§ IV.2.) que l'augmentation de la concentration peut avoir une influence sur les performances du procédé. En particulier, pour les acides, elle entraîne une augmentation de leur concentration dans le perméat. Si l'effet est le même avec le condensat industriel, le fermentation risque d'être affectée par le recyclage du perméat.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau A-27, annexe IV.4.



Figure IV-19 : Aspect du rétentat-entrée lors de l'augmentation du FRV avec le condensat industriel à pH naturel

IV.3.3.1. Sur la densité de flux de perméat

Lorsque le FRV augmente, la densité de flux de perméat diminue progressivement (Figure IV-20), et ce quel que soit le pH. Cela correspond à l'effet de la concentration observé pour les solutés seuls (§ IV.2.2.). Cette tendance peut être expliquée par deux phénomènes concomitants. D'une part, l'augmentation des concentrations côté rétentat engendre une diminution de la pression efficace. D'autre part, un colmatage peut avoir lieu, ce qui est validé par le fait que la perméabilité A (Figure IV-21) diminue elle aussi.

En ce qui concerne l'essai avec la ESPA2 à pH7, la densité de flux de perméat diminue plus rapidement qu'à pH naturel, lorsque le FRV augmente. En effet, la pression osmotique côté rétentat augmente plus rapidement du fait de la rétention de la soude ajoutée pour modifier le pH du condensat. La pression efficace diminue donc plus brusquement. En revanche, les perméabilités sont identiques à celles de l'essai à pH naturel (Figure IV-21). Il n'y a donc pas de colmatage supplémentaire à pH7 ; la diminution de la densité de flux serait uniquement due à la rétention de la soude et à la diminution consécutive de la pression efficace. Le dernier point de cet essai (FRV = 7) est beaucoup plus bas ; mais ce résultat est sujet à caution car il ne restait presque plus de liquide dans la cuve d'alimentation.

En terme de densité de flux, il n'est pas avantageux de travailler à pH7, puisqu'alors la forte diminution de la densité de flux engendre une production faible de perméat.

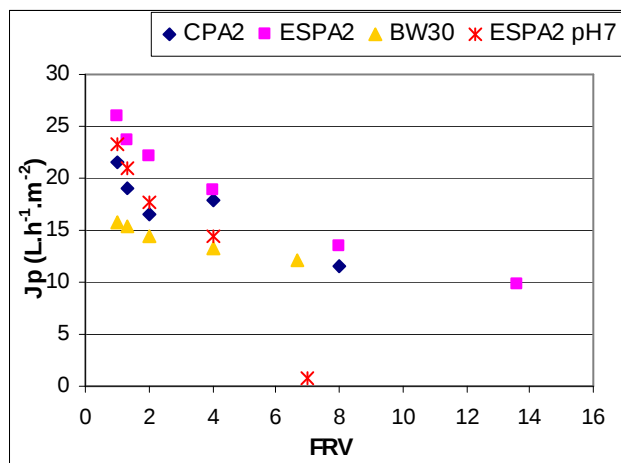


Figure IV-20 : Evolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

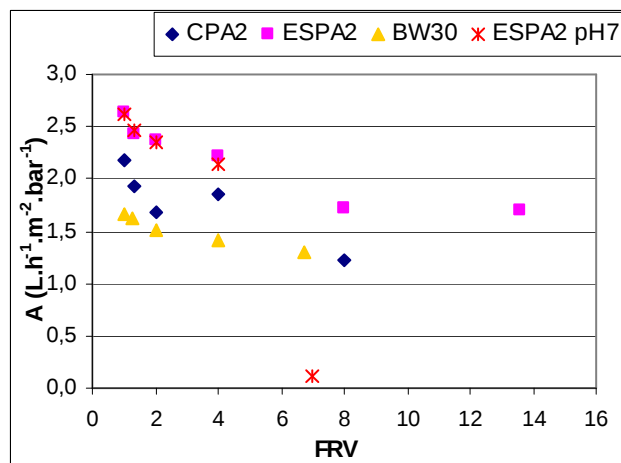


Figure IV-21 : Evolution de la perméabilité à la solution en fonction du FRV avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

IV.3.3.2. Sur la rétention des composés

Lorsque le FRV augmente, pour tous les composés, les concentrations côté rétentat augmentent ; par conséquent celle du perméat instantané augmente aussi (Figure IV-22), ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la concentration. Cette augmentation est surtout notable pour l'acide acétique avec la ESPA2, pour lequel les concentrations des perméats instantanés deviennent même supérieures à celles de l'alimentation initiale à partir de $FRV = 4$. Les concentrations du perméat moyen augmentent dans une moindre mesure car ce dernier est dilué par l'accumulation des perméats produits depuis le commencement de l'essai. Ces concentrations restent inférieures à celles de l'alimentation initiale, ce qui est intéressant en terme de traitement.

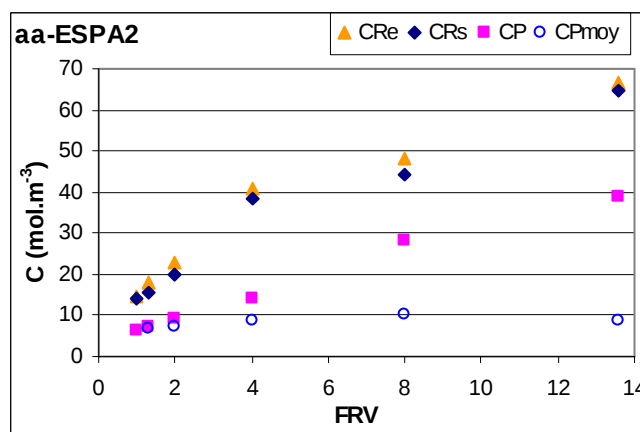


Figure IV-22 : Evolution des concentrations en acide acétique lors de l'augmentation du FRV avec le condensat industriel à pH naturel, membrane ESPA2

A pH7, pour un même $FRV \geq 4$, les concentrations en acides côté rétentat sont plus élevées qu'à pH naturel, et plus faibles dans les perméats (Figure IV-23), confirmant une meilleure rétention de ces solutés.

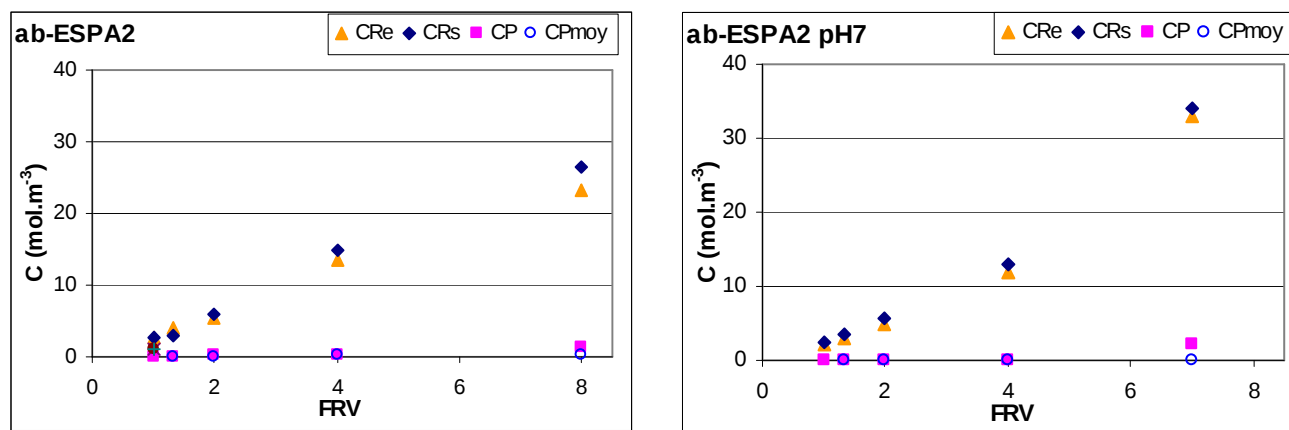


Figure IV-23 : Comparaison des concentrations en acide butyrique lors de l'augmentation du FRV avec le condensat industriel, membranes ESPA2 à pH naturel et pH7

Avec les trois membranes, les taux de rétention instantanés (Equation II-17) de tous les solutés (Figure IV-24) restent relativement constants lors des essais (sauf pour les acides avec les membranes ESPA2 aux forts FRV). Les membranes ont donc un comportement stable lors de la concentration du condensat. La diminution des taux de rétention des acides avec la ESPA2 pourrait être due à celle de la densité de flux de perméat, que ne serait alors pas accompagnée d'une diminution de densité de flux des acides. Les perméats sont alors moins dilués.

On note une légère diminution du taux de rétention du phényl-2-éthanol en particulier avec les membranes CPA2 et ESPA2, ce qui concorde avec l'influence de la concentration remarquée précédemment (§ IV.2.2.4).

L'étude des taux de rétention instantanés permet de valider le fait que les tendances décrites avec les solutions modèles sont applicables au condensat industriel. En revanche, elle ne permet en aucun cas d'estimer l'efficacité du traitement qui doit être établie avec les taux de rétention moyens.

Avec les trois membranes, les taux de rétention moyens (Equation II-19) de tous les solutés (Figure IV-24) ont tendance à diminuer lorsque le FRV augmente. Cela est dû à l'augmentation de la concentration du perméat moyen, tandis que l'alimentation reste constante. Ils restent cependant relativement acceptables sur la plage de FRV étudiée.

La BW30, avec des taux de rétention instantanés plus élevés, présente des taux de rétention moyens plus stables.

Avec le condensat industriel, le classement de rétention des membranes reste le même qu'avec les solutions modèles ainsi que celui des solutés. Cela valide de nouveau l'adéquation de résultats entre les différents types de solutions étudiées.

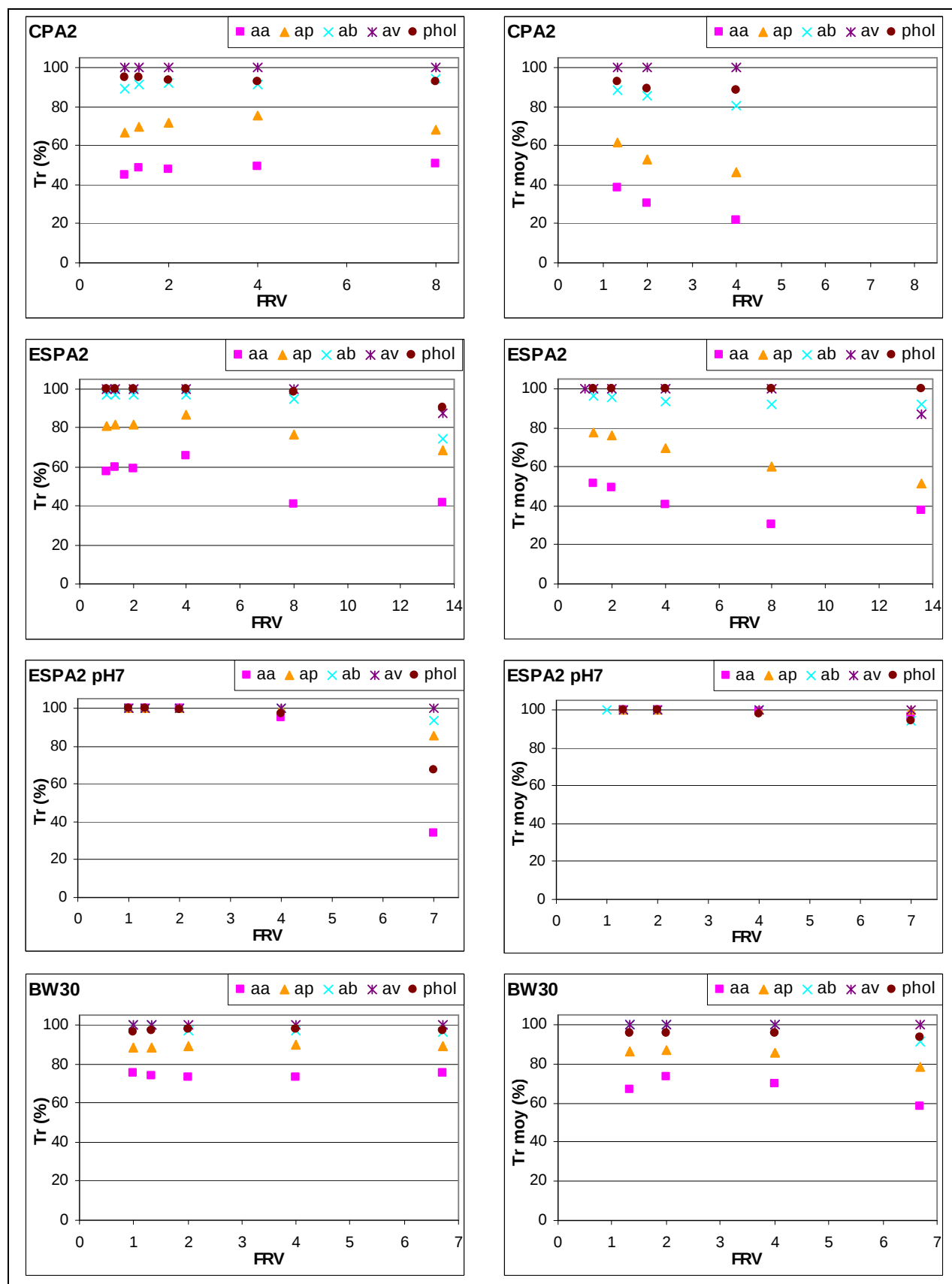


Figure IV-24 : Taux de rétention instantané et moyen des solutés (aa, ap, ab, av et phol) en fonction du FRV avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

IV.3.3.3. Sur l'inhibition de la fermentation

Lorsque le FRV augmente, l'inhibition du rétentat-entrée augmente (Figure IV-25) et ce de manière plus importante pour l'essai avec ESPA2 à pH7, du fait de la rétention plus élevée des acides. L'inhibition des perméats augmente également mais de manière plus faible pour les perméats moyens, ce qui est concordant avec l'évolution des concentrations en solutés dans le perméat, en particulier pour l'acide acétique.

Bien que les valeurs d'abattement soient assez variables (du fait de la variabilité du test), l'abattement instantané semble élevé. De par l'augmentation de leur concentration avec le FRV, les perméats instantanés peuvent devenir plus inhibiteurs que l'alimentation de départ, comme par exemple pour la ESPA2 à partir de FRV = 8. Dans ce cas, le perméat instantané est inutilisable comme eau de dilution de la fermentation.

Les perméats moyens restent en général moins inhibiteurs même à des FRV élevés sauf pour l'essai à pH7. En effet, pour ce dernier l'abattement chute à partir de FRV = 2. Pour cette membrane à ce pH, les acides sont pourtant mieux retenus qu'à pH naturel. Bien que la rétention de la soude soit élevée, l'augmentation de sa concentration dans le rétentat engendre une augmentation de sa concentration dans le perméat (pH basique), qui visiblement gêne la fermentation. Cela appuie l'intérêt modéré de travailler à pH élevé en ce qui concerne l'inhibition de la fermentation.

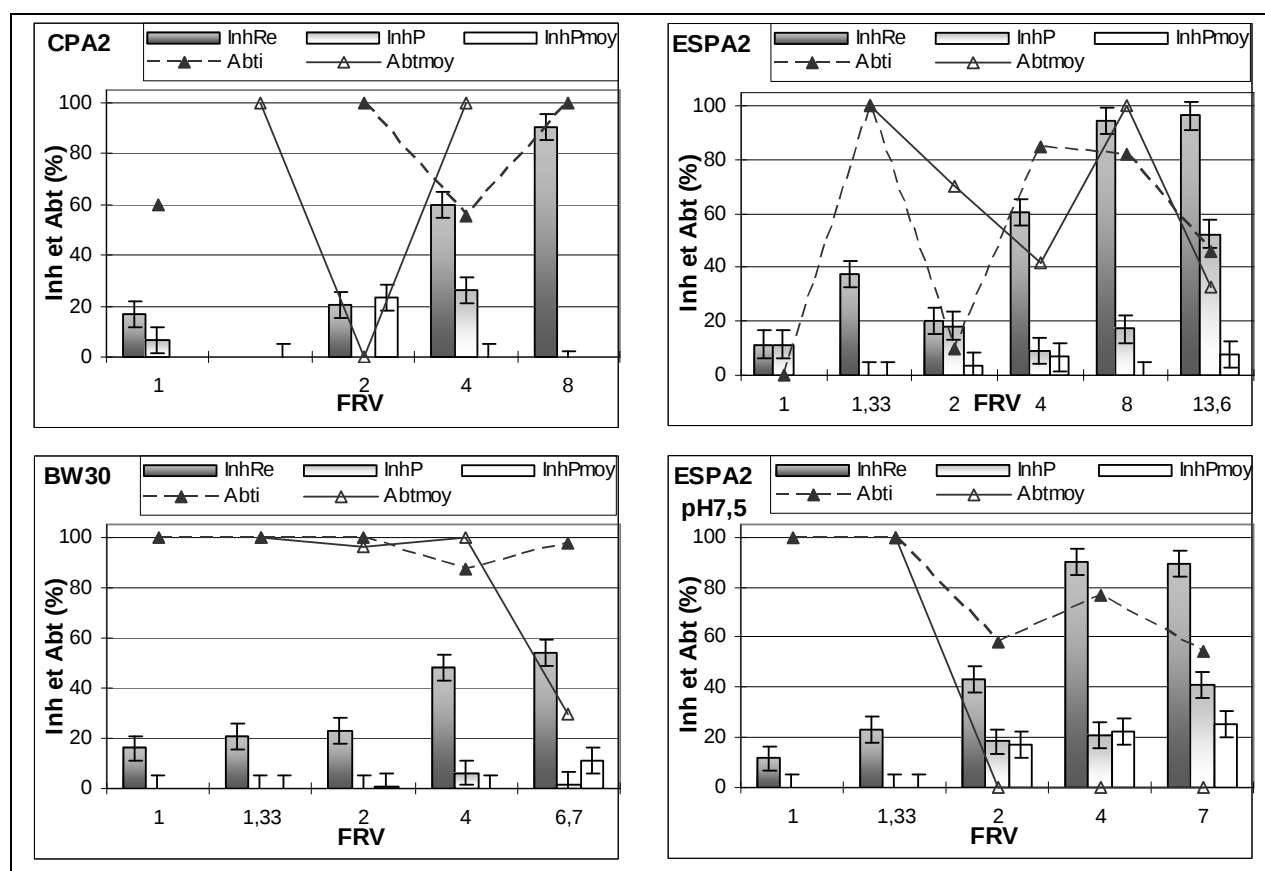


Figure IV-25 : Influence du FRV sur l'inhibition et son abattement avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

Cependant, on confirme que l'on peut monter à des FRV élevé, c'est-à-dire concentrer de manière importante le condensat de départ tout en produisant un perméat fermentescible, en particulier avec la BW30 (abattement de l'inhibition proche de 100). Devant la variabilité des résultats de fermentation, il faudrait effectuer des essais supplémentaires pour confirmer ces tendances, de préférence sur site, avec un test de fermentation plus représentatif des conditions industrielles : par exemple une fermentation continue et un volume plus important.

IV.3.4. Conclusion du traitement du condensat industriel

Cette étude a permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires que sont la pression transmembranaire, le pH et le degré de concentration du condensat (FRV) sur le traitement d'un condensat industriel avec trois membranes (CPA2, ESPA2 et BW30).

Les influences de ces paramètres sont relativement identiques pour les trois membranes :

- Lorsque la pression transmembranaire augmente : la densité de flux de perméat augmente linéairement. Pour éviter le colmatage il ne faut cependant pas dépasser une valeur de $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ atteinte à 10 bar pour les membranes CPA2 et ESPA2 et 25 bar avec la BW30. Les taux de rétention augmentent jusqu'à un plateau situé vers $P_{tm} = 15 \text{ bar}$. Un fonctionnement à 10 bar semble donc adéquat.
- Lorsque le pH augmente : la densité de flux de perméat diminue d'environ 10% par unité de pH à cause de la rétention de la soude ajoutée et de la diminution de la pression efficace qui s'ensuit. Les taux de rétention des acides augmentent jusqu'à une valeur de pH proche de 7 (valeur du saut de pH) mais l'inhibition n'est pas significativement améliorée. En ce qui concerne les acides, il n'est de toute façon pas intéressant de travailler à un pH supérieur à 7, pH à partir duquel ils sont totalement ionisés et retenus. En effet, au-delà d'une valeur de 6,5, l'acide acétique, par exemple, est ionisé à 99%. Une augmentation supplémentaire du pH n'améliorera plus son taux de rétention.
- Lorsque le FRV augmente : la densité de flux de perméat diminue jusqu'à être divisée par 2 à $\text{FRV} = 8$. Cela est provoqué à la fois par la diminution de la pression efficace (augmentation des concentrations côté rétentat) et par la diminution de la perméabilité (colmatage). Les taux de rétention locaux restent constants, ce qui implique que pour les FRV les plus élevés et les solutés les moins bien retenus comme l'acide acétique, les concentrations dans le perméat instantané peuvent dépasser celle de l'alimentation de départ, ce qui n'est bien sûr pas souhaitable. Celles du perméat moyen restent basses mais le taux de rétention moyen diminue. A pH7, les taux de rétention sont bien meilleurs mais l'inhibition n'est pas significativement abaissée.

Quoi qu'il en soit, il paraît possible de concentrer le condensat jusqu'à un FRV de 8 tout en produisant un perméat moyen de qualité fermentescible ($\text{Inh} < 10\%$). Il est cependant nécessaire de tester ce nouvel effluent avec une fermentation plus représentative des conditions industrielles.

En ce qui concerne les membranes, quels que soient les essais, la membrane BW30 présente des densités de flux de perméat deux fois plus faibles que les CPA2 et ESPA2 et des taux de rétention plus élevés. Le gain de taux de rétention n'est peut-être pas intéressant par rapport à une durée de traitement plus longue. Il serait donc préférable de travailler avec la membrane ESPA2.

Par ailleurs, la mauvaise rétention des acides de petite taille risque de poser problème lors d'un recyclage car ils vont alors s'accumuler au fur et à mesure des cycles. C'est pourquoi il pourrait tout de même être intéressant de travailler à $\text{pH} = 7$. Il serait alors nécessaire de confirmer les résultats de fermentation à ce pH , ainsi que de tester le recyclage du perméat après plusieurs cycles de traitement (à pH naturel et 7) pour vérifier les phénomènes d'accumulation et leur conséquences sur l'inhibition de fermentation.

L'étude des solutions modèles a permis d'évaluer correctement les influences des paramètres opératoires mais ne livrent qu'une estimation qualitative, et non quantitative, des résultats. Il demeure donc la nécessité d'une validation avec les condensats industriels qui contiennent des molécules non prises en compte à ce jour. Il pourrait alors être intéressant d'élargir le nombre de molécules du condensat modèle afin d'améliorer sa représentativité.

IV.4. Modélisation des transferts de matière

Une autre approche permettant de diminuer le nombre d'expériences à effectuer pour déterminer les paramètres opératoires optimaux pour le traitement d'un effluent industriel est d'utiliser la modélisation. Si elle représente bien le procédé, les influences des paramètres opératoires pourront être évaluées sans aucune expérience et les paramètres opératoires n'auront qu'à être validés sur site.

De plus, la modélisation peut également permettre de valider les hypothèses émises lors de la formulation mathématique des phénomènes de transfert. Pour cela, il faut qu'elle décrive bien les mécanismes mis en jeu. Or, nous avons montré au chapitre III que dans le cas des molécules organiques, ils étaient assez complexes.

La littérature indique (§ I.4.) que les modèles classiques de transfert de matière ne décrivent pas toujours correctement les résultats obtenus avec les molécules organiques ou nécessitent des modifications importantes. Par ailleurs, dans la partie IV.2.2.4., nous avons montré que le modèle de solubilisation-diffusion ne s'appliquait pas au furfural et au phénol-2-éthanol, présentant une adsorption de type Langmuir. Ce modèle, bien qu'imparfait, nous paraît tout de même intéressant car il décrit des phénomènes physiques, tout en restant assez simple. Nous avons donc choisi de nous en servir comme base et de le modifier pour ajouter le phénomène d'adsorption de type Langmuir, qui englobe les différentes interactions mises en jeu entre les solutés et la membrane. La partie suivante présente donc les résultats de cette modification du modèle SD permettant ainsi de capitaliser la connaissance disponible fournie par les résultats des expériences précédentes.

IV.4.1. Description du modèle

IV.4.1.1. Principe et hypothèses

Rappelons que dans le modèle SD, l'eau passe à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de pression de part et d'autre de la membrane. Pour les solutés, le transfert de matière est initié par un partage du soluté entre la solution et la membrane, phénomène quantifié par le coefficient K_i suivi d'une diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Le modèle classique de SD (Wijmans et Baker 1995) donne les expressions suivantes des densités de flux en régime permanent, avec i le soluté :

$$J_i = -D_i \frac{dC_{m,i}}{dx} = \frac{D_i}{\delta} (C_{mR,i} - C_{mP,i}) = \frac{D_i K_i}{\delta} (C_{R,i} - C_{P,i}) \quad \text{IV-2}$$

$$J_p = A(P_{tm} - \Delta\Pi) \quad \text{IV-3}$$

Afin de prendre en compte une plus grande affinité du soluté pour le matériau membranaire, nous choisissons d'évaluer la concentration à la membrane par une adsorption de Langmuir. Par ailleurs, on souligne que la concentration en soluté évolue le long de la membrane dans le rétentat et le perméat du fait des densités de flux d'eau et de soluté à travers la membrane, ce qui a rarement été fait dans la littérature (Zhao et Taylor 2005). La géométrie du module doit donc être prise en compte : le volume de rétentat et de perméat est défini par l'épaisseur de l'espaceur. Les hypothèses émises afin de simplifier la formulation mathématique des phénomènes de transfert sont les suivantes (Figure IV-26) :

- Il a été vérifié que l'on pouvait négliger la durée du régime transitoire dans l'épaisseur de la membrane, compte tenu de sa faible épaisseur. Le profil de concentration est donc linéaire dans la membrane d'épaisseur δ .
- L'équilibre entre la solution et la membrane est instantané et régi par des isothermes d'adsorption de type Langmuir.
- Le flux de perméat se met en place immédiatement.
- La pression osmotique côté perméat est négligeable.
- La polarisation de concentration est négligée.
- L'influence du support (sous-couches de la membrane) est négligée.

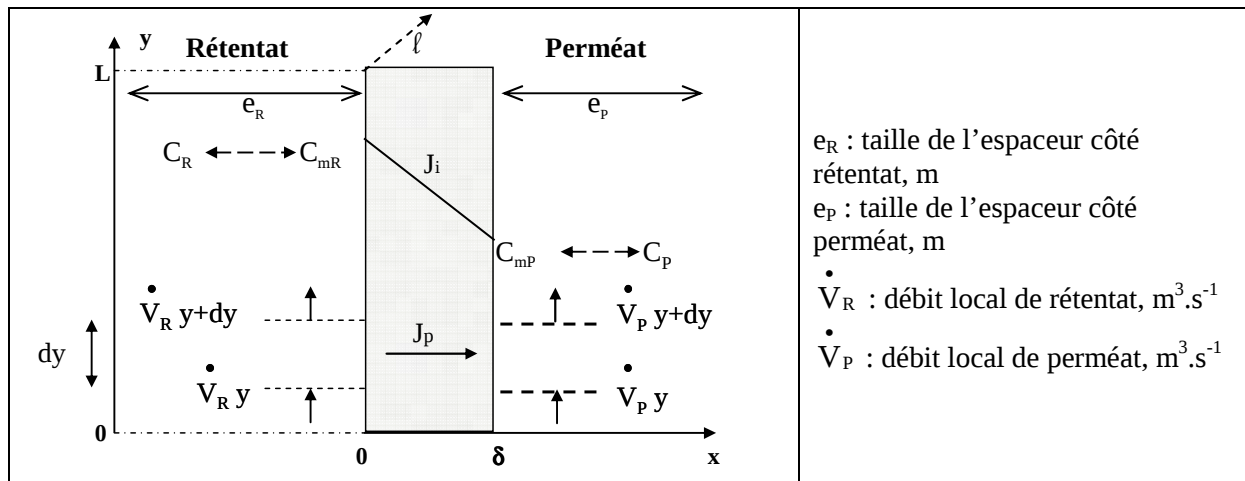


Figure IV-26 : Schéma des transferts de matière à travers la membrane d'osmose inverse

IV.4.1.2. Equations constitutives et résolution

Les concentrations dans la membrane à l'interface avec les différentes solutions sont évaluées par un équilibre d'adsorption de Langmuir. En réalité, la sorption se fait dans tout le volume de la couche active, il est donc nécessaire de prendre en compte l'épaisseur δ de celle-ci :

$$C_{mR,i} = \frac{1}{\delta} \frac{Q_{\max,i} K_{ads,i} C_{R,i}}{1 + K_{ads,i} C_{R,i}} \quad \text{en } x=0 \quad \text{IV-4}$$

$$C_{mP,i} = \frac{1}{\delta} \frac{Q_{\max,i} K_{ads,i} C_{P,i}}{1 + K_{ads,i} C_{P,i}} \quad \text{en } x=\delta \quad \text{IV-5}$$

De part et d'autre de la membrane, le débit de liquide varie le long de la membrane (axe y) du fait du flux volumique à travers celle-ci :

$$\frac{d\dot{V}_R}{dy} = -\frac{d\dot{V}_P}{dy} = -J_p \cdot \ell \quad \text{IV-6}$$

Le flux de soluté est donné par :

$$J_i = -D_i \frac{dC_{m,i}}{dx} = \frac{D_i}{\delta} (C_{mR,i} - C_{mP,i}) = \frac{D_i K_{ads,i} Q_{\max,i}}{\delta^2} \left(\frac{C_{R,i}}{1 + K_{ads,i} C_{R,i}} - \frac{C_{P,i}}{1 + K_{ads,i} C_{P,i}} \right) \quad \text{IV-7}$$

Lors du traitement des équations apparaît le terme D_i/δ^2 (Equation IV.7), valeur obtenue par les cinétiques d'adsorption (§ III.4.4.). N'ayant pas accès de manière précise à l'épaisseur des membranes, nous utiliserons un nouveau paramètre K_{diff} appelé constante de diffusion et défini par $K_{diff} = D_i/\delta^2$. Ainsi l'équation IV-7 devient :

$$J_i = -D_i \frac{dC_{m,i}}{dx} = \frac{D_i}{\delta} (C_{mR,i} - C_{mP,i}) = K_{diff} K_{ads,i} Q_{\max,i} \left(\frac{C_{R,i}}{1 + K_{ads,i} C_{R,i}} - \frac{C_{P,i}}{1 + K_{ads,i} C_{P,i}} \right) \quad \text{IV-8}$$

Les concentrations dans le perméat et le rétentat sont modifiées par les flux d'eau (1^{er} terme) et de soluté i (2^{ème} terme) traversant la membrane :

$$\frac{\partial C_{R,i}}{\partial t} = -\frac{1}{e_R \ell} \frac{\partial (C_{R,i} \dot{V}_R)}{\partial y} - \frac{J_i}{e_R} = \frac{C_{R,i} J_p}{e_R} - \frac{1}{e_R \ell} \dot{V}_R \frac{\partial C_{R,i}}{\partial y} - \frac{J_i}{e_R} \quad \text{IV-9}$$

$$\frac{\partial C_{P,i}}{\partial t} = -\frac{1}{e_P \ell} \frac{\partial (C_{P,i} \dot{V}_P)}{\partial y} + \frac{J_i}{e_P} = -\frac{C_{P,i} J_p}{e_P} - \frac{1}{e_P \ell} \dot{V}_P \frac{\partial C_{P,i}}{\partial y} + \frac{J_i}{e_P} \quad \text{IV-10}$$

La résolution numérique du système d'équations aux dérivées partielles (EDP) défini par les équations IV-9 et IV-10 a été réalisée avec le logiciel de calcul scientifique Matlab. Le domaine $0 \leq y \leq L$ a été discrétisé en 100 sous-régions d'épaisseur constante. Les dérivées spatiales d'ordre 1 ou 2 des équations IV-9 et IV-10 ont été estimées numériquement, par des schémas à trois points centrés, ou décentrés pour les points de bords (Osizik 1985). Cela permet de remplacer le système d'EDP précédent par un système d'équations différentielles ordinaires (EDO) couplées, à deux équations et deux inconnues en chaque point du maillage

d'espace. Ce système d'EDO a été résolu par un algorithme dédié pré-programmé dans Matlab (ode15s). Il permet de résoudre des systèmes raides. Cette raideur est due à des cinétiques de variations radicalement différentes selon les points du maillage. L'intérêt de cet algorithme est également sa capacité à déterminer automatiquement le pas temporel d'intégration.

Finalement, les variables d'entrée du modèle sont (Tableau IV-2) :

- des paramètres fournisseurs : l'épaisseur δ , la longueur ℓ et la largeur L de la membrane, ainsi que la taille des espaceurs e_R et e_P .
- des paramètres relatifs à la membrane et au soluté : la perméabilité A , le coefficient de diffusion du soluté D_i ou la constante de diffusion K_{diff} et ses paramètres d'adsorption $Q_{max,i}$ et $K_{ads,i}$.
- le jeu de conditions opératoires : la pression transmembranaire P_{tm} , la température T , le débit et la concentration de rétentat en $y=0$ à $t=0$ (alimentation).

Tableau IV-2 : Paramètres utilisés dans le modèle

Paramètres	Valeurs
ℓ	1,016 m
L	2,559 m
e_R, e_P	$7,1 \cdot 10^{-4}$ m (Sablani et al. 2002)
A	Déterminée expérimentalement par mesure de densité de flux
K_{diff}, Q_{max}, K_i	Déterminés expérimentalement par des expériences en réacteur fermé agité ou ajusté
$P_{tm}, T, D_{Re}(0), C_{Re}(0)$	Imposés par l'opérateur

IV.4.2. Validité du modèle

IV.4.2.1. Etude de la sensibilité

La première étape a été de vérifier le pas d'espace utilisé dans la discrétisation des dérivées spatiales. En dessous de 50 points, un bruit numérique est visualisé sur les cinétiques de variation des concentrations. Au-dessus de 100 points de discrétisation le temps de calcul est allongé sans gagner en précision. 100 points de discrétisation ont donc été utilisés.

Il est important d'être conscient de la sensibilité de la réponse mesurée aux différents paramètres inconnus du modèle. Pour chaque paramètre, la sensibilité absolue j^a au temps t d'une variable G estimée par le modèle à un de ses paramètres P est calculée comme suit (Hoang et al. 2004) :

$$j_{G,P_i}^{a,t} = \frac{\partial G^t}{\partial P_i} \simeq \frac{G_{P_i+\Delta P_i}^t - G_{P_i-\Delta P_i}^t}{2\Delta P_i} \quad \text{IV-11}$$

G : valeur estimée par le modèle, ici concentration dans le perméat ou le rétentat

P_i : paramètre testé du modèle

ΔP_i : petite variation de P_i par rapport à la valeur nominale (ordre de grandeur de 1%)

Les ordres de grandeur entre les paramètres testés sont très différents. Pour pouvoir comparer les sensibilités à plusieurs paramètres, la sensibilité relative est employée :

$$j_{G,P_i}^{r,t} = \frac{\partial G^t / G^t}{\partial P_i / P_i} \simeq \frac{G_{P_i + \Delta P_i}^t - G_{P_i - \Delta P_i}^t}{2 \Delta P_i} \frac{P_i}{G^t} \quad \text{IV-12}$$

Par exemple, si j^r vaut 2 cela signifie qu'une variation de $\pm 1\%$ du paramètre engendre une variation de $\pm 2\%$ de la variable estimée. Il est ainsi possible de savoir quel paramètre affecte le plus sensiblement les prédictions du modèle.

Dans les équations du modèle, les paramètres K_{diff} et Q_{max} sont multipliés entre eux (Equation IV-8). Ils seront toujours dépendants l'un de l'autre. La sensibilité relative du modèle a donc été évaluée par rapport à $K_{\text{diff}} \cdot Q_{\text{max}}$ et K_{ads} avec une variation de $\pm 1\%$ par rapport aux valeurs nominales correspondantes (Tableau IV-3), déterminées expérimentalement pour les molécules seules, au chapitre III. Les autres variables d'entrée (A , P_{tm} , T , $D_{\text{Re}}(0)$ et $C_{\text{Re}}(0)$) prennent comme valeurs celles d'une expérience de traitement d'un condensat modèle à 5 bar. Pour l'acide acétique, l'adsorption est très faible et linéaire, il n'y a donc qu'un seul paramètre de transport ($K_t \cdot D$) qu'il a été nécessaire d'ajuster (cf paragraphe suivant), on retrouve le modèle classique de solubilisation-diffusion.

Tableau IV-3 : Valeurs nominales des constantes de transport utilisées pour l'étude de sensibilité

Molécules	Q_{max} mol.m^{-2}	K_{ads} $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	K_{diff} s^{-1}	$K_t \cdot D$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Acide acétique	/	/	/	$1,3.10^{-12}$
Acide butyrique	$1,0.10^{-1}$	0,004	$1,23.10^{-4}$	/
Furfural	$8,7.10^{-3}$	0,518	$1,95.10^{-5}$	/
Phényl-2-éthanol	$5,8.10^{-3}$	0,837	$8,62.10^{-5}$	/

Pour tous les composés, la sensibilité de la concentration du rétentat-sortie aux paramètres est très faible. Sa variation est en fait principalement due au départ d'eau du compartiment. En ce qui concerne la concentration du perméat, la sensibilité relative est plus élevée, en particulier au cours du régime transitoire. Elle se stabilise ensuite à une valeur plus faible (Figure IV-27, Figure IV-29 et Figure IV-30).

L'ajustement ne pourrait donc se faire qu'avec la concentration dans le perméat, plus sensible, avec un plus grand nombre de points expérimentaux pendant le régime transitoire, c'est-à-dire pour des temps généralement inférieurs à 20 min.

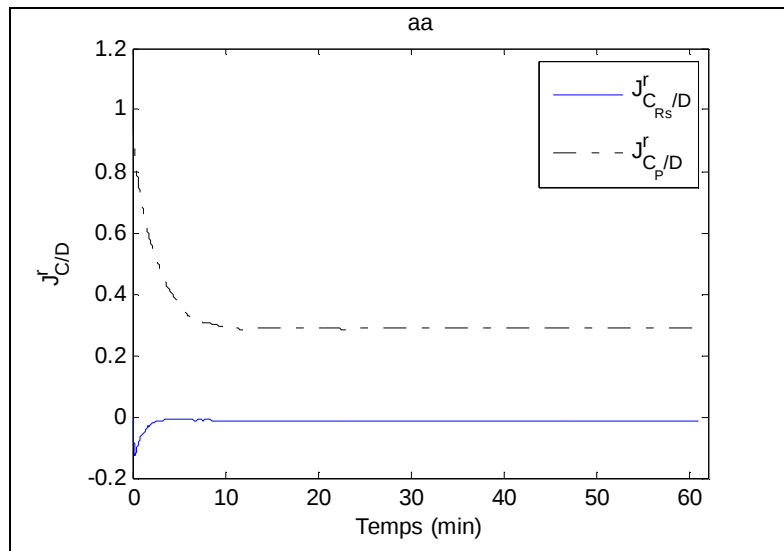


Figure IV-27 : Etude de la sensibilité des concentrations du rétentat-sortie (C_{Rs}) et du perméat (C_p) de l'acide acétique au coefficient de diffusion D

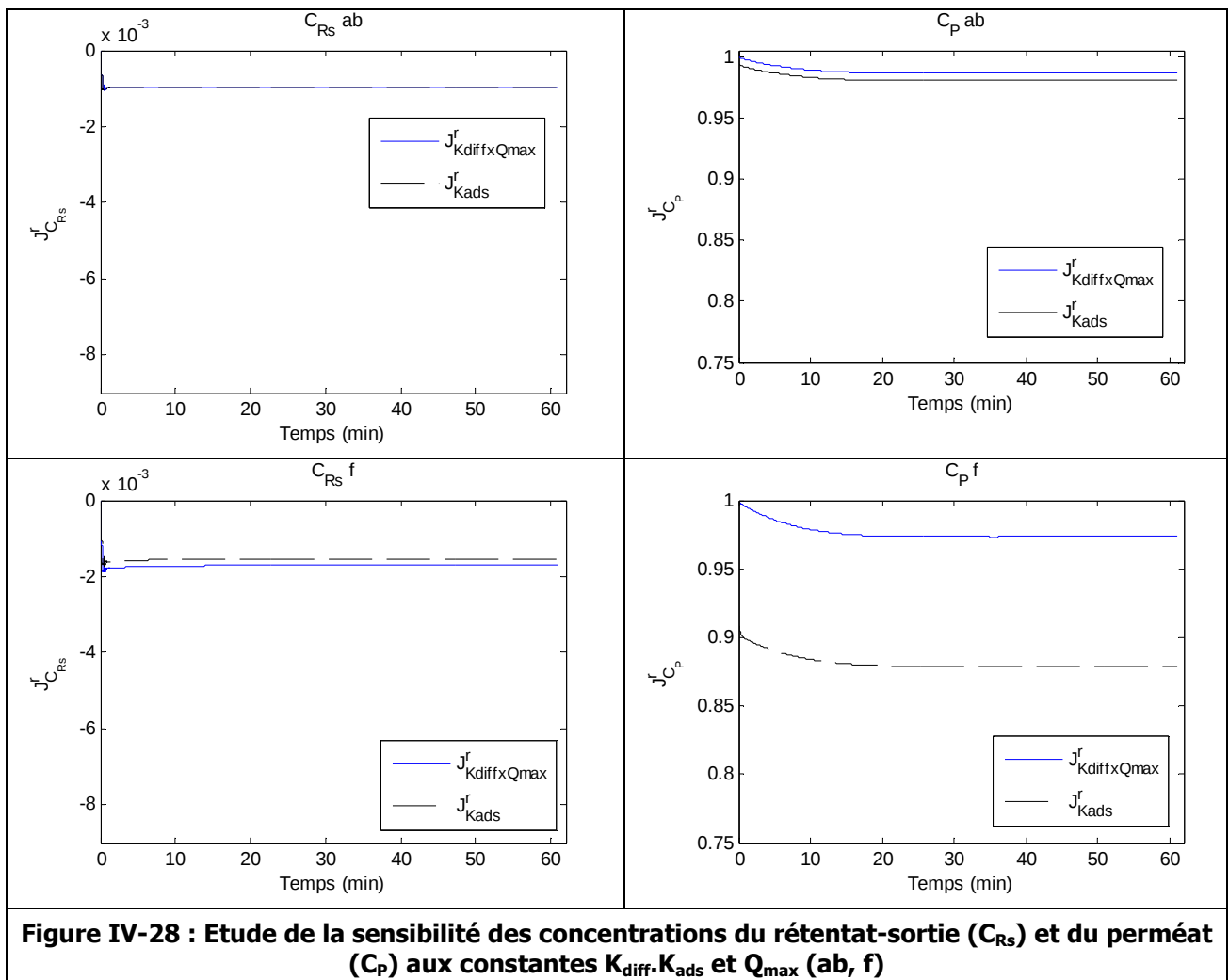


Figure IV-28 : Etude de la sensibilité des concentrations du rétentat-sortie (C_{Rs}) et du perméat (C_p) aux constantes K_{diff} - K_{ads} et Q_{max} (ab, f)

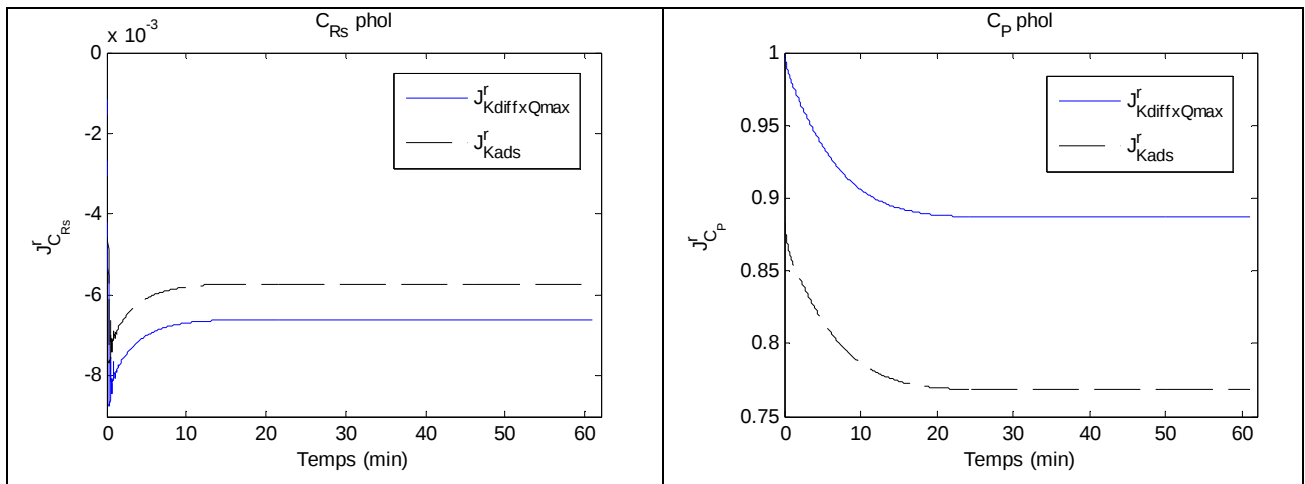


Figure IV-29 : Etude de la sensibilité des concentrations du rétentat-sortie (C_{Rs}) et du perméat (C_P) aux constantes K_{diff} - K_{ads} et Q_{max} (phol)

IV.4.2.2. Etude de la cohérence

Il est nécessaire de vérifier que le modèle donne une réponse logique aux modifications des valeurs numériques des paramètres. Pour cela, l'influence de C_{Re} et de P_{tm} a été évaluée avec les données de transfert du phényl-2-éthanol (Figure IV-30 et Figure IV-31).

Le modèle indique bien qu'une augmentation de C_{Re} engendre une augmentation de C_{Rs} et C_P tandis qu'une augmentation de la pression transmembranaire engendre une augmentation de C_{Rs} et une diminution de C_P . Ces résultats qualitatifs sont en accord à la fois avec la théorie et l'expérience.

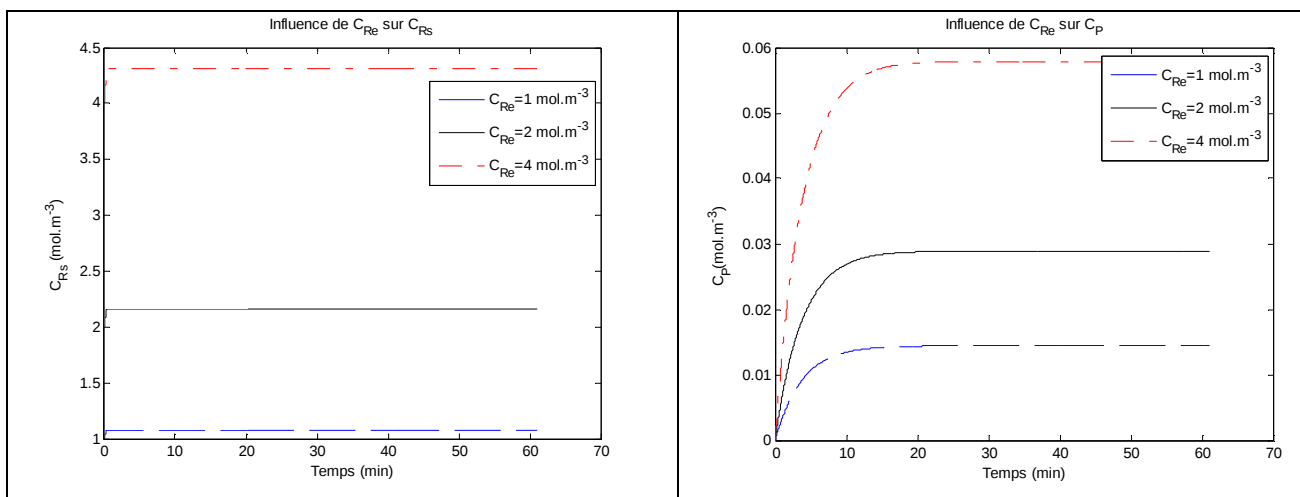


Figure IV-30 : Influence de la concentration du rétentat-entrée sur les concentrations du rétentat-sortie et du perméat obtenues avec le modèle

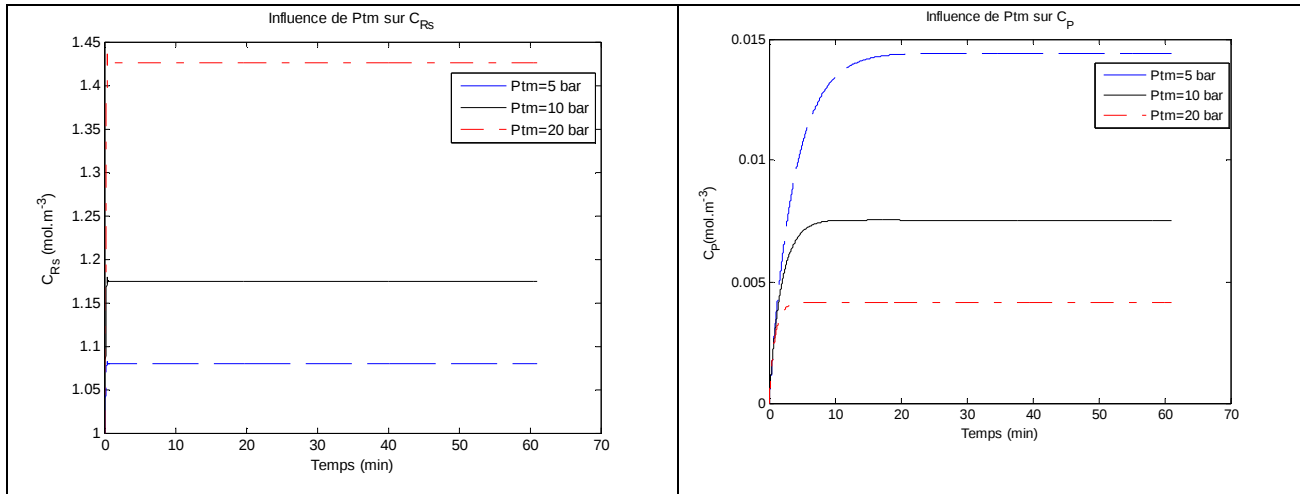


Figure IV-31 : Influence de la pression transmembranaire sur les concentrations du rétentat-sortie et du perméat obtenues avec le modèle

IV.4.2.3. Détermination des paramètres de transport

Dans un premier temps, nous allons regarder si les constantes déterminées en réacteur fermé agité (Tableau IV-3) avec les molécules seules permettent de simuler le procédé (Figure IV-32). Rappelons que l'acide acétique ne s'adsorbe pas suffisamment pour pouvoir déterminer son coefficient de diffusion par les expériences de cinétique d'adsorption. On ne connaît que son coefficient de partage K_ℓ obtenu en RFA. On ne peut donc pas simuler son transfert avec uniquement des données expérimentales ; il sera nécessaire d'ajuster son coefficient de diffusion D .

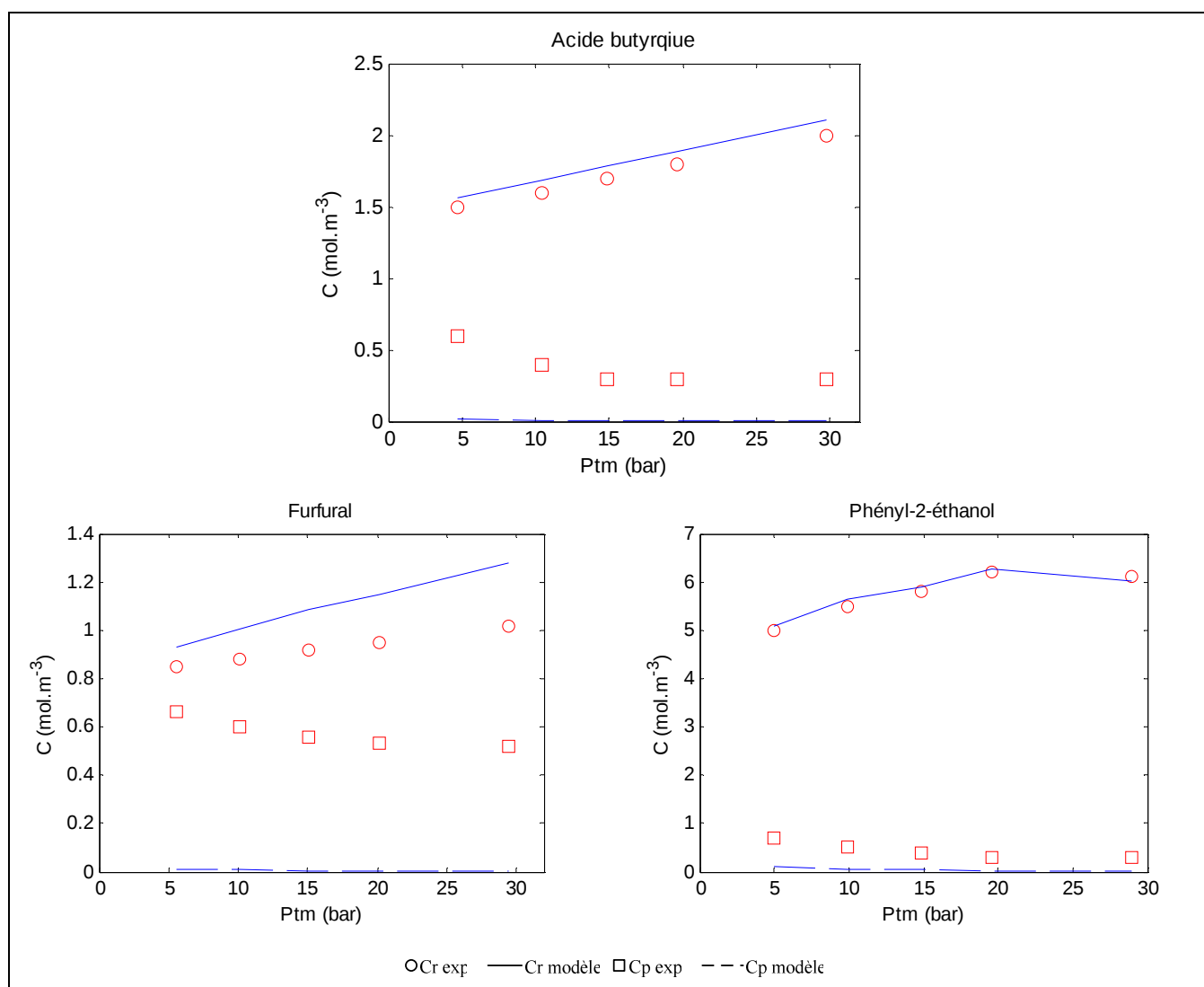


Figure IV-32 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle, constantes de transport obtenues expérimentalement

Les concentrations dans le rétentat sont relativement bien représentées par le modèle avec ces constantes (sauf pour le furfural). Cela est en partie dû au fait que la sensibilité de cette concentration aux paramètres est très faible. Les concentrations dans le perméat, elles, sont toujours sous-estimées.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. Le biais occasionné par le support des membranes (sous-couche en polysulfone déposée sur du polyester) dans les expériences en réacteur fermé agité n'est peut-être pas négligeable, comme le supposait Jung et al. (2007). De plus, les constantes ont été mesurées lors d'expériences statiques, en réacteur fermé agité. La différence des conditions hydrodynamiques avec les essais pilote peut modifier ces valeurs de diffusion. La résistance au transfert du soluté dans la couche de fluide au voisinage immédiat de la surface de la membrane ne serait alors pas la même. Les concentrations dans le rétentat sont moins affectées car leur sensibilité à ce paramètre est faible. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre stratégie pour déterminer les constantes du modèle.

Dans l'optique de la mise en place d'une démarche raisonnée applicable à d'autres situations et pour minimiser le nombre d'expériences, nous avons choisi de déterminer les constantes du modèle à partir des résultats obtenus avec le condensat modèle. Nous utilisons les constantes d'adsorption déterminées expérimentalement en RFA avec ce condensat, tout en étant conscient que les valeurs ne sont pas totalement justes du fait de l'interférence avec le support. La constante de diffusion K_{diff} , dont la sensibilité relative est meilleure, est ajustée. Il s'agira donc d'un coefficient empirique intégrant les erreurs faites sur les constantes d'adsorption. L'ajustement est effectué par un algorithme de minimisation sous contrainte de Gauss-Newton, pré-programmé dans Matlab. La fonction à minimiser selon les valeurs de K_{diff} correspond à la somme des carrés des écarts :

$$\min_{K_{diff}} \sum (y_{calc,i} - y_{exp,i})^2 \quad \text{IV-13}$$

$y_{calc,i}$: concentration du perméat ou du rétentat calculé par le modèle, mol.m^{-3}

$y_{exp,i}$: concentration du perméat ou du rétentat mesurée, mol.m^{-3}

Les données expérimentales utilisées sont celles d'un essai de traitement du condensat modèle sur le pilote d'osmose inverse à 5 bar avec la membrane CPA2, au cours duquel plusieurs prélèvements du perméat et du rétentat-sortie ont été effectués au cours du temps, sur une durée de 60 minutes.

L'acide acétique ne s'adsorbant pas en condensat modèle, les concentrations en solution et à la membrane sont obtenues avec le coefficient de partage K_t déterminé précédemment. Les coefficients de diffusion ajustés (calculés avec $\delta = 200 \text{ nm}$) sont très différents selon les composés : celui de l'acide acétique, non adsorbé, est très élevé (Tableau IV-4) par rapport aux autres, ce qui peut s'expliquer par sa petite taille et par le fait qu'il est transporté conjointement à l'eau. Ce résultat conforte les hypothèses établies précédemment (§ III.4.4.). Le phényl-2-éthanol, de taille plus importante a le coefficient de diffusion le plus faible. Le furfural et l'acide butyrique ont des coefficients de diffusion équivalents, ce qui peut être relié à leur taille proche. Dans tous les cas, les coefficients de diffusion sont plus élevés que ceux déterminés par les expériences d'adsorption. Cela pourrait être dû au couplage des flux d'eau et de solutés, en conditions de fonctionnement, qui augmenterait le passage des solutés.

Les coefficients de diffusion ajustés sont environ 100 fois plus élevés que ceux obtenus expérimentalement. Cela conforte le fait que les expériences en réacteur fermé agité ne représentent pas suffisamment bien le procédé pour en retirer des informations quantitatives. Elles permettent uniquement de mettre en évidence des tendances.

Tableau IV-4 : Constantes de transport choisies pour le modèle (condensat modèle)

	Q_{max} mol.m^{-2}	K_{ads} mol.m^{-3}	K_t m	K_{diff} m.s^{-1}	D_i $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
	<i>Mesuré en RFA</i>			<i>Identifié</i>	
Acide acétique	/	/	$6,25.10^{-5}$	/	$2,1.10^{-8}$
Acide butyrique	$2,5.10^{-2}$	$1,24.10^{-2}$	/	$3,60.10^{-3}$	$1,44.10^{-16}$
Furfural	$1,1.10^{-3}$	4,8	/	$3,41.10^{-3}$	$1,36.10^{-16}$
Phényl-2-éthanol	$1,0.10^{-3}$	16,5	/	$5,56.10^{-4}$	$2,22.10^{-17}$

En ce qui concerne les concentrations du rétentat (Figure IV-33, trait plein), la description du modèle est acceptable. Pour les concentrations du perméat (pointillé), la description du régime transitoire n'est pas toujours adéquate. Pour les acides et le phényl-2-éthanol, l'évolution de C_p est un peu plus rapide expérimentalement que prédite par le modèle. Par ailleurs, pour le phényl-2-éthanol, une adsorption parasite dans le pilote (canalisation, cuve, carter, espaceurs...) engendre probablement une diminution de C_p au cours de l'essai non prise en compte par le modèle.

Pour le furfural, les hypothèses du modèle sont trop restrictives. Le décalage de C_p peut provenir d'une cinétique lente d'adsorption limitant le transfert au démarrage. En effet, le modèle considère que l'équilibre d'adsorption solution-membrane est instantané.

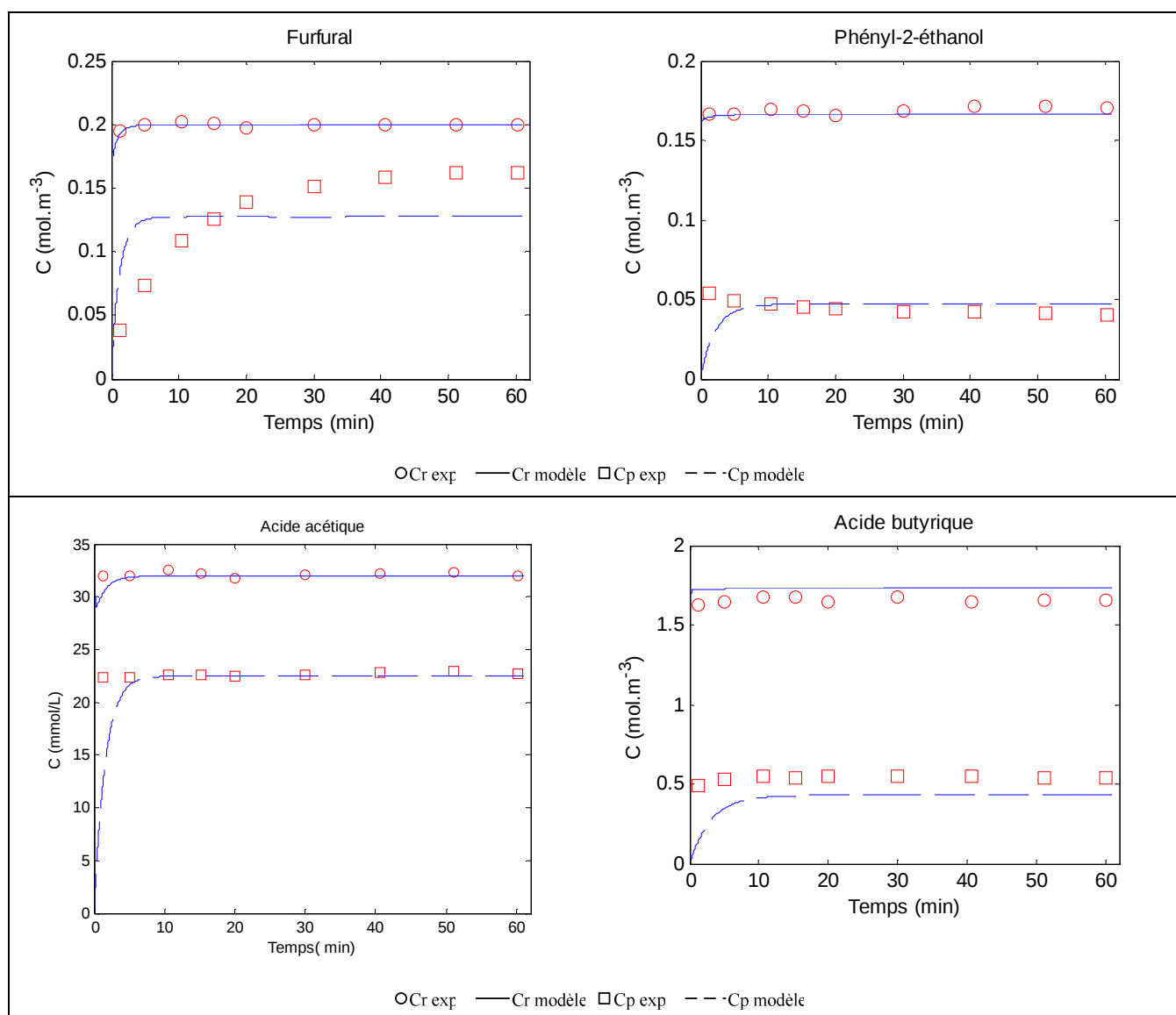


Figure IV-33 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle lors de l'ajustement du coefficient de diffusion

IV.4.3. Simulation du procédé

IV.4.3.1. Condensat modèle

Avec les paramètres de transfert et d'équilibre précédemment déterminés (Tableau IV-4), il est possible de prédire les concentrations C_p et C_{Rs} obtenues en régime permanent lors du traitement du condensat modèle à différentes pressions transmembranaires (FRV=1) et de les comparer aux valeurs expérimentales (Figure IV-34).

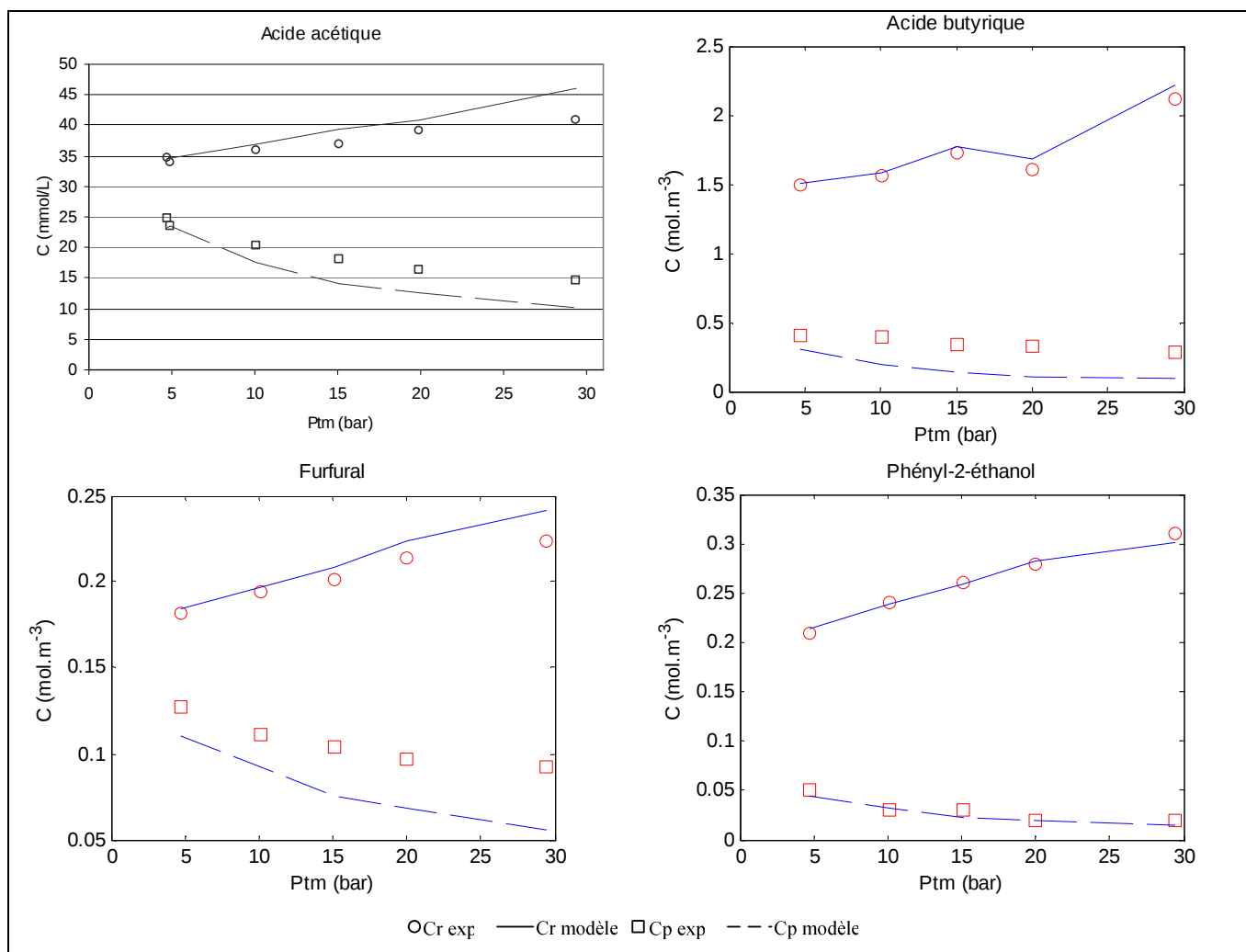


Figure IV-34 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle, condensat modèle

Pour le phényl-2-éthanol et les deux acides, les tendances sont très bien décrites par le modèle. Les écarts sur les concentrations sont toujours inférieurs à 15% sauf dans le cas du perméat pour les pressions les plus fortes, entre 15 et 30 bar. Les hypothèses avancées sont donc validées pour des pressions peu élevées. Aux plus fortes pressions, du fait de la densité de flux de perméat élevée, un phénomène de polarisation de concentration se met certainement en place côté rétentat. La concentration près de la membrane est donc plus

élevée que celle dans le cœur de la solution. La concentration dans le perméat apparaît alors plus forte expérimentalement que par le modèle, qui ne prend pas en compte cet effet.

En ce qui concerne le furfural, l'écart est important entre les concentrations du perméat expérimentales et prédites. En effet, le coefficient de diffusion ajusté ne représentait pas bien l'expérience.

Par ailleurs, on confirme également que les différences d'adsorption et de diffusion mènent à des résultats très différents en terme de rétention : l'acide acétique, non adsorbé mais avec un coefficient de diffusion élevé, passe très largement la membrane d'osmose inverse, avec un taux de rétention par rapport à la concentration du rétentat-sortie variant de 28 à 78 %. Pour le phényl-2-éthanol, au contraire fortement adsorbé sur la membrane mais avec un coefficient de diffusion faible, le taux de rétention est compris entre 76 et 93%.

Cette comparaison permet de valider le modèle dans le cas d'un mélange synthétique simple.

IV.4.3.2. Condensat industriel

Le modèle développé et les valeurs des propriétés de transfert identifiées précédemment ont été utilisées ici pour prédire les concentrations C_p et C_{Rs} obtenues en régime permanent lors du traitement du condensat industriel à différentes valeurs de pression transmembranaire (FRV=1). Les tendances sont bien décrites (Figure IV-35) bien que la composition (plus de solutés présents), les proportions et les concentrations des solutés ne soient pas les mêmes que celles du mélange modèle.

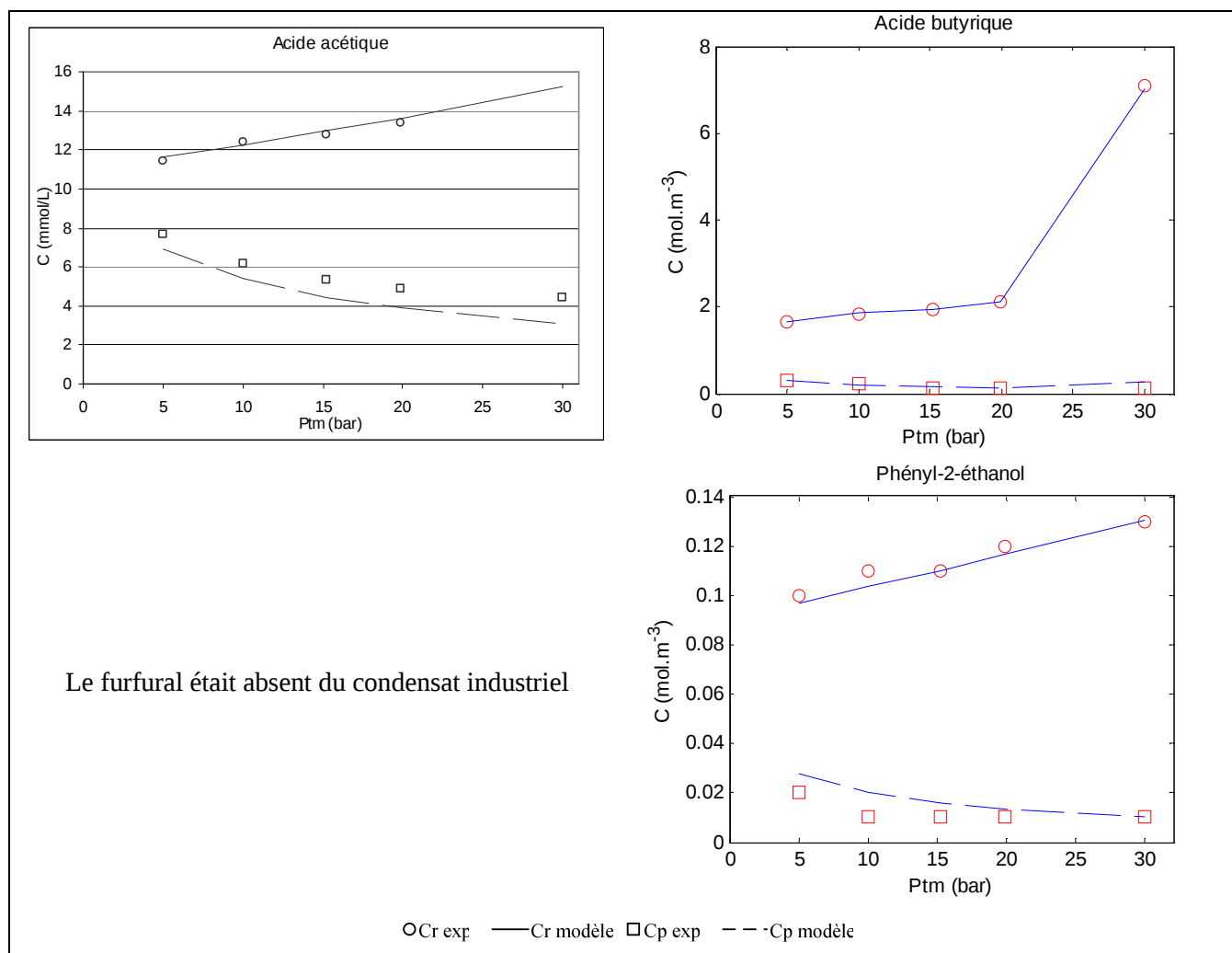


Figure IV-35 : Comparaison des valeurs expérimentales des concentrations du rétentat-sortie et du perméat avec celles calculées par le modèle, condensat industriel

Le modèle développé est donc un bon outil de prédiction du procédé d'osmose inverse dans les conditions opératoires étudiées, à condition d'utiliser les constantes d'équilibre expérimentales et d'ajuster la constante de diffusion. Il permet non seulement de valider les hypothèses de mécanismes, mais aussi d'envisager l'influence des paramètres opératoires sur les performances du procédé avec un condensat industriel.

Il faudrait maintenant tester son universalité avec un condensat provenant d'une autre distillerie, pour pouvoir généraliser son utilisation à des mélanges de nature proche mais de composition différente.

Afin de s'affranchir de l'ajustement du coefficient de diffusion et rendre le modèle plus puissant, il faudrait trouver des expériences permettant de mesurer les propriétés de transport et d'équilibre de manière plus précise. Si l'ajustement reste nécessaire, les conditions expérimentales permettant une détermination la plus juste possible devront être déterminées (plus de points pendant le régime transitoire, débits de perméat et de rétentat proches...).

Pour que ce modèle représente au mieux la réalité, on pourrait également prendre en compte dans les équations constitutives plusieurs phénomènes annexes au transfert : une cinétique lente d'adsorption (en particulier pour le furfural), la mise en place de la polarisation de

concentration et la dépendance de la perméabilité de la membrane envers la solution d'alimentation.

IV.5. Conclusion du chapitre IV

Ce chapitre a permis d'étudier plusieurs aspects du procédé d'osmose inverse.

Tout d'abord, l'influence des paramètres opératoires (pression, concentration, solution d'alimentation) sur les performances du procédé (densité de flux de perméat, taux de rétention) a été évaluée. Les résultats ont été reliés aux interactions déterminées dans le chapitre III. Ce travail souligne la difficulté de généralisation tant le nombre de paramètres influents est élevé pour un même couple soluté-membrane. Le transfert des molécules et leur taux de rétention résultent d'un couplage entre de nombreux phénomènes dont certains ne sont pas visibles avec les expériences statiques permettant d'évaluer les interactions solutés-membranes :

- Adsorption des solutés sur la membrane : elle augmente le gradient de concentration de part et d'autre de la membrane et a tendance à favoriser le passage des molécules (cas du furfural et de l'acide butyrique)
- Diffusion dans la membrane : plus la molécule est petite et hydrophile, plus elle diffuse facilement à travers la membrane conjointement à l'eau (cas de l'acide acétique). C'est ce facteur qui domine ; même avec une affinité forte pour la membrane une molécule de taille importante ne peut diffuser en son sein (cas du phényl-2-éthanol).
- Densité de flux de perméat : plus elle est élevée, plus le taux de rétention est élevé par dilution du perméat (cas de la ESPA2).
- Interactions et compétitions avec les autres molécules en solution : la formation d'agrégats moléculaires (cas des acides) et les compétitions pour les sites d'adsorption (cas du furfural) diminuent le passage des molécules tandis que le couplage des flux l'augmente (cas du phényl-2-éthanol).

Par ailleurs, certains phénomènes peuvent être reliés aux résultats d'adsorption. La densité de flux de perméat diminue lorsque le nombre de molécules en solution augmente, ce qui est lié à l'adsorption de celles-ci sur la membrane, qui gêne alors le passage de l'eau.

Pour les molécules présentant une adsorption de type Langmuir, le taux de rétention n'augmente avec la concentration qu'aux fortes concentrations d'alimentation pour lesquelles le plateau de saturation est atteint. Cela implique que le modèle SD ne s'applique pas pour ces molécules (acide butyrique, furfural et phényl-2-éthanol).

Ainsi, les interactions établies dans le chapitre III permettent d'expliquer une grande partie des phénomènes observés lors du fonctionnement du procédé et de la variation de ses paramètres opératoires.

On montre également que l'étude du condensat modèle ne permet pas de prévoir quantitativement les résultats obtenus avec le condensat industriel. L'étude expérimentale reste nécessaire d'autant plus qu'elle permet d'évaluer la fermentescibilité des perméats produits. Les conditions opératoires les plus favorables au recyclage du perméat ont été déterminées : l'utilisation de la membrane ESPA2 à une pression de 10 bar jusqu'à un FRV d'environ 8 permet d'obtenir un perméat fermentescible.

Une modification du modèle SD a été opérée afin de prendre en compte l'adsorption de type Langmuir, ainsi que l'évolution des débits de rétentat et de perméat le long de la membrane. Les constantes d'équilibre (K_{ads} et Q_{max}) et de transport (K_{diff}) déterminées expérimentalement ne permettent pas de simuler correctement le procédé.

Néanmoins, en conservant les constantes d'équilibre expérimentales du condensat modèle et en ajustant la constante de diffusion, on obtient de bonnes adéquations entre les concentrations dans le rétentat et le perméat prédites par le modèle et obtenues expérimentalement, et ce à la fois pour le condensat modèle et le condensat industriel. Ainsi, l'utilisation de ce modèle avec des constantes obtenues avec un condensat modèle permet à la fois de valider les hypothèses de mécanismes posées et de simuler le traitement du condensat industriel.

Nous avons donc pu dans ce chapitre :

- montrer que les interactions soluté-membrane donnent des éléments de réponse sur le fonctionnement du procédé ;
- déterminer les valeurs des paramètres opératoires les plus intéressantes pour le traitement du condensat industriel ;
- proposer un modèle qui prenne en compte les adsorptions de type Langmuir déterminées au chapitre III et qui simule bien les résultats du procédé avec les condensats modèle et industriel.

Conclusion générale et Perspectives

Ce travail s'inscrit dans l'étude du traitement des condensats issus de la concentration de vinasses de distilleries. Ces condensats représentent une source d'eau valorisable au sein des distilleries. En effet, leur recyclage en fermentation alcoolique permettrait à la fois de réduire la consommation d'eau et les rejets. Pour cela, il est nécessaire d'éliminer les composés organiques inhibiteurs de la fermentation qu'ils contiennent, en particulier les acides formique, acétique, propanoïque, butyrique, valérique et hexanoïque, le furfural, le phényl-2-éthanol et le 2,3-butanediol.

L'osmose inverse est un procédé prometteur pour atteindre cet objectif mais les molécules organiques inhibitrices ne sont pas totalement retenues. Une meilleure connaissance de leurs mécanismes de transfert s'avérerait nécessaire afin de mieux maîtriser le procédé de traitement des condensats.

C'est pourquoi ce travail s'est focalisé sur l'étude des mécanismes de transfert des molécules organiques dans les membranes d'osmose inverse, tout en gardant à l'esprit l'application au recyclage des condensats de distillerie.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi de travailler avec plusieurs types de solutions :

- des solutions à un seul composé pour comprendre ses mécanismes de transfert,
- des mélanges modèles pour comprendre les effets des autres molécules présentes en solution tout en maîtrisant la composition de la solution,
- des condensats industriels pour tenter de généraliser les observations faites sur le condensat modèle.

Notre démarche nous a tout d'abord conduit à comprendre les phénomènes à l'échelle microscopique puis à étudier le procédé en tant que tel.

Afin de réaliser cette étude de manière rigoureuse, nous avons également :

- amélioré les outils analytiques mis en place précédemment (CPG, HPLC, fermentation) de manière à limiter les incertitudes liées à nos résultats expérimentaux ;
- sélectionné les membranes les plus adaptées à l'objectif de traitement, avec un condensat industriel (CPA2, ESPA2, BW30) ;
- choisi un pilote d'osmose inverse adapté à nos objectifs.

Nous avons alors pu répondre aux questions soulevées dans la problématique (§ I.5.) :

Quelles sont les interactions qui s'établissent entre les membranes et les solutés ?

Les interactions soluté-membrane sont la conséquence des structures physiques et chimiques de ces deux entités. Il était tout d'abord nécessaire de bien les connaître, en ayant accès à des données physico-chimiques fines.

En ce qui concerne les molécules, en plus des données physico-chimiques classiques, nous sommes appuyés sur des descripteurs moléculaires permettant de mieux appréhender,

entre autre, l'encombrement (surfaces et ombres) et la polarité (moment dipolaire, polarisabilité) des molécules. Nous avons ainsi pu montrer que le furfural est plus compact que le 2,3-butanediol alors que sa masse molaire est plus forte.

La caractérisation des membranes par mesures de potentiels zêta et d'angles de contact révèle que les trois membranes « eaux saumâtres » en polyamide sélectionnées ne sont pas identiques :

- La CPA2 est majoritairement négative ($pH_i = 3,2$) et peu réticulée.
- La ESPA2 est très amphotère ($pH_i = 5,1$). Elle est plus réticulée mais également plus plissée que la CPA2, et donc moins accessible à l'eau et aux solutés.
- La BW30 à un revêtement d'alcool polyvinylique. Sa surface est donc riche en fonctions alcools.

Différents types d'interactions peuvent alors se mettre en place entre les membranes et les solutés, conduisant à une adsorption plus ou moins forte, qui est décrite dans la majorité des cas par une isotherme de Langmuir. Nous avons pu mettre en évidence :

- Des interactions π - π entre les noyaux aromatiques du furfural et du phényl-2-éthanol, et ceux des membranes CPA2 et ESPA2, conduisent à des adsorptions fortes.
- Des interactions acido-basiques entre les fonctions acides des acides acétique et butyrique et les fonctions acides et amines libres des membranes conduisent à une adsorption plus faible, voire presque nulle pour l'acide acétique.
- Des interactions de Lifshitz-van der Waals entre l'acide butyrique, le furfural et le phényl-2-éthanol et la partie aliphatique du revêtement de la membrane BW30 conduisent également à de fortes adsorptions.
- Des liaisons hydrogène entre les fonctions alcools de la surface de la BW30 et les fonctions carbonyles, alcools et acides des solutés peuvent également s'établir mais conduisent à de très faibles adsorptions.
- Une dissolution dans l'eau interstitielle conduit à une adsorption linéaire (cas de l'acide acétique).

Ces interactions engendrent des modifications des propriétés des membranes lorsqu'elles sont mises au contact des solutions contenant ces molécules. L'adsorption des acides sous leur forme simple rend les membranes plus négatives et plus hydrophiles (cas de la ESPA2). Sous la forme d'agrégats moléculaires, les acides donnent également un caractère plus négatif aux membranes mais en revanche, ils les rendent moins hydrophiles (cas de la CPA2). L'adsorption des composés apolaires, elle, rend les membranes moins négatives et moins hydrophiles (cas de la BW30).

La connaissance des interactions solutés-membranes permet-elle d'expliquer les performances du procédé ?

L'étude de l'influence des conditions opératoires que sont la pression, la concentration et la nature de la solution d'alimentation sur les performances du procédé (densité de flux de perméat et taux de rétention) indique que de nombreux phénomènes sont à l'origine des résultats obtenus.

Seule une partie d'entre eux peut être expliquée par les interactions solutés-membranes ; il s'agit de :

- La diminution de la densité de flux de perméat lorsque la concentration de la solution augmente ou lorsqu'elle se complexifie. C'est en fait l'augmentation du nombre de molécules adsorbées qui gêne le passage de l'eau.
- La faible rétention du furfural et de l'acide acétique : le passage du furfural est favorisé par sa forte adsorption tandis que celui de l'acide acétique est dû à sa dissolution dans l'eau.
- L'influence de la concentration sur le taux de rétention : lorsque l'adsorption est linéaire (acide acétique et première partie des isothermes de Langmuir), il n'y a pas de modification du taux de rétention avec la concentration. En revanche, dans la seconde partie des isothermes de Langmuir, une augmentation de la concentration d'alimentation induit une augmentation du taux de rétention, du fait de la saturation de la membrane en soluté.
- L'augmentation des taux de rétention en mélange : elle est due aux effets de compétition entre les solutés pour les sites d'adsorption de la membrane ainsi qu'à la formation d'agrégats moléculaires en solutions (interactions entre les solutés).

En revanche, les interactions solutés-membranes n'ont aucune influence lorsque le soluté présente un encombrement stérique important. La forte rétention alors obtenue serait due à un tamisage moléculaire. Les phénomènes de diffusion sont également difficiles à expliquer par ces interactions.

Comment mettre en œuvre le procédé d'osmose inverse pour le traitement des condensats issus de la concentration de vinasses de distillerie ?

L'étude de l'influence des paramètres opératoires que sont la pression, le pH et le facteur de réduction volumique avec le condensat industriel permet d'établir les paramètres les plus intéressants en terme de rétention des molécules mais surtout en terme d'abattement de l'inhibition. Nous proposons de mettre en œuvre le procédé de la manière suivante :

- Utiliser la membrane ESPA2 car elle présente la densité de flux de perméat la plus élevée tout en étant la moins sensible au colmatage.
- Travailler à une pression transmembranaire de 10 bar de manière à avoir une densité de flux de perméat de $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sans risquer un colmatage trop important.
- Ne pas ajuster le pH des condensats car même si la rétention des acides augmente avec le pH, la fermentescibilité du perméat n'est pas améliorée et la densité de flux de perméat diminue fortement lorsque le FRV augmente.
- Concentrer au moins jusqu'à un FRV de 8 puisqu'alors le perméat est encore fermentescible.

Comment modéliser le procédé pour prendre en compte les mécanismes et représenter au mieux les performances du traitement ?

L'influence de la concentration sur le taux de rétention pour les solutés seuls montrent que le modèle de solubilisation-diffusion ne s'applique pas lorsque les solutés ont une adsorption de type Langmuir. Nous avons donc modifié ce modèle de manière à intégrer l'équation de Langmuir dans la description de l'étape de solubilisation. L'évolution des débits côté rétentat et perméat a également été prise en compte.

Ce modèle est un bon outil de prédiction du procédé d'osmose inverse dans les conditions opératoires étudiées (variation de la pression). Les constantes d'adsorption utilisées sont celles obtenues expérimentalement avec le condensat modèle. Les coefficients de diffusion sont ajustés avec des données expérimentales également obtenues avec le condensat modèle. Ces paramètres permettent de décrire aussi bien les résultats expérimentaux obtenus avec le condensat modèle qu'avec le condensat industriel.

L'efficacité de ce modèle valide le fait que l'adsorption joue un rôle non négligeable dans le transfert des molécules. De plus, il montre que, bien que les résultats expérimentaux soient différents avec les condensats modèle et industriels, les constantes de transfert du condensat modèle sont transposables au condensat industriel.

Ce travail soulève cependant de nouvelles questions et pourrait être approfondi. Tout d'abord, afin de mieux hiérarchiser les influences des paramètres physico-chimiques des molécules et des membranes, il serait intéressant de mettre en place une démarche de type QSAR et des plans d'expériences. Des résultats générés avec un grand nombre de molécules et de membranes permettraient d'établir des lois de comportement plus statistiques.

Un travail sur la représentativité des différentes échelles d'expériences pourrait également être effectué afin de déterminer :

- dans quelles conditions mener les essais avec membranes planes pour qu'ils soient représentatifs des essais avec membranes spiralées ;
- quelles solutions modèles utiliser pour qu'elles soient plus représentatives du condensat industriel ;
- comment mesurer les constantes d'équilibre et de transport pour qu'elles soient utilisables dans le modèle.

Le modèle proposé pourrait être plus complet s'il intégrait d'autres phénomènes comme les cinétiques d'adsorption, la polarisation de concentration et la variation de la perméabilité de la membrane selon les solutions d'alimentation utilisées.

En ce qui concerne l'application, les conditions de traitement retenues devront être validées sur site, avec une estimation de la fermentescibilité plus proche des conditions industrielles.

Devant les taux de rétention peu élevés de l'acide acétique, des couplages avec d'autres procédés comme la chromatographie pourront être envisagés.

Une partie de ces travaux a démarré en 2007 au sein de l'équipe Techniques Séparatives sous la forme d'un programme Ademe-Agrice.

Références bibliographiques

- Abdel-Jawad M., Al-Shammari S., Al-Sulaimi J. (2002). *Non-conventional treatment of treated municipal wastewater for reverse osmosis*. Desalination 142: 11-18.
- Agenson K. O., Oh J. I., Uruse T. (2003). *Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process*. Journal of Membrane Science 225 (1-2): 91-103.
- Al-Wazzan Y., Safar M., Ebrahim S., Burney N., Mesri A. (2002). *Desalting of subsurface water using spiral-wound reverse osmosis (RO) system: technical and economic assessment*. Desalination 143 (1): 21-28.
- Al-Wazzan Y., Safar M., Mesri A. (2003). *Reverse osmosis brine staging treatment of subsurface water*. Desalination 155: 141-151.
- Albalà-Hurtado S., Veciana-Nogués M., Izquierdo-Pulido M., Vidal-Carou M. C. (1997). *Determination of free and total furfural compounds in infant milk formulas by highperformance liquid chromatography*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45 (6): 2128-2133.
- Albert D. B., Martens C. S. (1997). *Determination of low-molecular-weight organic acid concentrations in seawater and pore-water samples via HPLC*. Marine Chemistry 56 (1-2): 27-37.
- Allègre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F. (2004). *Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents*. Desalination 162: 13-22.
- Anonyme (2004). *Pagès Védrenne purifie son eau de process*. La revue de l'industrie agro-alimentaire 06/09/2004.
- Anonyme. (2005a). "Wastewater recovery using reverse osmosis." Retrieved 11-01-2005, from http://www.gewater.com/library/tp/724_Wastewater_Recovery.jsp.
- Anonyme. (2005b). "Produced water pilot study." Retrieved 11-01-2005, from http://www.gewater.com/library/tp/1159_Produced_Water.jsp.
- Anonyme. (2005c). "Two case histories of industrial water reuse via membrane technology." Retrieved 11-01-2005, from http://www.gewater.com/library/tp/761_Two_Case.jsp.
- Anonyme. (2005d). "Application of membrane technology for the recovery and reuse water." Retrieved 11-01-2005, from http://www.gewater.com/library/tp/771_Application_of.jsp.
- Anonyme. (2005e). "Trash to cash plant uses reverse osmosis to make more money." Retrieved 11-01-2005, from http://www.gewater.com/library/tp/1175_Trash_to.jsp.
- Ardhaoui M., Cherichi H., Ognier S., Ghoul M. (2003). *Caractérisation des propriétés de surface des membranes de nanofiltration: développement d'un outil d'aide à la décision*. Récents Progrès en Génie des Procédés 90 (SFGP 2003, St Nazaire): 32-39.
- Babise S., Chaudru C., Fuchs M. (2003). *Caractérisation des installations d'évaporation de vinasses en distillerie*. Projet 3ème année. ENSIA, Massy.
- Balanec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M., Chaufer B. (2004). *Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration*. Separation and Purification Technology 42 (2): 195-200.
- Bellon-Fontaine M.-N., Rault J., Van Oss C. J. (1996). *Microbial adhesion to solvents: a novel method to determine the electron-donor/electron acceptor or Lewis acid-base properties of microbial cells*. Colloids and Surface B: Biointerfaces 7: 47-53.
- Bellona C., Drewes J. E., Xu P., Amy G. (2004). *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review*. Water Research 38: 2795-2809.
- Bellona C., Drewes J. E. (2005). *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*. Journal of Membrane Science 249: 227-234.
- Benito Y., Ruiz M. L. (2002). *Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater*. Desalination 142: 229-234.

- Berg P., Hagmeyer G., Gimbel R. (1997). *Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration*. Desalination 113: 205-208.
- Bilstad T. (1995). *Nitrogen separation from domestic wastewater by reverse osmosis*. Journal of Membrane Science 102: 93-102.
- Bodalo-Santoyo A., Gomez-Carrasco J. L., Gomez-Gomez E., Maximo-Martin F., Hidalgo-Montesinos A. M. (2003). *Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial water*. Desalination 155: 101-108.
- Bodalo-Santoyo A., Gomez-Carrasco J. L., Gomez-Gomez E., Maximo-Martin F., Hidalgo-Montesinos A. M. (2004). *Spiral-wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents*. Desalination 160: 151-158.
- Borsani R., Fazio M., Ferrando B. (1996). *Industrial water production by utilization of reverse osmosis and an evaporation plant*. Desalination 108: 231-245.
- Boussahel R., Montiel A., Baudu M. (2002). *Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration*. Desalination 145: 109-114.
- Bowen W. R., Hilal N., Lovitt R. W., Williams P. M. (1996). *Atomic force microscope studies of membranes: surface pore structures of cyclopore and anopore membranes*. Journal of Membrane Science 110: 233-238.
- Bowen W. R., Mohammad A. W., Hilal N. (1997). *Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy*. Journal of Membrane Science 126: 91-105.
- Bowen W. R., Doneva T. A., Austin J., Stoton G. (2002). *The use of atomic force microscopy to quantify membrane surface electrical properties*. Colloids and Surface A: Physicochem Eng. Aspects 201: 73-83.
- Burghoff H. G., Lee K. L., Pusch W. (1980). *Characterization of transport across cellulose acetate membranes in the presence of strong solute-membrane interactions*. Journal of Applied Polymer Science 25: 323-3477, cité par Williams 1999.
- Caillaud L. (2004). *La gestion des effluents de pulvérisation s'améliore*. Agro Distribution 06/04/2004.
- Chaufer B., Mereilles-Masbernart M., Aimar P. (1998). *Présentation des membranes* in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aimar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc: 41-56.
- Chen Z. (1999). *Simultaneous determination of aliphatic and aromatic acids in plant tissue extract by ion-exclusion chromatography*. Analytica Chimica Acta 386: 246-256.
- Chen Z., Adams M. A. (1999). *Retention behavior and simultaneous separation of carboxylic and aromatic acids using ion-exclusion chromatography*. Journal of Liquid Chromatography and Related Technology 22 (17): 2595-2611.
- Childress A. E., Elimelech M. (1996). *Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 119: 253-268.
- Childress A. E., Desmukh S. S. (1998). *Effects of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes*. Desalination 118: 167-174.
- Clever M., Jordt F., Knauf R., Rübiger N., Rüdibusch M., Hilker-Scheibel R. (2000). *Process water production from river by ultrafiltration and reverse osmosis*. Desalination 131 ([Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (3-6 October 2000, Paris, France)]): 325-326.
- Cornelissen E. R., Sijbers P., van den Berkmortel H., Koning J., De Wit A., De Nil F., Van Impe J. F. (2001). *Reuse of leachate waste-water using MEMBIOR technology and reverse osmosis*. Membrane Technology 2001 (136): 6-9.
- Danis P. (2003). *Dessalement de l'eau de mer*. Techniques de l'Ingénieur J 2700.
- Desmukh S. S., Childress A. E. (2001). *Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry*. Desalination 140: 87-95.
- Destandau E., Vial J., Jardy A., Hennion M.-C., Bonnet D., Lancelin P. (2005). *Development and validation of a reversed-phase liquid chromatography method for the quantitative determination of carboxylic acids in industrial mixtures*. Journal of Chromatography A 1088: 49-56.
- Dickson J. M., Matsuura T., Blais P., Sourirajan S. (1975). *Reverse osmosis separations of some organic and inorganic solutes in aqueous solutions using aromatic polyamide membranes*. Journal of Applied Polymer Science 19: 801-819.

- Fabiani C., Pizzichini M., Spadoni M., Zeddita G. (1996). *Treatment of waste water from silk degumming processes for protein recovery and water reuse*. Desalination 105: 1-9.
- Fell C. J. D. (1995). *Reverse Osmosis* in: Membrane Separations Technology. Principles and applications. Noble R. D., Stern S. A. New York, Elsevier: 113-142.
- Fernandez-Bolanos J., Felizon B., Brenes M., Guillen R., Heredia A. (1998). *Hydroxytyrosol and tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones*. Journal of the American Oil Chemists' Society 75 (11): 1643-1649.
- Fievet P., Szymczyck A., Sbaï M., Magnenet C., Fatin-Rouge N. (2004). *Tangential streaming potential as a tool in the characterisation of microporous membranes: Theory and Experiments* in: Recent developments in colloids and interface research, Transworld research network. Vol 2: 1-27.
- Fievet P., Szymczyck A., Sbaï M. (2006). *Tangential streaming potential as a tool in the characterisation of microporous membranes*. Euromembrane, Giardini Naxos, Italy, Desalination.
- Galambos I., Molina J. M., Jaray P., Vatai G., Bekassy-Molnar E. (2004). *High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration*. Desalination 162: 117-120.
- Gattegno I. (1998). *Prévenir plutôt que guérir*. La revue de l'industrie agro-alimentaire 28/09/1998.
- Gerard R., Hachisuka H., Hirose M. (1998). *New membrane developments expanding the horizon for the application of reverse osmosis technology*. Desalination 119: 47-55.
- Girard B., Fukumoto L. R. (2000). *Membrane processing of fruit juices and beverages: a review*. Critical Reviews in Biotechnology 20: 109-175.
- Gotor A. G., Perez Baez S. O., Espinoza C. A., Bachir S. I. (2001). *Membrane processes for the recovery and reuse of wastewater in agriculture*. Desalination 137 ([Conference on Desalination Strategies in South Mediterranean Countries, (September 11-13, 2000, Jerba, Tunisia)]: 187-192.
- Graham E. E., Fook C. F. (1982). *Rate of protein absorption and desorption on cellulosic ion exchangers*. AIChE Journal 28 (2): 245-250.
- Grahame D. C. (1947). *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*. Chemical Reviews 41: 441-501. Cité par Viallis-Terrise H. (2000). Interactions des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse en Chimie physique. Université de Bourgogne.
- Grob K., Zangwan L. (1989). *Introduction of water and water-containing solvent mixtures in capillary gas chromatography, II. Wettability of precolumns by mixtures of organic solvents and water; retention gap Techniques*. Journal of Chromatography 473: 391-400.
- Gumi T., Valiente M., Khulbe K. C., Palet C., Matsuura T. (2003). *Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR*. Journal of Membrane Science 212 (1-2): 123-134.
- Hansch C., Leo A., Hoekman D. (1995). *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*. Washington DC, American Chemical Society.
- Hausmanns S., Laufenberg G., Kunz B. (1996). *Rejection of acetic acid and its improvement by combination with organic acids in dilute solutions using reverse osmosis*. Desalination 104: 95-98.
- Higginbotham J. D., McCarty J. (1998). *Quality and storage of molasses* in: Sugar technology, Bett and cane sugar manufacture. Bartens A. Berlin, Bett Sugar Development Foundation: 973-984.
- Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N. A., Mohammad A. W., Abu Arabi M. (2004). *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy*. Desalination 170: 281-308.
- Hirose M., Ito H., Kamiyama Y. (1996). *Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes*. Journal of Membrane Science 121: 209-215.
- Hoang M. L., Verboven P., Baelmans M., Nicolai B. M. (2004). *Sensitivity of temperature and weight loss in the bulk of chicory roots with respect to process and product parameters*. Journal of Food Engineering 62: 233-243.
- Hu J. Y., Ong S. L., Shan J. H., Kang J. B., Ng W. J. (2003). *Treatability of organic fractions derived from secondary effluent by reverse osmosis*. Water Research 37: 4801-4809.

- Into M., Jönsson A. S., Lengden G. (2004). *Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis*. Journal of Membrane Science 242: 21-25.
- Jonsson G., Boesen C. (1975). *Water and solute transport through cellulose acetate reverse osmosis membranes*. Desalination 17: 145-165, cité par Williams 1999.
- Jung Y. J., Kiso Y., Park H. J., Nishioka K., Min K. S. (2007). *Rejection properties of NF membranes for alkylphenols*. Desalination 202: 278-285.
- Kaliszan R., Markuszewski M. J. (2003). *Studies on correlation between structure of solutes and their retention*. Chemia Analityczna 48 (3): 373-395.
- Karabelas A. J., Yiantios S. G., Metaxiotou Z., Andritsos N., Akiskalos A., Vlachopoulos G., Stavroulias S. (2001). *Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes*. Desalination 138: 93-102.
- Kargol A. (2001). *A mechanistic model of transport processes in porous membranes generated by osmotic and hydrostatic pressure*. Journal of Membrane Science 191: 61-69.
- Kedem O., Katchalsky A. (1958). *Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non electrolytes*. Biochimica et Biophysica Acta 27: 229-246, cité par Bellona 2005.
- Kim J. E., Lee H. K., Kim S. C. (1999). *Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy*. Journal of Membrane Science 163: 159-166.
- Kim T. H., Park C., Kim S. (2005). *Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration*. Journal of Cleaner Production 13 (8): 779-786.
- Kimura K., Amy G., Drewes J., Watanabe Y. (2003). *Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection*. Journal of Membrane Science 221 (1-2): 89-101.
- Kiso Y., Kitao T., Jinno K., Miyagi M. (1992). *The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science 74: 95-103.
- Kiso Y., Nishimura Y., Kitao T., Nishimura K. (2000). *Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 171: 229-237.
- Kiso Y., Kon T., Kitao T., Nishimura K. (2001a). *Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 182 (1-2): 205-214.
- Kiso Y., Sugiura Y., Kitao T., Nishimura K. (2001b). *Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 192: 1-10.
- Klein H., Leubolt R. (1993). *Ion-exchange high-performance liquid chromatography in the brewing industry*. Journal of Chromatography 640 (1-2): 259-270.
- Kosutic K., Kastelan-Kunst L., Kunst B. (2000). *Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes*. Journal of Membrane Science 168 (1-2): 101-108.
- Kotelyanskii M. J., Wagner N. J., Paulaitis M. E. (1998). *Atomistic simulation of water and salt transport in the reverse osmosis membrane FT-30*. Journal of Membrane Science 139: 1-16.
- Koyuncu I., Yalcin F., Ozturk I. (1999). *Color removal of high strength paper and fermentation industry effluents with membrane technology*. Water Science and Technology 40 (11-12): 241-248.
- Koyuncu I., Turan M., Topacik D., Ates A. (2000). *Application of low pressure nanofiltration membranes recovery and reuse of dairy industry effluents*. Water Science and Technology 41 (1): 213-221.
- Koyuncu I. (2003). *An advanced treatment of high strength opium alkaloid processing industry wastewaters with membrane technology: pretreatment, fouling and retention characteristics of membranes*. Desalination 155: 265-275.
- Kulkarni A., Han Y., Hopfinger A. J. (2002). *Predicting caco-2 cell permeation coefficients of organic molecules using membrane-interaction QSAR analysis*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences 42 (2): 331-342.

- Kwak S.-Y., Jung S. G., Kim S. H. (2001). *Structure-motion-performance relationship of flux enhanced reverse osmosis (RO) membranes composed of aromatic polyalide thin films*. Environmental Science and Technology 35: 4334-4340.
- Lafon-Lafourcade S., Geneix C., Ribéreau-Gayon P. (1984). *Inhibition of alcoholic fermentation of grape must by fatty acids produced by yeasts and their elimination by yeast ghosts*. Applied and Environmental Microbiology 47 (6): 1246-1249.
- Leveau J.-Y., Bouix M. (1993). *Les levures* in: Microbiologie industrielle. Leveau J.-Y., Bouix M. Paris, Lavoisier.
- Li Q., Xu Z., Pinnau I. (2007). *Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux*. Journal of Membrane Science 290: 173-181.
- Li S. Z., Li X. Y., Wang D. Z. (2004). *Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics*. Separation and Purification Technology 34: 109-114.
- Liew M. K. H., Tanaka S., Morita M. (1995). *Separation and purification of lactic acid: fundamental studies on the reverse osmosis down-stream process*. Desalination 101: 269-277.
- Lin S. H., Yang C. R. (2004). *Chemical and physical pretreatment of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication*. Journal of Hazardous Materials B108: 103-109.
- Liou J. K. (1998). *Géométrie des modules* in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aimar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc: 41-56.
- Lipp P., Gimbel R., Frimmel F. H. (1994). *Parameters influencing the rejection properties of FT30 membranes*. Journal of Membrane Science 95: 185-197.
- Liu L. F., Yu S. C., Wu L. G., Gao C. J. (2006). *Study on a novel polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC-MPD) II. Analysis of membrane antifouling performance*. Journal of Membrane Science 283 (133-146).
- Londsdale H., Merten U., Riley R. (1965). *Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes*. Journal of Applied Polymer Science 9: 1341, cité par Williams et al. 1999.
- Ma S., Song L., Ong S. L., Ng W. J. (2004). *A 2-D streamline upwind Petrov/Galerkin finite element model for concentration polarization in spiral-wound reverse osmosis modules*. Journal of Membrane Science 244: 129-139.
- Madaeni S. S., Mansourpanah Y. (2003). *COD removal from concentrated wastewater using membranes*. Filtration and Separation 40 (6): 40-46.
- Mänttari M., Nuortila-Jokinen J., Nyström M. (1997). *Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent*. Journal of Membrane Science 137: 187-199.
- Marcé R. M., Calull M., Olucha C., Borrull F., Rius F. X. (1991). *Optimized isocratic separation of major carboxylic acids in wine*. Journal of Chromatography 542: 277-293.
- Marcucci M., Nosenzo G., Capanelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G. (2001). *Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies*. Desalination 138: 75-82.
- Marinova K. G., Alargova R. G., Denkov N. D., Velev O. D., Petsev D. N., Ivanov I. B., Borwankar R. P. (1996). *Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions*. Langmuir 12: 2045-2051.
- Marty P. (1999). *Traitement des effluents par filtration membranaire*. Industries Alimentaires et Agricoles: 50-55.
- Matsuura T., Sourirajan S. (1971). *Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of alcohols, phenols, and monocarboxylic acids in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes*. Journal of Applied Polymer Science 15: 2905-2927.
- Matsuura T., Sourirajan S. (1972). *Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of aldehydes, ketones and amines in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes*. Journal of Applied Polymer Science 16: 1663-1686.
- Matsuura T., Blais P., Dickson J. M., Sourirajan S. (1974). *Reverse osmosis for some alcohols and phenols in aqueous solutions using aromatic polyamide membranes*. Journal of Applied Polymer Science 18: 3671-3684.
- Maurel A. (1998). *Osmose inverse* in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aimar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc: 68-85.
- Maurel A. (2006). *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres*. Paris, Tec&Doc, Lavoisier.

- Mavrov V., Bélières E. (2000). *Reduction of consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes*. Desalination 131 (1-3): 75-86.
- Mazza C. B., Sukumar N., Breneman C. M., Cramer S. M. (2001). *Prediction of protein retention in ion-exchange systems using molecular descriptors obtained from crystal structure*. Analytical Chemistry 73 (22): 5457-5461.
- McGinnis R. A. (1982). *Chemistry of the beet and processing materials* in: Beet-sugar technology. McGinnis R. A. Denver, Beet Sugar Development Foundation: 25-63.
- Mehdizadeh H., Molaiee-Nejad K., Chong Y. C. (2005). *Modeling of mass transport of aqueous solutions of multi-solute organics through reverse osmosis membranes in case of solute-membrane affinity Part 1. Model development and simulation*. Journal of Membrane Science 267: 27-40.
- Merten U. (1966). *Transport Properties of osmotic membranes* in: Desalination by reverse osmosis. Merten U. Cambridge, MA, MIT Press: 15-54, cité par Williams 1999.
- Morin Couallier E. (2004). *Etude du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation de vinasses de distillerie*. Thèse en Génie des Procédés. ENSIA, Massy.
- Morin Couallier E., Payot T., Pastore Bertin A., Lameloise M. L. (2006a). *Recycling of distillery effluents in alcoholic fermentation: role in inhibition of 10 organic molecules*. Applied Biochemistry and Biotechnology 133 (3): 217-238.
- Morin Couallier E., Salgado Ruiz B., Lameloise M.-L., Decloux M. (2006b). *Usefulness of reverse osmosis treatment of condensates arising from concentration of distillery vinasses*. Desalination 196: 306-317.
- Morin Couallier E., Bleton J., Lameloise M.-L., Tchaplal A. (2007). *Quantification of deformed peaks in capillary gas chromatography (CGC): Application to simultaneous analysis of free fatty acids and less polar compounds in aqueous distillery effluent*. Analytica Chimica Acta 583: 259-265.
- Mukherjee D., Kulkarni A., Gill W. N. (1996). *Membrane based system for ultrapure hydrofluoric acid etching solutions*. Journal of Membrane Science 109: 205-217.
- Murray-Gulde C., Heatley J. E., Karanfil T., Rodgers Jr J. H., Myers J. E. (2003). *Performance of a hybrid reverse osmosis-constructed wetland treatment system for brackish oil field produced water*. Water Research. [On-line] 37: 705-713.
- Nghiem L. D., Schäfer A. I., Waite T. D. (2002). *Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants*. Desalination 147: 269-274.
- Norberg D., Hong S., Taylor J., Zhao Y. (2007). *Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes*. Desalination 202: 45-52.
- Noworyta A., Koziol T., Trusek-Holownia A. (2003). *A system for cleaning condensates containing ammonium nitrate by the reverse osmosis method*. Desalination 156: 397-402.
- Osizik M. N. (1985). *Finite Difference Methods in Heat Transfer*. Boca Raton, CRC Press.
- Ozaki H., Li H. (2002). *Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane*. Water Research 36: 123-130.
- Padilla A. P., Tavani E. L. (1999). *Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis*. Desalination 126: 219-226.
- Peri C., Battisti P., Setti D. (1973). *Solute transport and permeability characteristics of reverse osmosis membranes*. Lebensmittel Wissenschaft und -Technologie 6 (4): 127.
- Pontalier P. Y., Ismail A., Ghoul M. (1999). *Specific model for nanofiltration*. Journal of Food Engineering 40: 145-151.
- Prats D., Chillan M. F., Rubio M., Reverter J. A. (1997). *Alicante University, closed water cycle, reverse osmosis and water treatment plants*. Desalination 109: 315-321.
- Qin J. J., Oo M. H., Wai M. N., Wong F. S. (2003). *Effect of feed pH on an integrated membrane process for the reclamation of a combined rinse water from electroless nickel plating*. Journal of Membrane Science 217: 261-268.
- Redondo J. A. (2001). *Brackish-, sea- and wastewater desalination*. Desalination 138: 29-40.
- Ricq L., Pierre A., Reggiani J. C., Pagetti J., Foissy A. (1998). *Use of electrophoretic mobility and streaming potential measurements to characterize electrokinetic properties of ultrafiltration and microfiltration membranes*. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 138: 301-308.

- Sablani S. S., Goosen M. F. A., Al-Belushi R., Wilf M. (2001). *Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review*. Desalination 141: 269-289.
- Sablani S. S., Goosen M. F. A., Al-Belushi R., Gerardos V. (2002). *Influence of spacer thickness on permeate flux in spiral-wound seawater reverse osmosis systems*. Desalination 146: 225-230.
- Sadr Ghayeni S. B., Beatson P. J., Schneider R. P., Fane A. G. (1998). *Adhesion of waste bacteria to reverse osmosis membrane*. Journal of Membrane Science 138: 29-42.
- Schäfer A. I., Pihlajamäki A., Fane A. G., Waite T. D., Nyström M. (2004). *Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter*. Journal of Membrane Science 242: 73-85.
- Schutte C. F. (2003). *The rejection of specific organic compounds by reverse osmosis membranes*. Desalination 158 (1-3): 285-294.
- Sherwood T., Brian P., Fisher R. (1967). *Desalination by Reverse Osmosis*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 6: 2, cité par Williams 1999.
- Shim Y., Lee H. J., Lee S., Moon S. H., Cho J. (2002). *Effects of natural organic matter and ion species on membrane surface charge*. Environmental Science and Technology 36: 3864-3871.
- Soltanieh M., Sahebdehfar S. (2001). *Interaction effects in multicomponent separation by reverse osmosis*. Journal of Membrane Science 183 (1): 15-27.
- Sourirajan S. (1970). *Reverse Osmosis*. London, Logos Press limited.
- Sourirajan S., Matsuura T. (1985). *Reverse osmosis/Ultrafiltration principles*. Ottawa, National Research Council of Canada, cité par Williams 2003.
- Spiegler K. S., Kedem O. (1966). *Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes*. Desalination 1: 311-326, cité par Bellona 2005.
- Sridhar S., Kale A., Khan A. A. (2002). *Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent*. Journal of Membrane Science 205: 83-90.
- Straatsma J., Bargeman G., van der Host H. C., Wesselingh J. A. (2002). *Can nanofiltration be fully predicted by a model*. Journal of Membrane Science 198: 273-284.
- Suthanthararajan R., Ravindranath E., Chitra K., Umamaheswari B., Ramesh T., Rajamani S. (2004). *Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater*. Desalination 164: 151-156.
- Tahri K. (2001). *Desalination experience in Morocco*. Desalination 136 (1-3 [Desalination Strategies in South Mediterranean Countries (September 11-13 2000, Jerba, Tunisia)]): 43-48.
- Tang C. Y., Fu Q. S., Robertsin A. P., Criddle C. S., Leckie J. O. (2006). *Use of reverse osmosis to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater*. Environmental Science and Technology 40: 7343-7349.
- Tang C. Y., Kwon Y.-N., Leckie J. O. (2007). *Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes - A comprehensive characterization of physicochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements*. Journal of Membrane Science 287: 146-156.
- Tjomb P. (1998a). *La grande percée des membranes dans les effluents*. La revue de l'industrie agro-alimentaire 15/06/1998.
- Tjomb P. (1998b). *Un bi-osmoseur pour l'eau de process de Courvoisier*. La revue de l'industrie agro-alimentaire 26/01/1998.
- Tjomb P. (1999). *Eaux de chaudière : Dailyser se dote de l'osmose inverse*. La revue de l'industrie agro-alimentaire 15/11/1999.
- Tödtheide V., Laufenberg G., Kunz B. (1997). *Waste water treatment using reverse osmosis: real osmotic pressure and chemical functionality as influencing parameters on the retention of carboxylic acids in multicomponent systems*. Desalination 110 (3): 213-222.
- Tondeur D. (1981). *General principles of percolation processes and chromatographic applications in: Percolation processes, theory and applications*. Rodrigues A. E., Tondeur D. Netherlands, Sijthoff Noodhoff: 1-30.
- Van der Bruggen B., Schaep J., Wilms D., Vandecasteele C. (1999). *Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration*. Journal of Membrane Science 156: 29-41.
- Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C. (2002a). *Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds*. Separation and Purification Technology 29: 23-31.

- Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C. (2002b). *Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds*. Desalination 147 (1-3): 281-288.
- Van der Bruggen B., Vandecasteele C. (2002). *Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration*. Water Research 36: 1360-1368.
- Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Goog R. J. (1988). *Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems*. Chemical Reviews 88: 927-941, cité par Bellon-Fontaine 1996.
- Van Oss C. J. (1996). *Forces interfaciales en milieu aqueux*. Paris, Masson.
- Verissimo S., Peinemann K.-V., Bordado J. (2006). *Influence of diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes*. Journal of Membrane Science 279: 266-275.
- Viallis-Terrise H. (2000). *Interactions des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. Thèse en Chimie physique. Université de Bourgogne.
- Weissbrodt J., Manthey M., Ditzgens B., Laufenberg G., Kunz B. (2001). *Separation of aqueous organic multi-component solutions by reverse osmosis - development of a mass transfer model*. Desalination 133 (1): 65-74.
- Wijmans J. G., Baker R. W. (1995). *The solution-diffusion model: a review*. Journal of Membrane Science 107: 1-21.
- Wilf M. (1997). *Design consequences of recent improvements in membrane performance*. Desalination 113: 157-163.
- Wilf M. (2005). *Intensive course : RO, NF and membrane filtration technology for potable water applications*. EDS, University of L'Aquila.
- Williams M. E., Hestekin J. A., Smothers C. N., Bhattacharyya D. (1999). *Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification*. Industrial and Engineering Chemistry Research 38: 3683-3695.
- Williams M. E. (2003). *A review of reverse osmosis theory*. Williams Engineering Services Company, Inc., Albany.
- Womersley C., Drinkwater L., Crowe J. H. (1985). *Separation of tricarboxylic acid cycle acids and other related organic acids in insect haemolymph by high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography 318: 112-116.
- Wong J. M. (2000). *Testing and implementation of an advanced wastewater reclamation and recycling system in a major petrochemical plant*. Water Science and Technology 45 (5-6): 23-27.
- Wright S., Pellegrino J., Amy G. (2005). *Humectant release from membrane material*. Journal of Membrane Science 246: 227-234.
- Yang M. H., Choong Y. M. (2001). *A rapid gas chromatographic method for direct determination of short-chain (C2-C12) volatile organic acids in foods*. Food Chemistry 75: 101-108.
- Yoon Y., Lueptow R. M. (2005). *Removal of organic contaminants by RO and NF membranes*. Journal of Membrane Science 261: 76-86.
- Zhang W. (2007). *Adsorption enhancement of laterally intercalating phenol/aniline mixtures onto polar adsorbents*. Chemosphere 66: 2044-2049.
- Zhao Y., Taylor J. S. (2005). *Incorporation of osmotic pressure in an integrated incremental model for predicting RO and NF permeate concentration*. Desalination 174: 145-159.
- Zhao Y., Taylor J. S., Chellam S. (2005). *Predicting RO/NF water quality by modified solution diffusion model and artificial neural networks*. Journal of Membrane Science 263: 38-46.

Annexes

Annexe I : Indice de colmatage/SDI

Matériel :

- filtres Millipore MF 0,45 µm HA (HAWP04760)
- Enceinte de pression, contenance 5L
- Eprouvette de 250 mL
- 2 chronomètres
- Air comprimé

Mode opératoire :

- Mettre en place le filtre sur le support
- Remplir l'enceinte d'effluent à tester
- Mettre l'enceinte sous pression à 2 bar grâce à l'air comprimé
- Déclencher les chronomètres
- Laisser s'écouler 250 mL à travers le filtre
- Arrêter le chronomètre n°2 : on obtient le temps t_0
- Laisser filtrer pendant 15 min, au besoin arrêter et ré-enclencher le chronomètre n°1 afin de re-remplir l'enceinte
- Au bout de 15 min de filtration, déclencher le chronomètre n°2
- Laisser s'écouler 250 mL à travers le filtre
- Arrêter le chronomètre n°2 : on obtient le temps t_{15}

Le SDI se calcule de la manière suivante :

$$SDI = (1 - t_0/t_{15}) \cdot 100/15$$

Annexe II.1 : Méthodes de quantification du saccharose et de l'éthanol

Quantification de l'éthanol par CPG-Head Space

Environ 1,5 mL de milieu fermentaire sont prélevés dans un tube Eppendorf et centrifugés pendant 1,5 min à 14 000 rpm. 1 mL de surnageant est précisément prélevé à la pipette automatique et transféré dans un flacon pour CPG. 20 μ L de propanol y sont ajoutés comme étalon interne. Le flacon est serti et introduit dans le passeur d'échantillon du système CPG. Celui-ci se compose d'une colonne capillaire PE-WAX 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m, dans un four à 75°C. La détection de l'éthanol et du propanol s'effectue grâce à un détecteur DIF thermostaté à 170°C. La température de l'injecteur est fixée à 150°C, la pression en hélium à l'entrée de la colonne à 117 kPa, 40 μ L d'échantillon sont injectés avec un débit de split de 20 mL.min⁻¹.

En ce qui concerne le système « head space », la température du four est fixée à 65°C, celle de l'aiguille à 70°C et le transfert de l'échantillon s'effectue à 75°C. La période de thermostabilité dure 15 min, celle de pressurisation 3 min, le retrait de l'aiguille 0,2 min.

Quantification du saccharose dans les lots de mélasse par HPLC

La colonne utilisée est une colonne Aminex HPX-87C Carbohydate (Biorad, longueur, 300mm, diamètre 7,8mm) et la précolonne correspondante. Elle est placée dans un four thermostaté à 85°C. La phase mobile est de l'eau ultrapure circulant à un débit de 0,6 mL.min⁻¹. La détection se fait par un réfractomètre différentiel (Waters 410). La durée d'une analyse est de 16 min avec une injection de 20 μ L.

Annexe III.1 : Mesures de potentiel zêta

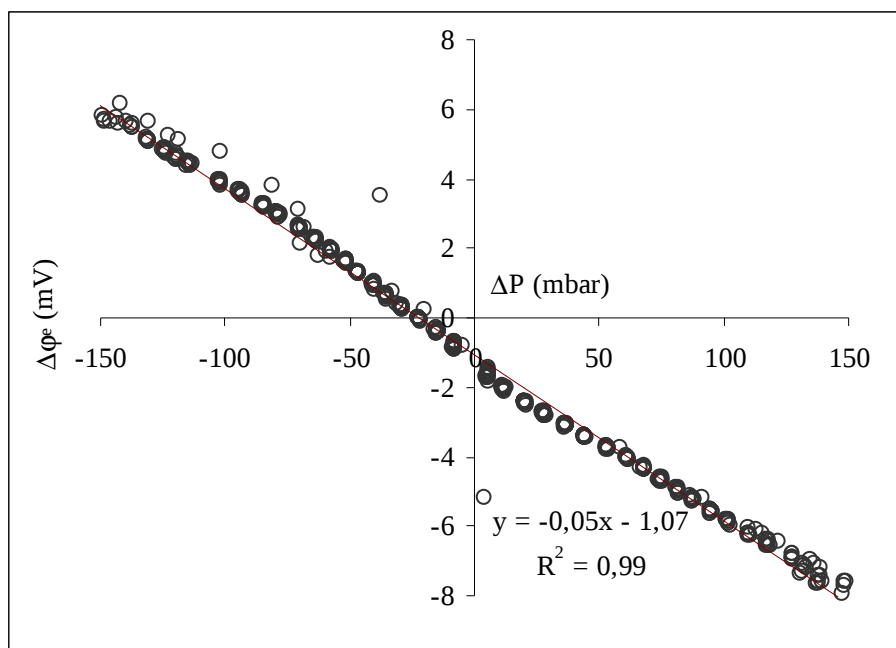


Figure A-1 : Exemple de tracé $\Delta\phi_s=f(\Delta P)$ pour la détermination du potentiel zêta

Tableau A-1 : Potentiels zêta des membranes CPA2, ESPA2 et BW30 en fonction du pH

CPA2		ESPA2		BW30	
pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)
3,00	0,3	3,07	13,8	3,01	3,8
3,68	-1,0	3,07	13,4	3,01	5,1
4,10	-5,2	3,07	14,0	3,01	5,6
4,72	-8,4	3,86	10,3	4,01	-6,6
5,71	-10,4	3,86	10,5	4,01	-5,7
6,90	-15,2	3,96	10,6	4,01	-5,5
7,95	-15,9	4,95	4,4	4,85	-11,5
		5,06	4,4	4,85	-12,4
		5,08	4,1	6,45	-22,5
		5,71	-8,0	7,53	-28,2
		5,71	-8,3	7,59	-26,3
		5,71	-7,7	7,68	-28,8
CPA2 : Valeurs moyennes mesurées par A. Szymczyk		7,1	-11,3	8,6	-29,8
		7,1	-11,4	8,77	-30,4
		7,96	-13,6	9,86	-30,5
		8,07	-12,7	9,88	-30,5
		9,5	-16,5		
		9,51	-14,7		
		9,56	-13,7		

Annexe III.2. : Isothermes d'adsorption

Tableau A-2 : Constantes d'adsorption de Langmuir pour les molécules en mélange (aa, ab, f et phol), membrane CPA2

	CM	CI	Equi
aa	$Q_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ads}} = 0,1312$ $R^2 = 0,717$	$Q_{\max} = 1,07$ $K_{\text{ads}} = 0,0002$ $R^2 = 0,682$	$Q_{\max} = 6 \cdot 10^{-4}$ $K_{\text{ads}} = 1,234$ $R^2 = 0,400$
ab	$Q_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ads}} = 0,012$ $R^2 = 0,992$	$Q_{\max} = 0,358$ $K_{\text{ads}} = 0,002$ $R^2 = 0,993$	$Q_{\max} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ $K_{\text{ads}} = 0,550$ $R^2 = 0,537$
f	$Q_{\max} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ads}} = 4,8$ $R^2 = 0,989$	absent	$Q_{\max} = 5,9 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ads}} = 0,276$ $R^2 = 0,979$
phol	$Q_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ads}} = 16,5$ $R^2 = 0,991$	$Q_{\max} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ $K_{\text{ads}} = 10,5$ $R^2 = 0,979$	$Q_{\max} = 5,4 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ads}} = 0,481$ $R^2 = 0,883$

Dans les tableaux qui suivent, les données en italique n'ont pas été prises en compte dans le calcul des isothermes de Langmuir.

Tableau A-3 : Isothermes d'adsorption de l'acide acétique, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

	<i>seul</i>			<i>CM</i>			<i>CI</i>			<i>equi</i>			<i>CMp</i>		
	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²
CPA2	8,54	8,36	7,34E-04	4,36	4,42	0,00E+00	14,51	14,24	1,04E-03	1,18	1,05	5,20E-04	9,78	7,88	8,75E-03
	16,90	16,62	1,10E-03	8,42	8,43	0,00E+00	16,83	16,37	1,81E-03	2,83	2,71	4,44E-04	18,08	15,76	1,99E-02
	17,76	17,45	1,21E-03	17,31	16,61	2,70E-03	21,55	20,27	5,05E-03	5,53	5,38	5,76E-04	344,50	31,10	3,69E-02
	9,98	9,90	3,13E-04	33,68	33,87	0,00E+00	32,50	27,96	1,78E-02	11,06	10,96	3,88E-04	4,42	3,83	2,69E-03
	10,39	10,17	8,36E-04	168,58	165,13	1,35E-02	32,69	30,55	8,38E-03	0,54	0,62	0,00E+00	53,86	45,82	4,14E-02
	10,39	10,19	7,71E-04	345,79	344,67	4,37E-03									
	0,79	0,80	0,00E+00												
	1,66	1,69	0,00E+00												
	35,43	34,25	4,62E-03												
	4,30	4,24	2,29E-04												
ESPA2	7,77	7,31	1,80E-03	2,94	3,18	-9,38E-04	12,74	21,23	0,00E+00						
	15,96	15,41	2,17E-03	7,74	7,98	-9,24E-04	13,75	14,26	0,00E+00						
	3,48	3,48	1,20E-05	15,84	16,08	-9,57E-04	13,73	15,67	0,00E+00						
	0,75	0,73	7,12E-05	171,57	162,77	3,45E-02	17,81	17,90	0,00E+00						
	3,70	3,59	4,29E-04	335,13	324,79	4,05E-02	18,97	19,33	0,00E+00						
				3,93	3,75	7,26E-04									
				16,69	16,59	3,91E-04									
				31,64	31,32	1,28E-03									
				168,58	167,34	4,87E-03									
				7,74	7,92	-7,01E-04									
BW30	0,39	0,00	1,51E-03	2,94	1,75	4,66E-03	15,25	13,41	7,22E-03						
	1,67	1,74	-2,71E-04	7,74	7,93	-7,19E-04	16,52	14,64	7,39E-03						
	4,14	4,24	-3,88E-04	15,84	16,22	-1,52E-03	17,54	16,84	2,76E-03						
	16,13	15,71	1,25E-01	28,97	33,55	-1,80E-02	21,74	20,33	5,54E-03						
	0,90	0,39	1,99E-03	171,57	163,03	3,35E-02	23,02	22,95	2,62E-04						
				335,13	333,62	5,92E-03									

Tableau A-4 : Isothermes d'adsorption de l'acide butyrique, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

	<i>seul</i>			<i>CM</i>			<i>CI</i>			<i>equi</i>			<i>CMp</i>		
	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq} mol.m ⁻³	Q_{ads} mol.m ⁻²
CPA2	0,23	0,12	4,05E-04	0,24	0,24	1,24E-04	2,22	2,01	8,26E-04	0,20	0,17	1,13E-04	0,73	0,57	7,31E-04
	0,60	0,23	1,42E-03	0,53	0,53	1,37E-04	3,16	2,82	1,36E-03	0,50	0,38	4,68E-04	1,24	1,13	1,28E-03
	1,12	0,83	1,12E-03	1,06	1,06	4,23E-04	5,02	4,33	2,70E-03	1,15	1,03	4,91E-04	2,34	1,89	4,09E-03
	2,98	2,65	1,30E-03	2,23	2,23	5,22E-04	9,59	8,91	2,65E-03	2,73	2,63	3,94E-04	0,28	0,23	2,42E-04
	5,86	5,39	1,84E-03	7,50	7,50	1,90E-03	16,09	14,02	8,11E-03	5,68	5,58	3,83E-04	3,65	3,06	3,11E-03
	11,83	10,85	3,86E-03	15,84	15,84	4,23E-03				11,19	10,91	1,08E-03			
	4,08	3,83	9,93E-04							0,43	0,40	1,04E-04			
	1,83	1,61	8,59E-04							0,52	0,49	1,24E-04			
ESPA2	0,22	0,18	1,78E-04	0,13	0,14	-4,03E-05	1,02	1,37	-1,36E-03						
	0,57	0,48	3,57E-04	0,37	0,35	9,06E-05	1,06	0,98	3,17E-04						
	1,13	0,99	5,60E-04	0,75	0,75	7,61E-06	1,16	1,17	-5,44E-05						
	2,93	2,61	1,26E-03	8,37	7,87	1,95E-03	1,82	1,58	9,21E-04						
	5,91	5,43	1,86E-03	16,21	16,25	-1,61E-04	2,11	2,14	-1,08E-04						
	11,79	10,72	4,19E-03	0,20	0,15	1,83E-04									
				0,38	0,35	1,28E-04									
				0,84	0,80	1,39E-04									
				1,79	1,36	1,70E-03									
				7,98	7,47	2,01E-03									
BW30	0,38	0,00	1,48E-03	0,13	0,14	-3,65E-05	1,05	0,81	9,52E-04						
	0,63	0,33	1,19E-03	0,37	0,35	1,16E-04	1,09	0,98	4,30E-04						
	1,21	0,97	9,64E-04	0,75	0,75	2,69E-05	1,20	1,23	-9,57E-05						
	2,86	2,43	1,70E-03	1,38	1,68	-1,19E-03	1,44	1,60	-6,23E-04						
	5,66	4,91	2,94E-03	8,37	8,16	8,18E-04	1,82	2,19	-1,44E-03						
	11,16	10,45	2,80E-03	16,21	16,73	-2,03E-03									

Tableau A-5 : Isothermes d'adsorption du furfural, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

	<i>seul</i>			<i>CM</i>			<i>CI</i>			<i>equi</i>			<i>CMp</i>		
	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²
CPA2	0,53	0,00	2,09E-03	0,05	0,02	1,06E-04	absent			1,03	0,72	1,21E-03	0,13	0,06	3,21E-04
	0,90	0,03	3,44E-03	0,11	0,05	2,03E-04				2,54	2,01	2,07E-03	0,20	0,13	6,55E-04
	2,65	1,62	4,07E-03	0,22	0,11	4,21E-04				4,96	4,20	2,95E-03	0,17	0,15	1,09E-03
	5,29	3,97	5,17E-03	0,43	0,27	6,25E-04				9,91	8,82	4,26E-03	0,06	0,02	1,80E-04
	10,75	8,81	7,61E-03	0,65	0,36	1,13E-03							0,65	0,41	1,34E-03
	0,31	0,07	9,71E-04	0,93	0,94	0,00E+00									
	0,31	0,13	7,02E-04												
	1,10	0,55	2,17E-03												
ESPA2	1,05	0,59	1,82E-03	0,01	0,00	4,93E-05	absent								
	4,92	3,82	4,32E-03	0,05	0,02	1,36E-04									
	10,28	8,26	7,94E-03	0,10	0,04	2,29E-04									
	2,52	1,86	2,58E-03	0,18	0,11	2,76E-04									
	0,20	0,07	5,05E-04	1,10	0,81	1,14E-03									
	1,956	1,35	2,36E-03	2,34	2,15	7,53E-04									
BW30	0,45	0,00	1,75E-03	0,01	0,00	4,93E-05	absent								
	1,00	0,06	3,67E-03	0,05	0,01	1,69E-04									
	2,48	0,88	6,27E-03	0,10	0,03	2,90E-04									
	5,19	1,57	1,42E-02	0,18	0,08	3,90E-04									
	9,80	7,28	9,90E-03	1,10	0,84	1,02E-03									
				2,34	2,14	7,74E-04									

Tableau A-6 : Isothermes d'adsorption du phényl-2-éthanol, membranes CPA2, ESPA2 et BW30

	<i>seul</i>			<i>CM</i>			<i>CI</i>			<i>equi</i>			<i>CMp</i>		
	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²	C_0 mol.m ⁻³	C_{eq}	Q_{ads} mol.m ⁻²
CPA2	0,16	0,03	5,37E-04	0,01	0,01	1,22E-04	0,13	0,03	3,61E-04	0,16	0,01	5,91E-04	0,11	0,06	2,32E-04
	0,42	0,14	1,09E-03	0,03	0,03	1,96E-04	0,15	0,04	4,22E-04	0,51	0,22	1,15E-03	0,16	0,11	4,93E-04
	0,80	0,40	1,54E-03	0,07	0,07	3,87E-04	0,25	0,10	5,82E-04	1,03	0,64	1,53E-03	0,29	0,24	1,03E-03
	2,04	1,36	2,65E-03	0,19	0,19	5,84E-04	0,49	0,27	8,34E-04	2,03	1,57	1,82E-03	0,04	0,03	7,60E-05
	4,20	3,22	3,82E-03	0,35	0,35	1,20E-03	0,77	0,54	8,91E-04	5,21	4,36	3,31E-03	0,53	0,36	8,66E-04
	8,21	6,82	5,44E-03	0,95	0,95	1,60E-03				10,23	9,02	4,73E-03			
	0,35	0,15	7,80E-04							0,48	0,23	1,01E-03			
	0,52	0,22	1,20E-03												
	0,52	0,23	1,12E-03												
	0,62	0,18	1,74E-03												
ESPA2	0,14	0,00	5,45E-04	0,01	0,00	4,68E-05	0,07	0,05	8,58E-05						
	0,40	0,15	9,92E-04	0,04	0,00	1,36E-04	0,08	0,03	1,89E-04						
	0,84	0,48	1,45E-03	0,08	0,02	2,33E-04	0,09	0,04	1,91E-04						
	4,02	2,90	4,36E-03	0,12	0,05	2,96E-04	0,14	0,06	3,12E-04						
	7,98	6,87	4,34E-03	0,90	0,60	1,17E-03	0,16	0,08	3,16E-04						
				1,64	1,29	1,38E-03									
BW30	0,17	0,02	5,61E-04	0,01	0,00	4,68E-05	0,07	0,01	2,24E-04						
	0,39	0,09	1,17E-03	0,04	0,00	1,55E-04	0,07	0,02	2,03E-04						
	0,80	0,27	2,07E-03	0,08	0,00	2,90E-04	0,08	0,03	2,26E-04						
	2,16	1,21	3,72E-03	0,12	0,02	4,09E-04	0,14	0,04	3,76E-04						
	4,17	2,98	4,65E-03	0,90	0,50	1,54E-03	0,17	0,06	4,39E-04						
	8,59	7,29	5,11E-03	1,64	1,19	1,74E-03									

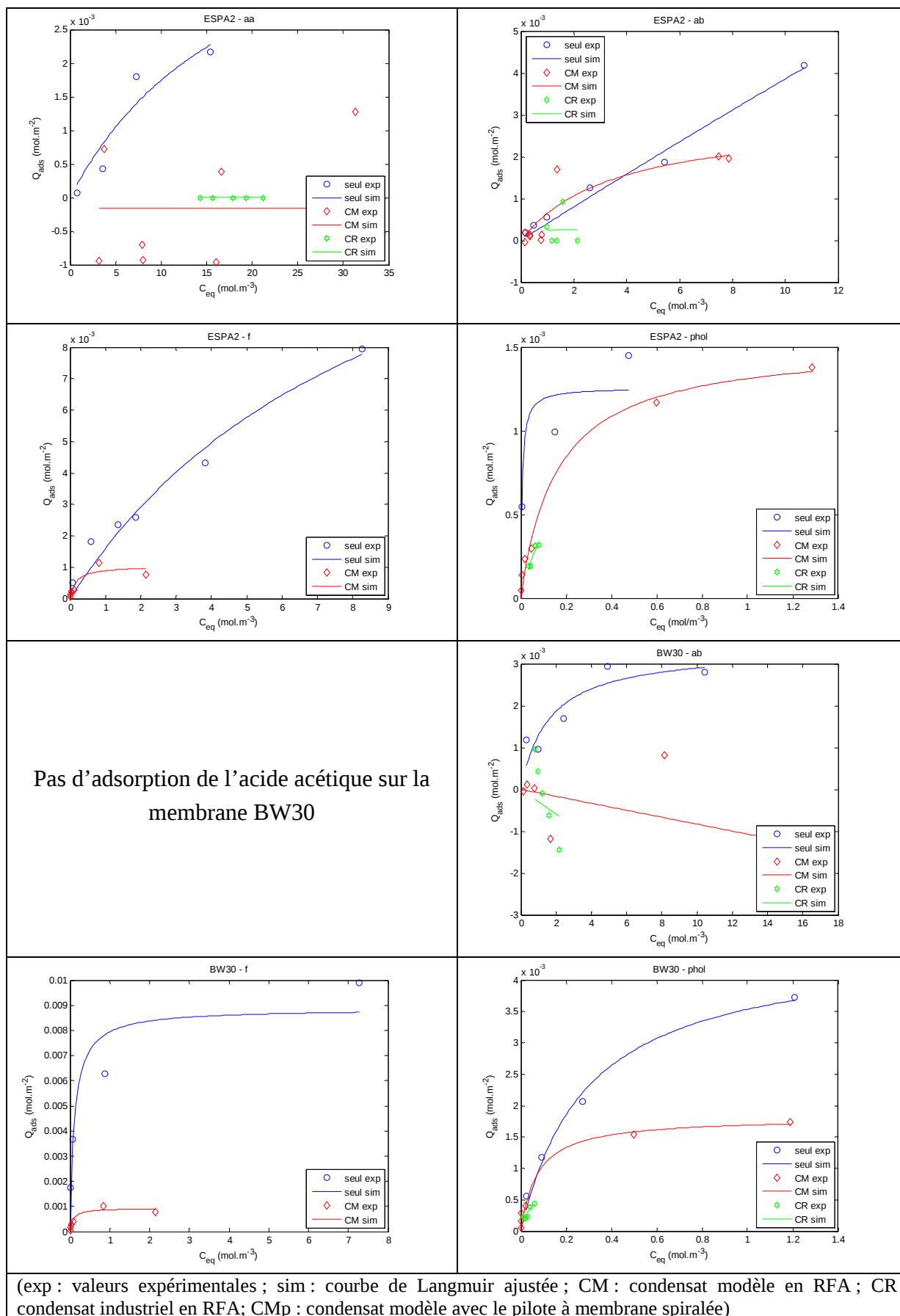


Figure A-2 : Comparaison des isothermes d'adsorption des composés (aa, ab, f et phol) en mélange avec les membranes ESPA2 et BW30

Annexe III.3 : Cinétiques d'adsorption

Tableau A-7 : Cinétiques d'adsorption des solutés seuls (aa, ab, f et phol) avec CPA2 en RFA

<i>ab</i>			<i>f</i>			<i>phol</i>		
Temps	C _{liq}	Q _{ads}	Temps	C _{liq}	Q _{ads}	Temps	C _{liq}	Q _{ads}
s	mol.m ⁻³	mol.m ⁻²	s	mol.m ⁻³	mol.m ⁻²	s	mol.m ⁻³	mol.m ⁻²
0	1,82	0	0	1,10	0	0	0,62	0
299	1,74	3,36E-04	299	0,92	7,07E-04	315	0,56	2,16E-04
612	1,78	1,72E-04	612	0,84	1,01E-03	612	0,55	2,74E-04
1800	1,76	2,49E-04	1800	0,76	1,35E-03	1800	0,49	4,96E-04
3960	1,60	8,96E-04	4068	0,66	1,74E-03	4212	0,39	9,19E-04
5580	1,63	7,69E-04	5472	0,65	1,78E-03	5400	0,35	1,06E-03
7272	1,54	1,12E-03	/	/	/	7452	0,32	1,17E-03
14400	1,54	1,12E-03	14508	0,65	1,78E-03	14580	0,27	1,38E-03
28800	1,55	1,09E-03	28800	0,61	1,91E-03	28800	0,20	1,65E-03
86652	1,61	8,58E-04	86868	0,55	2,15E-03	86940	0,18	1,74E-03

Tableau A-8 : Cinétiques d'adsorption des solutés en mélange équimolaire (aa, ab, f et phol) avec CPA2 sur pilote

	aa			ab				f				phol				bdiol		
Temps s	C _{Re}	C _{Rs} mol.m ⁻³	C _P	C _{Re}	C _{Rs} mol.m ⁻³	C _P	Q _{ads} mol.m ⁻²	C _{Re}	C _{Rs} mol.m ⁻³	C _P	Q _{ads} mol.m ⁻²	C _{Re}	C _{Rs} mol.m ⁻³	C _P	Q _{ads} mol.m ⁻²	C _{Re}	C _{Rs} mol.m ⁻³	C _P
0	1,020	0,963	0,000	1,026				1,027				1,005				2,262		
840	0,961	0,987	0,473	0,918	1,019	0,000	5,4E-04	0,766	0,746	0,000	1,3E-03	0,890	0,873	0,003	5,8E-04	1,562	2,081	0
1680	0,945	1,086	0,967	0,793	0,940	0,201	1,2E-03	0,717	0,712	0,029	1,5E-03	0,837	0,828	0,119	8,4E-04	2,018	2,016	0,129
3600	1,036	1,169	1,049	0,805	0,791	0,671	1,1E-03	0,689	0,685	0,360	1,7E-03	0,790	0,783	0,419	1,1E-03	1,719	2,203	0,968
7140	1,175	1,223	1,107	0,726	0,795	0,733	1,5E-03	0,666	0,670	0,608	1,8E-03	0,729	0,730	0,534	1,4E-03	1,956	2,345	0,714
10920	1,196	1,146	1,163	0,736	0,739	0,871	1,5E-03	0,646	0,644	0,628	1,9E-03	0,692	0,691	0,564	1,6E-03	1,878	1,883	1,301
14220	1,177	1,153	1,282	0,754	0,776	0,927	1,4E-03	0,632	0,632	0,635	2,0E-03	0,671	0,663	0,574	1,7E-03	1,943	1,762	1,553
17880	1,257	1,421	1,314	0,866	0,775	0,906	8,0E-04	0,625	0,623	0,613	2,0E-03	0,651	0,638	0,574	1,8E-03	1,980	1,873	1,364
21420	1,288	1,469	1,272	0,794	0,966	0,825	1,2E-03	0,617	0,643	0,613	2,1E-03	0,636	0,659	0,561	1,8E-03	2,044	1,781	0,991
25080	1,380	1,276	1,326	0,811	0,966	0,827	1,1E-03	0,604	0,621	0,604	2,1E-03	0,624	0,633	0,555	1,9E-03	1,819	2,357	1,204
28440	1,360	0,963	0,000	0,865	0,723	0,855	8,0E-04	0,596	0,597	0,602	2,2E-03	0,612	0,611	0,541	2,0E-03	1,680	2,135	0,733

Annexe IV.1 : Rétention des solutés seuls

Tableau A-9 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide acétique seul avec CPA2

	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _p	T °C	J _{P-norm} L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _p	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
C' _A = 2,81	5,0	458	410	48	19,5	18,5	0,02	3,7	nd	2,9	3,0	2,1	29,4	12,2
	10,0	495	410	85	19,9	32,8	0,03	3,3	nd	2,9	3,1	1,8	40,9	13,2
	15,1	546	420	126	20,9	47,6	0,03	3,2	nd	2,8	3,2	1,6	46,6	15,5
	19,9	574	410	164	21,7	60,6	0,04	3,1	nd	2,8	3,3	1,5	50,7	17,1
	29,7	688	410	278	22,6	100,7	0,04	3,4	nd	2,7	3,6	1,4	56,3	23,0
C' _A = 34,0	5,2	461	420	41	18,7	16,0	0,23	3,3	nd	35	35	26	27,1	11,7
	9,9	498	420	78	19,5	30,3	0,34	3,2	nd	34	36	21	39,8	12,6
	14,8	545	430	115	20,5	43,9	0,41	3,1	nd	34	38	19	46,7	14,1
	20,1	566	420	146	20,3	55,4	0,47	2,8	nd	34	40	18	52,0	14,4
	30,3	635	410	225	22,3	82,0	0,54	2,8	nd	34	43	17	57,0	18,1
C' _A = 147,1	4,9	452	420	32	17,4	13,2	0,88	3,3	nd	147	150	112	24,5	10,5
	10,0	475	410	65	18,1	26,3	1,34	3,0	nd	146	154	95	36,9	11,9
	15,0	485	400	85	18,9	33,8	1,66	2,5	nd	146	159	84	44,9	11,2
	20,0	538	420	118	19,5	45,9	1,87	2,5	nd	145	164	77	49,9	12,7
	29,9	604	420	184	22,0	67,3	2,14	2,4	nd	143	174	71	54,9	16,1

Tableau A-10 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide butyrique seul avec CPA2

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 1,5	4,7	467	410	57	25,5	19,3	0,02	4,2	nd	1,4	1,5	0,60	58,5	4,3
	10,4	515	420	95	21,0	35,8	0,03	3,5	nd	1,4	1,6	0,40	73,1	3,7
	14,9	548	420	128	21,0	48,4	0,03	3,3	nd	1,4	1,7	0,30	80,5	3,3
	19,6	575	410	165	21,8	60,8	0,03	3,1	nd	1,4	1,8	0,30	81,1	4,1
	29,8	668	430	238	23,1	85,0	0,03	2,9	nd	1,4	2,0	0,30	82,3	5,4
C _A = 0,4	4,9	468	420	48	21,2	17,9	0,01	3,7	nd	0,37	0,40	0,10	74,0	1,8
	10,0	511	410	101	26,3	33,5	0,01	3,4	nd	0,42	0,50	0,10	78,3	3,0
	14,8	564	430	134	22,2	48,9	0,01	3,3	nd	0,41	0,50	0,10	77,9	4,1
	19,7	594	430	164	21,5	60,4	0,01	3,1	nd	0,39	0,50	0,10	77,5	5,1
	29,6	655	410	245	23,4	86,6	0,01	2,9	nd	0,41	0,60	0,10	80,3	6,4
C _A = 7,9	5,0	443	400	43	18,7	17,0	0,14	3,5	nd	7,6	8,2	2,3	70,9	1,9
	9,9	487	410	77	19,4	30,0	0,16	3,1	nd	7,7	8,9	1,6	80,8	2,0
	14,6	523	410	113	20,6	43,1	0,18	3,0	nd	7,8	9,6	1,4	83,9	2,3
	19,6	550	400	150	21,6	55,5	0,18	2,9	nd	7,3	9,6	1,3	84,6	2,9
	29,1	637	410	227	23,6	80,4	0,19	2,8	nd	7,2	10,5	1,2	86,4	3,8
C _A = 4,9	4,9	456	430	26	20,6	9,9	0,09	2,1	nd	4,8	5,0	1,4	71,4	1,1
	10,0	465	410	55	21,1	20,5	0,10	2,1	nd	4,8	5,3	0,9	82,1	1,3
	15,0	473	400	73	21,8	27,0	0,11	1,8	nd	4,8	5,5	0,7	86,4	1,2
	20,1	517	420	97	22,4	35,2	0,11	1,8	nd	4,7	5,7	0,6	88,5	1,3
	29,7	551	410	141	24,6	48,7	0,12	1,6	nd	4,8	6,2	0,6	89,1	1,8

Tableau A-11 : Paramètres du procédé d'OI pour le furfural seul avec CPA2

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 0,29 C _A = 0,15	5,2	465	410	55	19,3	21,6	0,00	4,1	0,088	0,087	0,090	0,063	28,7	14,6
	10,2	511	420	91	20,0	34,8	0,00	3,4	0,082	0,081	0,087	0,052	38,0	15,8
	15,5	576	440	136	20,9	51,1	0,00	3,3	0,079	0,076	0,086	0,044	45,7	17,2
	20,1	590	415	175	21,6	64,6	0,00	3,2	0,077	0,075	0,089	0,041	49,9	18,8
	31,2	663	410	253	21,3	94,3	0,00	3,0	0,074	0,067	0,088	0,033	57,4	20,0
C _A = 1,42 C _A = 0,93	5,6	467	420	47	16,9	19,3	0,00	3,5	0,83	0,83	0,85	0,66	21,2	18,4
	10,1	467	395	72	17,3	29,8	0,01	2,9	0,84	0,84	0,88	0,60	30,2	17,8
	15,1	523	415	108	18,4	43,2	0,01	2,9	0,84	0,85	0,92	0,56	36,6	20,0
	20,2	544	400	144	18,8	56,9	0,01	2,8	0,84	0,84	0,95	0,53	40,5	22,5
	29,5	602	390	212	20,9	79,6	0,01	2,7	0,85	0,84	1,02	0,52	44,3	28,4
C _A = 9,48 C _A = 5,11	5,4	438	410	28	18,7	11,1	0,04	2,1	5,8	5,7	5,8	4,2	26,3	8,4
	10,1	461	400	61	22,5	22,1	0,05	2,2	5,7	5,6	5,9	3,7	35,1	12,1
	16,0	480	420	60	17,8	24,4	0,07	1,5	5,6	5,6	6,0	2,8	51,3	6,1
	20,5	498	420	78	18,1	31,2	0,08	1,5	5,6	5,6	6,1	2,6	56,0	6,5
	29,3	538	420	118	19,7	45,5	0,09	1,6	5,6	5,5	6,4	2,4	59,5	8,6

Tableau A-12 : Paramètres du procédé d'OI pour le phényl-2-éthanol seul avec CPA2

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C' _A = 0,8	4,9	471	430	41	18,5	16,4	0,02	3,4	nd	0,74	0,80	0,10	87,0	0,7
	9,8	494	420	74	18,8	29,2	0,02	3,0	nd	0,78	0,90	0,10	88,1	1,1
	15,0	523	410	113	19,2	44,2	0,02	2,9	nd	0,73	0,90	0,10	87,7	1,7
	19,6	556	410	146	20,3	55,5	0,02	2,8	nd	0,69	0,90	0,10	87,4	2,2
	29,9	631	420	211	21,4	78,7	0,02	2,6	nd	0,70	1,00	0,10	88,2	3,0
C' _A = 0,1	4,9	498	450	48	17,8	19,4	0,00	4,0	nd	0,18	0,20	0,01	94,8	0,3
	9,9	505	420	85	18,0	34,2	0,00	3,5	nd	0,17	0,20	0,00	98,9	0,1
	14,8	530	410	120	18,9	47,5	0,00	3,2	nd	0,15	0,20	0,00	100,0	0,0
	20,1	579	420	159	20,1	61,0	0,00	3,0	nd	0,15	0,20	0,00	100,0	0,0
	29,8	659	430	229	20,9	86,2	0,00	2,9	nd	0,13	0,20	0,00	100,0	0,0
C' _A = 5,0	5,0	455	420	35	18,0	13,9	0,10	2,8	nd	4,7	5,0	0,70	85,5	0,6
	9,9	502	440	62	18,4	24,9	0,11	2,6	nd	4,9	5,5	0,50	90,4	0,7
	14,8	505	410	95	19,2	37,3	0,12	2,5	nd	4,8	5,8	0,40	92,4	0,8
	19,6	536	410	126	20,1	48,3	0,13	2,5	nd	4,8	6,2	0,30	94,6	0,8
	28,9	607	430	177	22,4	64,1	0,12	2,2	nd	4,4	6,1	0,30	94,3	1,1

Tableau A-13 : Paramètres du procédé d'OI pour le 2,3-butanediol seul avec CPA2

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C' _A = 8,98	5,0	472	430	42	17,1	17,4	0,19	3,7	nd	8	9	0,7	91,7	0,4
	9,9	488	410	78	17,8	31,6	0,22	3,3	nd	9	11	0,6	93,5	0,6
	15,1	556	440	116	18,7	45,8	/	/	nd	/	/	/	/	/
	20,3	566	420	146	19,7	56,8	0,20	2,8	nd	8	10	0,7	92,2	1,3
	29,8	619	410	209	21,6	77,1	0,22	2,6	nd	8	11	0,6	94,1	1,4
C' _A = 3,37	5,1	477	430	47	17,2	19,3	0,09	3,9	nd	4,1	4,5	0,5	88,3	0,7
	10,2	491	410	81	17,9	32,9	0,07	3,3	nd	3,2	3,8	0,5	86,0	1,4
	14,8	538	420	118	18,7	46,6	0,07	3,2	nd	3,0	3,7	0,5	85,5	2,1
	20,1	567	410	157	19,9	60,2	0,08	3,0	nd	3,1	4,1	0,5	86,6	2,6
	28,7	662	430	232	22,3	84,8	0,08	3,0	nd	2,9	4,2	0,5	86,6	3,8
C' _A = 22,7	5,0	465	430	35	17,8	14,1	0,51	3,2	nd	22	24	2,2	90,6	0,4
	10,0	488	420	68	18,3	27,3	0,51	2,9	nd	21	24	1,4	93,8	0,5
	15,0	523	420	103	19,3	40,4	0,58	2,8	nd	23	28	1,4	94,5	0,6
	20,3	556	420	136	19,2	53,5	0,56	2,7	nd	22	28	1,9	92,4	1,2
	28,9	615	420	195	21,3	72,9	0,58	2,6	nd	20	29	1,0	95,9	0,9
C _A = 1,21 C' _A = 0,63	5,2	457	410	47	16,6	19,7	0,01	3,8	0,7	0,6	0,7	<	~100	~0
	10,2	478	400	78	16,9	32,5	0,02	3,2	nd	0,7	0,8	<	~100	~0
	15,2	525	410	115	17,6	46,7	0,02	3,1	nd	0,7	0,9	<	~100	~0
	20,0	548	400	148	18,7	58,7	0,02	2,9	nd	0,8	1,1	<	~100	~0
	30,3	624	400	224	18,7	88,8	0,03	2,9	0,8	0,9	1,3	<	~100	~0

Tableau A-14 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide acétique seul avec ESPA2

	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _P	T °C	J _{P-norm} L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
C _A = 3,02	5,1	497	440	57	18,5	22,8	0,04	4,5	nd	2,8	3,0	1,3	56,2	4,7
	9,9	515	420	95	19,0	37,4	0,05	3,8	nd	2,9	3,3	1,0	68,4	4,7
	14,7	561	420	141	19,9	54,5	0,06	3,7	nd	2,9	3,6	0,8	75,4	4,9
	19,7	588	400	188	20,8	70,8	0,07	3,6	nd	2,8	3,8	0,6	80,8	4,8
	29,6	692	420	272	22,5	98,5	0,09	3,3	nd	3,2	4,9	0,6	86,1	4,7
C _A = 136,7	5,0	475	440	35	18,5	14,0	2,50	5,7	nd	137	145	38	73,1	1,4
	10,0	506	440	66	18,9	26,2	2,95	3,7	nd	138	155	25	82,7	1,5
	14,9	522	420	102	19,9	39,3	2,74	3,2	nd	123	147	22	83,3	2,2
	19,7	569	430	139	21,0	52,1	2,87	3,1	nd	122	154	21	85,0	2,6
	29,5	627	420	207	22,2	75,6	2,94	2,8	nd	115	162	19	86,5	3,4
C _A = 34,8	5,0	488	440	48	17,6	19,6	0,27	4,2	nd	33	34	22	33,3	10,3
	10,1	498	410	88	18,4	35,3	0,47	3,7	nd	36	40	18	51,9	8,7
	14,8	549	420	129	19,7	49,8	0,56	3,5	nd	36	42	16	59,0	9,5
	20,1	593	420	173	20,6	65,4	0,55	3,3	nd	34	42	16	59,3	12,7
	28,9	667	420	247	22,0	90,4	0,61	3,2	nd	34	46	15	62,8	15,6

Tableau A-15 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide butyrique seul avec ESPA2

	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _P	T °C	J _{P-norm} L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
C _A = 2,5	4,9	478	420	58	19,9	21,1	0,06	4,4	nd	2,7	3,0	0,2	91,6	0,6
	10,4	538	440	98	19,5	38,3	0,07	3,7	nd	2,9	3,5	0,3	91,8	0,9
	15,0	555	420	135	20,9	52,4	0,08	3,5	nd	2,9	3,8	0,2	92,9	1,1
	19,8	602	420	182	21,5	69,4	0,08	3,5	nd	3,0	4,1	0,3	92,0	1,7
	29,1	671	410	261	23,3	95,1	0,09	3,3	nd	2,9	4,6	0,2	93,6	1,9
C _A = 7,44	4,9	487	440	47	18,3	18,9	0,16	4,0	nd	7,5	8,1	1,0	86,7	0,8
	9,9	506	420	86	19,1	33,7	0,19	3,5	nd	7,6	9,0	0,6	92,4	0,7
	14,7	550	420	130	20	50,1	0,20	3,5	nd	7,6	9,8	0,4	95,1	0,7
	19,8	590	420	170	20,8	64,0	0,22	3,3	nd	7,8	10,8	0,4	96,2	0,7
	28,3	658	400	258	24	90,1	0,22	3,2	nd	7,3	11,7	0,5	94,8	1,5
C _A = 115	4,8	476	420	56	21,4	20,8	0,05	4,4	nd	2,1	2,4	0,3	87,4	0,9
	10,2	521	420	101	19,5	39,1	0,06	3,9	nd	2,6	3,1	0,3	89,2	1,3
	14,7	559	420	139	20,2	53,3	0,08	3,7	nd	3,0	3,9	0,2	93,0	1,1
	19,6	604	420	184	21,2	68,7	0,10	3,5	nd	3,7	5,1	0,3	93,3	1,4
	29,5	675	400	275	22,7	99,3	0,12	3,4	nd	3,8	6,3	0,3	94,2	1,8

Tableau A-16 : Paramètres du procédé d'OI pour le furfural seul avec ESPA2

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 0,23	5	486	440	46	19,1	18,1	0,01	3,6	nd	0,33	0,35	0,076	77,5	1,4
	10,1	475	400	75	19,8	29,0	0,01	2,9	0,34	0,29	0,33	0,073	76,2	2,5
	15	530	410	120	20,4	45,7	0,01	3,0	0,29	0,27	0,32	0,066	77,5	3,7
	19,5	545	390	155	22,0	56,8	0,01	2,9	0,35	/	nd	0,064	/	/
	29,5	625	400	225	23,5	79,6	0,01	2,7	0,36	0,32	0,46	0,063	83,6	4,7
C _A = 1,0	5,1	457	410	47	19,8	18,2	0,00	3,6	nd	0,37	0,36	0,41	-13,2	-43,1
	10	465	390	75	19,7	29,0	0,00	2,9	0,39	0,43	0,44	0,36	18,5	35,4
	14,7	530	410	120	20,8	45,3	0,01	3,1	nd	0,53	0,59	0,33	41,7	17,9
	19,9	540	390	150	21,3	55,9	0,01	2,8	0,34	/	0,57	nd	/	/
	29,2	623	400	223	23,4	78,9	0,01	2,7	0,38	0,47	0,59	0,26	50,5	23,3

Tableau A-17 : Paramètres du procédé d'OI pour le phényl-2-éthanol seul avec ESPA2

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 0,13	5,1	482	430	52	19,6	20,2	0,00	4,0	nd	0,089	0,100	0,000	100,0	0,0
	10,1	470	390	80	19,3	31,3	0,00	3,1	0,080	0,083	0,100	0,000	100,0	0,0
	14,9	513	390	123	20,5	46,6	0,00	3,1	0,080	0,084	0,110	0,000	100,0	0,0
	19,8	560	400	160	20,8	60,4	0,00	3,0	0,080	0,086	0,120	0,000	100,0	0,0
	29	613	390	223	23	79,7	0,00	2,7	0,070	0,089	0,140	0,000	100,0	0,0
C _A = 1,26	5,1	478	430	48	19,7	18,6	0,01	3,7	nd	0,43	0,48	0,000	100,0	0,0
	10,1	468	390	78	19,5	30,2	0,02	3,0	0,70	0,50	0,60	0,000	100,0	0,0
	14,9	523	400	123	21	46,0	0,02	3,1	0,76	0,71	0,93	0,000	100,0	0,0
	19,9	540	390	150	21,5	55,7	0,02	2,8	0,74	0,61	0,84	0,000	100,0	0,0
	29,1	630	410	220	23,3	78,3	0,02	2,7	0,74	0,78	1,19	0,000	100,0	0,0

Tableau A-18 : Paramètres du procédé d'OI pour le 2,3-butanediol seul avec ESPA2

	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _P	T °C	J _{P-norm} L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
C' _A = 7,1	5,0	462	420	42	18,8	16,6	0,21	3,5	nd	8	9	0,2	97,1	0,1
	10,1	461	400	61	19,4	23,8	0,20	2,4	nd	8	9	0,00	100,0	0,0
	14,9	528	420	108	20,3	41,2	0,22	2,8	nd	8	10	0,00	100,0	0,0
	19,9	561	420	141	21,3	52,6	0,23	2,7	nd	8	11	0,00	100,0	0,0
	29,1	591	400	191	23,6	67,4	0,17	2,3	nd	6	8	0,00	100,0	0,0
C' _A = 2,0	5,0	462	420	42	18,7	16,7	0,04	3,4	nd	1,5	1,7	0,00	100,0	0,0
	10,0	472	400	72	19,4	28,2	0,04	2,9	nd	1,7	2,0	0,00	100,0	0,0
	14,9	528	420	108	20,4	41,2	0,05	2,8	nd	1,8	2,3	0,00	100,0	0,0
	20,0	570	430	140	20,6	53,2	0,04	2,7	nd	1,6	2,1	0,00	100,0	0,0
	29,6	609	400	209	22,3	76,1	0,06	2,6	nd	1,9	2,8	0,00	100,0	0,0
C' _A = 39,3	5,1	453	420	33	18,0	13,3	0,84	3,2	nd	34	37	0,5	98,5	0,1
	10,2	506	440	66	18,7	26,3	0,97	2,9	nd	38	43	0,3	99,2	0,1
	15,0	504	410	94	19,7	36,6	1,07	2,6	nd	40	49	0,3	99,2	0,1
	19,9	525	400	125	20,7	47,3	0,94	2,5	nd	34	44	0,3	99,1	0,1
	29,5	601	400	201	22,4	72,9	1,01	2,6	nd	33	49	0,3	99,3	0,2

Tableau A-19 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide acétique seul avec BW30

	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _P	T °C	J _{P-norm} L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
C _A = 1,34	5,1	468	430	38	28,0	12,2	0,01	2,4	0,8	1,0	1,0	0,7	29,3	9,8
	10,7	495	450	45	20,5	17,1	0,01	1,6	0,9	1,0	1,1	0,4	58,1	3,5
	14,9	478	410	68	20,2	25,8	0,02	1,7	1,1	0,9	1,0	0,4	64,4	4,0
	20	520	420	100	21,8	36,8	0,02	1,8	0,9	1,0	1,1	0,3	67,8	5,1
	29,7	535	390	145	22,5	52,5	0,02	1,8	0,8	0,9	1,2	0,4	64,4	8,5
C _A = 42,1	4,9	427	390	37	29,2	11,5	0,23	2,5	27	27	28	19	32,8	8,1
	10,9	465	420	45	21,6	16,7	0,40	1,6	27	27	29	12	57,9	3,5
	15,3	488	420	68	20,5	25,7	0,47	1,7	28	28	31	10	65,6	3,8
	19,9	495	400	95	21,1	35,6	0,49	1,8	27	27	31	9	69,4	4,5
	29,2	543	400	143	23,3	50,7	0,55	1,8	28	27	34	8	72,4	5,8

Tableau A-20 : Paramètres du procédé d'OI pour l'acide butyrique seul avec BW30

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 3,75	5,1	449	420	29	18,4	11,6	0,02	2,3	0,8	0,9	1,0	0,16	82,8	0,6
	10,0	455	410	45	19,3	17,6	0,02	1,8	0,9	0,9	1,0	0,14	85,4	0,8
	15,1	490	420	70	19,5	27,2	0,02	1,8	0,9	0,9	1,1	0,13	86,8	1,1
	20,0	503	400	103	20,7	38,8	0,02	1,9	0,9	0,9	1,1	0,12	87,8	1,5
	30,1	550	400	150	22,5	54,3	0,03	1,8	0,9	0,8	1,2	0,00	100,0	0,0
C _A = 2,21	5,0	458	430	28	19,0	11,0	0,03	2,2	1,5	1,5	1,5	0,28	81,4	0,7
	9,9	448	400	48	19,6	18,5	0,03	1,9	1,5	1,5	1,6	0,23	85,5	0,9
	15,1	480	410	70	20,5	26,6	0,03	1,8	1,5	1,5	1,7	0,21	86,3	1,2
	20,0	533	430	103	21,0	38,5	0,03	1,9	1,5	1,4	1,7	0,18	88,6	1,4
	29,7	558	410	148	22,7	53,2	0,04	1,8	1,5	1,4	1,9	0,19	88,3	2,1

Tableau A-21 : Paramètres du procédé d'OI pour le furfural seul avec BW30

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 0,22	5,1	440	410	30	18,6	11,9	0,00	2,3	nd	0,058	0,059	0,056	5,0	60,6
	9,9	452	390	62	19,8	24,0	0,00	2,4	0,084	0,079	0,083	0,052	35,8	11,9
	15,0	470	400	70	20,0	26,9	0,00	1,8	0,086	0,094	0,103	0,040	59,4	5,1
	19,8	503	400	103	20,9	38,6	0,00	1,9	0,080	0,107	0,123	0,042	63,2	6,4
	29,4	533	380	153	22,8	54,8	0,00	1,9	nd	0,090	0,110	0,041	59,1	11,3
C _A = 1,19	5,2	439	410	29	19,2	11,4	0,00	2,2	nd	0,55	0,57	0,40	28,3	7,8
	10,1	449	390	59	19,7	22,9	0,01	2,3	0,54	0,61	0,65	0,33	47,4	7,0
	14,9	478	410	68	20,5	25,7	0,01	1,7	nd	0,61	0,66	0,30	53,7	6,2
	20,2	520	420	100	20,8	37,7	0,01	1,9	0,64	0,65	0,74	0,26	62,7	6,4
	29,2	545	400	145	23,3	51,6	0,01	1,8	0,58	0,61	0,74	0,24	63,9	8,8

Tableau A-22 : Paramètres du procédé d'OI pour le phényl-2-éthanol seul avec BW30

	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _{P-norm}	ΔΠ	A	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mol.m ⁻³		%	m.s ⁻¹
C _A = 0,22	5,1	479	450	29	17,8	11,8	0,00	2,3	0,14	0,13	0,14	0,000	100,0	0,0
	10,0	461	400	61	18,4	24,4	0,00	2,4	0,14	0,14	0,16	0,000	100,0	0,0
	15,2	490	420	70	18,8	27,7	0,00	1,8	0,14	0,14	0,17	0,000	100,0	0,0
	19,7	500	400	100	19,8	38,7	0,00	2,0	0,14	0,14	0,17	0,000	100,0	0,0
	29,2	543	390	153	22,4	55,4	0,00	1,9	0,13	0,13	0,18	0,000	100,0	0,0
C _A = 1,34	5,1	419	390	29	19,2	11,4	0,02	2,2	0,9	0,9	0,9	0,022	97,6	0,1
	10,1	480	420	60	19,1	23,6	0,02	2,3	0,9	0,9	1,0	0,008	99,1	0,1
	14,9	490	420	70	20,0	26,9	0,02	1,8	0,9	0,9	1,0	0,005	99,5	0,0
	19,9	513	410	103	20,8	38,7	0,02	1,9	0,9	0,9	1,1	0,003	99,6	0,0
	29,5	558	410	148	22,2	53,8	0,02	1,8	0,9	0,9	1,2	0,002	99,8	0,0

Annexe IV.2 : Rétention avec les mélanges modèles

Tableau A-23 : Paramètres du procédé d'OI pour le condensat modèle avec CPA2

	<i>Conditions opératoires</i>								<i>aa</i>						<i>ab</i>					
	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _P	T °C	J _p L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
CM-1	4,9	445	420	25	15,0	10,9	0,24	2,34	nd	33	34	21	37,7	4,4	nd	1,5	1,6	0,31	80,7	0,9
	9,8	455	400	55	14,7	24,4	0,33	2,57	nd	33	36	16	53,4	5,2	nd	1,5	1,7	0,22	86,1	0,6
	14,8	474	400	74	17,9	29,8	0,40	2,07	nd	34	38	14	61,6	4,9	nd	1,5	1,8	0,19	88,3	0,5
	19,8	502	400	102	19,1	40,2	0,71	2,10	nd	33	39	12	66,2	5,6	nd	1,5	1,8	0,16	90,0	0,4
	29,9	547	400	147	19,3	57,6	1,55	2,03	nd	33	41	10	71,8	6,2	nd	1,5	1,9	0,16	90,8	0,4
CM-2	5,2	457	420	37	15,6	15,7	0,24	3,17	nd	49	50	35	29,5	9,3	nd	2,9	3,0	1,1	62,9	3,1
	10,2	484	420	64	16,2	26,9	0,33	2,74	nd	49	52	29	42,2	9,3	nd	2,8	3,2	0,8	73,9	1,8
	14,8	519	420	99	18,7	39,0	0,40	2,72	nd	49	54	27	48,1	11,4	nd	2,8	3,3	0,9	72,2	2,0
	19,0	523	380	143	22,7	51,8	0,71	2,84	nd	47	55	27	47,4	17,0	nd	2,9	3,7	0,9	73,0	1,9
	30,0	613	380	233	28,0	74,3	1,55	2,61	nd	47	59	26	50,8	24,1	nd	2,8	3,9	0,9	72,6	1,9
	5,0	479	430	49	27,4	15,9	1,55	4,60	nd	49	50	37	24,9	15,8	nd	2,8	3,0	1,3	55,1	4,2
CM-3	4,7	456	420	36	15,6	14,0	0,24	3,13	nd	34	35	25	27,6	10,1	nd	1,4	1,5	0,41	71,5	1,4
	10,1	468	400	68	16,2	24,6	0,33	2,51	nd	34	36	20	41,6	10,3	nd	1,4	1,6	0,39	73,9	1,3
	15,1	504	400	104	18,7	38,8	0,40	2,65	nd	33	37	18	48,4	11,8	nd	1,4	1,7	0,34	78,4	1,0
	20,0	548	420	128	22,7	47,9	0,71	2,49	nd	34	39	16	55,6	10,9	nd	1,3	1,6	0,33	77,3	1,1
	29,4	587	400	187	28,0	68,3	1,55	2,45	nd	33	41	15	60,0	13,3	nd	1,5	2,1	0,28	84,7	0,6
	5,0	434	400	34	27,4	13,5	1,55	3,96	nd	33	34	24	29,6	8,6	nd	1,3	1,4	0,42	69,3	1,6

Paramètres du procédé d'OI pour le condensat modèle avec CPA2 (suite)

	pH	<i>f</i>						<i>phol</i>						<i>bdiol</i>					
		C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶	C _{Re}	C _{re-calc}	C _{Rs}	C _P	Tr _i	Bx10 ⁶
		mol.m ⁻³				%	m.s ⁻¹	mol.m ⁻³				%	m.s ⁻¹	mol.m ⁻³				%	m.s ⁻¹
CM-1		nd	0,002	0,002	0,000	100,0	0,0	nd	0,39	0,41	0,03	92,1	0,0	nd	9,1	9,7	0,3	96,6	0,0
		nd	0,002	0,002	0,000	100,0	0,0	nd	0,38	0,43	0,02	94,5	0,0	nd	9,0	10,2	0,2	97,5	0,0
		nd	0,002	0,002	0,000	100,0	0,0	nd	0,38	0,44	0,02	95,2	0,0	nd	9,0	10,7	0,2	97,9	0,0
		nd	0,002	0,003	0,000	100,0	0,0	nd	0,37	0,46	0,02	95,8	0,0	nd	9,1	11,4	0,2	97,8	0,0
		nd	0,002	0,003	0,000	100,0	0,0	nd	0,36	0,48	0,02	96,3	0,0	nd	9,2	12,6	0,2	98,1	0,0
CM-2		nd	0,32	0,33	0,21	36,5	0,6	nd	0,43	0,46	0,08	81,5	0,0	nd	13	15	0,5	96,4	0,0
		nd	0,32	0,33	0,20	39,0	0,5	nd	0,44	0,49	0,08	82,4	0,0	nd	/	nd	0,4	/	/
		nd	0,32	0,35	0,20	41,7	0,5	nd	0,44	0,52	0,07	84,7	0,0	nd	15	19	0,4	97,8	0,0
		nd	0,31	0,35	0,20	40,5	0,6	nd	0,41	0,54	0,07	84,5	0,0	nd	14	19	0,4	97,9	0,0
		nd	0,32	0,40	0,21	42,2	0,6	nd	0,40	0,59	0,08	83,4	0,0	nd	/	22	nd	/	/
		nd	0,32	0,33	0,24	27,1	0,9	nd	0,39	0,43	0,12	70,1	0,0	nd	16	17	0,5	96,7	0,0
CM-3		nd	0,178	0,182	0,127	29,5	0,4	nd	0,20	0,21	0,05	76,5	0,0	nd	10	11	0,5	95,2	0,0
		nd	0,182	0,194	0,111	40,7	0,2	nd	0,21	0,24	0,03	86,8	0,0	nd	9	11	0,4	95,9	0,0
		nd	0,181	0,201	0,104	45,5	0,2	nd	0,21	0,26	0,03	88,8	0,0	nd	9	12	0,4	96,5	0,0
		nd	0,187	0,214	0,097	51,8	0,2	nd	0,22	0,28	0,02	91,8	0,0	nd	9	12	0,3	97,1	0,0
		nd	0,182	0,224	0,092	54,8	0,2	nd	0,21	0,31	0,02	92,1	0,0	nd	9	13	0,3	97,0	0,0
		nd	0,177	0,183	0,108	40,1	0,2	nd	0,22	0,24	0,04	83,4	0,0	nd	10	10	0,4	96,2	0,0

Tableau A-24 : Mélange équimolaire et étude de l'influence du pH sur le condensat modèle avec CPA2

	<i>Conditions opératoires</i>									<i>aa</i>						<i>ab</i>					
	pH	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs} L.h ⁻¹	D _P	T °C	J _P L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
Equimolaire		5,3	434	390	44	16,3	18,6	0,24	3,67	0,9	1,2	1,3	0,62	51,3	4,5	0,9	0,9	1,0	0,23	75,6	0,0
		10,2	470	400	70	16,4	29,6	0,33	2,99	1,0	0,9	1,0	0,51	47,9	8,2	0,9	0,9	1,0	0,16	84,0	0,0
		15,1	494	390	104	17,5	42,8	0,40	2,91	1,7	0,9	1,1	0,46	54,3	9,4	0,9	0,9	1,1	0,13	86,7	0,0
		19,9	539	400	139	18,5	55,4	0,71	2,89	1,5	0,9	1,1	0,43	58,6	10,5	0,9	0,9	1,1	0,12	88,1	0,0
		29,4	636	400	236	20,5	89,9	1,55	3,23	1,0	1,0	1,3	0,39	66,1	13,0	0,9	0,9	1,3	0,11	89,6	0,0
CM pH	3,2	5,2	447	400	47	16,3	19,4	0,24	3,91	32,3	32,4	33,3	25	24,3	15,7	1,6	1,5	1,60	0,6	63,0	2,0
	4,5	5,3	444	400	44	16,4	19,8	0,33	3,98	29,6	28,8	29,9	18	37,3	7,9	1,6	1,5	1,64	0,4	73,9	1,1
	6,0	5,4	446	410	36	17,5	19,2	0,40	3,84	17,2	16,4	17,3	5,3	68,6	1,8	1,6	1,7	1,85	0,09	95,0	0,1
	7,2	5,4	455	420	35	18,5	19,5	0,71	4,15	18,8	17,6	18,9	1,3	92,6	0,3	1,6	1,6	1,70	0,00	100,0	0,0
	9,0	5,4	455	420	35	20,5	18,8	1,55	4,88	20,5	20,4	22,0	1,0	95,4	0,2	1,6	1,6	1,71	0,00	100,0	0,0

Mélange équimolaire et étude de l'influence du pH sur le condensat modèle avec CPA2 (suite)

	pH	<i>f</i>						<i>phol</i>						<i>bdiol</i>					
		C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
Equimolaire		0,74	0,74	0,76	0,60	20,4	0,4	0,88	0,86	0,94	0,13	85,6	0,0	0,8	0,8	0,9	<	~100	~0
		0,75	0,75	0,79	0,53	31,2	0,2	0,87	0,86	0,99	0,09	90,8	0,0	0,8	0,9	1,0	<	~100	~0
		0,76	0,76	0,83	0,50	37,1	0,2	0,87	0,84	1,05	0,07	92,4	0,0	0,8	0,8	1,0	<	~100	~0
		0,77	0,76	0,86	0,48	41,6	0,2	0,86	0,83	1,09	0,07	93,2	0,0	0,8	0,8	1,1	<	~100	~0
		0,80	0,77	0,94	0,47	45,4	0,2	0,87	0,77	1,19	0,07	93,3	0,0	0,8	0,8	1,3	<	~100	~0
CM pH	3,2	0,099	0,100	0,101	0,096	4,1	4,0	0,16	0,16	0,17	0,03	80,0	0,0	9	8	9	0,5	94,3	0,0
	4,5	0,094	0,096	0,096	0,090	6,4	2,6	0,15	0,15	0,16	0,03	80,4	0,0	8	8	9	0,5	93,6	0,0
	6,0	0,083	0,085	0,085	0,078	7,9	2,3	0,14	0,14	0,15	0,03	82,1	0,0	8	9	10	0,7	92,7	0,0
	7,2	0,078	0,080	0,080	0,081	-1,0	-18,8	0,13	0,13	0,14	0,02	82,2	0,0	8	8	9	0,6	93,7	0,0
	9,0	0,072	0,076	0,075	0,079	-5,0	-3,8	0,13	0,13	0,14	0,02	84,3	0,0	8	9	9	0,6	93,8	0,0

Tableau A-25 : Paramètres du procédé d'OI pour le condensat modèle avec les membranes ESPA2 et BW30

<i>Conditions opératoires</i>									<i>aa</i>						<i>ab</i>					
	P_{tm} bar	D_{Re}	D_{Rs} L.h ⁻¹	D_P	T °C	J_p L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C_{Re}	C_{re-calc} mg.L ⁻¹	C_{Rs}	C_P	Tr_i %	Bx10⁶ m.s ⁻¹	C_{Re}	C_{re-calc} (mg.L ⁻¹)	C_{Rs}	C_P	Tr_i (%)	Bx10⁶ (m.s ⁻¹)
CM ESPA2	5,1	474	430	44	19,2	17,3	0,24	3,55	17	24	24	18	27,2	12,6	1,0	1,4	1,5	0,37	74,3	0,9
	10,2	485	410	75	19,8	29,0	0,33	2,94	34	24	26	14	44,4	10,0	1,4	1,4	1,6	0,00	100,0	0,0
	15	540	420	120	20,4	45,7	0,40	3,13	24	22	27	7	73,0	4,8	1,4	1,3	1,7	0,00	100,0	0,0
	19,9	563	410	153	21,3	56,8	0,71	2,96	25	24	29	12	56,0	12,8	1,4	1,4	1,9	0,00	100,0	0,0
	29,2	613	400	213	23,3	75,6	1,55	2,73	26	25	32	11	59,7	15,3	1,5	1,4	2,1	0,00	100,0	0,0
CM BW30	5,2	444	420	24	19,2	9,4	0,24	1,90	33	32	33	18	44,6	3,2	1,3	1,3	1,3	0,00	100,0	0,0
	10,1	461	410	51	19,1	20,1	0,33	2,05	33	32	35	13	61,8	3,4	1,3	1,2	1,4	0,00	100,0	0,0
	14,9	470	410	60	20,5	22,8	0,40	1,57	33	33	36	11	69,3	2,8	1,3	1,3	1,5	0,00	100,0	0,0
	20,1	488	400	88	20,8	33,0	1,55	1,78	33	32	37	9	73,9	3,3	1,3	1,2	1,5	0,00	100,0	0,0
	29	543	410	133	23,1	47,3	1,55	1,72	33	32	39	8	77,0	4,2	1,3	1,2	1,6	0,00	100,0	0,0

Paramètres du procédé d'OI pour le condensat modèle avec les membranes ESPA2 et BW30 (suite)

		<i>f</i>						<i>phol</i>					
		C_{Re}	$C_{re-calc}$ (mg.L ⁻¹)	C_{Rs}	C_P	Tr_i (%)	$Bx10^6$ (m.s ⁻¹)	C_{Re}	$C_{re-calc}$ (mg.L ⁻¹)	C_{Rs}	C_P	Tr_i (%)	$Bx10^6$ (m.s ⁻¹)
CM	ESPA2	0,074	0,088	0,096	0,010	89,6	0,0	0,31	0,14	0,15	0,02	86,0	0,0
		0,097	0,085	0,099	0,008	91,2	0,0	0,14	0,14	0,16	0,01	91,7	0,0
		0,076	0,068	0,088	0,000	100,0	0,0	0,14	0,13	0,16	0,01	93,2	0,0
		0,061	0,082	0,112	0,004	96,0	0,0	0,12	0,12	0,16	0,01	93,4	0,0
		0,083	0,079	0,116	0,008	91,3	0,0	0,08	0,11	0,16	0,01	93,1	0,0
CM	BW30	0,128	0,127	0,131	0,056	56,5	0,1	0,14	0,14	0,15	0,00	100,0	0,0
		0,126	0,127	0,138	0,038	71,6	0,1	0,14	0,12	0,14	0,00	100,0	0,0
		0,131	0,136	0,152	0,029	79,8	0,0	0,14	0,14	0,16	0,00	100,0	0,0
		0,134	0,134	0,159	0,021	85,5	0,0	0,14	0,14	0,17	0,00	100,0	0,0
		0,133	0,137	0,175	0,018	88,5	0,0	0,14	0,14	0,18	0,00	100,0	0,0

Annexe IV.3 : Comparaison des taux de rétention dans les différents types de solution

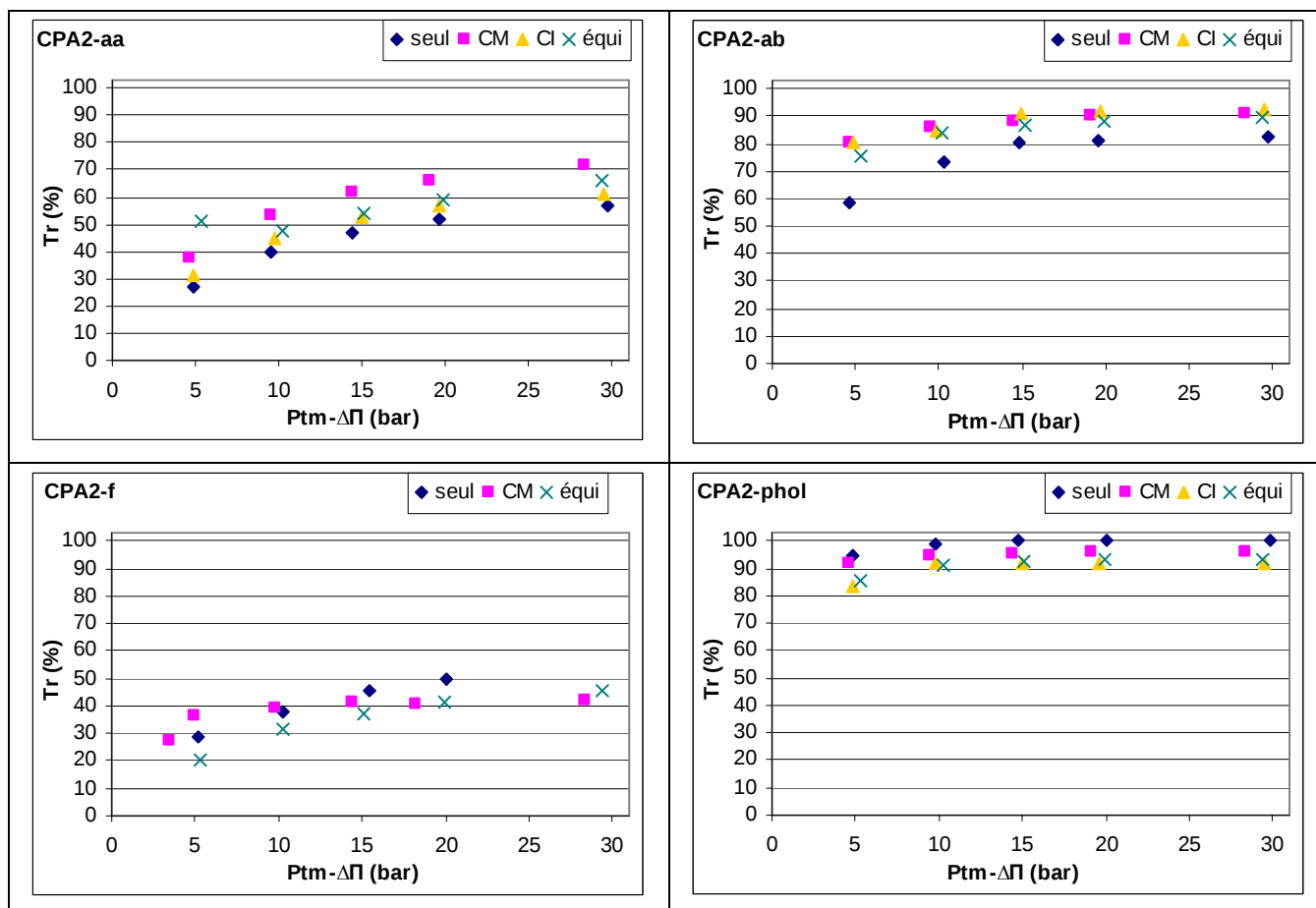


Figure A-3 : Effet des mélanges sur les taux de rétention, membrane CPA2

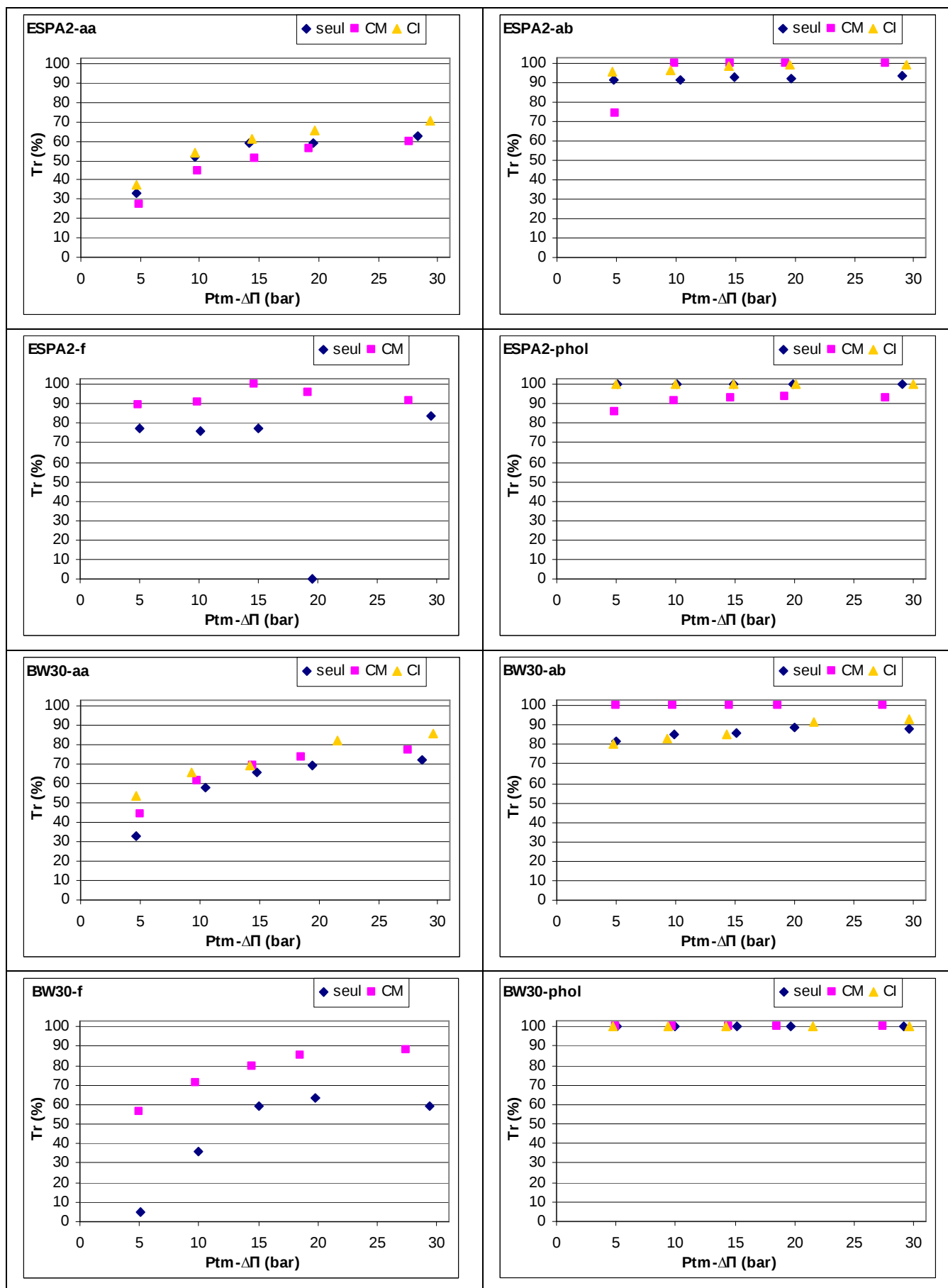


Figure A-4 : Effet des mélanges sur les taux de rétention, membranes ESPA2 et BW30

Annexe IV.4 : Traitement du condensat industriel

Tableau A-26 : Influence de la pression transmembranaire (FRV=1 ; pH=3,6) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30

	<i>Conditions opératoires</i>								<i>aa</i>						<i>ap</i>					
	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T °C	J _p L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
CPA2	5,0	453	410	43	19,2	16,9	0,15	3,5	11,2	11,1	11,4	7,7	31,5	9,9	0,9	0,9	1,0	0,4	55,9	3,6
	10,0	485	410	75	19,3	29,2	0,21	3,0	11,2	11,4	12,4	6,2	44,8	8,9	0,9	1,0	1,1	0,3	68,6	3,4
	15,2	519	410	109	19,5	42,5	0,24	2,8	11,3	11,2	12,8	5,3	52,7	9,4	0,9	1,0	1,2	0,2	74,3	3,5
	19,9	541	405	136	19,9	52,6	0,26	2,7	11,3	11,2	13,4	4,9	56,7	9,6	0,9	1,0	1,2	0,2	75,0	4,0
	30,0	602	400	202	21,1	75,7	0,47	2,6	11,3	14,2	19,2	4,4	61,1	8,5	1,0	2,8	4,1	0,2	79,5	1,8
ESPA2	5,0	441	400	41	17,9	16,6	0,33	3,6	10,9	11,3	11,8	6,8	37,3	7,0	0,8	0,8	0,9	0,3	63,5	2,6
	10,0	458	390	68	18,5	26,9	0,40	2,8	11,0	11,1	12,1	5,0	54,3	5,8	0,8	0,8	0,9	0,2	75,9	2,2
	14,9	505	400	105	18,9	41,5	0,46	2,9	11,2	11,3	13,1	4,3	61,4	6,4	0,8	0,8	1,0	0,2	80,1	2,5
	20,1	538	400	138	19,4	53,7	0,48	2,7	11,3	11,2	13,8	3,9	65,8	6,6	0,8	0,8	1,0	0,1	82,8	2,7
	29,9	593	410	183	20,7	69,0	0,57	2,4	12,1	11,7	15,3	3,6	70,6	6,7	0,9	0,8	1,2	0,1	86,0	2,7
BW30	5,1	413	395	18	19,4	7,0	0,39	1,5	11,7	11,6	11,9	5,4	53,8	1,6	0,8	0,9	0,9	0,2	80,6	0,5
	9,8	436	390	46	23,7	16,2	0,47	1,7	11,6	11,4	12,3	3,9	66,1	2,2	0,8	0,8	0,9	0,1	83,2	0,9
	14,7	458	395	63	28,2	19,9	0,47	1,4	11,4	11,3	12,5	3,5	69,1	2,3	0,8	0,8	0,9	0,1	85,5	0,9
	22,1	508	440	68	20,4	25,7	0,53	1,2	11,7	11,4	12,8	2,1	82,4	1,4	0,8	0,8	0,9	0,1	91,8	0,6
	30,2	515	420	95	19,8	36,7	0,57	1,2	11,8	11,6	13,8	1,7	85,5	1,6	0,8	0,8	1,0	0,1	93,1	0,7

Influence de la pression transmembranaire (FRV=1 ; pH=3,6) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30 – suite

	P _{tm} bar	<i>ab</i>						<i>av</i>						<i>phol</i>					
		C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
CPA2	5	1,6	1,5	1,6	0,3	80,7	1,1	0,38	0,35	0,37	0,09	76,9	1,4	0,10	0,09	0,10	0,02	83,3	0,9
	10	1,5	1,6	1,8	0,2	85,0	1,3	0,35	0,36	0,41	0,05	86,1	1,2	0,10	0,09	0,11	0,01	91,7	0,7
	15,2	1,6	1,6	1,9	0,1	90,9	1,0	0,35	0,36	0,45	0,04	88,9	1,3	0,10	0,09	0,11	0,01	91,7	1,0
	19,9	1,5	1,6	2,1	0,1	91,9	1,1	0,36	0,37	0,48	0,04	89,2	1,5	0,10	0,09	0,12	0,01	91,7	1,2
	30	1,6	4,8	7,1	0,1	92,7	0,6	0,37	0,34	0,49	0,04	89,5	2,1	0,10	0,09	0,13	0,01	91,7	1,6
ESPA2	5	2,4	2,3	2,6	0,1	96,0	0,2	0,51	0,50	0,55	0,00	100,0	0,0	0,10	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	10	2,4	2,3	2,7	0,1	96,9	0,2	0,50	0,48	0,57	0,00	100,0	0,0	0,10	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	14,9	2,4	2,4	3,0	0,0	98,4	0,2	0,50	0,50	0,63	0,00	100,0	0,0	0,10	0,10	0,12	0,00	100,0	0,0
	20,1	2,4	2,2	3,0	0,0	99,1	0,1	0,51	0,50	0,67	0,00	100,0	0,0	0,10	0,10	0,13	0,00	100,0	0,0
	29,9	2,6	2,0	3,0	0,0	99,6	0,1	0,56	0,51	0,74	0,00	100,0	0,0	0,11	0,10	0,15	0,00	100,0	0,0
BW30	5,1	1,8	1,8	1,9	0,1	96,9	0,1	0,47	0,39	0,41	0,00	100,0	0,0	0,11	0,11	0,11	0,00	100,0	0,0
	9,8	1,8	1,7	1,9	0,0	97,7	0,1	0,44	0,44	0,49	0,00	100,0	0,0	0,11	0,11	0,12	0,00	100,0	0,0
	14,7	1,7	1,7	2,0	0,0	98,1	0,1	0,45	0,42	0,49	0,00	100,0	0,0	0,10	0,11	0,12	0,00	100,0	0,0
	22,1	1,8	1,7	2,0	0,0	97,4	0,2	0,47	0,47	0,54	0,00	100,0	0,0	0,11	0,11	0,12	0,00	100,0	0,0
	30,2	1,9	1,7	2,1	0,0	98,8	0,1	0,47	0,43	0,53	0,00	100,0	0,0	0,11	0,11	0,13	0,00	100,0	0,0

Tableau A-27 : Influence du pH (FRV=1 ; P_{tm}=5bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30

	<i>Conditions opératoires</i>									<i>aa</i>						<i>ap</i>					
	pH	P _{tm} bar	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T °C	J _p L.h ⁻¹ .m ⁻²	ΔΠ bar	A L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
CPA2	3,6	5,3	452	410	42	17,6	17,1	0,15	3,3	11,7	11,6	12,0	7,8	33,5	9,1	1,0	1,0	1,1	0,4	61,8	2,9
	4,6	5,4	450	410	40	17,6	16,3	0,45	3,3	11,5	11,6	12,2	5,8	49,1	4,4	1,0	1,0	1,1	0,3	70,7	1,8
	6,0	5,4	441	405	36	17,8	14,4	0,97	3,3	7,6	8,1	8,7	1,2	83,5	0,7	0,9	1,0	1,1	0,1	92,9	0,3
	7,3	5,4	442	405	37	18,0	15,0	1,07	3,5	8,2	7,8	8,4	0,3	95,7	0,2	1,0	1,0	1,1	0,0	100,0	0,0
	9,0	5,4	438	400	38	17,7	15,3	1,14	3,6	9,3	10,7	11,7	0,3	97,1	0,1	1,0	1,0	1,1	0,0	100,0	0,0
ESPA2	3,6	4,9	442	400	42	18,2	16,9	0,33	3,7	10,9	10,8	11,3	6,6	39,4	6,9	0,8	0,8	0,8	0,3	65,6	2,4
	4,5	5,0	449	410	39	18,0	15,8	0,67	3,6	10,4	10,4	10,9	4,8	54,4	3,5	0,8	0,8	0,8	0,2	73,2	1,5
	6,0	5,1	445	410	35	17,7	14,3	1,22	3,7	10,3	10,5	11,3	0,7	93,2	0,3	0,8	0,8	0,8	0,1	93,1	0,3
	7,2	5,1	444	410	34	17,7	13,6	1,27	3,6	10,3	10,9	11,8	0,0	100,0	0,0	0,8	0,8	0,9	0,0	100,0	0,0
	9,0	5,1	454	420	34	17,8	13,8	1,32	3,7	10,4	11,2	12,1	0,0	100,0	0,0	0,8	0,8	0,9	0,0	100,0	0,0
BW30	3,5	5,0	417	400	17	17,1	7,0	0,25	1,5	12,0	12,1	12,4	5,1	57,3	1,4	0,9	0,9	0,9	0,2	82,2	0,4
	4,5	4,9	413	395	18	19,5	7,0	0,59	1,6	12,1	12,0	12,4	3,5	71,3	0,8	1,0	1,0	1,0	0,1	86,3	0,3
	6,0	4,9	413	395	18	21,1	6,7	1,13	1,8	11,9	11,9	12,4	0,5	95,7	0,1	0,9	1,0	1,0	0,0	96,2	0,1
	7,2	4,9	414	395	19	22,9	6,8	1,19	1,8	11,8	12,1	12,7	0,1	99,4	0,0	0,9	1,0	1,0	0,0	100,0	0,0
	8,9	4,9	410	390	20	24,1	6,8	1,22	1,9	12,2	12,6	13,2	0,0	99,6	0,0	0,9	1,0	1,0	0,0	100,0	0,0

Influence du pH (FRV=1 ; P_{tm}=5bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30 – suite

	pH	<i>ab</i>						<i>av</i>						<i>phol</i>					
		C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹	C _{Re}	C _{Re-calc} mol.m ⁻³	C _{Rs}	C _P	Tr _i %	Bx10 ⁶ m.s ⁻¹
CPA2	3,6	2,0	2,0	2,1	0,3	84,3	0,9	0,19	0,27	0,28	0,10	47,4	3,40	0,11	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	4,6	nd	2,0	2,1	0,2			0,13	0,21	0,23	0,07	46,2	2,89	0,11	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	6,0	1,7	1,9	2,1	0,0	98,1	0,1	0,15	0,22	0,23	0,00	100,0	0,00	0,11	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	7,3	2,0	2,0	2,1	0,0	100,0	0,0	0,16	0,14	0,16	0,00	100,0	0,00	0,11	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	9,0	2,0	1,9	2,1	0,0	100,0	0,0	0,20	0,16	0,18	0,00	100,0	0,00	0,11	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
ESPA2	3,6	2,4	2,3	2,5	0,1	94,5	0,3	0,51	0,49	0,54	0,00	100,0	0,00	0,10	0,10	0,11	0,00	100,0	0,0
	4,5	2,4	2,4	2,6	0,1	97,9	0,1	0,45	0,45	0,49	0,00	100,0	0,00	0,09	0,09	0,10	0,00	100,0	0,0
	6,0	2,3	2,1	2,3	0,0	100,0	0,0	0,47	0,46	0,50	0,00	100,0	0,00	0,09	0,09	0,10	0,00	100,0	0,0
	7,2	2,1	2,1	2,3	0,0	100,0	0,0	0,43	0,44	0,48	0,00	100,0	0,00	0,09	0,09	0,10	0,00	100,0	0,0
	9,0	2,3	2,1	2,3	0,0	100,0	0,0	0,42	0,44	0,47	0,00	100,0	0,00	0,09	0,10	0,10	0,00	100,0	0,0
BW30	3,5	1,9	2,0	2,1	0,1	97,1	0,1	0,40	0,44	0,46	0,00	100,0	0,00	0,11	0,11	0,11	0,00	100,0	0,0
	4,5	2,0	2,0	2,1	0,1	97,0	0,1	0,42	0,44	0,46	0,00	100,0	0,00	0,11	0,11	0,11	0,00	100,0	0,0
	6,0	1,9	1,9	2,0	0,0	98,8	0,0	0,41	0,43	0,45	0,00	100,0	0,00	0,11	0,11	0,11	0,00	100,0	0,0
	7,2	1,9	2,0	2,1	0,0	99,9	0,0	0,39	0,43	0,45	0,00	100,0	0,00	0,10	0,11	0,11	0,00	100,0	0,0
	8,9	1,9	2,0	2,1	0,0	100,0	0,0	0,39	0,43	0,45	0,00	100,0	0,00	0,11	0,11	0,11	0,00	100,0	0,0

Tableau A-28 : Influence du FRV (P_{tm}=10 bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30

<i>Conditions opératoires</i>										<i>aa</i>							<i>ap</i>						
FRV	P _{tm}	D _{Re}	D _{Rs}	D _P	T	J _p	ΔΠ	A		C _{Re}	C _{Rs}	C _P	C _{Pmoy}	Tr _i	Tr _{moy}	Bx10 ⁶	C _{Re}	C _{Rs}	C _P	C _{Pmoy}	Tr _i	Tr _{moy}	Bx10 ⁶
	bar		L.h ⁻¹		°C	L.h ⁻¹ .m ⁻²	bar	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹			mg.L ⁻¹			%		m.s ⁻¹		mg.L ⁻¹			(%)		m.s ⁻¹
CPA2	1	10,1	454	400	53,8	18,5	21,5	0,24	2,18	806,5	872,7	445,5		44,8		6,74	74,4	79,2	24,7		66,8		2,83
	1,3	10,2	450	400	50,0	20,4	19,0	0,33	1,93	948,9	1066,6	489,1	496,2	48,5	38,5	4,99	87,1	104,0	26,4	28,9	69,7	61,2	2,02
	2	10,2	445	400	45,0	21,8	16,6	0,40	1,69	1165,8	1204,7	607,5	559,7	47,9	30,6	4,84	122,5	122,3	35,0	35,3	71,4	52,6	1,84
	4	10,4	452	400	52,0	24,6	17,9	0,71	1,85	1662,7	1829,4	849,1	634,2	48,9	21,4	4,72	240,9	212,2	60,2	39,7	75,0	46,6	1,80
	8	11	425	390	35,0	26,5	11,6	1,55	1,22	2871,5	3000,3	1415,5	/	50,7		2,99	399,4	420,3	127,0	/	68,2		1,44
ESPA2	1	10,3	483	420	62,5	17,0	25,9	0,46	2,63	832,5	864,8	368,4		55,7		5,52	87,2	79,6	16,8		80,7		1,82
	1,3	10,3	480	420	60,0	19,1	23,6	0,60	2,43	936,9	1087,0	434,0	421,2	53,7	49,4	4,92	112,3	95,6	20,4	19,8	81,8	77,3	1,60
	2	10,2	470	410	60,0	21,7	22,2	0,86	2,37	1192,2	1359,0	554,7	436,4	53,5	47,6	4,74	152,3	131,6	28,4	21,2	81,4	75,7	1,54
	4	10,4	455	400	55,0	24,9	18,8	1,91	2,22	2294,8	2464,1	850,3	514,5	62,9	38,2	2,91	382,9	338,5	51,8	26,4	86,5	69,7	0,88
	8	10,9	443	400	42,5	28,4	13,5	3,03	1,71	2647,1	2880,4	1706,4	604,6	35,5	27,4	6,05	583,8	518,5	137,3	34,9	76,5	60,0	1,24
	13,6	11,8	443	410	33,0	31,8	9,7	6,07	1,70	3885,5	3997,6	2345,7	538,9	39,6	35,3	3,97	1064,1	1004,5	338,6	42,4	68,2	51,4	1,32
BW30	1	9,9	438	400	37,5	16,3	15,8	0,40	1,67	620,9	664,3	151,7		75,6		1,36	62,9	63,4	7,3		88,4		0,57
	1,3	10	436	400	36,0	15,7	15,4	0,49	1,62	743,8	794,1	194,1	204,5	73,9	67,1	1,45	80,5	85,8	9,3	8,8	88,4	86,0	0,54
	2	10	445	410	34,5	16,5	14,5	0,44	1,51	985,1	1030,6	266,1	165,1	73,0	73,4	1,44	110,0	119,5	12,2	8,1	88,9	87,1	0,48
	4	10	442	410	32,0	17,2	13,2	0,65	1,41	1403,3	1464,4	375,4	190,0	73,2	69,4	1,30	165,9	190,7	16,7	9,2	89,9	85,4	0,38
	6,7	10,2	430	400	30,0	18,0	12,1	0,90	1,30	1923,7	1880,9	477,1	261,1	75,2	57,9	1,13	247,7	250,2	27,3	13,6	89,0	78,4	0,41
ESPA2 pH7	1	10,2	475	420	55,0	16,1	23,3	1,28	2,61	819,1	937,3	0,3		100,0		0,00	80,9	81,9	0,0		100,0		0,00
	1,3	10,2	453	400	52,5	18,5	21,0	1,72	2,47	1117,6	1268,7	1,5	0,6	99,9	99,9	0,01	109,3	112,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00
	2	10,2	438	390	47,5	21,4	17,7	2,69	2,35	1888,6	2086,2	7,0	3,4	99,6	99,6	0,02	179,9	184,3	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00
	4	11,0	443	400	43,0	25,6	14,5	4,19	2,13	1003,5	986,9	49,3	7,6	95,1	99,1	0,21	301,0	265,3	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00
	7	12,9	402	400	2,3	31,0	0,7	6,81	0,11	1995,7	1972,3	1311,2	30,7	34,3	96,3	0,37	749,8	566,0	111,1	0,0	85,2	100,0	0,04

Influence du FRV (P_{tm}=10 bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30 – suite

	FRV	<i>ab</i>							<i>av</i>							<i>phol</i>						
		C _{Re}	C _{Rs}	C _P	C _{Pmoy}	Tr _i	Tr _{moy}	Bx10 ⁶	C _{Re}	C _{Rs}	C _P	C _{Pmoy}	Tr _i	Tr _{moy}	Bx10 ⁶	C _{Re}	C _{Rs}	C _P	C _{Pmoy}	Tr _i	Tr _{moy}	Bx10 ⁶
		mg.L ⁻¹				%		m.s ⁻¹	mg.L ⁻¹				%		m.s ⁻¹	mg.L ⁻¹				%		m.s ⁻¹
CPA2	1	202,2	211,0	22,3		89,0		0,72	38,1	56,7	0,0		100,0		0,00	15,6	17,9	0,8		94,9		0,30
	1,3	254,0	301,7	21,7	24,1	91,5	88,1	0,45	43,6	81,2	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	20,1	23,5	1,1	1,2	94,5	92,3	0,28
	2	396,1	408,8	32,6	29,8	91,8	85,3	0,41	74,5	110,6	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	30,7	29,6	2,0	1,7	93,5	89,1	0,33
	4	835,7	800,1	73,0	39,7	91,3	80,4	0,49	200,1	241,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	59,9	69,8	4,5	1,8	92,5	88,5	0,37
	8	2176,9	2083,4	130,9	/	94,0	/	0,21	382,9	557,1	0,0	/	100,0	/	0,00	164,0	170,3	11,8	/	92,8	/	0,24
ESPA2	1	233,8	236,4	7,2		96,9		0,23	75,2	63,7	0,0		100,0		0,00	17,5	15,6	0,0		100,0		0,00
	1,3	347,5	262,5	10,6	8,2	96,9	96,5	0,24	105,4	86,1	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	24,6	20,2	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00
	2	476,3	524,8	14,5	10,3	97,0	95,6	0,18	188,4	127,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	36,6	30,3	0,1	0,0	99,7	100,0	0,02
	4	1190,2	1302,9	33,5	16,0	97,2	93,2	0,14	422,2	338,1	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	92,1	79,8	0,4	0,0	99,6	100,0	0,02
	8	2053,1	2339,5	109,8	18,8	94,7	92,0	0,20	649,6	588,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	155,8	137,7	2,4	0,0	98,5	100,0	0,06
	13,6	4320,5	5059,3	1094,8	19,5	74,7	91,7	0,82	1317,9	1221,1	163,4	0,0	87,6	100,0	0,40	321,1	305,2	30,9	0,0	90,4	100,0	0,30
BW30	1	154,6	165,4	0,0		100,0		0,00	50,0	44,3	0,0		100,0		0,00	12,3	13,3	0,5		95,9		0,18
	1,3	198,5	215,3	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	54,9	62,1	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	15,7	13,6	0,5	0,6	96,8	95,1	0,15
	2	289,7	300,3	9,1	0,0	96,9	100,0	0,13	78,3	84,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	23,2	23,8	0,6	0,5	97,4	95,9	0,11
	4	460,5	490,4	12,2	0,0	97,4	100,0	0,10	157,7	135,6	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	35,5	38,2	0,8	0,6	97,7	95,1	0,08
	6,7	688,4	696,5	27,9	13,2	95,9	91,5	0,14	188,7	188,6	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	52,7	51,5	1,6	0,8	97,0	93,5	0,11
ESPA2 pH7	1	200,3	219,7	0,0		100,0		0,00	69,4	58,4	0,0		100,0		0,00	15,3	17,4	0,0		100,0		0,00
	1,3	265,3	297,7	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	94,6	79,5	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	21,0	23,8	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00
	2	434,6	498,4	0,0	0,9	100,0	99,6	0,00	151,8	134,5	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	34,6	40,4	0,4	0,0	98,8	100,0	0,05
	4	1047,6	1141,4	1,0	4,2	99,9	97,9	0,00	360,3	347,1	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	81,9	88,3	2,3	0,3	97,2	98,0	0,11
	7	2907,0	2993,9	182,3	1,4	93,7	99,3	0,01	1729,8	745,7	0,0	0,0	100,0	100,0	0,00	200,5	205,5	64,9	0,9	67,6	94,1	0,09

Influence du FRV (P_{tm}=10 bar) avec le condensat industriel, membranes CPA2, ESPA et BW30 – suite

	FRV	<i>Inh</i>				
		Inh _{Re}	Inh _P	Inh _{Pmoy} %	Abt _i	Abt _{moy}
CPA2	1	16,5	6,6		59,8	
	1,3	Nd	-8,6	0	/	100
	2	20,4	-10,6	23,2	100,0	0
	4	59,6	26,5	0	55,5	100
	8	90,1	-3,2	Nd	100,0	/
ESPA2	1	11,4	11,4		0	
	1,3	37,5	0,0	0	100	100
	2	20,2	18,2	3,4	9,7	70,1
	4	60,4	9,2	6,7	84,9	41,5
	8	94,5	17,2	0,0	81,8	100
	13,6	96,3	52,4	7,6	45,6	32,7
BW30	1	16,0	0		100	
	1,3	20,9	0	0,0	100	100
	2	22,9	0	0,6	100	96,4
	4	47,9	6,3	0,0	86,9	100
	6,7	54,0	1,5	11,3	97,2	29,5
ESPA2 pH7	1	11,6	0		100	
	1,3	23,0	0	0,0	100	100
	2	43,3	18,3	17,0	57,7	0
	4	90,0	20,9	22,1	76,8	0
	7	89,3	40,8	25,4	54,3	0

RESUME

Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries

L'osmose inverse semble un procédé intéressant pour traiter les condensats de distilleries et les recycler en fermentation alcoolique. Il permettrait de retenir les molécules organiques inhibitrices de la fermentation. Cependant, les mécanismes de rétention de ces molécules sont encore mal connus et l'optimisation du procédé reste très empirique.

Des méthodes de chromatographies liquides et gazeuses ont été développées et/ou améliorées pour quantifier les composés inhibiteurs et un test de fermentation a été mis au point. Les membranes les plus adaptées ainsi qu'un pilote à membrane spiralée ont été sélectionnés pour réaliser l'étude.

Les molécules et les membranes ont été caractérisées plus finement : les premières par des descripteurs moléculaires, les secondes par mesures de potentiels zêta et d'angles de contact. Du fait de ces propriétés, le phényl-2-éthanol, l'acide butyrique et le furfural s'adsorbent fortement sur les membranes. L'acide acétique se dissout dans l'eau interstitielle.

Ces interactions expliquent partiellement le transfert des solutés au cours du procédé, mais d'autres phénomènes sont en jeu : la diffusion dans la membrane, la densité de flux de perméat, les compétitions entre molécules.

L'utilisation de la membrane ESPA2 à 10 bar, à pH naturel permet d'obtenir un perméat fermentescible jusqu'à un facteur de réduction volumique de 8.

Un modèle a été développé pour prendre en compte les interactions et représenter le traitement industriel. Les constantes d'adsorption sont obtenues expérimentalement tandis que le coefficient de diffusion est ajusté.

Mots-clés : osmose inverse, effluents, traitement de l'eau, condensats, distillerie, CPG, HPLC, fermentation, potentiel zêta, angle de contact, adsorption, modèle de solubilisation-diffusion, interactions, pilote à membrane spiralée

ABSTRACT

Study of transfer mechanisms of organic solutes in reverse osmosis Application to the reuse of condensates generated by the concentration of distillery stillage

Reverse osmosis seems to be interesting to treat distilleries condensates and recycle them into alcoholic fermentation. It would retain the organic molecules who inhibit fermentation. However, the retention mechanisms of these molecules are still poorly understood and the optimization of the process remains empirical.

Methods of liquid and gaseous chromatography have been developed and/or improved to quantify inhibitor compounds and a fermentation test has been developed. The membranes the most appropriate as well as a spiral-wound pilot membrane have been selected to conduct the study. The molecules and membranes have been characterized more accurately: the first with molecular descriptors, the second by zeta potential and angles of contact measurements. Because of these properties, phenyl-2-ethanol, butyric acid and furfural adsorb heavily on the membranes. The acetic acid dissolves in interstitial water.

These interactions partially explain the transfer of solutes in the process, but other phenomena have to be considered: diffusion in the membrane, permeate flux, competitions between molecules.

The use of membrane ESPA2 at 10 bar and natural pH can lead to a fermentable permeate up to a volume reduction factor of 8.

A model was developed to take into account the interactions and represent the industrial process. The adsorption constants are obtained experimentally while the diffusion coefficient is adjusted.

Keywords : Reverse osmosis, wastewater treatment, condensates, distillery, GC, HPLC, fermentation, zeta potential, contact angle, adsorption, solution-diffusion model, interactions, spiral wound pilot