



Université de Franche-Comté

École Doctorale Louis Pasteur
-UTINAM-

Thèse de Doctorat

Spécialité Chimie-Physique

présentée par

Saliha BOURANENE

**Etude de la rétention de solutés neutres et
ioniques par des membranes de
nanofiltration**

Soutenue le 05 décembre 2008 devant la commission d'Examen :

Rapporteurs :

Patrick BOURSEAU Professeur à l'Université de Bretagne Sud, Laboratoire GEPEA,
UMR-CNRS 6144.

Michel PERSIN Professeur à l'Université de Montpellier II, Institut Européen
des Membranes, UMR-CNRS 5635.

Examineurs :

Patrick FIEVET Professeur à l'Université de Franche-Comté, Institut UTINAM,
UMR-CNRS 6213, Besançon.

Claudine FILIATRE Professeur à l'Université de Franche-Comté, Institut UTINAM,
UMR-CNRS 6213, Besançon.

Anthony SZYMCZYK Professeur à l'Université de Rennes 1, Chimie et Ingénierie des
Procédés, UMR-CNRS 6226.

Remerciements

J'exprime mes vifs remerciements, ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mes deux encadrants Monsieur **Patrick Fievet**, Professeur à l'université de Franche-Comté et à Monsieur **Anthony Szymczyk**, Professeur à l'université de Rennes qui ont dirigé cette thèse.

La pleine confiance qu'ils m'ont accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Je voudrais aussi les remercier pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience avec laquelle ils ont accompagné mon travail tout le long de cette thèse. D'ailleurs, les conseils qu'ils m'ont prodigués pendant la recherche bibliographique, les manipulations, l'exploitation des résultats, la rédaction et aussi lors du travail sur les présentations orales ont toujours été clairs et appropriés, me facilitant ainsi la tâche et me permettant d'aboutir à la production de ce manuscrit de thèse.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont également à Monsieur **Alain Vidonne**, Maître de conférences à l'université de Franche-Comté, qui s'est accordé parfaitement pour mon suivi tout au long des manipulations à l'IUT de Franche-Comté. Je le remercie pour le soutien qu'il m'a apporté et ses encouragements qui m'ont été très utiles.

J'aimerais dire ma reconnaissance et exprimer mes remerciements les plus sincères à mon collègue **Yannick lanteri**, Doctorant à l'UTINAM de Franche-Comté surtout pour l'aide qu'il m'a apportée.

J'adresse, pareillement, mes remerciements à tous les membres de l'équipe "Nanosciences, Capteurs, Membranes" pour leur sympathie et leur bonne humeur mais aussi pour leurs aides et encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Patrick Bourseau** et à monsieur **Michel Persin** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter ce travail. Mes remerciements vont aussi aux autres membres du jury pour la diligence et l'attention avec lesquelles ils ont lu mon manuscrit en particulier à Madame **Claudine Filiatre** qui a accepté de juger ce travail.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes chers parents, à mes sœurs, à mes nièces adorées, à toute ma famille et à tous mes amis pour leurs encouragements qui ont constitué une aide précieuse.

Sommaire

Introduction générale	7
Chapitre I : Généralités sur les procédés de filtration et les interfaces membranaires ...	12
1. Nature chimique des membranes.....	13
2. Structures des membranes.....	13
2.1. Membranes poreuses et membranes denses.....	13
2.2. Membranes symétriques et asymétriques.....	14
3. Géométrie des membranes et des modules membranaires.....	16
4. Charge de surface.....	17
4.1. Origine de la charge de surface d'une membrane.....	17
4.2. Double couche électrique.....	17
4.3. Potentiel zêta et point isoélectrique.....	20
4.4. Potentiel d'écoulement.....	20
5. Modes de filtration.....	23
6. Phénomènes limitant le transfert de matière.....	25
6.1. Colmatage.....	25
6.2. Polarisation de concentration.....	28
Chapitre II : Transport en Nanofiltration	36
1. Historique des modèles de transport.....	37
2. Modèle homogène SEDE (Steric Electric and Dielectric Exclusion).....	40
2.1. Equations de partage.....	41
2.2. Equations de transport.....	50
2.3. Détermination des paramètres du modèle SEDE.....	52
Chapitre III : Conditions expérimentales	57
1. Membranes et solutions.....	58
2. Dispositifs et conditions expérimentales.....	60
2.1. Essais de filtration.....	60
2.1.1. Pilotes de filtration.....	60
2.1.2. Mode opératoire.....	63
a) Conditionnement des membranes.....	63
b) Filtration des solutions.....	65
2.2. Mesures de potentiel d'écoulement tangentiel.....	65

Sommaire

2.2.1. Zêta-mètre.....	66
2.2.2. Mode opératoire.....	68
2.3. Méthodes analytiques.....	72
2.3.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	72
2.3.2. Conductimétrie.....	73
2.3.3. Chromatographie ionique.....	74
2.3.4. Oxydation du glucose par l'iode.....	75
2.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible.....	75
Chapitre IV : Recueil de publications.....	78
Publication 1: Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane.....	83
Publication 2: Effect of the salts on the retention of polyethyleneglycol by a NF ceramic membrane.....	90
Publication 3: Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane.....	96
Publication 4: Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the SEDE model.....	105
Conclusion générale.....	146
Nomenclature.....	151
Références bibliographiques.....	156

Introduction générale

Les procédés de séparation membranaire ont pris leur essor dans les années 70 en particulier grâce au développement des matériaux et des techniques de fabrication des membranes. Les dommages irréversibles de la pollution sur l'environnement ont fait prendre conscience de la nécessité de s'orienter vers des procédés moins consommateurs d'énergie, favorisant ainsi le développement des techniques membranaires dans toutes les branches de l'industrie.

En effet, plusieurs caractéristiques rendent ces techniques particulièrement séduisantes : dans de nombreux cas, elles sont plus efficaces et plus économiques en termes de consommation d'énergie que les techniques de séparation conventionnelles (distillation, recristallisation, extraction par solvant...). Effectuées la plupart du temps à température ambiante, elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physico-chimiques ou biochimiques. Ces procédés sont de plus en plus appliqués dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles, la production d'eau potable, la protection de l'environnement...

Les procédés de séparation membranaire regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). Dans le cas de la filtration en phase liquide réalisée au moyen de procédés baromembranaires, c'est-à-dire utilisant un gradient de pression comme force motrice, on distingue quatre techniques répertoriées sous les noms de microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). La micro-, l'ultra- et la nanofiltration mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse tandis que les membranes d'osmose inverse sont des matériaux denses. La microfiltration est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellules animales, levures, bactéries...), l'ultrafiltration pour séparer des espèces de taille comprise entre ~2 et 100 nm (peptides, protéines, virus...) et la nanofiltration pour traiter des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels...). Tout comme la nanofiltration, l'osmose inverse permet de filtrer des solutions contenant des espèces de très faible masse molaire. Elle est généralement utilisée lorsqu'une rétention totale des solutés est souhaitée.

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

(adoucissement), la déminéralisation du lactosérum et le traitement de divers effluents industriels.

La mise en œuvre des procédés de séparation par NF met en jeu des phénomènes complexes dont la maîtrise permet d'optimiser la séparation. En effet, la sélectivité (ou le pouvoir de séparation) d'une membrane de NF vis-à-vis d'un mélange de solutés (ions, molécules) résulte à la fois d'un effet tamis (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir) et des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire et des espèces à séparer. Il est donc indispensable pour comprendre et maîtriser la sélectivité d'une membrane de NF de déterminer non seulement ses caractéristiques structurales (taille de pore moyen, distribution de la taille des pores...) mais aussi ses caractéristiques électriques de surface telles que la charge ou encore un paramètre représentatif de l'état de cette charge comme le potentiel électrocinétique (ou potentiel zêta).

Le présent travail porte sur l'étude de la séparation de solutés neutres et/ou chargés par NF. Plus précisément, les recherches effectuées concernent d'une part, l'influence de sels sur la rétention de solutés neutres en NF et d'autre part, l'étude de la rétention de métaux lourds par NF.

Des travaux récents ont montré que la présence d'ions dans des solutions de solutés neutres telles que des solutions de glucose entraînait systématiquement une diminution de la rétention de ces molécules organiques par des membranes de NF. La purification de ces molécules organiques cibles est alors rendue difficile. Une partie de ce travail de thèse a porté sur l'identification et la compréhension des mécanismes responsables de la rétention de solutés neutres, en solution simple puis en mélange. Il s'agit d'un sujet novateur présentant un intérêt majeur pour l'application future de la NF comme technique de purification de molécules organiques. Les travaux réalisés ont porté sur l'étude de l'influence de la présence de sels possédant des ions différents (i.e. les cations : K^+ , Li^+ et Mg^{2+} et les anions : Cl^- , SO_4^{2-} et $C_6H_5O_7^{3-}$) sur la rétention du polyéthylène glycol (PEG) 600 par une membrane céramique (dioxyde de titane) de NF. Nous nous sommes tout d'abord attachés à caractériser la membrane utilisée. Pour cela, des mesures de taux de rejet de PEG de différentes masses molaires ont été réalisées en fonction du flux volumique de perméat. Un modèle de transport développé au laboratoire a alors été ajusté sur l'expérience pour déterminer le rayon de pore moyen (r_p) et le rapport épaisseur sur porosité ($\Delta x/A_k$). Les propriétés de rétention de la membrane vis-à-vis du PEG 600 en présence de différents sels ont ensuite été étudiées pour différentes concentrations en sel.

Il est désormais clairement établi que la sélectivité d'une membrane de NF est régie non seulement par des effets stériques liés aux tailles relatives des pores et des solutés mais aussi par des effets électriques, voire diélectriques, lorsque les espèces impliquées sont chargées. Ainsi, la NF apparaît comme une technique de choix pour la rétention d'ions, notamment si ces derniers sont des ions multivalents. Elle est utilisée à grande échelle pour la récupération des déchets industriels hautement toxiques qui sont devenus pour l'homme et son environnement un problème d'actualité. Les métaux lourds entrent pour une grande part dans cette pollution et leur élimination fait l'objet de nombreuses recherches du fait de leur incidence sur le développement de certaines maladies graves chez l'être humain et de leur effet néfaste sur la faune et la flore. Il est à noter que ces métaux se trouvent dans des effluents industriels très variés et constituent une grande part de la pollution des eaux d'où la nécessité d'éliminer ces éléments toxiques.

Dans ce cadre, nous avons étudié l'efficacité de la NF pour l'élimination des ions cobalt et plomb. Pour cela, une membrane de NF en polyamide (de type AFC 30) a été utilisée. Des mesures de taux de rejet ont tout d'abord été réalisées à différents pH avec des solutions simples (c'est-à-dire ne contenant qu'un seul sel) de nitrate de plomb et de cobalt puis avec des mélanges de ces deux sels. Nous avons ensuite modélisé le transport des ions cobalt et plomb à travers cette membrane afin de mieux cerner les phénomènes régissant la séparation de ces espèces. Pour cela, des mesures de potentiel d'écoulement tangentiel (TSP) et de conductance électrique (G_t) ont été effectuées afin de déterminer les propriétés électriques de surface de la membrane et de corréler celles-ci à ses propriétés de rétention et de sélectivité. La structure de la membrane a par ailleurs été caractérisée en termes de taille de pore et de rapport épaisseur sur porosité à partir de mesures de taux de rejet de glucose et de perméabilité hydraulique.

Le phénomène de polarisation de concentration a été pris en compte au cours de cette étude. Dans le cas de solutés neutres ou de sels simples, les taux de rejet intrinsèques ont été calculés analytiquement à partir de la mesure des taux de rejet observés. Dans le cas des mélanges d'électrolytes (i.e. en présence de trois ou quatre ions), les taux de rejets intrinsèques ont été calculés numériquement en résolvant les équations de Nernst-Planck étendues dans la couche de polarisation.

Le modèle de transport SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion) développé récemment au laboratoire a été utilisé pour décrire les taux de rejets expérimentaux. La pertinence de ce modèle réside sur la prise en compte simultanée de trois types d'interaction : l'exclusion stérique, l'exclusion de Donnan et les effets diélectriques incluant à la fois les

effets de Born (provenant de l'écart entre les constantes diélectriques de la solution externe ϵ_b et de celle dans les nanopores ϵ_p) et les forces images (induites par la différence entre la constante diélectrique du matériau ϵ_m membranaire et celle de la solution dans les nanopores ϵ_p). Le modèle a été ajusté sur l'expérience afin d'étudier l'importance relative des différents mécanismes d'exclusion susceptibles d'intervenir dans la séparation.

Le présent mémoire comprend quatre chapitres dont le premier est consacré à la présentation de l'origine de la charge surfacique d'une membrane et à la définition des principales grandeurs utilisées en filtration membranaire.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des modèles de transport permettant de relier les différentes grandeurs expérimentales mesurées aux paramètres fondamentaux de l'interface membrane/solution (charge et potentiel de surface). Le modèle numérique SEDE utilisé dans le cadre de cette thèse pour la prédiction des taux de rejet d'un mélange complexe de trois et quatre ions sera décrit en détail.

Dans le troisième chapitre est présentée la méthodologie expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude ainsi que les matériaux membranaires, pilotes expérimentaux et les solutions utilisés.

Le dernier chapitre se présente sous forme d'un recueil de publications présentant les principaux résultats issus de ce travail.

Chapitre I :
Généralités sur les procédés de
filtration et les interfaces
membranaires

Une membrane peut être décrite comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certaines espèces entre deux milieux qu'elle sépare. La séparation par membrane permet donc de purifier, concentrer ou fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective.

Ce chapitre regroupe un certain nombre de généralités relatives aux procédés de séparation membranaire. Les différents types de membranes, leur utilisation ainsi que les concepts fondamentaux régissant la séparation y sont présentés. Les principales grandeurs physiques utilisées en filtration membranaire sont définies ainsi que les notions essentielles intervenant dans la description des interfaces membrane / solution.

1. Nature chimique des membranes

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de nature organique ou minérale. Les membranes organiques sont fabriquées à base de polymères tels que le polyamide, la polysulphone, la polyéthersulphone... tandis que les membranes inorganiques sont constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane ou la zircone. Historiquement, les membranes organiques furent les premières à être synthétisées [1]. A l'heure actuelle, elles occupent une position dominante sur le marché en raison de leur coût de production encore très inférieur à celui de leurs concurrentes inorganiques. Ces dernières présentent néanmoins une supériorité en termes de résistances mécanique, chimique et thermique, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des solutions "agressives" et/ou non aqueuses. Par ailleurs, les membranes inorganiques ne sont pas sensibles aux agents oxydants fréquemment utilisés lors des cycles de nettoyage, et peuvent subir des stérilisations à la vapeur sans qu'il y ait altération de leur structure.

2. Structures des membranes

2.1. Membranes poreuses et membranes denses

Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides d'une membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits de géométrie bien définie (cas des membranes « track-etched » obtenues par bombardement ionique suivi d'une étape de révélation des traces ou des membranes obtenues par oxydation anodique de l'aluminium), la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

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

- Pour des diamètres inférieurs à 2 nm : micropores
- Pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm : mésopores
- Pour des diamètres supérieurs à 50 nm : macropores

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

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense.

2.2. Membranes symétriques et asymétriques

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent (voir figure 1). On distingue :

- Les membranes symétriques (ou isotropes), dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur.
- Les membranes asymétriques (ou anisotropes), dont la structure varie d'une couche à l'autre. Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant

leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites). Toutes les membranes de nanofiltration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet l'obtention de flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique.

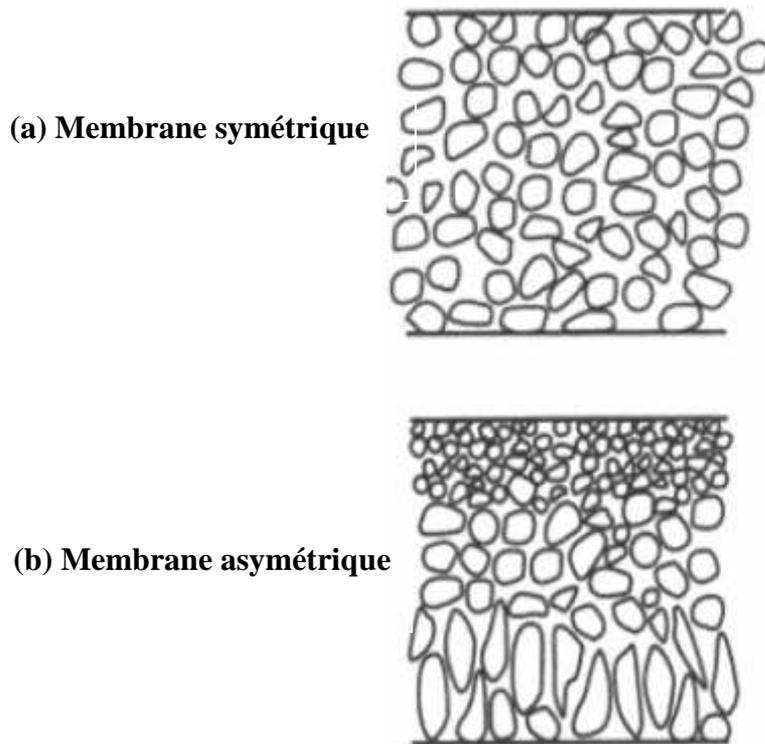


Figure 1 : Représentation schématique des différentes structures membranaires [2]

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de rétention) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (figure 2).

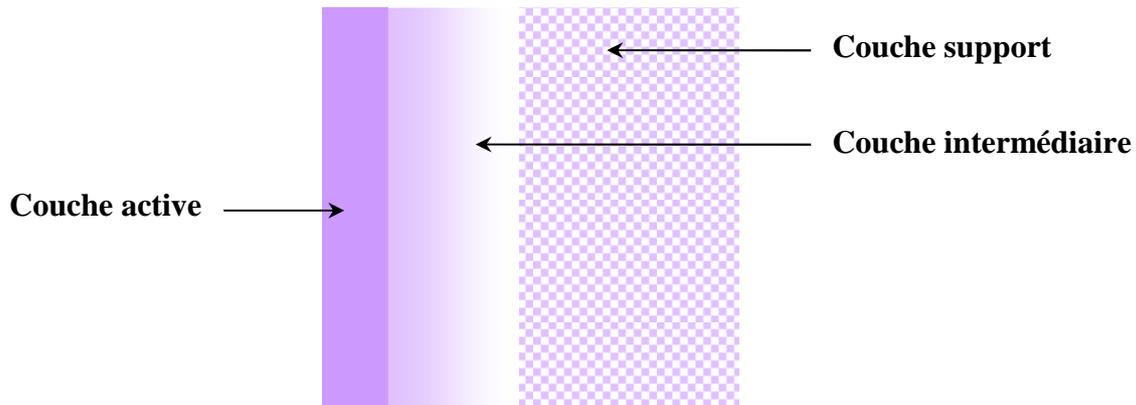


Figure 2 : Représentation schématique d'une membrane multicouche

3. Géométrie des membranes et des modules membranaires

Dans un procédé de séparation membranaire, la surface de filtration est organisée en modules qui peuvent être de différentes géométries :

- **Module plan** : le système utilise des membranes sous forme de feuilles. Il s'agit du type de configuration le plus simple. La surface filtrante reste toutefois faible par rapport à l'encombrement.
- **Module tubulaire** : il est constitué d'un support poreux percé d'un ou de plusieurs canaux que tapisse la couche active de la membrane. Le fluide à traiter circule à l'intérieur des canaux. Le rétentat (concentrat) est collecté à l'extrémité des canaux tandis que le perméat (filtrat) traverse transversalement la membrane.
- **Fibre creuse** : les fibres sont des tubes auto-supportés de diamètre intérieur de l'ordre du mm dont la paroi interne ou externe constitue la couche active de la membrane. Elles sont alignées parallèlement dans une cartouche, récupérateur de perméat (mode peau interne) ou de rétentat (mode peau externe).
- **Module spiralé** : une ou plusieurs membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux et creux destiné à collecter le perméat. Ce type de module permet d'obtenir des surfaces filtrantes importantes pour un faible encombrement et un coût peu élevé. C'est une solution typiquement choisie dans l'industrie agro-alimentaire pour le traitement de fluides clarifiés (voir par exemple [3]).

4. Charge de surface

4.1. Origine de la charge de surface d'une membrane

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. L'origine de cette charge peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou des propriétés amphotères des sites de surfaces (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyelectrolytes, surfactant ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également être responsable de la charge de la surface ou tout du moins y contribuer. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane fonctionne [4].

4.2. Double couche électrique

Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influence la distribution spatiale des espèces en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une couche appelée double couche électrique (DCE). Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure de la DCE [5, 6, 7, 8]. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (modèle GCSG) [9, 10]. Il consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse (figure 3).

- **Couche compacte**

Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus au moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement

électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [11]. Ils conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan de Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce dernier correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions ions/surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits adsorbés spécifiquement [11]. Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Par conséquent, l'ion pénètre au-delà du PHE et se positionne dans le Plan d'Helmholtz Interne (PHI) (figure 3).

Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1 nm [12, 13].

- **Couche diffuse**

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

La longueur de Debye (κ^{-1}) est généralement considérée égale à l'épaisseur de la couche diffuse [14] (équation 24). Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques.

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

F est la constante de Faraday, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température et I la force ionique de solution donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (2)$$

où c_i et z_i sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i.

A partir de l'équation (1), on constate que l'épaisseur de la DCE est inversement proportionnelle à la racine carrée de force ionique de la solution. Le phénomène de

diminution de l'épaisseur de la couche diffuse avec l'augmentation de la force ionique est désigné par le terme de compression de la DCE [12].

Le rapport du rayon de pore moyen d'une membrane (r_p) sur la longueur de Debye est appelé rayon électrocinétique (r_p / κ^{-1}). Il indique si les DCE se forment à l'intérieur des pores peuvent se développer complètement ou si au contraire elles se chevauchent (phénomènes de recouvrement de DCE [11]).

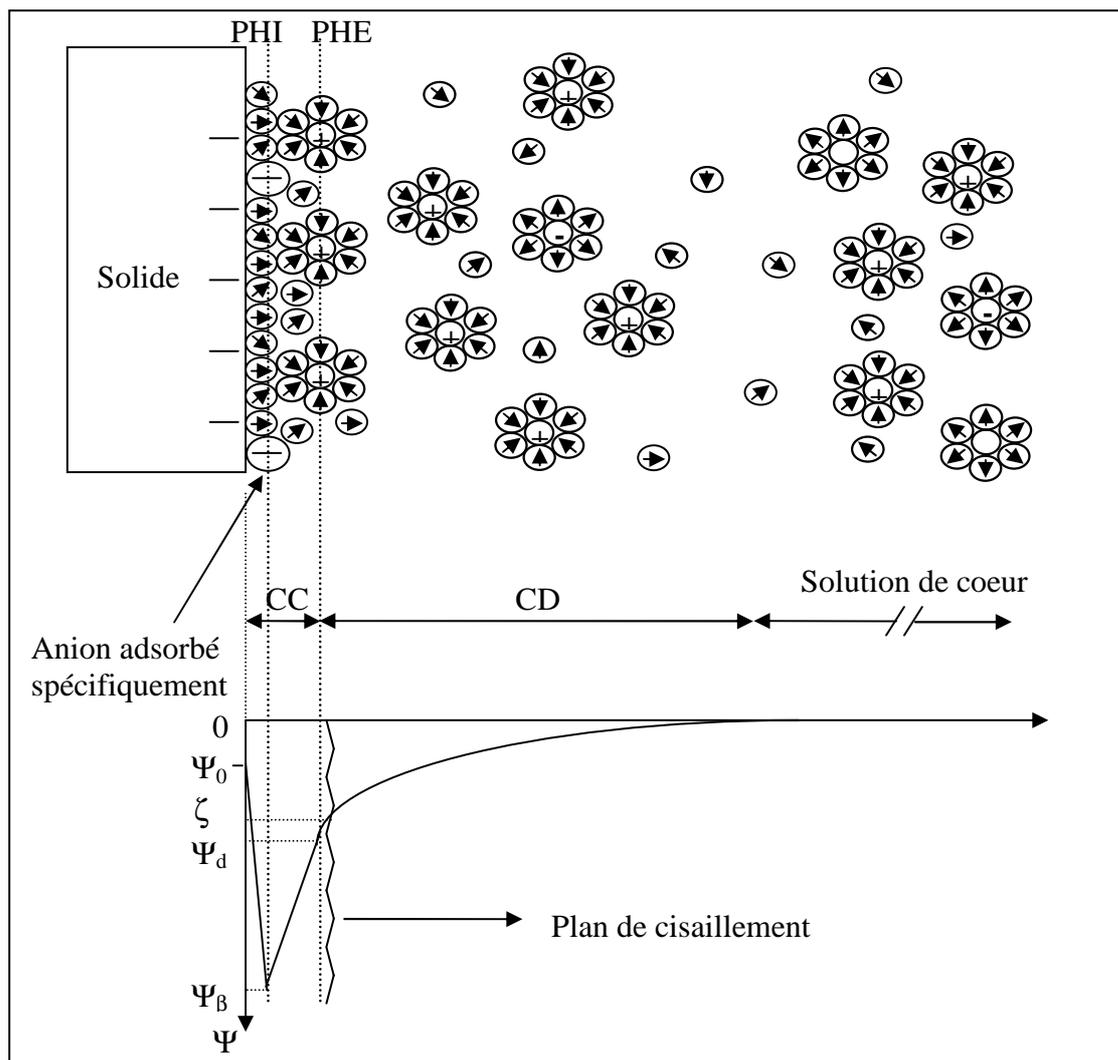


Figure 3 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution.

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

4.3. Potentiel zêta et point isoélectrique

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du matériau. Dès lors, les couches compacte et diffuse glissent l'une par rapport à l'autre. Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ) est défini comme le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique entre les deux couches. Il est généralement admis que le plan de cisaillement est pratiquement confondu avec le PHE [15]. Le potentiel zêta (ζ) est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel régnant au niveau du PHE (ψ_d) [16].

Le potentiel zêta peut s'annuler pour un certain pH que l'on appelle point isoélectrique (pie). Le pie correspond au pH pour lequel la charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) est globalement nulle [14].

4.4. Potentiel d'écoulement

La mesure du potentiel d'écoulement constitue l'une des méthodes les plus attractives pour déterminer le potentiel zêta d'une membrane. Les mesures sont dites transversales [17, 18, 19] ou tangentielles [18, 20] selon que la force motrice et le signal généré traversent la membrane étudiée sur toute son épaisseur ou restent tangentiels à la surface de la couche active (figure 4). Les mesures transversales présentent l'avantage de pouvoir renseigner sur l'état de charge des parois de pore. Par ailleurs, la force motrice utilisée étant un gradient de pression, cette méthode peut être intégrée à une unité de filtration afin de suivre l'évolution des propriétés électrocinétiques de la membrane au cours de la filtration. Le potentiel d'écoulement peut ainsi être utilisé pour étudier l'influence des phénomènes de colmatage sur les propriétés de surface d'une membrane, pour contrôler l'efficacité d'un cycle de nettoyage d'une surface membranaire ou bien encore pour suivre le vieillissement d'un matériau membranaire au cours du temps [21].

Lorsqu'une caractérisation quantitative des propriétés électriques de surface de la couche active d'une membrane est souhaitée, la structure asymétrique (multicouches) des membranes commerciales (voir 2.2) peut se révéler handicapante et les mesures tangentielles constituent alors une alternative intéressante.

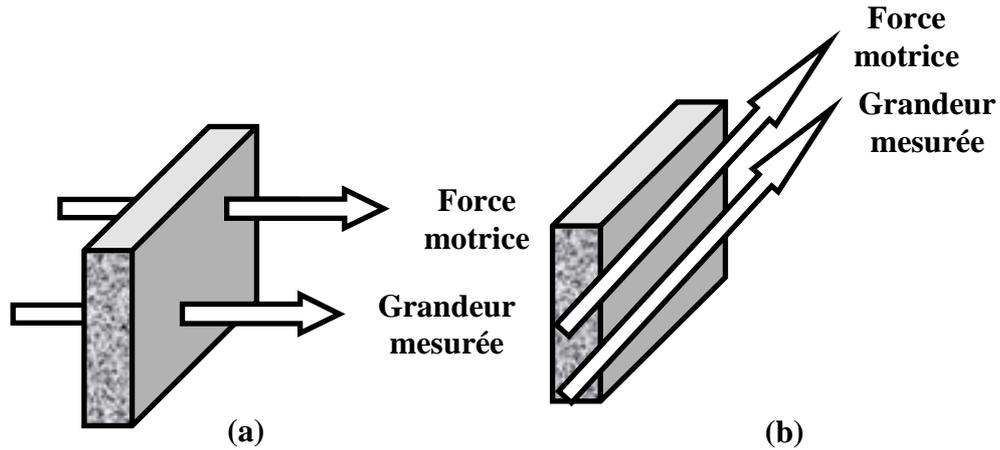


Figure 4 : Principe des mesures de potentiel d'écoulement (a) transversales et (b) tangentielles.

Pour introduire la notion de potentiel d'écoulement, considérons l'exemple d'un pore chargé négativement. Dans ce cas, la double couche électrique à l'interface solide-liquide renferme un excès de charges positives. L'application d'un gradient de pression à travers la membrane (c'est-à-dire à travers les pores) va déplacer les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_s (figure 5a).

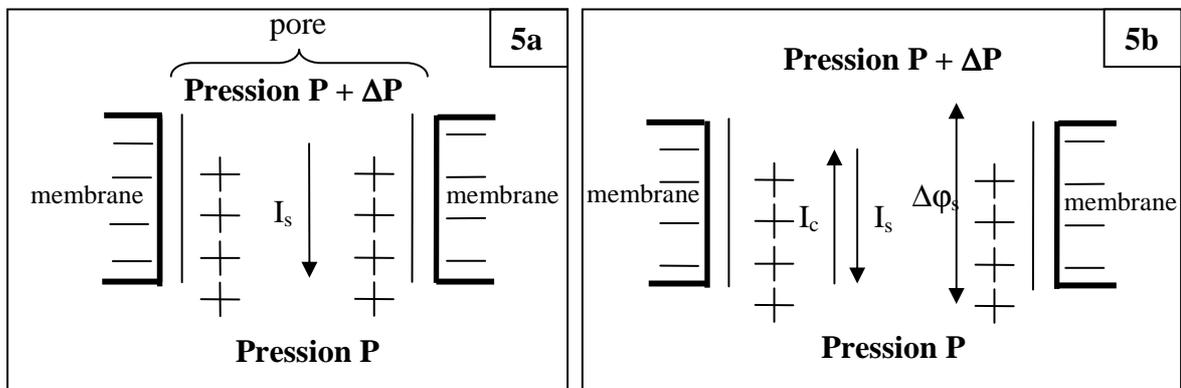


Figure 5 : Origine du potentiel d'écoulement [22].

La différence de potentiel électrique résultant du déséquilibre de charges produit entre les extrémités des pores par le gradient de pression, génère un courant de conduction I_c opposé au flux convectif des charges. Un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants d'écoulement et de conduction est très vite atteint ($I = I_s + I_c = 0$). La différence de potentiel électrique mesurable aux extrémités des pores représente le potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$) (figure 5b).

Une expérience type consiste à mesurer la différence de potentiel électrique instantanée s'établissant lorsqu'une surpression (ΔP) est appliquée sur l'une des faces de la membrane (figures 6a et 6b). En augmentant la surpression, on accentue le déplacement local des ions dans la couche diffuse. La polarisation des pores devient alors plus importante, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$). Si les solutions séparées par la membrane ont même concentration ($\Delta C = 0$, condition requise dans la définition du potentiel d'écoulement), la variation de $\Delta\phi_s$ avec ΔP est linéaire (figure 6c). La pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) :

$$SP = \left(\frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} \right)_{I=0, \Delta C=0} \quad (3)$$

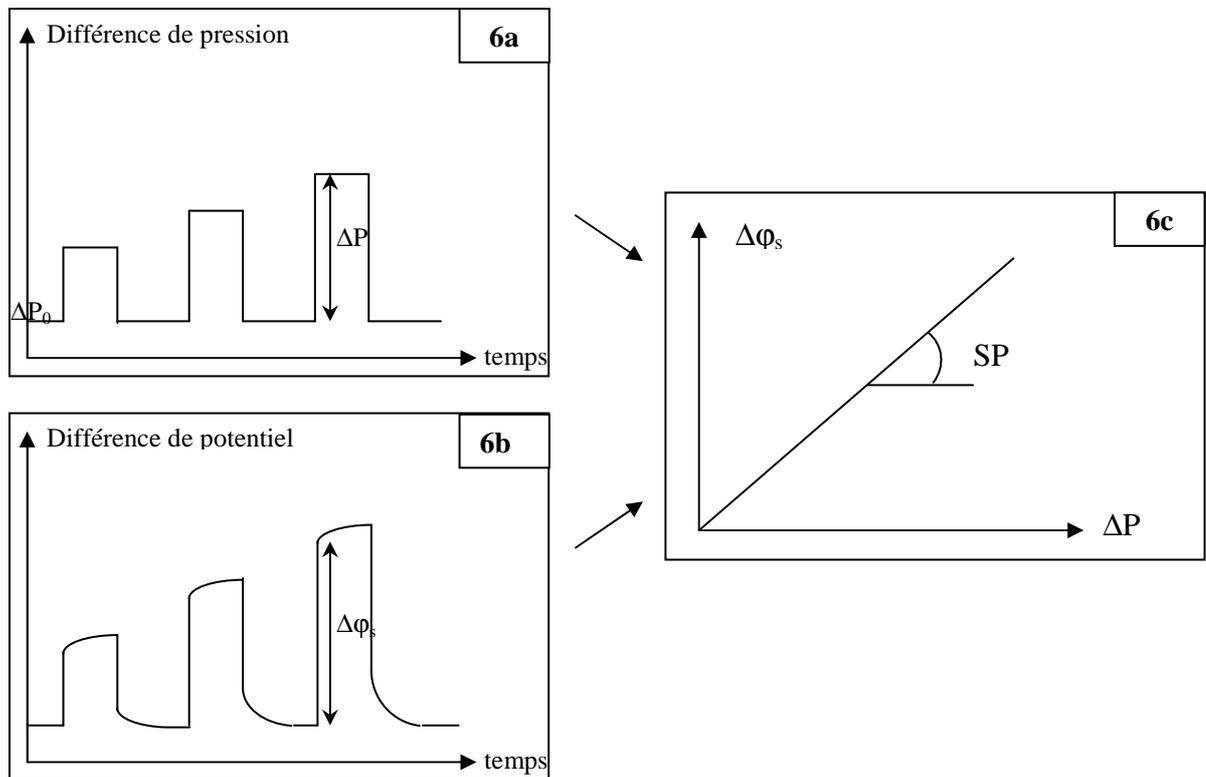


Figure 6 : Représentation schématique d'une séquence de mesure du potentiel d'écoulement. $\Delta\phi_s$: potentiel d'écoulement, SP : coefficient de potentiel d'écoulement

La figure 7 donne un exemple de variation du coefficient de potentiel d'écoulement en fonction du pH de la solution dans le cas d'une membrane céramique. Le pH particulier pour lequel le coefficient de potentiel d'écoulement s'annule correspond au point isoélectrique (pie) du système membrane-solution (pie = 6,7 dans l'exemple présenté sur la figure 7). En deçà de cette valeur, la charge nette de la membrane est positive tandis qu'elle est négative pour des pH supérieurs au pie. C'est le caractère amphotère des groupements hydroxyles présents à la surface de la membrane céramique qui induit les valeurs positives ou négatives du coefficient de potentiel d'écoulement selon la valeur du pH.

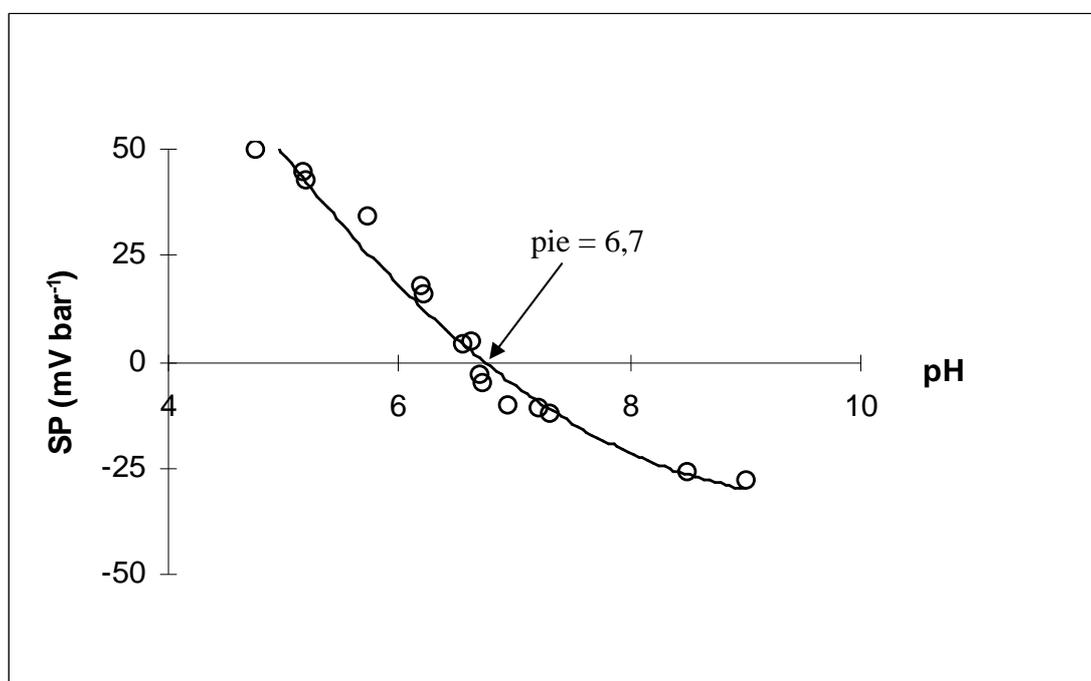


Figure 7 : Coefficient de potentiel d'écoulement (SP) en fonction du pH ; KCl 0,006 mol L⁻¹. Membrane UF Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂ (seuil de coupure: 2 kD), TAMI Industries [23].

5. Modes de filtration

Pour la nanofiltration comme pour tout autre procédé membranaire impliquant une différence de pression ΔP , deux modes de fonctionnement sont envisageables; la filtration frontale, pour laquelle le fluide circule perpendiculairement à la membrane, et la filtration tangentielle, pour laquelle la circulation du fluide se fait tangentiellement au plan de la membrane (figure 8).

La filtration frontale est la technologie la moins onéreuse et la plus simple à mettre en œuvre. Lors d'une filtration frontale, les espèces retenues s'accumulent du côté rétentat (compartiment d'alimentation). Cette accumulation peut entraîner la formation d'un dépôt et par conséquent une diminution rapide du flux de perméation au cours du temps. Pour cette raison, cette technologie n'est pas adaptée au traitement de solutés colmatants. Il s'agit le plus souvent d'une opération discontinue.

Contrairement au mode frontal, une filtration tangentielle peut s'opérer de manière continue. Le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane, ce qui a pour avantage essentiel de limiter le colmatage. Des flux de perméation plus importants sont généralement atteints par ce mode de filtration. Il implique par contre des coûts plus élevés que la technique précédente (investissement global et énergie consommée par les pompes de recirculation).

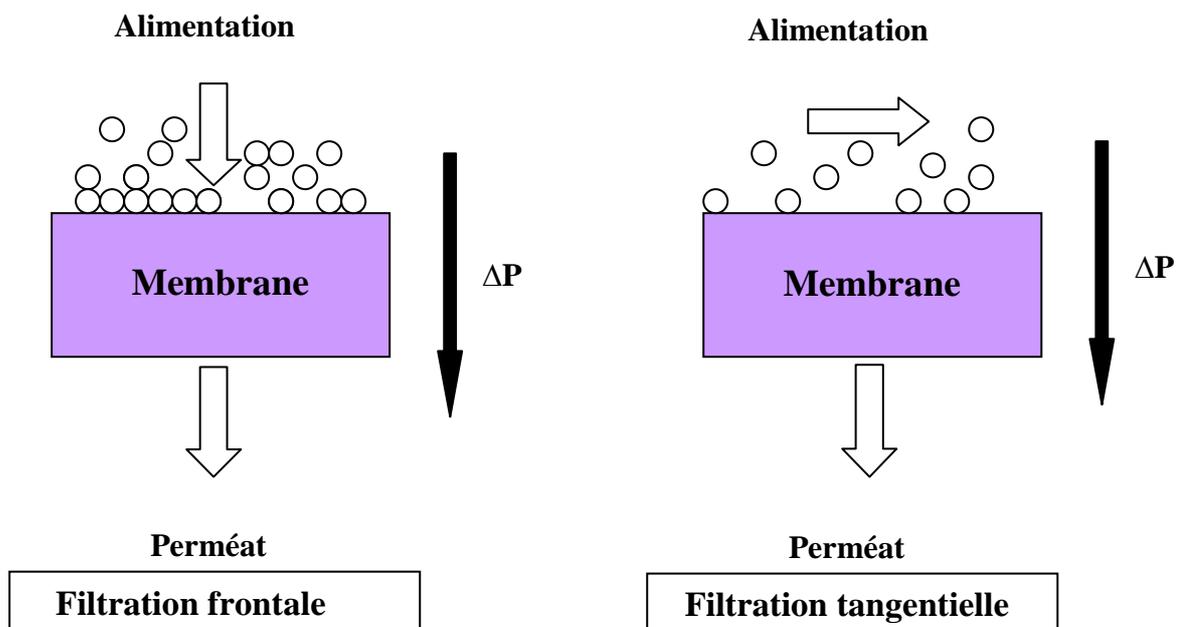


Figure 8 : Modes de filtration d'une membrane

6. Phénomènes limitant le transfert de matière

6.1. Colmatage

Le colmatage est un phénomène se produisant à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps [24]. La perméabilité d'une membrane (L_p) est une grandeur physique représentant le flux volumique de solvant traversant la membrane par unité de pression. Elle peut être déterminée à partir de la loi de Darcy :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \Delta P = L_p \Delta P \quad (4)$$

où J_v est le flux volumique de perméat, R_m la résistance membranaire au transfert de solvant et η la viscosité dynamique du fluide traversant la membrane.

Si l'on considère que la membrane est un milieu poreux, la perméabilité L_p peut être reliée à la géométrie de pore considérée (cylindre ou en feuillet) à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$J_v = L_p \Delta P = \frac{r_p^2}{8\eta(\Delta x/A_k)} \Delta P \quad (\text{pores cylindriques}) \quad (5)$$

$$J_v = L_p \Delta P = \frac{r_p^2}{3\eta(\Delta x/A_k)} \Delta P \quad (\text{pores en feuillets}) \quad (6)$$

où r_p représente le rayon de pore moyen (pores cylindriques) ou la demi-largeur moyenne (pores en feuillets) des pores tandis que $\Delta x/A_k$ représente le rapport épaisseur sur porosité de la membrane.

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage suivants :

- Par formation d'un gâteau (figure 9.1) : il s'agit d'un empilement de particules à la surface de la membrane. Ce type de colmatage par dépôt de surface est en général réversible c'est-à-dire qu'il peut être éliminé in situ par différents moyens mécaniques tels que des rinçages à l'eau, l'injection de bulles d'air au voisinage de la membrane (aération) ou l'application de séquences périodiques de rétrolavages. Ce procédé consiste à inverser ponctuellement le sens de la filtration en appliquant une surpression du côté perméat. On réalise ce lavage à contre courant à l'aide du perméat ou bien en injectant de l'air comprimé. Il est à noter que ce procédé de nettoyage mécanique n'est applicable qu'aux modules de géométrie tubulaire et de type fibres creuses.
- Par adsorption (figure 9.2) : l'adsorption est un phénomène irréversible du aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane. Elle se traduit par la formation d'une ou de plusieurs couches moléculaires à la surface de la membrane et / ou à l'intérieur des pores. Il s'agit d'un type de colmatage irréversible c'est-à-dire que son élimination nécessite un lavage chimique adapté. Selon la nature de l'espèce responsable du colmatage, différentes solutions de nettoyage sont utilisées. Les solutions alcalines (soude ou potasse) permettent d'éliminer les espèces organiques (saponification des graisses, solubilisation des protéines...) tandis que les solutions acides agissent principalement sur les espèces minérales (dissolution des précipités de sels minéraux). L'ajout de tensioactifs (essentiellement de types anioniques ou non-ioniques) permet d'améliorer l'efficacité du nettoyage en favorisant le contact entre la membrane colmatée et la solution de nettoyage.
- Par blocage des pores (figure 9.3) : il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane. Ce type de colmatage n'est pas toujours réversible (d'une manière générale des particules bloquantes beaucoup plus grosses que les pores sont plus faciles à éliminer mécaniquement que des particules dont la taille est voisine de celle des pores).
- Par bouchage des pores (figure 9.4) : si la taille des particules est suffisamment faible par rapport à celle des pores, celles-ci vont rentrer à l'intérieur des pores et les boucher progressivement. Le colmatage par bouchage de pores est en général irréversible.

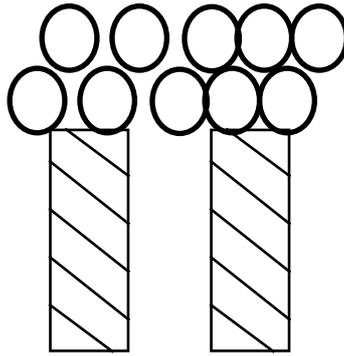


Figure 9.1 : Colmatage par formation d'un gâteau.

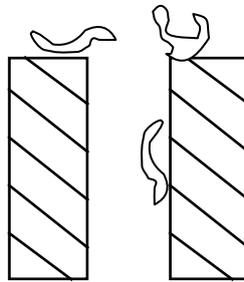


Figure 9.2 : Colmatage par adsorption.

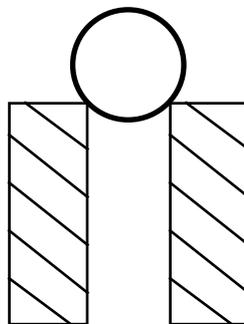


Figure 9.3 : Colmatage par blocage de pores.

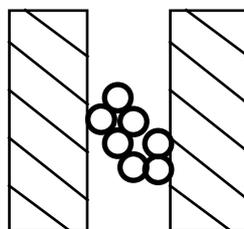


Figure 9.4 : Colmatage par bouchage de pores.

En général, la complexité des solutions à traiter est telle que le colmatage observé est une combinaison des différents mécanismes énoncés ci-dessus.

L'analyse du colmatage en filtration sur membranes a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Ces derniers visent à maîtriser la formation du colmatage et ses conséquences sur les performances de filtration [32, 33]. Les recherches effectuées pour étudier ce phénomène trouvent notamment de nombreuses applications dans des secteurs industriels tels que les industries laitières, papetière ou le traitement des eaux.

6.2. Polarisation de concentration

Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations. A l'état stationnaire un profil de concentration est établi depuis la paroi sur une épaisseur δ appelée épaisseur du film [34, 35] (figure 10). Ce phénomène inhérent aux procédés de séparation par membrane est appelé « polarisation de concentration » [36].

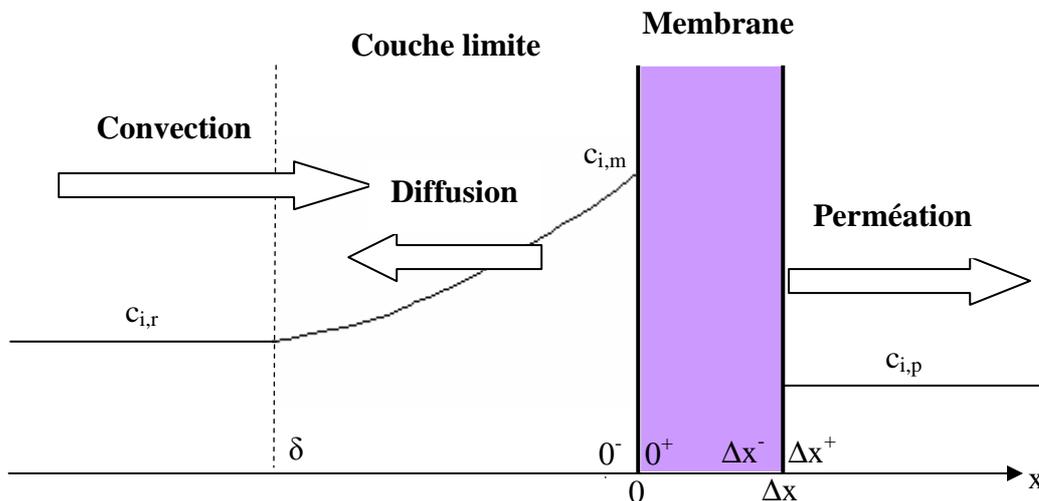


Figure 10 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration ($c_{i,r}$, $c_{i,m}$ et $c_{i,p}$ sont les concentrations respectives du soluté dans le rétentat, à la surface de la membrane et dans le perméat).

A partir d'un bilan de matière sur la tranche comprise entre les abscisses 0 et x, au sein de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane ($J_s = J_v \cdot c_{i,p}$) peut s'écrire de la façon suivante (pour un soluté non chargé) [37]:

$$J_s = J_v c(x) - \frac{Ddc(x)}{dx} = J_v c_{i,p} \quad (7)$$

où $c(x)$ est la concentration du soluté en un point x situé dans la couche limite et D est son coefficient de diffusion.

L'intégration de l'équation précédente sur l'épaisseur de la couche limite en tenant compte des conditions aux limites $c = c_{i,m}$ pour $x = 0$ et $c = c_{i,r}$ pour $x = -\delta$ permet d'écrire [38] :

$$J_v = k \ln\left(\frac{c_{i,m} - c_{i,p}}{c_{i,r} - c_{i,p}}\right) \quad \text{avec} \quad k = \frac{D}{\delta} \quad (8)$$

où k désigne le coefficient de transfert de masse qui dépend des conditions hydrodynamiques du système et des propriétés physico-chimiques de la solution. Ce coefficient peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$k = \frac{D Sh}{d_h} \quad (9)$$

où d_h et Sh désignent respectivement le diamètre hydraulique de la section d'écoulement et le nombre de Sherwood.

Le diamètre hydraulique est donné par :

$$d_h = \frac{4S}{P} \quad (10)$$

avec S l'aire de la section d'écoulement et P_w le périmètre mouillé.

Selon le régime d'écoulement, il existe différentes expressions pour le nombre de Sherwood. Celles-ci sont du type [24, 39, 40]:

- Pour un écoulement laminaire :

$$\text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^c \left(\frac{d_h}{L} \right)^d \quad (11a)$$

- Pour un écoulement turbulent :

$$\text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^c \quad (11b)$$

Dans les relations (11), a, b, c et d sont des coefficients semi-empiriques, L représente la longueur de la membrane, Re est le nombre de Reynolds caractérisant le régime d'écoulement et Sc le nombre de Schmidt. Les nombres de Reynolds et de Schmidt sont des nombres adimensionnels définis respectivement par :

$$\text{Re} = \frac{v d_h \rho}{\eta} \quad (12)$$

$$\text{Sc} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (13)$$

où v représente la vitesse de circulation de la solution d'alimentation et ρ sa masse volumique.

Diverses corrélations entre les nombres de Sherwood et de Reynolds ont été établies dans la littérature selon le type d'écoulement, la géométrie des modules et le type de soluté (quelques exemples sont rassemblés dans le tableau 1).

Régime d'écoulement	a	b	c	d	Conditions particulières	Auteur(s)
Laminaire	0,664	0,5	0,33	0,33	Géométrie plane $L < 0,0029d_p Re$	Grober
Laminaire	1,86	0,33	0,33	0,33	Géométrie plane $L > 0,0029d_p Re$	Graetz - Leveque
Turbulent	0,04	0,75	0,33	-	-	Dittus - Boelter
Turbulent	0,023	0,875	0,25	-	$1 < Sc < 1000$	Deissler
Turbulent	0,0096	0,91	0,35	-	$Sc > 1000$	Harriot - Hamilton

Tableau 1 : Facteurs semi-empiriques intervenant dans les corrélations entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt [24].

L'efficacité d'une membrane est caractérisée par sa capacité à retenir une espèce présente en solution. Elle est exprimée par une grandeur appelée taux de rejet. Cette grandeur représente le pourcentage d'espèce retenue par la membrane. Toutefois ce paramètre peut être défini de deux façons selon que l'on considère la concentration de l'espèce dans la solution d'alimentation ($c_{i,r}$) ou au niveau de la surface de la membrane ($c_{i,m}$).

On définit le taux de rejet observé (R_{obs}) par :

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,r}} \quad (14)$$

Le taux de rejet intrinsèque (R_{int}) est quant à lui défini comme suit :

$$R_{int} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,m}} \quad (15)$$

Le taux de rejet observé (R_{obs}) rend compte du transfert du soluté dans la couche de polarisation et dans la membrane. Il dépend donc des conditions de polarisation. Le taux de rejet intrinsèque (R_{int}) rend compte uniquement du transfert du soluté à travers la membrane (la membrane « réagit » directement à la concentration $c_{i,m}$). Il est indépendant des conditions

de polarisation et est donc caractéristique d'un couple « membrane-soluté ». Cette grandeur traduit la rétention réelle de la membrane.

L'équation (16) permet de relier les taux de rejet observé et intrinsèque en faisant intervenir le nombre de Peclet (Pe) relatif à la couche limite :

$$R_{int} = \frac{R_{obs} \exp(Pe)}{1 - R_{obs}(1 - \exp(Pe))} \quad (16)$$

avec
$$Pe = \frac{J_v}{k} = \frac{J_v \delta}{D} \quad (17)$$

Le nombre de Peclet est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre le flux de convection et le flux de diffusion à l'intérieur de la couche de polarisation.

Si $Pe \gg 1$: la convection est prépondérante dans la couche limite, la polarisation de concentration est favorisée et la rétention diminue.

Si $Pe \ll 1$: la diffusion diminue considérablement l'augmentation de concentration à la membrane. La polarisation de concentration est négligeable.

Dans les équations (16) et (17), R_{obs} et J_v sont des grandeurs mesurées expérimentalement tandis que k est calculé par les équations (9) et (11).

Dans le cas d'un électrolyte binaire, l'équation (17) reste valable en remplaçant le coefficient de diffusion du soluté neutre D par le coefficient de diffusion global de l'électrolyte D_{sel} qui est défini comme suit :

$$D_{sel} = \frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 D_2}{|z_1| D_1 + |z_2| D_2} \quad (18)$$

où D_1 et D_2 sont respectivement les coefficients de diffusion du cation et de l'anion, et z_1 et z_2 leur nombre de charge respectif.

Dans le cas de solutions contenant plus de deux ions la méthode analytique décrite ci-dessus devient inapte pour décrire le taux de rejet intrinsèque étant donné que les ions traversent la couche de polarisation avec différentes diffusivités ce qui rend difficile la description d'une diffusivité globale pour l'ensemble des ions [41]. Cependant les profils de

concentration dans la couche de polarisation peuvent être déterminés numériquement à partir de l'équation de Nernst-Planck étendue exprimant le flux molaire d'un ion i (j_i) :

$$j_i = -D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i F c_i D_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} + c_i J_v \quad (19)$$

où ψ est le potentiel électrique local dans la couche limite.

Le flux molaire de l'ion i peut être relié à sa concentration $c_i(\Delta x^+)$ à l'interface membrane-perméat (voir figure 10) par la relation suivante:

$$j_i = J_v c_i(\Delta x^+) \quad (20)$$

A l'état stationnaire, aucun courant électrique global ne circule à travers la membrane, ce qui se traduit par la relation suivante :

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad (21)$$

En combinant les trois équations précédentes, les gradients de concentration ionique et de potentiel électrique dans la couche de polarisation peuvent être exprimés comme suit :

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_v}{D_{i,\infty}} (c_i - c_i(\Delta x^+)) - \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (22)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{-\sum_i z_i D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} + J_v \sum_i z_i c_i}{\frac{F}{RT} \sum_i z_i^2 c_i D_{i,\infty}} \quad (23)$$

Les équations (22) et (23) peuvent être résolues numériquement en utilisant les conditions aux limites: $c_i = c_i(-\delta)$ pour $x = -\delta$ et $c_i = c_i(0^-)$ pour $x = 0^-$ et en tenant compte de la condition d'électroneutralité dans la couche limite ($\sum_i c_i z_i = 0$). Toutefois la solution numérique nécessite la connaissance d'un paramètre δ qui sera déterminé à partir des

équations (9) et (11) sachant que $\delta = \frac{D}{k}$. Les valeurs de k varient en fonction de la diffusivité ionique et entraînent la variation de δ . Pour tenir compte de l'électroneutralité dans la couche limite, certains auteurs [42, 43] supposent que le transport ionique est contrôlé par l'ion ayant le plus faible coefficient de diffusion, c'est-à-dire que l'épaisseur de cette couche est attribuée aux coefficients de transfert de masse et de diffusion de l'ion le plus lent. A l'inverse, d'autres auteurs [44] considèrent que l'épaisseur de la couche de polarisation δ est égale à celle correspondant à l'ion le plus rapide (avec le plus grand coefficient de diffusion).

Les taux de rejet intrinsèques des différents ions peuvent également être déterminés à partir de la méthode de variation de vitesse (VVM) [45]. Celle-ci consiste à déduire les taux de rejet intrinsèques en extrapolant les taux de rejet observés à une vitesse d'écoulement infinie (puisque l'épaisseur de la couche limite diminue lorsque la vitesse de circulation du fluide augmente en raison du cisaillement plus important à la surface de la membrane). En effet, on peut écrire à partir des équations (8), (14) et (15) :

$$\ln\left(\frac{1 - R_{\text{obs}}}{R_{\text{obs}}}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_{\text{int}}}{R_{\text{int}}}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (24)$$

Dans le cas d'un écoulement turbulent, on peut exprimer le coefficient de transfert de masse de la manière suivante à partir des équations (9), (11b), (12) et (13) :

$$k = a \rho^{(b-c)} \eta^{(c-b)} D^{(1-c)} d_h^{(b-1)} v^b \quad (25)$$

En introduisant l'équation (25) dans l'équation (24) on obtient :

$$\ln\left(\frac{1 - R_{\text{obs}}}{R_{\text{obs}}}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_{\text{int}}}{R_{\text{int}}}\right) + K \frac{J_v}{v^b} \quad (26)$$

avec

$$K = \left(a \rho^{(b-c)} \eta^{(c-b)} D^{(1-c)} d_h^{(b-1)} \right)^{-1} \quad (27)$$

En mesurant les taux de rejets observés pour différentes vitesses de circulation tout en maintenant constant le flux volumique de perméat on peut accéder aux taux de rejet

intrinsèques à partir des ordonnées à l'origine des droites obtenues en traçant $\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right)$ en

fonction de $\frac{J_v}{v^b}$ pour chaque espèce i.

Chapitre II :

Transport en Nanofiltration

La nanofiltration utilise des membranes dont les diamètres de pore moyens n'excèdent pas quelques nanomètres. De ce fait, ces membranes possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des membranes d'ultrafiltration et d'osmose inverse leur conférant des propriétés de transport spécifiques. Bien qu'en plein essor actuellement, la complexité des mécanismes de transport en nanofiltration nuit à un développement optimal de cette technique séparative sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de disposer d'outils, suffisamment simples et fiables, permettant de comprendre et de prévoir les propriétés de rétention des membranes de nanofiltration.

1. Historique des modèles de transport

On peut distinguer deux types de modèles permettant de décrire le transport de matière dans les membranes de NF : les modèles phénoménologiques et les modèles hydrodynamiques. Les modèles phénoménologiques dérivent de la thermodynamique des processus irréversibles. Les modèles résultants considèrent la membrane comme une boîte noire séparant deux compartiments. Leur intérêt majeur réside dans le fait qu'aucune information concernant la structure de la membrane n'est nécessaire, ce qui leur confère un caractère très généraliste. Pour un système constitué d'un solvant et d'un soluté neutre, Kedem et Katchalsky établirent les relations phénoménologiques du flux volumique et du flux molaire de soluté en fonction de trois coefficients de transport : le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité hydraulique [46]. Ces auteurs étendirent ensuite leur approche au cas d'une solution contenant un électrolyte binaire [47]. L'établissement des équations de flux reposant sur la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles, celles-ci ne sont valables que pour de faibles valeurs de flux volumique et de différence de concentration transmembranaire. Cette dernière condition n'étant en général pas vérifiée en nanofiltration, Spiegler et Kedem développèrent une approche consistant à découper fictivement la membrane en une succession de tranches élémentaires, chaque tranche séparant deux éléments fictifs de solution (de concentrations virtuelles peu différentes l'une de l'autre) en équilibre thermodynamique avec les faces de la tranche considérée [48]. Les équations établies dans le cadre de la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles restent donc applicables mais prennent alors un caractère local de même que les coefficients de transport. En intégrant ces équations locales sur l'épaisseur de la membrane, Spiegler et Kedem ont établi une équation reliant le taux de

rejet du soluté au flux volumique, au coefficient de réflexion de la membrane et à sa perméabilité au soluté. Le modèle de Spiegler-Kedem a été appliqué avec succès dans de nombreux cas et est encore très fréquemment utilisé aujourd'hui. Sa principale faiblesse réside dans la procédure d'intégration des équations locales de flux, qui suppose que les coefficients de transport locaux sont indépendants des concentrations virtuelles.

La notion de charge membranaire étant absente du modèle de Spiegler-Kedem, elle fut ensuite introduite dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté [49, 50] en utilisant la théorie de la charge fixe [51, 52].

Nakao et Kimura introduisirent des coefficients hydrodynamiques dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté [53] afin de déterminer les paramètres structuraux (rayon de pore et rapport épaisseur sur porosité) de membranes d'ultrafiltration à partir de taux de rejet de solutés neutres.

Une autre approche, plus mécanistique, repose sur l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck étendue (c'est-à-dire incluant le transport du soluté par convection). Cette dernière fut proposée par Schlögl à partir d'une simplification des équations de la thermodynamique des processus irréversibles [54]. L'équation de Nernst-Planck étendue est utilisée dans le modèle de charge d'espace dont les bases ont été établies par Osterle et ses collaborateurs [55, 56, 57]. Ce modèle repose également sur l'équation de Navier-Stokes pour la description du flux volumique et sur l'équation de Poisson-Boltzmann pour le calcul du profil radial du potentiel électrostatique à l'intérieur des pores. En dépit de sa rigueur sur le plan fondamental, le modèle de charge d'espace a essentiellement été employé pour étudier les phénomènes électrocinétiques à l'intérieur de pores cylindriques et n'a été que très peu appliqué à l'étude la rétention d'électrolytes en raison de la complexité des calculs requis [58, 59]. Appliqué à des pores chargés et sélectifs, le modèle de charge d'espace est en effet un modèle bidimensionnel tenant compte des variations axiales et radiales de la pression, du potentiel électrostatique et des concentrations ioniques à l'intérieur de pores cylindriques.

Diverses simplifications du modèle de charge d'espace ont été proposées afin de diminuer la difficulté et le temps des calculs. Jacazio et al. proposèrent par exemple de remplacer la loi de Navier-Stokes par l'équation de Poiseuille pour la description du flux volumique [60] tandis que d'autres auteurs utilisèrent des solutions approchées de l'équation de Poisson-Boltzmann [61, 62].

Une autre approche permettant de simplifier considérablement les calculs et de les étendre aisément au transport de mélanges d'électrolytes découlent des travaux de Schlögl et de Dresner [63, 64, 65]. Dans l'approche développée par ces auteurs, l'équation étendue de

Nernst-Planck est combinée à la théorie de la charge fixe : l'exclusion des solutés est régie par des équilibres thermodynamiques aux interfaces (équilibres de Donnan) et le transport à l'intérieur de la membrane est décrit par des équations de Nernst-Planck étendues couplées à une condition d'électroneutralité locale. La notion de rayon de pore est absente et la description du transport est monodimensionnelle.

Wang et al. utilisèrent cette approche en introduisant les coefficients hydrodynamiques du modèle SHP [53] dans l'équation de Nernst-Planck étendue [66]. Dans la même période, Bowen et Mukhtar proposèrent un modèle équivalent [67]. Dans les travaux de ces auteurs, la notion de rayon de pore n'apparaît qu'au travers des coefficients hydrodynamiques introduits dans l'équation de Nernst-Planck étendue. Bowen et al. ont ensuite introduit la taille des pores dans les équations de partage aux interfaces sous forme d'un coefficient de partage stérique [68]. Appliquer l'approche de Schlögl et de Dresner à des structures poreuses revient à négliger les variations radiales du potentiel électrostatique dans les pores. On parle alors d'approximation homogène. Les modèles homogènes sont donc des formes simplifiées du modèle charge d'espace dans lesquels l'équation de Poisson-Boltzmann est remplacée par une condition d'électroneutralité locale. Palmeri et al. ont défini le domaine de validité de l'approximation homogène en terme de rayon de pore et de densité de charge membranaire et montré qu'elle pouvait être appliquée raisonnablement à la plupart des membranes de nanofiltration et de basse ultrafiltration [69].

Tout comme le modèle homogène DSPM proposé par Bowen et al., le modèle homogène Hindered Electro Transport développé par Palmeri et al. considère un mécanisme d'exclusion des solutés chargés incluant des effets stériques et électriques [70]. Parmi les différences entre ces deux modèles figure le choix de la grandeur représentative de la taille des ions : le rayon cristallin est utilisé dans le modèle HET tandis que le DSPM utilise le rayon de Stokes.

Yaroshchuk a étudié le phénomène d'exclusion diélectrique généré par la différence des constantes diélectriques de la solution et de la membrane (production de forces images) et a montré qu'il pouvait jouer un rôle primordial en nanofiltration [71, 72].

Vezzani et Bandini ont utilisé les équations de Yaroshchuk décrivant l'interaction diélectrique liée à la production de forces images dans des pores en feuillet (slit pores) et les ont introduites dans le DSPM [73].

Bowen et Welfoot ont également modifié le DSPM en tenant compte de l'exclusion diélectrique mais en considérant que celle-ci est régie principalement par la différence d'énergie de Born d'un ion entre l'extérieur et l'intérieur des pores [74].

Très récemment, Szymczyk et Fievet ont proposé le modèle homogène SEDE (Steric Electric and Dielectric Exclusion) incluant l'effet des forces images (sur la base des équations établies par Yaroshchuk pour des pores cylindriques ou en feuillets) et l'effet diélectrique de Born (à l'aide d'un modèle de Born modifié) [75].

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

Les couches support des membranes n'étant pas sélectives vis-à-vis des ions et des solutés neutres de faible masse moléculaire, elles ne sont pas prises en compte dans la description du transport donnée ci-après.

La couche active de la membrane est décrite par un ensemble de pores droits, parallèles et indépendants de sorte que l'étude du transport à l'intérieur d'un pore unique reflète le transport à travers l'ensemble de la membrane. On considère deux géométries de pore différentes: cylindrique et en feuillets. Chaque pore est caractérisé par sa longueur Δx (représentant l'épaisseur effective, incluant la tortuosité, de la couche active) et une grandeur r_p représentant le rayon de pore moyen pour des pores cylindriques ou la demi largeur pour des pores en feuillets. Afin de s'affranchir des effets de bords, on suppose que $\Delta x \gg r_p$ (figure 11).

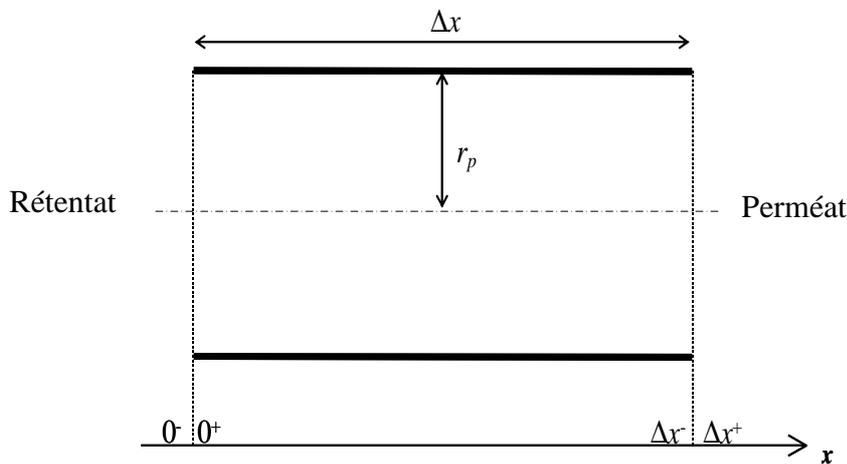


Figure 11 : Représentation schématique d'un pore de la couche active.

Toutes les grandeurs (flux, vitesses, concentrations, potentiel électrostatique) sont définies comme des fonctions moyennées radialement, les déviations spatiales par rapport à la moyenne étant négligées (approximation homogène).

Le phénomène de séparation est modélisé par la succession des étapes suivantes : (i) tout d'abord, les solutés se répartissent à l'interface membrane/solution d'alimentation selon des lois de distribution appropriées ; (ii) le transport à l'intérieur de la couche active est ensuite décrit par une combinaison de 3 modes de transport : convection, diffusion et électromigration (pour les espèces chargées) ; (iii) finalement, les solutés se répartissent à l'interface membrane / perméat selon les mêmes lois de distribution.

2.1. Equations de partage

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

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + k_B T \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right) + z_i e \psi + W_i \quad (28)$$

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

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

$$\tilde{\mu}_i(0^+) = \tilde{\mu}_i(0^-) \quad (29a)$$

$$\tilde{\mu}_i(\Delta x^-) = \tilde{\mu}_i(\Delta x^+) \quad (29b)$$

En introduisant l'équation (28) dans les équations (29), on obtient les expressions du coefficient de partage de l'espèce i aux interfaces:

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

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

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

Si l'excès d'énergie de solvation ΔW_i est considéré comme nul, les équations (30) se réduisent aux équations de partage de Donnan [76]. Dans ce cas, le phénomène d'exclusion aux interfaces n'est régi que par les interactions électrostatiques entre les sites de surface chargés (charge fixes) et les ions présents en solution. Les co-ions sont repoussés par les charges fixes et leur concentration dans la membrane est inférieure à leur concentration dans la solution d'alimentation. A l'inverse, les contre-ions sont attirés par les charges fixes de la membrane et sont en excès à l'intérieur de la membrane (par rapport à leur concentration externe).

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

$$\Delta W_{i,(0^+|0^-)} = -k_B T \ln \Phi_i + \Delta W_{i,Born} + \Delta W_{i,im,(0^+|0^-)} + k_B T \ln \left(\frac{\gamma_i(0^+)}{\gamma_i(0^-)} \right) \quad (31a)$$

$$\Delta W_{i,(\Delta x^-|\Delta x^+)} = -k_B T \ln \Phi_i + \Delta W_{i,Born} + \Delta W_{i,im,(\Delta x^-|\Delta x^+)} + k_B T \ln \left(\frac{\gamma_i(\Delta x^-)}{\gamma_i(\Delta x^+)} \right) \quad (31b)$$

Dans les équations (31), les différents termes à droite du signe égal traduisent respectivement la contribution des effets stériques (Φ_i représente le coefficient de partage stérique), de l'effet diélectrique de Born, de l'effet diélectrique associé à la production de force images et enfin de la variation du coefficient d'activité ionique (γ_i) entre l'intérieur et l'extérieur des pores.

Le principe de l'exclusion stérique est basé sur le fait que quelle que soit la nature de l'espèce, celle-ci ne peut passer au travers de la membrane que si sa taille est inférieure aux diamètres des pores de celle-ci. Dans un travail portant sur la filtration de solutions colloïdales ou protéiques, Ferry proposa un modèle d'exclusion stérique [77]. Il développa le concept de coefficient de partage qui est le rapport de la concentration du soluté juste à l'extérieur des pores sur celle juste à l'intérieur des pores.

D'après Wang et al [78], le coefficient de partage traduit le fait qu'à l'intérieur des pores, le centre des espèces chimiques est exclu d'une région annulaire d'épaisseur au moins égale à leur rayon (figure 12). La section A_j accessible au soluté est donc inférieure à la section A_p du pore. Par conséquent, le coefficient de partage stérique Φ_i s'écrit (pour un pore cylindrique):

$$\Phi_i = \frac{A_i}{A_p} = \left(\frac{d_p - d_i}{d_p} \right)^2 \quad (32)$$

ou encore:

$$\Phi_i = \left(1 - \frac{r_i}{r_p} \right)^2 = (1 - \lambda_i)^2 \quad (33)$$

Le coefficient de partage stérique ne dépend ni de la concentration, ni des conditions opératoires mais seulement du rapport du rayon du soluté (r_i) sur celui du pore (r_p).

r_i est généralement défini comme le rayon hydrodynamique du soluté donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,Stokes} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D_i} \quad (34)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et D_i désigne le coefficient de diffusion de l'espèce à l'extérieur des pores.

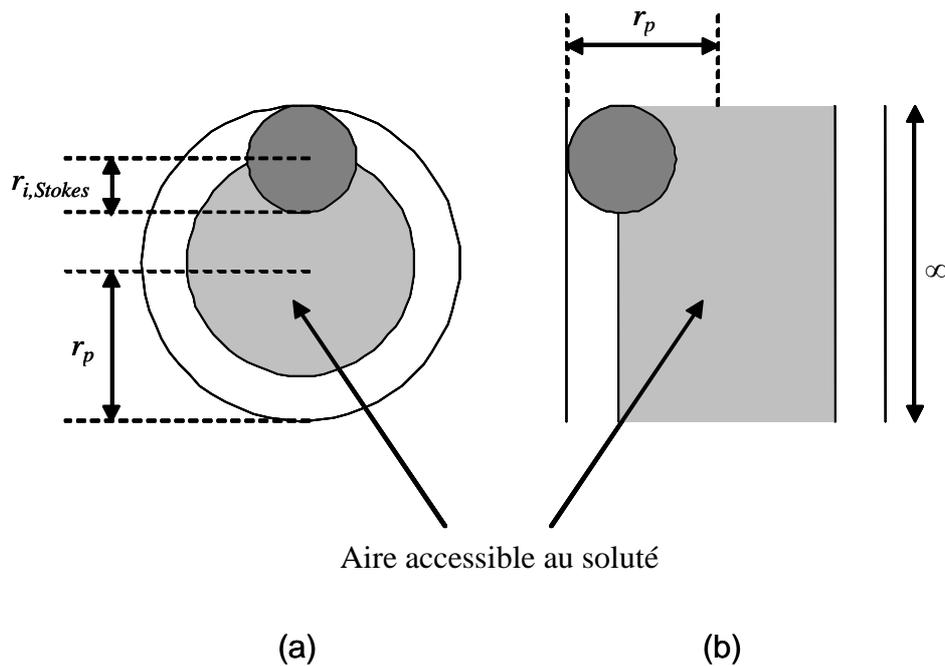


Figure 12 – Représentation de l’aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique (a) ou en feuillets (b).

Pour des pores en feuillets, le coefficient de partage stérique s’écrit comme suit :

$$\Phi_i = (1 - \lambda_i) \quad (35)$$

Les équations (33) et (35) sont définies pour des valeurs de λ_i comprises entre 0 (soluté ponctuel) et 1 (soluté de même taille que les pores). En comparant les deux expressions, il apparaît que les effets de gêne stérique sont plus prononcés dans le cas de pores cylindriques.

Si seuls les effets stériques sont considérés dans l’expression de l’excès d’énergie de solvation, le mécanisme d’exclusion aux interfaces résulte alors d’une combinaison d’effets électriques (Donnan) et stériques. L’introduction des équations (31) dans les équations (30) conduit alors aux équations de partage utilisées dans les modèles HET¹ [70] et DSPM [68] :

¹ Le rayon cristallin est utilisé, à la place du rayon de Stokes, pour caractériser la taille des ions dans le modèle HET.

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \psi_{D,(0^+|0^-)}}{k_B T}\right) \quad (36a)$$

$$\frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \psi_{D,(\Delta x^-|\Delta x^+)}}{k_B T}\right) \quad (36b)$$

Un ion, dans le vide ou dans un milieu, possède une énergie libre électrostatique même s'il n'interagit pas avec d'autres ions. Cette énergie, appelée « énergie propre » dans le vide et énergie de Born dans un milieu, correspond au travail nécessaire pour charger l'ion dans l'environnement considéré [79]. Dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , l'énergie de Born d'un ion i s'écrit:

$$W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r r_i} \quad (37)$$

où r_i est le rayon de l'ion i .

Le travail nécessaire pour le transférer un ion d'un milieu infini 1 de constante ϵ_1 dans milieu infini 2 de constante diélectrique ϵ_2 s'écrit donc selon le modèle de Born [80]:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1}\right) \quad (38)$$

L'équation (38) montre que le transfert de l'ion est défavorisé thermodynamiquement si la constante diélectrique du milieu 2 est inférieure à celle milieu 1.

Il est clairement établi que les valeurs d'enthalpie de solvation calculées à partir du modèle de Born sont supérieures (celles des cations particulièrement) à celles déterminées expérimentalement [81]. Il a été postulé que l'utilisation du rayon ionique était en partie responsable des écarts observés avec l'expérience. Rashin et Honig ont suggéré de remplacer le rayon de l'ion par le rayon de la cavité formée par cet ion lorsqu'il est inséré dans le milieu considéré [82]. Le rayon de cavité ($r_{i,cav}$) représente la distance entre le centre de l'ion et le point où la constante diélectrique devient différente de celle du vide (c'est-à-dire là où

commence réellement le milieu; dans cette approche, le phénomène de saturation diélectrique du milieu est supposée identique en tout point). En analysant les distributions de densité électronique dans des cristaux ioniques, Rashin et Honig conclurent que le rayon de cavité devait être proche du rayon ionique pour les anions et proche du rayon covalent pour les cations. Leur raisonnement fut confirmé par des mesures d'enthalpie de solvation réalisées sur 31 ions inorganiques, un accord optimal (moins de 10% d'écart avec l'expérience) étant obtenu en augmentant les rayons précédents de 7% (les auteurs interprétèrent ce facteur empirique comme une correction liée au phénomène de saturation non pris en compte dans leur modèle). L'approche de Rashin et Honig est employée dans le modèle SEDE afin de calculer la contribution de l'effet diélectrique de Born à l'excès d'énergie de solvation. Le terme $\Delta W_{i,Born}$ apparaissant dans les équations (31) représente le travail nécessaire pour transférer un ion i depuis la solution externe (de constante diélectrique ϵ_b) jusqu'à l'intérieur des pores (où la solution possède une constante diélectrique différente, notée ϵ_p). On écrira donc:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi \epsilon_0 r_{i,cav}} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (39)$$

Le confinement de la solution à l'intérieur des pores et le champ électrique généré par la présence de charges fixes entraînent une réduction de la polarisabilité des molécules de solvant à l'intérieur des pores d'où une diminution de la constante diélectrique ($\epsilon_p < \epsilon_b$). L'effet diélectrique de Born conduit donc à une augmentation du taux de rejet de solutés chargés.

Le phénomène d'exclusion diélectrique résultant des forces images a été étudié en détails par Yaroshchuk [71, 72]. Pour expliquer l'origine physique du phénomène, considérons un ion à l'intérieur d'un pore. La solution dans le pore possède une constante diélectrique ϵ_p différente de la constante de la membrane (notée ϵ_m). Si l'ion se trouve à une distance suffisamment proche de la surface du pore, le champ électrique émis par l'ion polarise la surface et l'ion interagit avec les charges de polarisation induites au niveau de la discontinuité diélectrique (l'interaction étant répulsive si $\epsilon_m < \epsilon_p$). Ce phénomène est fréquemment décrit sous l'appellation de forces images car dans le cas d'un ion isolé au voisinage d'une surface plane, l'interaction produite est équivalente à celle qui serait générée par un ion virtuel situé de l'autre côté de l'interface à une distance identique à celle de l'ion réel (le concept de force image n'est donc qu'un outil permettant dans certains cas de

simplifier le calcul de l'interaction entre l'ion et les charges de polarisation induites à la surface).

Yaroshchuk a établi des expressions approchées de l'énergie d'interaction résultant des forces images dans des pores chargés de différentes géométries. Ses équations tiennent compte de l'écrantage de l'interaction diélectrique par la charge de surface et par l'atmosphère ionique autour d'un ion donné. L'approche de Yaroshchuk repose sur une modification de l'approximation d'Onsager-Samaras. Onsager et Samaras développèrent la première théorie des forces images en considérant que la longueur d'écrantage de l'interaction diélectrique est indépendante de la distance à la surface et égale à la longueur d'écrantage dans la solution de cœur [83]. Ce dernier point n'est bien entendu pas valable dans le cas des membranes puisqu'il impliquerait un coefficient de partage égal à 1 [84]. Yaroshchuk modifia l'approximation d'Onsager-Samaras en considérant la longueur d'écrantage constante mais fixée par la concentration moyenne dans la membrane. L'énergie d'interaction peut alors être écrite comme la somme de deux termes dont l'un est fonction de la longueur d'écrantage mais pas de la distance par rapport à la surface (ce terme représente l'énergie d'interaction pour un ion situé au centre du pore) et dont l'autre dépend de la position radiale mais pas de la longueur d'écrantage. En négligeant le second terme devant le premier, Yaroshchuk obtient des expressions approchées de l'excès d'énergie de solvation dû à l'interaction d'un ion avec les charges de polarisation induites à la surface d'un pore chargé. Dans le cadre du modèle SEDE (incluant les effets stériques et de Born), celles-ci s'écrivent :

$$\Delta W'_{i,im} = \frac{2\alpha_i}{\pi} \int_0^\infty \frac{K_0(k)K_1(v - \tilde{\beta}(k)K_0(v))_1(k)}{I_1(v)_0(k) + \tilde{\beta}(k)I_0(v)_1(k)} dk \quad (\text{pores cylindriques}) \quad (40)$$

$$\Delta W'_{i,im} = -\alpha_i \ln \left[1 - \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m} \right) \exp(-2\mu) \right] \quad (\text{pores en feuillets}) \quad (41)$$

avec,

$$\alpha_i = \frac{(z_i F)^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_p R T N_A r_p} \quad (42)$$

$$v = \sqrt{k^2 + \mu^2} \quad (43)$$

$$\mu = \kappa^b r_p \sqrt{\sum_i \frac{z_i^2 c_i^b \phi_i \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^m} \exp(-z_i \Delta\Psi_D - \Delta W'_{i,Born} - \Delta W'_{i,im})}{2I^b}} \quad (44)$$

$$\kappa^b = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_b RT}{2F^2 I^b} \right)^{-1/2} \quad (45)$$

$$\tilde{\beta} = \frac{k}{\sqrt{k^2 + \mu^2}} \frac{\epsilon_m}{\epsilon_p} \quad (46)$$

Dans les équations (40)-(46), $\Delta W'_{i,im}$ représente l'excès d'énergie de solvation (dû aux forces images) normalisé par rapport à $k_B T$, k le vecteur d'onde (espace de Fourier), I_0 , I_1 , K_0 et K_1 les fonctions de Bessel modifiées, $\Delta\Psi_D$ le potentiel de Donnan normalisé ($= \frac{e\Delta\Psi_D}{k_B T}$), $\Delta W'_{i,Born}$ l'excès d'énergie de solvation dû à l'effet de Born (normalisé par rapport à $k_B T$), I la force ionique et l'exposant b réfère à une solution externe (solution d'alimentation ou perméat). L'écrantage de l'interaction entre l'ion et les charges de polarisation est contrôlé par le paramètre μ (équation (44)).

Comme le montre les équations (39) à (42), l'interaction diélectrique (lié aux forces images ou à l'effet de Born) varie avec le carré de la charge d'un ion. Les effets diélectriques auront donc tendance à exclure aussi bien les cations que les anions à l'entrée des pores. Cela représente une différence majeure avec l'exclusion Donnan pour laquelle un type d'ion est exclu de la membrane (les co-ions) tandis que l'autre (les contre-ions) est attiré à l'intérieur des pores.

Les coefficients d'activité ionique (γ_i) apparaissant dans les équations (31) sont calculés à l'aide de la loi étendue de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = \frac{-Bz_i^2 \sqrt{I}}{1 + (Ar_i \sqrt{I})} \quad (47)$$

avec,

$$A = F \sqrt{\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}} \quad (48)$$

$$B = \frac{e^2 F}{4\sqrt{2} \ln 10 (\epsilon_0 \epsilon_r RT)^{3/2}} \quad (49)$$

où r_i est le rayon de l'ion i (rayon ionique) et ϵ_r la constante diélectrique de la solution considérée (les coefficients d'activité ionique sont donc calculés à l'aide de ϵ_b à l'extérieur de la membrane et à l'aide de ϵ_p à l'intérieur des pores).

L'insertion des équations (31) dans les équations (30) permet d'écrire les équations de partage dans le cadre du modèle SEDE:

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \Phi_i \frac{\gamma_i(0^-)}{\gamma_i(0^+)} \exp\left(-z_i \Delta \psi_{D,(0^+|0^-)}\right) \exp\left(-\Delta W'_{i,Born}\right) \exp\left(-\Delta W'_{i,im(0^+|0^-)}\right) \quad (50a)$$

$$\frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \Phi_i \frac{\gamma_i(\Delta x^+)}{\gamma_i(\Delta x^-)} \exp\left(-z_i \Delta \psi_{D,(\Delta x^-/\Delta x^+)}\right) \exp\left(-\Delta W'_{i,Born}\right) \exp\left(-\Delta W'_{i,im(\Delta x^-/\Delta x^+)}\right) \quad (50b)$$

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

$$\sum_i z_i c_i(0^-) = 0 \quad (51a)$$

$$\sum_i z_i c_i(\Delta x^+) = 0 \quad (51b)$$

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

$$\sum_i z_i c_i(x) + X = 0 \quad \text{pour} \quad 0^+ \leq x \leq \Delta x^- \quad (52)$$

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

En introduisant les équations de partage (50) dans l'équation (52), on obtient les expressions suivantes traduisant la condition d'électroneutralité à l'entrée ($x = 0^+$) et à la sortie ($x = \Delta x^-$) des pores:

$$\sum_i \left[z_i c_i(0^-) \Phi_i \frac{\gamma_i(0^-)}{\gamma_i(0^+)} \exp\left(-z_i \Delta \psi_{D,(0^+|0^-)} - \Delta W'_{i,Born,(0^+|0^-)} - \Delta W'_{i,im(0^+|0^-)}\right) \right] + X = 0 \quad (53a)$$

$$\sum_i \left[z_i c_i(\Delta x^+) \Phi_i \frac{\gamma_i(\Delta x^+)}{\gamma_i(\Delta x^-)} \exp\left(-z_i \Delta \psi_{D,(\Delta x^-|\Delta x^+)} - \Delta W'_{i,Born,(\Delta x^-|\Delta x^+)} - \Delta W'_{i,im(\Delta x^-|\Delta x^+)}\right) \right] + X = 0 \quad (53b)$$

2.2. Equations de transport

Aux phénomènes de transfert intervenant aux interfaces membrane-solution, s'ajoutent les phénomènes de transport dans la membrane. Après avoir été exclues par les effets stériques, électriques et diélectriques à l'interface membrane-solution, les espèces sont ensuite soumises à différentes forces (gradients de pression hydrostatique, de concentration et de potentiel électrique) qui vont établir leur flux molaire.

L'équation étendue de Nernst-Planck (ENP), proposée par Schlögl [85] est à la base des modèles de transport actuels (ES, DSPM, HET et SEDE). Elle décrit le transport d'un soluté en termes de diffusion sous l'action d'une différence de concentration, de migration sous l'action d'un champ électrique (pour un soluté chargé uniquement) et de convection liée au flux volumique. L'équation classique de Nernst-Planck a été modifiée à l'aide de coefficients hydrodynamiques rendant compte de l'effet des parois de pores sur le transport convectif et diffusif [86, 87] et prend alors la forme suivante (en utilisant des unités molaires pour le potentiel électrochimique) :

$$j_i = -\frac{K_{i,d} c_i D_{i,\infty}}{RT} \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} + K_{i,c} c_i v \quad (54)$$

où j_i est le flux molaire de l'ion i , $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ sont des coefficients hydrodynamiques traduisant l'influence des parois de pores sur la diffusion et la convection, respectivement, et v est la vitesse du fluide.

Les coefficients hydrodynamiques dépendent du rapport de taille entre le soluté et le pore (λ_i) mais également de la position radiale à l'intérieur du pore. L'effet de la taille finie des pores sur la diffusion et la convection peut néanmoins être estimé raisonnablement en ne considérant que les valeurs de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ au centre des pores [88]. Plusieurs relations analytiques approchées sont disponibles dans la littérature [88, 68]. Parmi celles-ci, les expressions établies par Bungay et Brenner pour des solutés sphériques dans des pores cylindriques [89] présentent l'avantage d'être applicables pour $0 \leq \lambda_i < 1$ [90]. Les expressions les plus récemment utilisées dans le modèle SEDE sont regroupées dans le tableau 2 [88] en faisant l'hypothèse qu'elles peuvent être appliquées même en présence d'interactions électrostatiques entre le soluté et la paroi :

	Pores cylindriques	Pores en feuillets
Diffusion	$K_{i,d} = \frac{H(\lambda_i)}{\Phi_i} \text{ avec:}$ $H(\lambda_i) = 1 + \frac{9}{8}\lambda_i \ln \lambda_i - 1.56034\lambda_i + 0.528155\lambda_i^2$ $+ 1.91521\lambda_i^3 - 2.81903\lambda_i^4 + 0.270788\lambda_i^5$ $+ 1.10115\lambda_i^6 - 0.435933\lambda_i^7$	$K_{i,d} = \frac{H(\lambda_i)}{\Phi_i} \text{ avec:}$ $H(\lambda_i) = 1 + \frac{9}{16}\lambda_i \ln \lambda_i - 1.19358\lambda_i$ $+ 0.4285\lambda_i^3 - 0.3192\lambda_i^4 + 0.08428\lambda_i^5$
Convection	$K_{i,c} = \left(\frac{1 + 3.867\lambda_i - 1.907\lambda_i^2 - 0.834\lambda_i^3}{1 + 1.867\lambda_i - 0.741\lambda_i^2} \right)$	$K_{i,c} = \frac{W(\lambda_i)}{\Phi_i} \text{ avec:}$ $W(\lambda_i) = 1 - 3.02\lambda_i^2 + 5.776\lambda_i^3 - 12.3675\lambda_i^4$ $+ 18.9775\lambda_i^5 - 15.2185\lambda_i^6 + 4.8525\lambda_i^7$

Tableau 2 : Coefficients hydrodynamiques diffusif et convectif pour des pores cylindriques et en feuillets, $0 \leq \lambda_i < 1$.

Φ_i est donné par les deux équations (33) et (35).

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

$$j_i = c_i(\Delta x^+)V = \frac{J_V c_i(\Delta x^+)}{A_k} \quad (55)$$

où A_k représente la porosité de la couche active.

En introduisant les équations (28) et (55) dans l'équation (54) et en supposant que les variations de l'excès d'énergie de solvation sont négligeables à l'intérieur des pores (pour $0^+ < x < \Delta x^-$), on obtient l'expression du gradient de concentration d'un ion i dans la couche active :

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_v}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} c_i - c_i (\Delta x^+)) - \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (56)$$

L'équation d'électroneutralité (52) et l'équation (56) permettent d'exprimer le gradient de potentiel électrique à travers les pores sous la forme suivante :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_i \frac{z_i J_v}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} c_i - c_i (\Delta x^+))}{\frac{F}{RT} \sum_i z_i c_i} \quad (57)$$

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

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad (58)$$

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

2.3. Détermination des paramètres du modèle SEDE

Le modèle SEDE repose sur 4 paramètres d'ajustement : le rayon ou la demi-largeur des pores (r_p), le rapport de l'épaisseur effective sur la porosité ($\Delta x/A_k$), la densité de charge volumique (X) et la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores (ϵ_p). Les deux

premiers paramètres (r_p et $\Delta x/A_k$) sont des caractéristiques intrinsèques de la membrane tandis que les deux autres (X et ε_p) sont relatifs au système solution | membrane.

Afin d'estimer réellement les performances prévisionnelles d'un modèle, il est nécessaire de diminuer le nombre de paramètres d'ajustement en déterminant certains d'entre eux par des méthodes indépendantes.

Les paramètres structuraux (r_p et $\Delta x/A_k$) de la couche active peuvent être déterminés à partir de mesures du taux de rejet de solutés neutres à différents flux volumiques. Dans le cas d'un soluté neutre, l'exclusion aux interfaces ne résulte plus que des seuls effets stériques et les équations de partage (50) deviennent:

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \Phi_i \quad (59)$$

Le soluté n'étant pas chargé, le terme exprimant le transport par électromigration disparaît dans l'équation de Nernst-Planck étendue et celle-ci peut être intégrée analytiquement. L'intégration de l'équation (54) sur l'épaisseur de la couche active conduit à l'expression suivante du taux de rejet (en considérant les équations (55) et (59)) :

$$R_{int} = 1 - \frac{\Phi_i K_{i,c}}{1 - [(1 - \Phi_i K_{i,c})(\exp(-Pe))]} \quad (60)$$

Pe désigne le nombre de Peclet dans les pores défini par :

$$Pe_p = \frac{K_{i,c} J_v \Delta x}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} \quad (61)$$

Le taux de rejet d'un soluté neutre ne dépend donc que des paramètres structuraux de la couche active (r_p et $\Delta x/A_k$). D'après les équations (60) et (61), il apparaît également qu'à flux infini :

$$\lim_{J_v \rightarrow \infty} R_{int} = R_{lim} = 1 - \Phi_i K_{i,c} \quad (62)$$

L'équation (62) montre que le taux de rejet limite d'un soluté neutre dépend uniquement du rapport entre le rayon de Stokes du soluté et le rayon de pore (r_p) ; Ce dernier

peut donc être estimé en mesurant le taux de rejet d'un soluté neutre (ou de plusieurs solutés de différentes masses molaires) à des flux volumiques suffisamment élevés. Lorsque le rayon de pore effectif est déterminé, le rapport épaisseur effective sur porosité ($\Delta x/A_k$) peut être obtenu par ajustement des taux de rejet prévus par l'équation (60) sur les taux de rejet expérimentaux mesurés à différents flux volumiques.

Une alternative consiste à estimer ($\Delta x/A_k$) à partir de mesures de flux à l'eau (J_v) en considérant la loi de Hagen Poiseuille (équation (5) ou (6) selon la géométrie de pores considérée). Cette façon de procéder fait néanmoins l'hypothèse implicite que la chute de pression dans les couches support de la membrane est négligeable.

La densité de charge volumique de la membrane (X) est définie comme étant le nombre de moles de charges fixes par unité de volume de pore. Selon la géométrie de pore considérée elle s'exprime :

$$X = -\frac{2\sigma_{ek}}{r_p F} \quad (\text{pores cylindriques}) \quad (63)$$

$$X = -\frac{\sigma_{ek}}{r_p F} \quad (\text{pores en feuillets}) \quad (64)$$

où σ_{ek} représente la densité de charge électrocinétique qui peut être calculée par la théorie de Gouy-Chapman [91] :

$$\sigma_{ek} = -\text{sign}(\zeta) \sqrt{2\varepsilon_o \varepsilon_b RT \sum_i c_{i,r} \left(\exp\left(-\frac{z_i F \zeta}{RT}\right) - 1 \right)} \quad (65)$$

D'après les équations (63)-(65), la densité de charge volumique de la membrane X est reliée au potentiel zêta. Celui-ci peut être estimé à partir de mesures de potentiel d'écoulement. Il faut signaler que l'intérêt des mesures transversales (voir chapitre 1, paragraphe 4.4) est limité dans le cas des membranes de nanofiltration. En effet, le signal mesuré à travers l'ensemble de la membrane (laquelle est généralement constituée de plusieurs couches) peut ne pas refléter les propriétés de la couche active seule (couche qui régit la sélectivité de la membrane) mais peut être influencé par les couches sous-jacentes. Par ailleurs, lorsque la couche active retient plus ou moins les ions, des gradients de concentration sont générés à travers la couche active lorsqu'une force de transfert est appliquée à travers la

membrane. Une seconde force motrice, de nature électrochimique, est alors induite dans le cas de la méthode de potentiel d'écoulement. Il en résulte que la différence de potentiel électrique ne varie plus linéairement en fonction de la différence de pression appliquée. Elle ne constitue plus un potentiel d'écoulement et son interprétation devient alors relativement compliquée.

Une alternative possible consiste à effectuer des mesures de potentiel d'écoulement tangentiellement à la couche active de la membrane et non plus à travers ses pores. Le gradient de pression n'est alors plus appliqué à travers la membrane mais parallèlement à la couche active de celle-ci. Cette méthode permet donc de s'affranchir des couches sous-jacentes ainsi que des gradients de concentration ("parasites") se créant inévitablement à travers la couche active lors de tout transport volumique transmembranaire. Le signal mesuré traduit donc directement les propriétés de la couche active. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être appliquée aussi bien à des membranes denses que poreuses. Toutefois, elle ne permet pas d'accéder aux propriétés électriques de surface des pores eux-mêmes, ni de prendre en compte les phénomènes susceptibles de se produire à l'intérieur de ceux-ci.

Dans le cas de membranes planes, un canal d'écoulement parallélépipédique est réalisé en intercalant une entretoise de faible épaisseur (quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) entre deux membranes identiques (figure 13). Les dimensions du canal sont choisies de telle sorte que des différences de pression allant jusqu'à quelques centaines de millibars puissent être générées tout en conservant un régime d'écoulement laminaire.

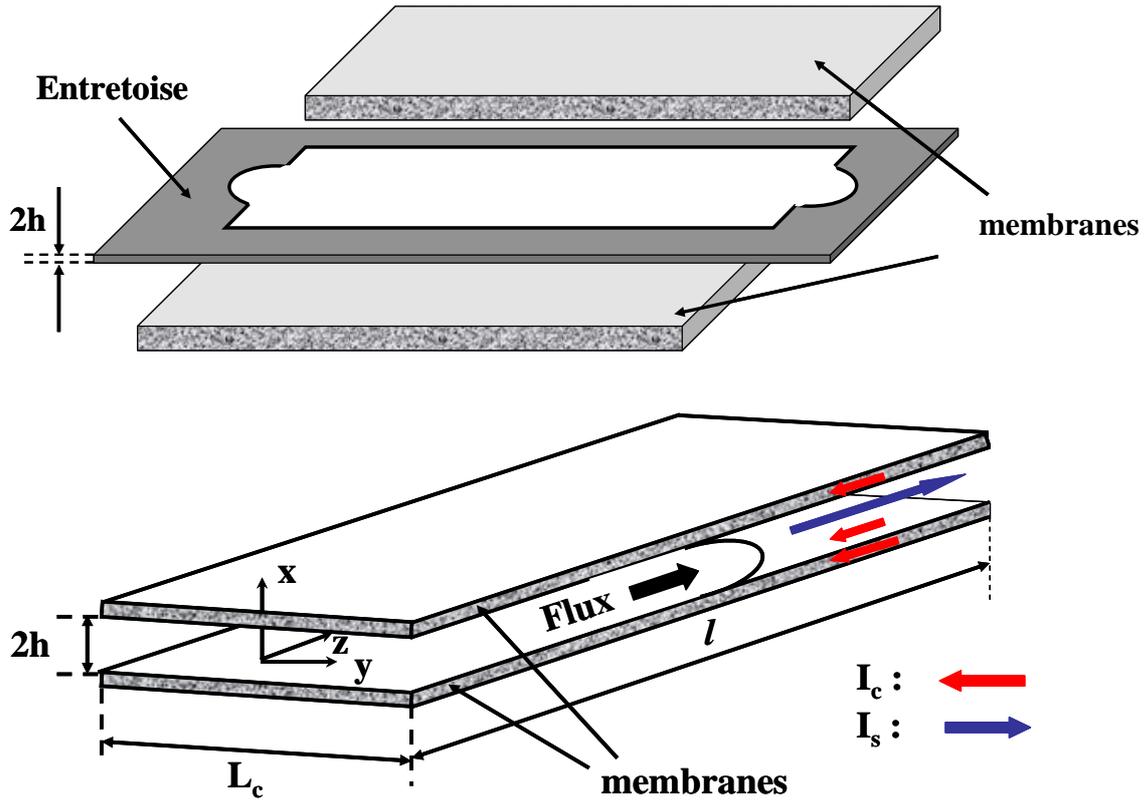


Figure 13 : Représentation schématique d'un canal d'écoulement formé par deux membranes planes.

Les mesures de potentiel d'écoulement réalisées à travers le canal d'écoulement peuvent être couplées à des mesures de conductance électrique afin d'obtenir la conductance totale du système substrat/canal/substrat (G_t). Le potentiel zêta peut alors être calculé à partir de la relation suivante [20] :

$$\zeta = \frac{\Delta\varphi_s}{\Delta P} G_t \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{l}{2h L_c} \right) \quad (66)$$

où l désigne la longueur du canal, L_c sa largeur et h la demi-hauteur du canal d'écoulement.

Le modèle SEDE peut être donc utilisé pour décrire le transport dans des membranes de nanofiltration avec comme seul paramètre d'ajustement la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores (ε_p).

Chapitre III :

Conditions expérimentales

1. Membranes et solutions

Deux types de membranes de NF - organique et céramique - ont été utilisés dans ce travail.

Membrane céramique

Il s'agit d'une membrane tubulaire de NF en dioxyde de titane (MWCO : 1000 Da), commercialisée sous le nom de Filtanium® et fabriquée par la société TAMI Industries (Nyons, France). Elle est constituée de trois canaux de longueur 604 mm, de diamètre hydraulique 3,6 mm et de périmètre mouillé de 12,22 mm/canal (figure 14). Le tableau suivant donne quelques caractéristiques fournies par le fabricant [92].

	Membrane 1 kD
Taux de rétention	90% pour une masse molaire de 1000g /mol
Matière	TiO ₂
pH	2-14
Température d'utilisation	< 350 °C
Pression d'éclatement	>80 bars
Longueur	604 (mm)
surface	0,022 (m ²)

Tableau 3 : Membrane 1 kD - Données fournisseur.

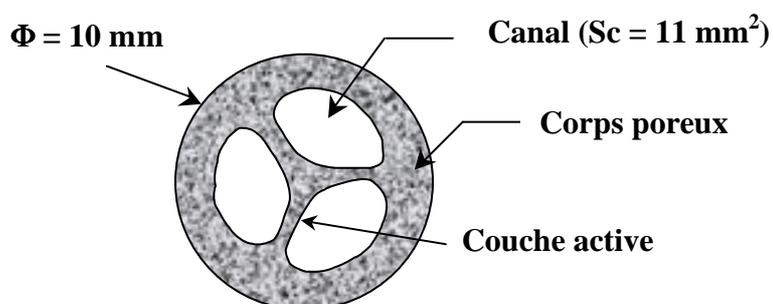


Figure 14 : Représentation schématique de la section d'une membrane céramique tubulaire formée de 3 canaux.

Membrane organique

Il s'agit d'une membrane de polyamide commercialisée par la société PCI Membrane Systems sous la désignation « AFC30 » [93].

La membrane AFC30 est une membrane composite asymétrique de géométrie tubulaire (diamètre = 1,2 cm) constituée de trois couches : un support macroporeux en

polyester, une couche intermédiaire en polysulphone et une couche active en polyamide aromatique (figure 15). Elle offre une surface filtrante de $0,022 \text{ m}^2$. Ses limites maximales de pression et de température sont respectivement de 60 bars et $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

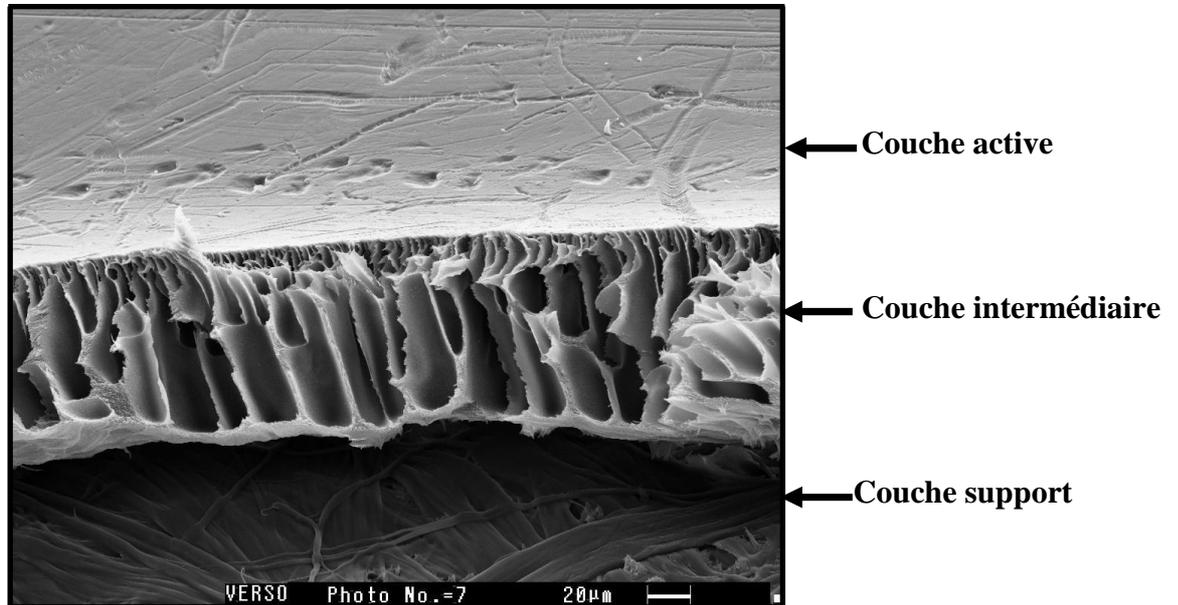


Figure 15 : Coupe transversale d'une membrane AFC 30

Solutions

Solutés neutres seuls :

Des solutions de polyéthylèneglycols (qualité « analytique », Fluka) de différentes masses molaires ($400, 600$ et 1000 g.mol^{-1}) à 2g/L ont été filtrées à travers la membrane céramique afin de déterminer le rayon de pore moyen et le rapport épaisseur sur porosité de la couche active. La formule générale du polyéthylèneglycol (PEG) est : $\text{H} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{OH}$.

Une solution de glucose (qualité « analytique », Fisher Scientific) à 2g/L a été filtrée à travers la membrane organique afin d'estimer le rayon de pore moyen et le rapport épaisseur sur porosité de la couche active.

PEG 600 en présence de sels :

L'étude de l'influence de sels minéraux sur la rétention d'un soluté neutre a été menée sur la membrane céramique à l'aide du PEG 600. La rétention du PEG 600 en présence de sels a été effectuée en faisant varier la concentration et la nature du sel.

Les sels utilisés furent : KCl, LiCl, MgCl₂, K₂SO₄ et K₃C₆H₅O₇ (qualité « analytique », Prolabo). Ce choix a permis d'étudier l'influence de la taille de l'ion et de sa valence sur la rétention du PEG. Les concentrations en sels furent : 0,1 M, 0,5 M et 1 M et celle du PEG de 2 g.L⁻¹.

Les solutions ont été préparées à partir d'eau déminéralisée de qualité milli-Q (conductivité $\leq 1\mu\text{s.cm}^{-1}$).

Nitrate de plomb et/ou nitrate de cobalt :

L'étude de la rétention d'ions par NF a été menée sur la membrane organique. Des solutions simples de nitrate de plomb et de nitrate de cobalt ainsi que des solutions contenant ces deux sels ont été filtrées. L'effet du pH et de la concentration ionique a été étudié en utilisant les solutions suivantes :

- Solutions de nitrate de plomb, à 100 mg.L⁻¹ de plomb, de pH compris entre 3 et 7.
- Solutions de nitrate de cobalt, à 100 mg.L⁻¹ de cobalt, de pH compris entre 3 et 7.
- Solutions de ces deux sels, à 100 mg.L⁻¹ de plomb et 100 mg.L⁻¹ de cobalt, de pH compris entre 3 et 7.
- Solutions de ces deux sels, à 100, 400, 900 et 1600 mg.L⁻¹ de chaque métal (pH naturel).

Le pH des solutions a été ajusté avec NaOH ou HNO₃. Toutes les solutions ont été préparées à partir de produits de qualité analytique (Fisher Scientific) et d'eau déminéralisée de qualité milli-Q (conductivité $\leq 1\mu\text{s.cm}^{-1}$).

Des mesures de potentiel d'écoulement tangentiel ont également été effectuées avec les solutions équi-massiques listées ci-dessus afin de déterminer la charge de la membrane dans ces solutions.

2. Dispositifs et conditions expérimentales

2.1. Essais de filtration

2.1.1. Pilotes de filtration

Les essais de filtration avec la membrane céramique ont été menés avec l'unité de filtration tangentielle TAMILAB (TAMI-Industries). Celle-ci est composée de (figure 16a) :

- un réservoir d'une capacité de 10 L
- une pompe centrifuge
- un débitmètre
- un échangeur thermique pour thermoréguler la solution.
- des vannes permettant de régler la différence de pression transmembranaire
- deux capteurs de pression placés à l'entrée et à la sortie du carter permettant de mesurer la pression transmembranaire.

Le débit d'alimentation peut varier de 300 à 1500 L/h et la pression de 0 à 8 bars. La solution à traiter est introduite dans le bac d'alimentation et mise en circulation dans le circuit grâce à une pompe. Le refoulement de la pompe est relié à l'entrée du carter par l'intermédiaire d'une vanne (vanne amont). Un manomètre placé entre cette vanne et le carter permet de lire la pression en amont de la membrane (P_1). La sortie rétentat du carter est reliée au bac par l'intermédiaire d'une vanne (vanne aval). Un manomètre placé entre la vanne rétentat et le carter permet de lire la pression en aval de la membrane (P_2). La pression transmembranaire est calculée par la relation :

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (67)$$

Les essais de filtration avec la membrane organique « AFC 30 » ont été réalisés sur un autre pilote de filtration tangentielle (figure 16b). La solution à filtrer est placée dans un réservoir en acier inoxydable (50 L) et est mise en circulation dans le module de filtration grâce à une pompe volumétrique.

La température de la solution est maintenue constante grâce à un échangeur thermique.

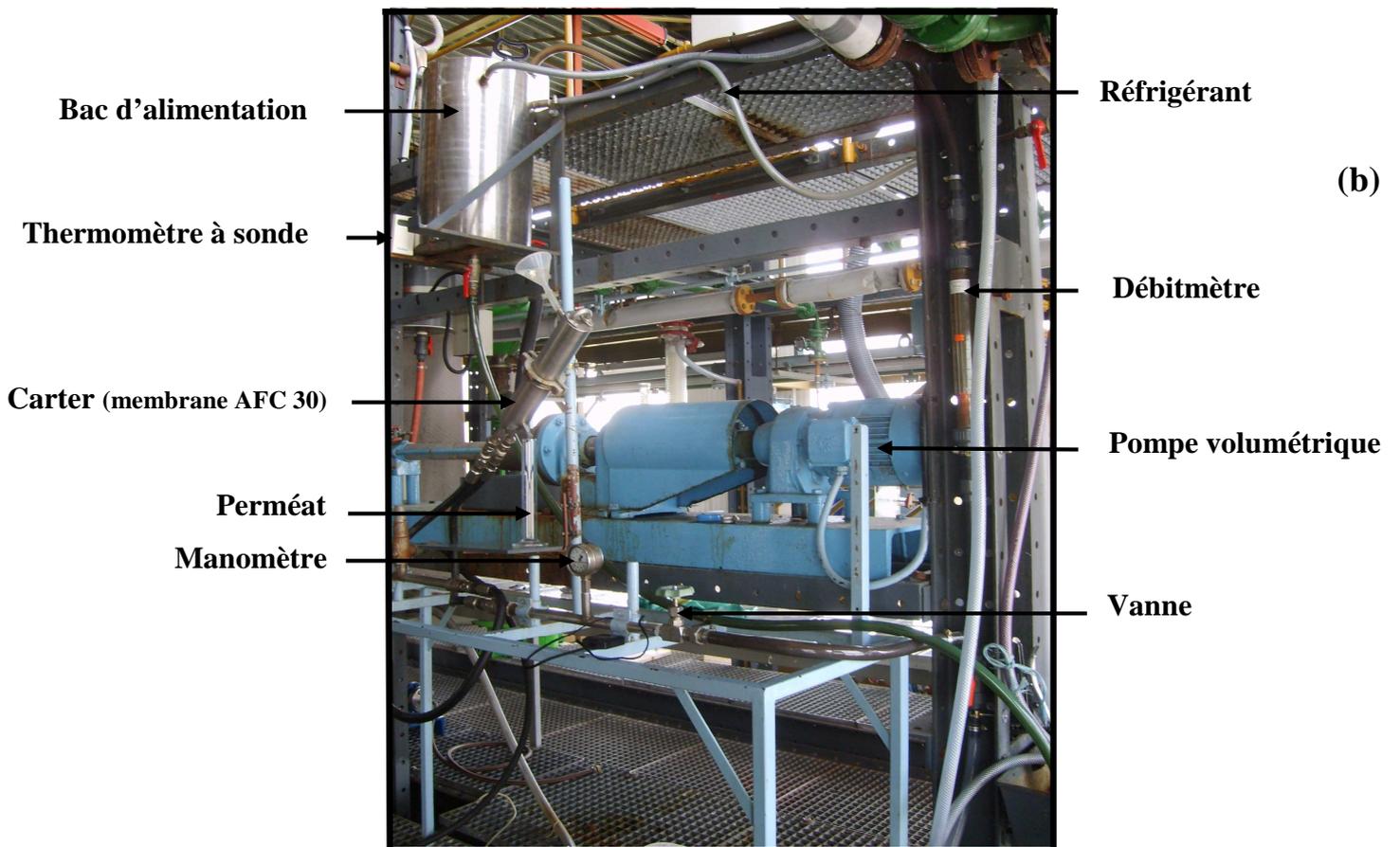
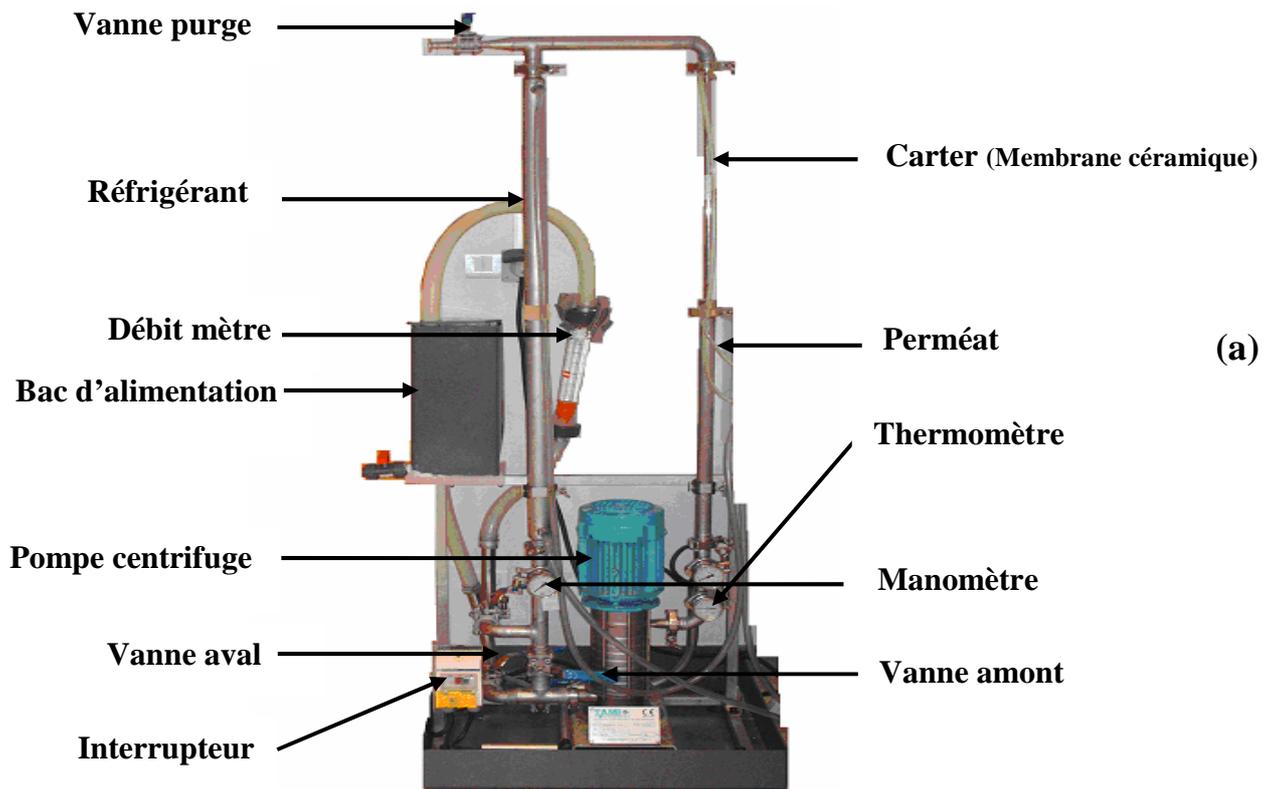


Figure 16 : Pilotes de filtration tangentielle

2.1.2. Mode opératoire

a) Conditionnement des membranes

Avant d'utiliser les membranes neuves, une séquence complète de nettoyage a été effectuée. Il s'agit d'un lavage acido-basique suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à retrouver le pH et la conductivité de l'eau [92, 93]. Le flux à l'eau (J_v) a ensuite été mesuré en fonction de la pression transmembranaire (ΔP) afin de déterminer la perméabilité à l'eau de la membrane (L_p) (voir équation 4).

Le flux à l'eau J_v a été calculé à l'aide de la relation suivante :

$$J_v = \frac{m}{\Delta t \rho S} \quad (68)$$

où S désigne la surface de la membrane, ρ la masse volumique de l'eau, Δt le temps nécessaire pour récupérer une masse m de solvant.

La figure 17 donne un exemple de variation de J_v en fonction de ΔP pour les membranes organique et céramique. Ces mesures ont été effectuées sur les membranes neuves après lavage acido-basique.

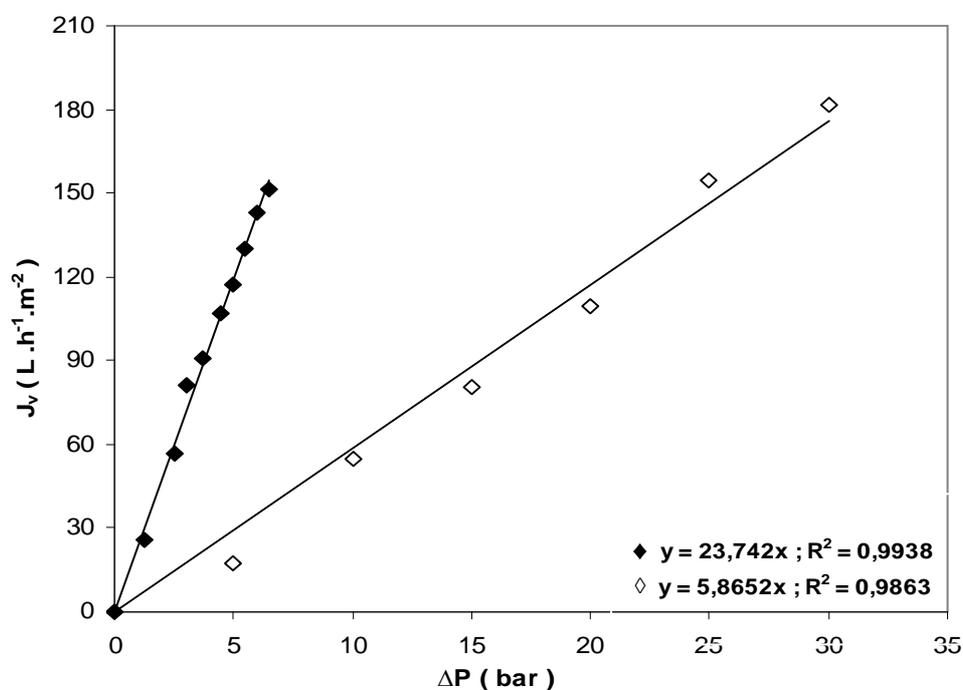


Figure 17 : Flux volumique à l'eau (J_v) en fonction de la pression transmembranaire (ΔP). \blacklozenge : membrane céramique (TiO₂); \diamond : membrane organique (AFC 30).

La perméabilité hydraulique (L_p) de la membrane céramique a été estimée à $22,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$ tandis que celle de la membrane organique à $5,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, soit un rapport proche de 4. Ces résultats indiquent que le rayon de pore et/ou que le rapport porosité sur épaisseur est plus grand pour la membrane céramique que pour la membrane organique (voir équations 5 et 6).

L'intégrité des membranes a été régulièrement contrôlée au cours de essais de filtration en comparant leur perméabilité à l'eau à celle mesurée lors de leur première mise en service après lavage acido-basique.

La figure 18 donne un exemple de mesures de perméabilité à l'eau au cours d'une campagne d'essais pour les deux membranes : céramique et organique. On remarque que la membrane organique ne présente qu'une légère fluctuation de sa perméabilité à l'eau au cours des essais (environ $\pm 11\%$) ce qui prouve que sa structure n'est pas modifiée par la filtration de solutions salines et qu'aucun biofilm ne s'est développé. Le comportement de la membrane céramique est quant à lui différent. Sa perméabilité à l'eau chute plus ou moins rapidement avec l'augmentation du nombre d'essais. Il a donc été décidé d'effectuer des lavages acido-basiques et des rinçages à l'eau déminéralisée à partir d'une chute de perméabilité à l'eau de 20%.

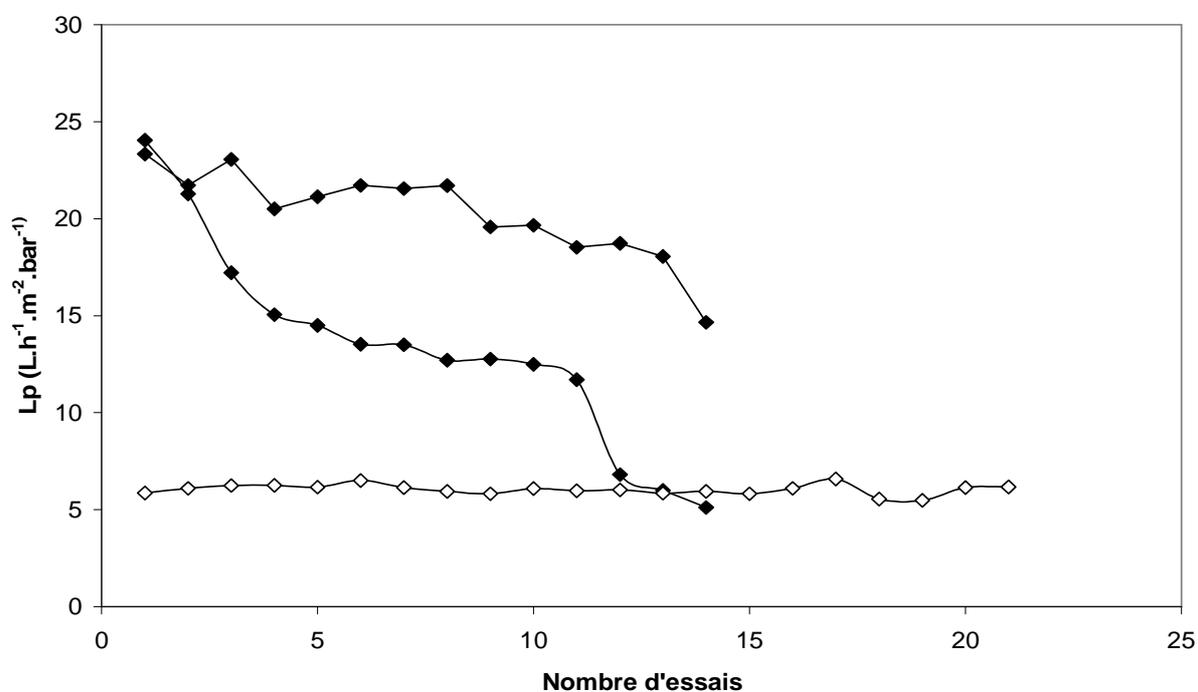


Figure 18 : Evolution de la perméabilité hydraulique au cours d'une campagne d'essais.

◆ : membrane céramique (TiO_2) ; ◇ : membrane organique (AFC 30).

b) Filtration des solutions

Les solutions d'étude ont été filtrées à des pressions comprises entre 0.5 et 6 bars pour la membrane céramique et 5 et 35 bars pour la membrane organique. Pour chaque pression, le flux volumique de perméat a été déterminé par pesée (équation 68) et le débit de rétentat a été obtenu grâce au débitmètre. Pour chaque pression, un faible volume de perméat (~ 30 mL) a également été prélevé après 30 minutes de circulation de la solution (temps suffisant pour atteindre un état stationnaire) afin de déterminer sa composition.

La gamme de concentrations utilisée est telle que la masse volumique des solutions diffère très peu de celle de l'eau pure. Par conséquent, elle a été prise égale à celle de l'eau pure.

Les nombres de Reynolds trouvés lors des essais de filtration sur les membranes céramique et organique se situent respectivement entre 12 000–40 000 et 13 900–14 700 (soit une vitesse variant de 3,4 à 10,1 m s⁻¹ et de 1,0 à 1,1 m s⁻¹, respectivement), ce qui correspond à un régime d'écoulement turbulent.

Toutes les expériences de filtration ont été réalisées à température de 25 ± 2 °C.

2.2. Mesures de potentiel d'écoulement tangentiel

Introduction

La technique du potentiel d'écoulement transversal utilise une différence de pression qui traverse l'ensemble de la structure multicouche de la membrane. Dès lors, il est évident que le signal mesuré ne reflète pas rigoureusement les propriétés de la couche active mais qu'une partie de ce signal provient de la réponse des couches sous-jacentes. Afin de s'affranchir des difficultés liées à l'interprétation des mesures de potentiel d'écoulement transversal dans le cas des membranes asymétriques de NF / basse UF [94, 95, 96, 97, 98], des mesures de potentiel d'écoulement réalisées tangentiellement à la couche active de la membrane (couche responsable de la sélectivité) ont alors été développées [20, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111].

L'intérêt de la technique de potentiel d'écoulement tangentiel est d'être applicable aussi bien à des matériaux denses que poreux. Dans le cas des membranes de filtration, il faut néanmoins préciser que les mesures tangentielles ne permettent pas de prendre en compte les phénomènes spécifiques susceptibles de se produire à l'intérieur des pores ou les différences

possibles, en terme de chimie de surface, entre les surfaces interne (parois de pores) et externe de la couche active.

La méthode du potentiel d'écoulement tangentiel consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement formé par deux membranes identiques (figure 13) séparées par une entretoise (les couches actives des deux membranes étant mises en regard) puis à mesurer la différence de potentiel électrique s'établissant de part et d'autre de ce canal. La hauteur du canal est donc fixée par l'épaisseur de l'entretoise.

2.2.1. Zêta-mètre

Les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel ont été effectuées à l'aide du zêta-mètre « Zêta-CAD » (CAD Instrumentation, France) (figure 19). Ce dernier mesure la différence de potentiel électrique induite par la mise en circulation d'une solution à travers un canal de géométrie parallélépipédique formé par une paire de membranes planes identiques. Du diazote est utilisé pour pousser le liquide à travers le canal et une différence de pression de 10 à 500 mbar peut être appliquée.



Figure 19 : Zêta-mètre ZêtaCAD permettant la mesure du potentiel d'écoulement tangentiel.

Le dispositif expérimental comprend :

- Une cellule de mesure équipée de deux fils Ag/AgCl placés de part et d'autre du canal d'écoulement (juste à l'entrée et à la sortie du canal) et reliés à un multimètre (Keithley, model 2000) pour mesurer la différence de potentiel électrique ($\Delta\phi_s$).
- Un capteur de pression différentiel.
- Deux réservoirs (1L) contenant la solution d'étude.
- Une vanne d'entrée et des vannes de distribution (pilotées par un micro-ordinateur) permettant de faire circuler la solution dans les deux sens.
- Un conductimètre.
- Une sonde thermique.

La cellule de mesure comprend deux autres électrodes Ag/AgCl (électrodes dites de courant), placées également de part et d'autre du canal d'écoulement (figure 20a). Ces électrodes ainsi que les deux fils Ag/AgCl sont utilisés pour effectuer les mesures de conductance électrique du sandwich membrane/canal/membrane. Ces dernières sont effectuées en mode galvanostatique à quatre électrodes (deux électrodes de courant et deux électrodes de tension).

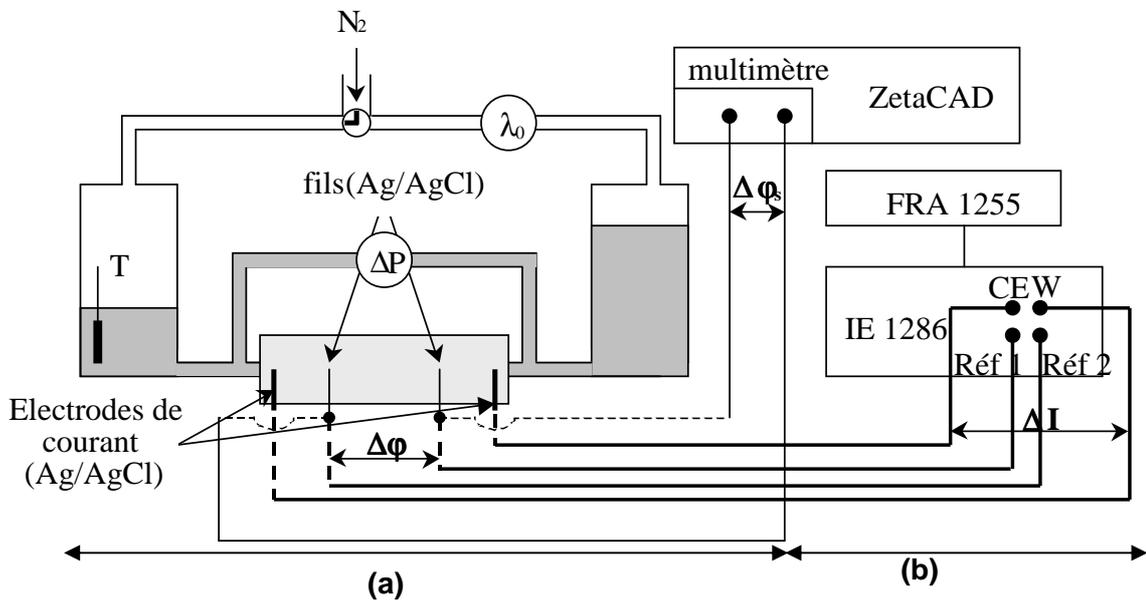


Figure 20 : Dispositif expérimental de mesure (a) du potentiel d'écoulement tangentiel et (b) de la conductance du sandwich membrane/canal/membrane.

FRA 1255: analyseur de Réponse en Fréquence ; W : électrode de travail ; CE : contre électrode ; Réf 1, Réf 2 : électrodes de référence ; IE 1286 : potentiostat/galvanostat.

2.2.2. Mode opératoire

Les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel (TSP) ont été effectuées sur la membrane organique « AFC 30 » dans des solutions de nitrate de plomb et de cobalt, de concentration et de pH variables.

La membrane a été découpée en deux échantillons rectangulaires (25 mm × 75 mm) pour former le canal d'écoulement. Ceux-ci ont ensuite été placés dans la cellule de mesure du potentiel d'écoulement tangentiel (figure 21). Avant d'effectuer les mesures, les échantillons membranaires sont équilibrés avec la solution d'étude. Pour cela, on fait circuler la solution entre les deux échantillons membranaires à l'aide d'une pompe sous une pression de 1 bar. Cette étape dure 4 à 5 heures, temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire caractérisé par une reproductibilité des mesures.

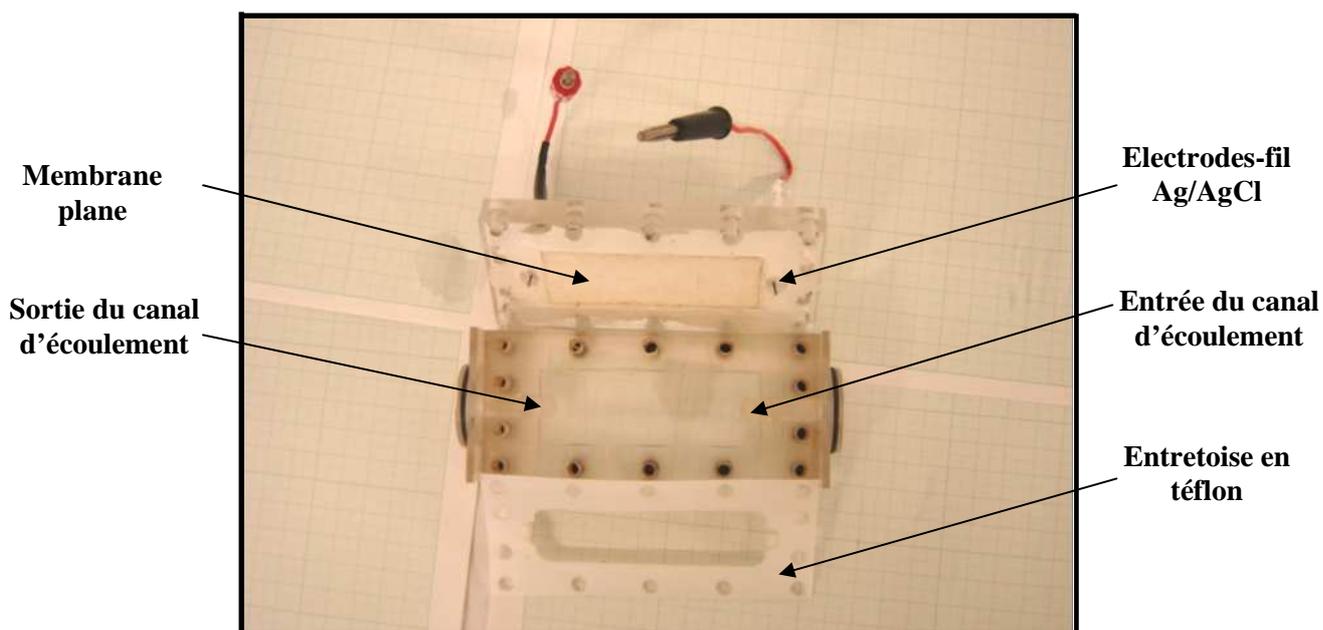


Figure 21 : Vue de dessus de la cellule de mesure du potentiel d'écoulement tangentiel et de la conductance électrique.

Une expérience type consiste à faire circuler le liquide alternativement dans les deux sens en incrémentant la consigne de pression à chaque cycle et en enregistrant la différence de potentiel électrique résultante (figure 22).

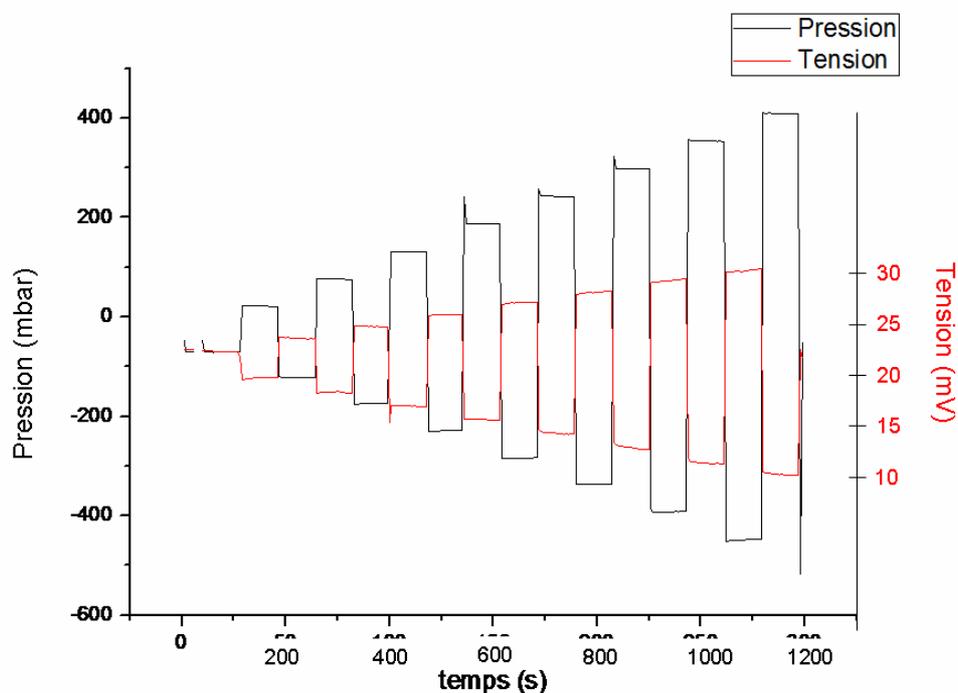


Figure 22 : Principe de mesure du potentiel d'écoulement.

Le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) est alors déterminé à partir de la pente de la droite de variation du potentiel d'écoulement ($\Delta\varphi_s$) en fonction de la différence de pression hydrostatique (ΔP). Environ 150 points sont collectés pour tracer chaque droite. Des exemples de mesures effectuées dans des solutions simples de nitrate de plomb et de nitrate de cobalt sont donnés sur la figure 23. Des coefficients de potentiel d'écoulement de 63 et 28 mV/bar sont relevés pour les solutions de nitrate de plomb et de nitrate de cobalt, respectivement. On notera que les droites ne passent pas par l'origine dû au potentiel d'asymétrie des électrodes.

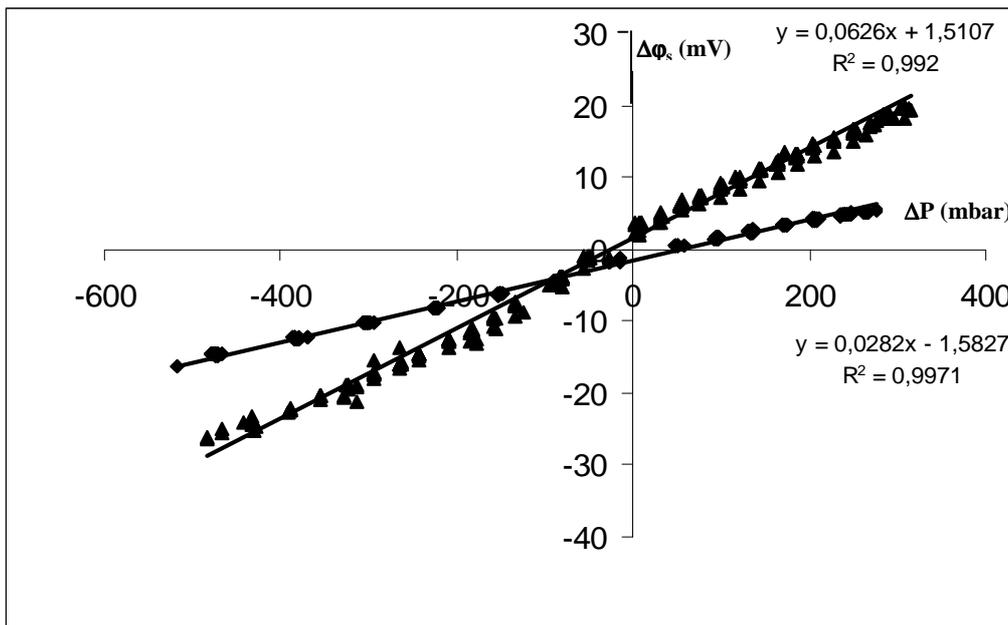


Figure 23 : potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$) en fonction de la différence de pression (ΔP);

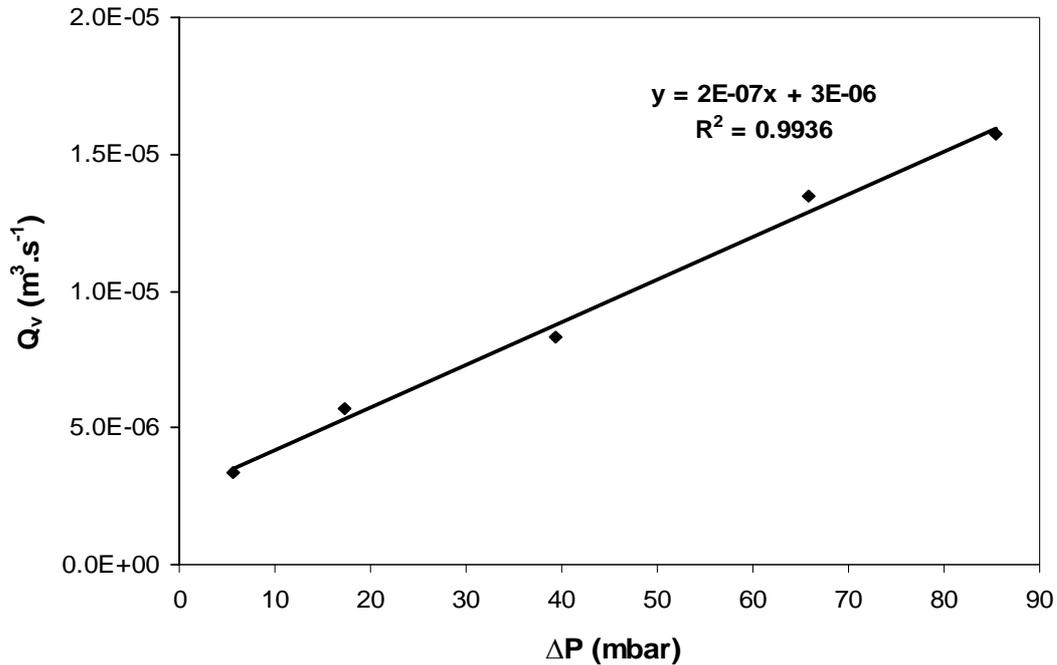
▲ : solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $\text{pH } 5.9 \pm 0.1$; ◆ : solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à $\text{pH } 5.7 \pm 0.1$;

$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; hauteur du canal: $400 \mu\text{m}$.

Les mesures ont été effectuées avec une seule entretoise, c'est-à-dire pour une seule hauteur de canal. Celle-ci a été déterminée à partir de mesures de débit volumique (Q_v) à travers le canal effectuées à différentes pressions (ΔP) (figure 24) :

$$Q_v = \frac{2L_c h^3}{3\eta l} \Delta P \quad (69)$$

Une hauteur de canal ($2h$) de $\sim 400 \mu\text{m}$ a été obtenue.



**Figure 24 : Débit volumique (Q_v) en fonction de la différence de pression (ΔP) ;
 membrane AFC 30; solution de nitrate de plomb à pH 5.9 ± 0.1 ;
 $[\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.**

Mesure de la conductance électrique (G_t)

Les mesures de conductance électrique du sandwich membrane/canal/membrane ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre d'impédance électrochimique. Celui-ci comprend un potentiostat/galvanostat (IE 1286) et un analyseur de réponse en fréquences (FRA 1255). Les mesures ont été effectuées en mode galvanostatique à quatre électrodes (figure 20b). Les électrodes les plus éloignées de l'entrée et de la sortie du canal sont utilisées pour injecter le courant et les deux fils Ag/AgCl (situés à l'entrée et à la sortie du canal) servent à mesurer la différence de potentiel électrique résultante. Les mesures sont effectuées sur une large gamme de fréquences allant de 10^5 à 10^{-1} Hz sans circulation de la solution. Le balayage en fréquences permet de déterminer correctement la résistance du sandwich et non la partie réelle d'une impédance. Les mesures de conductance (G_t) ont été répétées trois fois.

Les électrodes ont été réalisées par un dépôt anodique de chlorure d'argent dans de l'acide chlorhydrique 0.1M sous une densité de courant de $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pendant 30 minutes.

2.3. Méthodes analytiques

Cinq méthodes analytiques ont été mises en œuvre afin de déterminer les concentrations des espèces dans les perméats. Il s'agit de :

- La Demande Chimique en Oxygène (DCO) pour le dosage des PEG.
- La conductimétrie pour le dosage des sels dans les solutions électrolytiques simples : KCl, LiCl, MgCl₂, K₂SO₄ et K₃C₆H₅O₇.
- La chromatographie ionique pour le dosage des nitrates dans les solutions de nitrate de plomb et de cobalt.
- L'oxydation par l'iode pour le dosage du glucose (C₆H₁₂O₆).
- La spectrophotométrie UV-visible pour le dosage des métaux Co²⁺ et Pb²⁺ seuls en solution ou en mélange.

2.3.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) apprécie la quantité de dioxygène (en mg/L) consommée par les matières existantes dans l'eau dans des conditions opératoires définies. En fait, la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale [112].

La concentration des solutions en PEG a été déterminée en dosant la DCO. Dans des conditions opératoires bien définies, les PEG ont été oxydés par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide (acide sulfurique) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent) dont le rôle est de faciliter l'oxydation. L'addition de sulfate de mercure est indispensable en présence d'halogènes. L'excès de dichromate de potassium est dosé en retour par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium (sel de Mohr).

L'appareil utilisé pour le dosage de la DCO fut un thermo-réacteur « VELP » de type ECO6 [113] composé de 6 ballons à fond plat et de 6 réfrigérants permettant l'oxydation à reflux.

Les solutions à doser ont été préparées à partir de 20 mL d'échantillon (5 mL de perméat additionnés à 15 mL d'eau déminéralisée), 30 mL d'acide sulfurique contenant du sulfate d'argent et 10 mL de dichromate de potassium. Elles ont été ensuite placées dans les ballons à une température de 150 °C pendant 120 min.

Une fois l'oxydation terminée, les solutions ont été refroidies puis dosées par une solution titrée de sel de Mohr en présence d'un indicateur colorimétrique (ferroïne).

La DCO, exprimée en milligrammes de dioxygène par litre de solution, est donnée par la formule suivante [114] :

$$\text{D.C.O} = \frac{8000 (V_0 - V_1) N}{V} \quad (70)$$

V_0 : volume de sel de Mohr nécessaire pour l'échantillon à doser (mL)

V_1 : volume de sel de Mohr nécessaire pour le « blanc » (mL)

N : Titre de la solution de sel de Mohr.

V : volume de prise d'essai (mL).

La détermination de la DCO permet de connaître la quantité totale de carbone et d'en déduire la concentration en PEG.

Cette étude a montré que les incertitudes d'analyse diminuent et atteignent environ 5% lorsque la concentration du sel de Mohr est contrôlée régulièrement et le dosage des échantillons est effectué au minimum trois fois.

2.3.2. Conductimétrie

La concentration des solutions en sel a été déterminée par conductimétrie (conductimètre CDM 210 Meterlab[®]) à l'aide de droites d'étalonnages. Celles-ci ont été obtenues à partir de solutions contenant le sel étudié seul ou en présence de PEG. Un exemple de droites d'étalonnage permettant la détermination du chlorure de lithium lorsqu'il est seul en solution ou en présence de PEG 600 est présenté sur la figure 25.

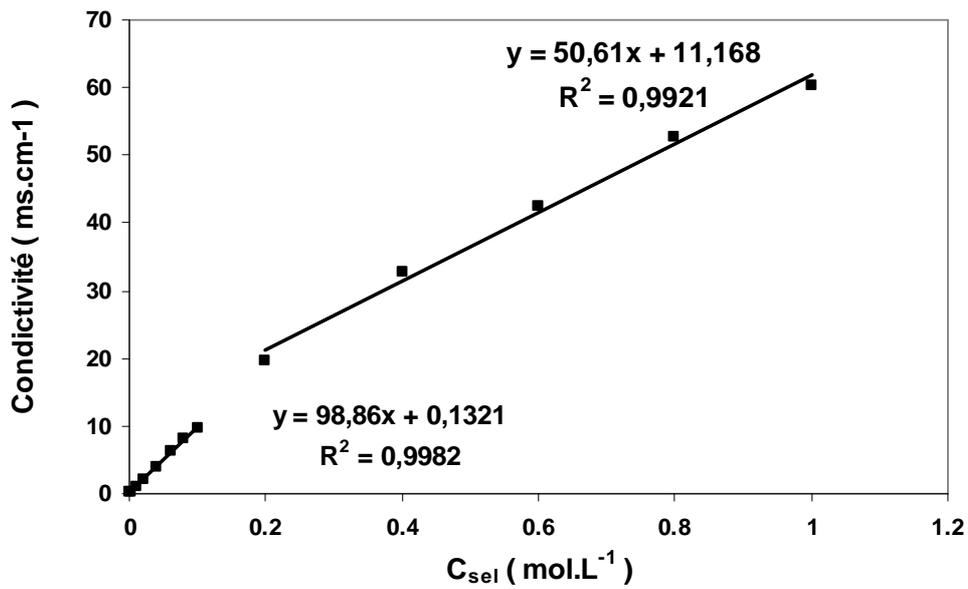
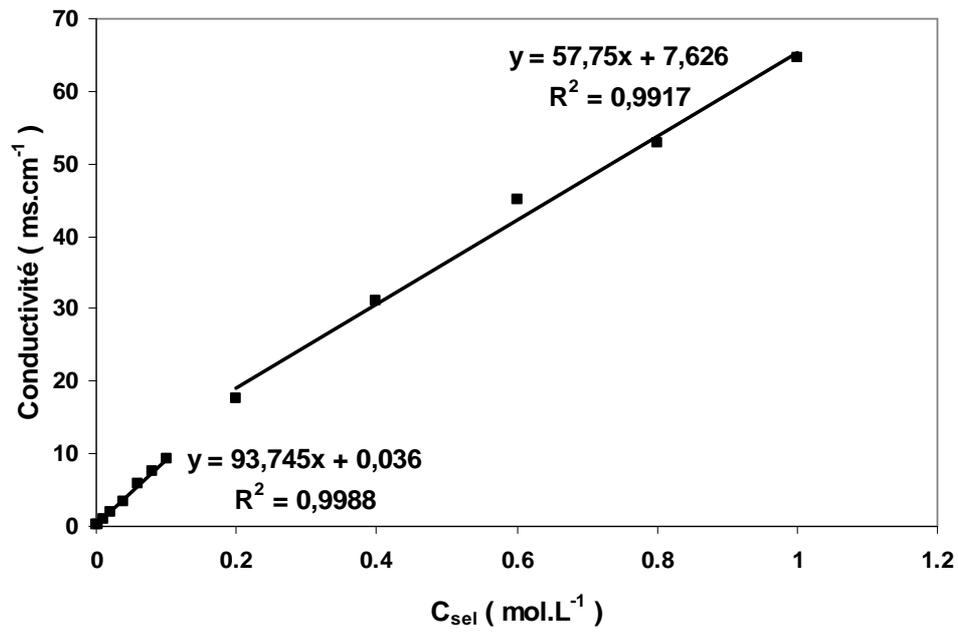


Figure 25 : Droites d'étalonnage pour LiCl

(a) seul en solution ; (b) en présence de PEG 600 à 2g.L⁻¹

2.3.3. Chromatographie ionique

Les nitrates contenus dans les solutions de nitrate de plomb et de cobalt ont été dosés par chromatographie ionique au Laboratoire de chimie des eaux de Besançon.

La chromatographie ionique est une chromatographie de partage en phase liquide. La séparation des constituants du mélange a lieu entre deux phases non miscibles : une phase stationnaire ioniquement chargée (résine) qui tend à retenir les constituants et une phase mobile qui tend à les entraîner. L'échantillon à analyser est entraîné par la phase mobile à travers la colonne contenant la résine. Celle-ci est chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). La séparation des ions présents dans l'échantillon résulte de leur interaction avec les sites ioniques de la phase stationnaire.

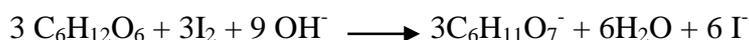
L'appareil utilisé est un DIONEX ICS-90. Pour séparer les anions A^- (NO_3^-), la phase stationnaire est une colonne anionique (IONPAC AS14, composé d'un polymère greffé avec des groupes ammonium) et la phase mobile (éluant) est constituée d'une solution aqueuse d'hydrogencarbonate et de carbonate de sodium. Dans ces conditions, A^- présent dans l'éluant, donne lieu à l'équilibre :



L'analyse chromatographique permet d'obtenir un chromatogramme représentant le signal du détecteur en fonction du temps d'élution. En présence de plusieurs anions, le chromatogramme est formé d'autant de pics qu'il y a de composés séparés par la colonne. Chaque constituant du mélange a un temps de rétention caractéristique (temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme). La concentration de l'anion est donnée par l'aire du pic d'élution du composé, l'étalonnage de l'appareil ayant été effectué préalablement avec des solutions de référence contenant l'anion en concentration connue.

2.3.4. Oxydation du glucose par l'iode

La méthode utilisée pour doser le glucose consiste à l'oxyder par une solution de diiode en milieu basique selon la réaction suivante [114, 115] :



Cette réaction se déroule à l'obscurité pendant 30 minutes. A la fin de la réaction, de l'acide chlorhydrique est ajouté au milieu réactionnel et le diiode restant est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium sous agitation et en présence d'empois amidon. Le dosage est terminé lorsque la solution (violette en présence d'empois d'amidon) devient incolore. La différence entre la quantité de diiode initiale et celle restante permet de calculer la concentration de glucose. La quantité de diiode initiale est déterminée de la même façon en remplaçant le glucose par de l'eau pure.

L'incertitude relative sur les dosages est d'environ 2 %.

2.3.5. Spectrophotométrie UV-Visible

Les ions plomb et cobalt ont été dosés par spectrophotométrie UV-Visible (Analytikjena) après complexation par l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) [116].

La figure 26 présente les spectres d'absorption des complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ à pH 10. On constate qu'à la longueur d'onde de 242 nm le complexe $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ présente une absorbance maximale alors qu'elle est quasi-nulle pour le complexe $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ (figure 26). Le plomb en présence de cobalt a donc pu être analysé en se plaçant à cette longueur d'onde.

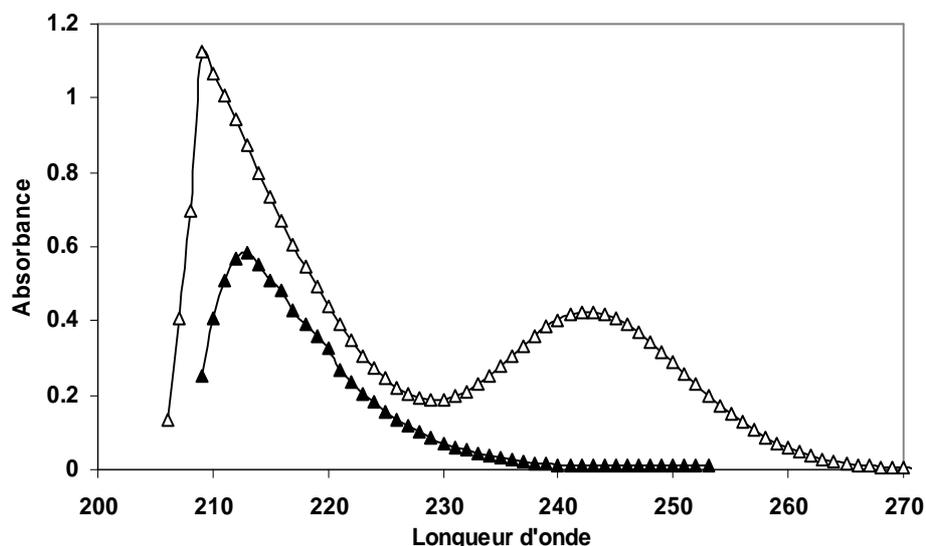


Figure 26 : Spectre d'absorption des complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ à pH 10.

Conditions de travail :

Δ : $[\text{EDTA}] = 4,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

\blacktriangle : $[\text{EDTA}] = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}] = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

La figure 27 montre le spectre d'absorption de la solution renfermant les deux complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ à pH 10. Deux pics d'absorption apparaissent aux longueurs d'onde de 242 et 216 nm. D'après les spectres de la figure (26), seul le complexe $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ absorbe à la longueur de 242 nm. Par contre, les deux complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ absorbent à la longueur d'onde de 216 nm. Cette longueur d'onde est donc commune aux deux ions.

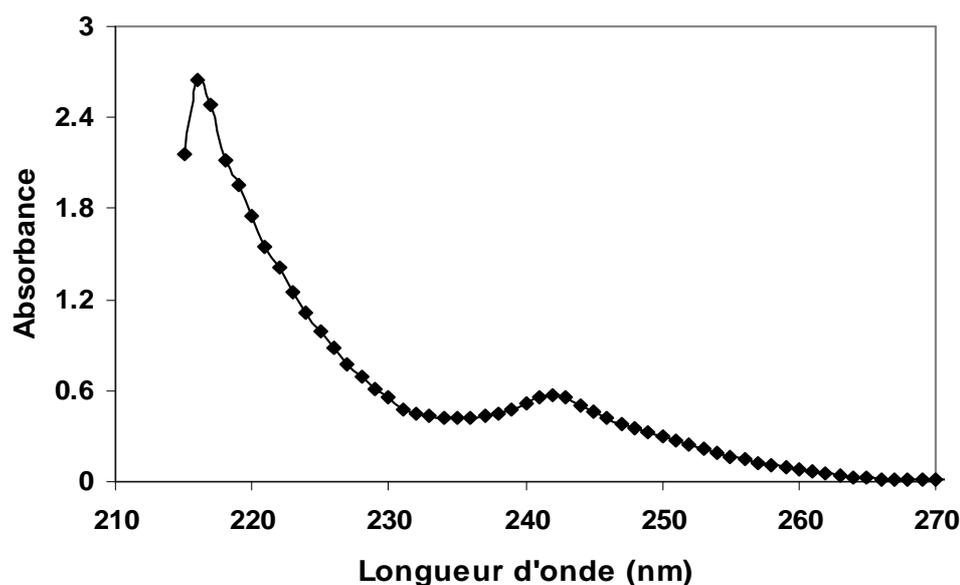


Figure 27 : Spectre d'absorption des complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ en mélange à pH 10.

Conditions de travail :

$$[\text{EDTA}] = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Pb}^{2+}] = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [\text{Co}^{2+}] = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Les concentrations des ions plomb et cobalt, $C_{(\text{Pb}^{2+})}$ et $C_{(\text{Co}^{2+})}$, peuvent donc être déterminées à partir des absorbances mesurées aux deux longueurs d'ondes de 242 et 216 nm selon les deux relations suivantes :

$$A_{(242 \text{ nm})} = \epsilon_{(\text{Pb}^{2+}/242 \text{ nm})} l C_{(\text{Pb}^{2+})} \quad (71)$$

$$A_{(216 \text{ nm})} = \epsilon_{(\text{Pb}^{2+}/216 \text{ nm})} l C_{(\text{Pb}^{2+})} + \epsilon_{(\text{Co}^{2+}/216 \text{ nm})} l C_{(\text{Co}^{2+})} \quad (72)$$

où A représente l'absorbance, l l'épaisseur de la cellule de mesure et ϵ le coefficient d'extinction molaire.

Les coefficients d'extinction molaire du complexe $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ à 242 et 216 nm et du complexe $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ à 216 nm ont été déterminés à partir de droites d'étalonnage Absorbance = $f([\text{M-EDTA}]^{2+})$, M désignant le cation plomb ou cobalt.

Chapitre IV :

Recueil de publications

La complexité des mécanismes de transfert en nanofiltration (NF) nuit à un développement optimal de ce procédé sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de développer des outils fiables permettant de comprendre les propriétés de rétention de ces membranes vis-à-vis de différents solutés.

Les 4 articles présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la rétention, par des membranes de NF, (i) d'un soluté neutre en présence de sel et (ii) de solutions salines renfermant 2 à 4 ions (Pb^{2+} , Co^{2+} , NO_3^- et H_3O^+).

Les deux premières publications sont consacrées à l'étude de l'influence de sels sur la rétention de molécules de polyéthylèneglycol (PEG à $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par une membrane céramique de dioxyde de titane. Les sels suivants : KCl, LiCl, MgCl_2 , K_2SO_4 et $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ont été choisis afin de pouvoir étudier l'effet de la valence et du pouvoir polarisant des cations et anions.

Des travaux récents ont mis en évidence l'influence de la présence d'un soluté tiers sur le transfert d'une espèce cible à travers des membranes organiques de NF. Deux principales hypothèses ont été proposées pour expliquer l'influence de la composition ionique sur la rétention des espèces neutres. La première avance une augmentation de la taille des pores de la membrane en présence de sels. L'explication s'appuie sur les propriétés de charge des membranes et l'existence d'une double couche électrique au sein des pores. Il est alors envisageable que l'interaction répulsive entre les contre-ions présents en excès dans la double couche d'électrique provoque un gonflement des pores (pore swelling). La seconde repose sur l'idée que la présence d'un sel n'affecte plus les propriétés de la membrane mais directement celles du soluté tiers non chargé. En d'autres termes, la présence de sels entraînerait une diminution de la taille effective des espèces neutres. Cette diminution pourrait résulter d'une modification de leur couche d'hydratation (« salting-out effect »).

L'objectif des deux premiers articles a été de vérifier la chute de rétention d'un soluté neutre par ajout de sel dans le cas d'une membrane céramique (membrane pour laquelle le phénomène de gonflement de pores ne peut être invoqué) et d'estimer l'importance des effets d'Hofmeister. Les résultats obtenus montrent que la rétention du PEG 600 diminue significativement en présence de sel et que cette diminution dépend à la fois de la nature et de

la concentration du sel, l'effet étant plus marqué que la concentration en sel est élevée. Les résultats obtenus suggèrent qu'un phénomène de type « salting-out » participe de manière significative à la diminution de la rétention d'espèces neutres en présence de sel. En effet, la séquence de variation du taux de rejet du PEG en présence d'un sel ($\Delta R_{\text{PEG}}(\text{MgCl}_2) > (\Delta R_{\text{PEG}}(\text{LiCl}) > (\Delta R_{\text{PEG}}(\text{KCl}))$ et $\Delta R_{\text{PEG}}(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) > \Delta R_{\text{PEG}}(\text{K}_2\text{SO}_4) > \Delta R_{\text{PEG}}(\text{KCl}))$ s'est avérée suivre la série d'Hofmeister ($\text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$).

L'importance de la déshydratation du PEG 600 a pu être quantifiée à l'aide d'un modèle de transport en NF (modèle SEDE) en ajustant le rayon de Stokes du PEG 600 (en présence d'un sel à une concentration donnée) sur les données expérimentales de taux de rejet.

Une variation de taille comprise entre 5 et 26 % a pu être déterminée en présence de KCl 0,1 M et MgCl_2 1M, respectivement.

Les troisième et quatrième publications sont consacrées à l'étude de la rétention de solutions simples et/ou de mélanges de nitrate de plomb et de cobalt par une membrane de polyamide de type AFC 30.

L'objectif du travail présenté dans la *troisième publication* était d'évaluer l'efficacité de la NF pour l'élimination du plomb et du cobalt et de cerner les différents mécanismes responsables de leur rétention.

La membrane a tout d'abord été caractérisée en termes de rayon de pore moyen et de rapport épaisseur sur porosité en analysant les données expérimentales de rétention du glucose par le modèle SEDE. Des expériences de potentiel d'écoulement tangentiel ont également été menées avec la membrane immergée dans les solutions simples, à différents pH (entre 3 et 7), afin de déterminer sa densité de charge volumique et ainsi pouvoir mieux cerner les mécanismes régissant l'exclusion.

Dans le cas des solutions simples (un seul sel), il est montré que la rétention des ions cobalt et plomb dépend fortement du pH. L'augmentation de la rétention lorsque le pH diminue peut être expliquée par l'augmentation de la densité de charge volumique normalisée qui conduit à une plus forte exclusion de Donnan et probablement à un renforcement de l'effet diélectrique de Born. En effet, la présence de charges fixes à la surface des pores pourrait diminuer la constante diélectrique dans les pores et par conséquent accroître l'exclusion diélectrique de Born. Il apparaît que la rétention des ions cobalt est inférieure à celle des ions plomb à $\text{pH} \geq 5$ mais que les rétentions deviennent similaires à $\text{pH} \leq 5$. Le comportement

observé à $\text{pH} \geq 5$ peut être dû à la densité de charge volumique normalisée plus élevée avec la solution de nitrate de plomb qu'avec celle de cobalt ainsi qu'à une plus faible force ionique de la solution de nitrate de plomb. A $\text{pH} < 5$, l'exclusion diélectrique serait plus importante pour la solution de nitrate de cobalt que pour la solution de nitrate de plomb.

Les résultats concernant les mélanges équi-massiques de nitrate de plomb et de cobalt ($[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) montrent que la rétention des ions plomb est peu affectée par la présence des ions cobalt alors que la rétention du cobalt est fortement affectée par la présence du plomb. Le cobalt voit sa rétention augmenter, et ce d'autant plus que le pH augmente. L'effet de la concentration sur la rétention a également été abordé. Il a été trouvé que la rétention des deux ions n'est pas affectée lorsque leur concentration est augmentée par un facteur 16.

La *quatrième publication* fait suite à la précédente. Dans cette dernière, le modèle de transport SEDE (« Steric, Electric and Dielectric Exclusion ») développé récemment au laboratoire a été utilisé pour analyser les taux de rejets expérimentaux des mélanges de nitrate de plomb et de cobalt ($[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) à différents pH (4-7). Ces solutions renferment donc 3 ou 4 ions. Des mesures de potentiel d'écoulement tangentiel (TSP) ont été également réalisées avec ces solutions afin de déterminer les propriétés électriques de surface de la membrane. Les paramètres structuraux de la membrane en termes de rayon de pore moyen et de rapport épaisseur sur porosité ont également été déterminés à partir de mesures de taux de rejet de glucose et de perméabilité hydraulique. Le modèle a ensuite été ajusté sur l'expérience en utilisant un (constante diélectrique de la solution dans les pores, ϵ_p , ou constante diélectrique du matériau membranaire, ϵ_m) ou deux (ϵ_p et densité de charge volumique, X , ou ϵ_m et X) paramètres d'ajustement. Les calculs ont été réalisés en considérant les approches suivantes :

- Effets stériques et électriques.
- Effets stériques, électriques et diélectriques incluant à la fois les effets diélectriques de Born et les forces images.
- Effets stériques, électriques et diélectriques incluant seulement les effets diélectriques de Born.
- Effets stériques, électriques et diélectriques incluant seulement les forces images.

Les résultats obtenus montrent que les taux de rejet expérimentaux des différents mélanges (3 ou 4 ions) sont correctement décrits par le modèle SEDE en considérant (i) un mécanisme d'exclusion régi par des effets stériques, électriques et diélectrique de Born, avec comme paramètres d'ajustement la densité de charge volumique et la constante diélectrique à l'intérieur des pores, ou (ii) un mécanisme d'exclusion régi par des effets stériques, électriques et diélectriques via les forces images, avec comme paramètres d'ajustement la densité de charge volumique et la constante diélectrique du matériau membranaire. Des valeurs comprises dans la gamme 56-75 et 7-10 ont été déterminées respectivement pour la constante diélectrique de la solution dans les pores et la constante diélectrique du polyamide. Quelle que soit l'approche considérée, il apparaît que la densité de charge volumique déduite du modèle est toujours inférieure à celle mesurée expérimentalement sur la surface externe de la membrane. Le phénomène de régulation de charge à l'intérieur des pores de dimensions nanométriques est très probablement à l'origine de ce phénomène.

Publication 1:

Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane

Saliha Bouranene, Anthony Szymczyk, Patrick Fievet, Alain Vidonne
Journal of Membrane Science 290 (2007) 216–221

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Membrane Science 290 (2007) 216–221

**Journal of
MEMBRANE
SCIENCE**www.elsevier.com/locate/memsci

Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane

Saliha Bouranene, Anthony Szymczyk*, Patrick Fievet, Alain Vidonne

University of Franche-Comté, Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, 25030 Besançon Cedex, France

Received 9 October 2006; received in revised form 19 December 2006; accepted 21 December 2006

Available online 30 December 2006

Abstract

Retention properties of a nanofiltration ceramic membrane were investigated with single polyethyleneglycol (PEG) solutions and mixed PEG/inorganic electrolyte solutions. The rejection coefficient of PEGs was found to decrease in the presence of ions. It was shown that the effect of ions on the retention of neutral solutes increases with the electrolyte concentration. This phenomenon was ascribed to the partial dehydration of PEG molecules induced by the surrounding ions. This argument was confirmed by using various electrolytes (KCl, LiCl and MgCl₂). It was found that the lowering of the PEG rejection coefficients follows the Hofmeister series, i.e. Mg²⁺ > Li⁺ > K⁺. Experimental data were used to compute the resulting decrease in the Stokes radius of PEG molecules in the presence of the various electrolytes.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Nanofiltration; Ceramic membrane; Hofmeister effects; Dehydration

1. Introduction

Membrane separation processes have become an essential part of the human life because of their growing industrial applications in hi-tech areas such as biotechnology, nano-technology and membrane-based energy devices. These processes are highly economically viable due to low energy requirements. Among these membrane processes, nanofiltration (NF) is the latest one developed. NF membranes possess a molecular weight cut-off of about a few hundreds to a few thousands Dalton which is intermediate between reverse osmosis and ultrafiltration membranes. Nanofiltration has attracted increasing attention over recent years due to the development of new applications in several areas, e.g. textile industry (removal of dye from waste rinse water), paper and plating industries (limitation of the consumption of clean water by recycling waste water), drinking water production, etc.

Some recent works devoted to the influence of electrolytes on the transfer of neutral solutes through NF organic membranes have shown a decrease in the rejection coefficient of neutral solutes in the presence of ions [1–4]. For instance, Bouchoux

et al. studied the potentialities of NF as a purification step in the production process of lactic acid from sodium lactate fermentation broth [1]. Working with single-solute solutions, these authors showed that the rejection coefficient of glucose (contained in the fermentation broth) was sufficiently greater than that of sodium lactate so that the purification was expected to be feasible. However, the experiments they carried out with the mixed-solute solutions revealed a sharp decrease in the glucose rejection coefficient. Actually, the retention lowering was such that the rejection coefficients of both solutes became very close so that any purification was unachievable. Several hypotheses have been postulated to explain this phenomenon. The first one is that the retention lowering may be caused by an increase in the average pore size due to the repulsive interaction between the counterions inside the pores. This phenomenon is usually referred as pore swelling [1,2]. The second hypothesis is that ions may decrease the effective size of the neutral species because water preferentially solvate ions (this would be a kind of salting-out effect as first observed by Hofmeister in his work on the influence of the nature of the background salt on the precipitation of hen-egg-white protein [5]).

The aim of this work is to check the importance of Hofmeister effects in the nanofiltration of mixed-solute solutions by investigating the retention of neutral solutes by a NF ceramic membrane with and without electrolytes. To our knowledge, this is the first

* Corresponding author. Tel.: +33 3 81 66 20 40; fax: +33 3 81 66 62 88.
E-mail address: anthony.szymczyk@univ-fcomte.fr (A. Szymczyk).

time that the influence of salts on the retention of neutral solutes is investigated with a ceramic membrane. The main interest of using ceramic membranes in this kind of study is that it allows eliminating the possibility of pore swelling since the matrix of ceramic membranes is rigid.

2. Theory

For uncharged solutes, only diffusive and convective flows affect the transport of solute inside the membrane pores. The molar flux of a solute i through the membrane (j_i) can then be expressed as follows (all variables being defined as radially averaged quantities):

$$j_i = -K_{i,d}D_{i,\infty}\frac{dc_i}{dx} + K_{i,c}c_iV \tag{1}$$

where $D_{i,\infty}$ is the diffusion coefficient of solute i in the external solution (value at infinite dilution), c_i the concentration of solute i in the pores (dependent on the axial position x), V the solvent velocity inside the pores, $K_{i,d}$ the hindrance factor for diffusion inside pores and $K_{i,c}$ accounts for the effect of pore walls on the solute convective flux.

Hydrodynamic coefficients $K_{i,c}$ and $K_{i,d}$ depend on the solute to pore size ratio, λ_i , defined as [6]:

$$\lambda_i = \frac{r_s}{r_p} \tag{2}$$

where r_s is the Stokes radius of the solute that is calculated using the well-known Stokes-Einstein relation:

$$r_{i,Stokes} = \frac{kT}{6\pi\eta D_{i,\infty}} \tag{3}$$

with k the Boltzmann constant, T the temperature and η the solvent viscosity.

It should be noted that $K_{i,c}$ and $K_{i,d}$ depend not only on λ_i but also on the radial position within the pore. However, the effect of the finite pore size on both diffusion and convection can be quite accurately estimated using the values of $K_{i,c}$ and $K_{i,d}$ at the pore center only [6]. Several approximate analytical expressions derived using the centerline approximation are available in the literature. For cylindrical pores, we used the approximate equations derived by Bungay and Brenner [7] for $0 \leq \lambda_i < 1$:

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \tag{4}$$

$$K_{i,c} = \frac{(2 - \phi_i)K_{i,s}}{2K_{i,t}} \tag{5}$$

where ϕ_i is the steric partitioning coefficient that is defined as $(1 - \lambda_i)^2$ in cylindrical pores. $K_{i,t}$ and $K_{i,s}$ are hydrodynamics functions given by [6,7]:

$$K_{i,t} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n(1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3}\lambda_i^n \tag{6}$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n(1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3}\lambda_i^n \tag{7}$$

with $a_1 = -73/60$, $a_2 = 77.293/50.400$, $a_3 = -22.5083$, $a_4 = -5.6117$, $a_5 = -0.3363$, $a_6 = -1.216$, $a_7 = 1.647$, $b_1 = 7/60$, $b_2 = -2.227/50.400$, $b_3 = 4.0180$, $b_4 = -3.9788$, $b_5 = -1.9215$, $b_6 = 4.392$, $b_7 = 5.006$.

For purely steric interactions between the solute and the membrane pores, the solute concentrations at the upper ($x=0$) and lower ($x=\Delta x$) surfaces are related to the external concentrations $C_{i,m}$ and $C_{i,p}$ (where $C_{i,m}$ is the external concentration in the vicinity of the pore inlet and $C_{i,p}$ is the permeate concentration) according to the following partitioning equations:

$$\frac{c_{i,x=0}}{C_{i,m}} = \frac{c_{i,x=\Delta x}}{C_{i,p}} = \phi_i \tag{8}$$

When dealing with filtration processes it is convenient to express the molar flux of solute i as follows:

$$j_i = \frac{J_V C_{i,p}}{\varepsilon} \tag{9}$$

where J_V is the permeate volume flux (based on the membrane area) and ε is the membrane porosity.

Integrating Eq. (1) across the membrane thickness (i.e. from $x=0$ to $x=\Delta x$) while considering Eq. (9) yields the following expression for the intrinsic rejection coefficient:

$$R_{int} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,m}} = 1 - \frac{\phi_i K_{i,c}}{1 - [(1 - \phi_i K_{i,c})(\exp(-Pe))]} \tag{10}$$

where Pe denotes the Peclet number inside the membrane defined as:

$$Pe = \frac{K_{i,c} J_V \Delta x}{K_{i,d} D_{i,\infty} \varepsilon} \tag{11}$$

As shown by Eqs. (10) and (11), the intrinsic rejection coefficient of neutral solutes only depends on the porous structure of the membrane through the parameters r_p and $\Delta x/\varepsilon$.

Because of the concentration polarization phenomenon, the experimentally measured value is the so-called observed rejection coefficient defined as follows:

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,f}} \tag{12}$$

where $C_{i,f}$ is the bulk concentration of the feed solution.

R_{obs} is strongly dependent on hydrodynamic conditions unlike the intrinsic rejection coefficient (R_{int}) which directly deals with the concentration at the membrane surface ($C_{i,m}$).

Under turbulent flow conditions, the stagnant layer can be modeled as a neutral membrane layer of thickness δ with no steric hindrance and a porosity equal to 1. Integrating Eq. (1) over the stagnant layer thickness by considering Eq. (9) gives:

$$J_V = K \ln \left(\frac{C_{i,m} - C_{i,p}}{C_{i,f} - C_{i,p}} \right) \tag{13}$$

where K is the mass transfer coefficient defined as:

$$K = \frac{D_{i,\infty}}{\delta} \quad (14)$$

The thickness of the unstirred layer, δ , can be assessed from Sherwood's relations of type:

$$Sh = \frac{K d_h}{D_{i,\infty}} = \alpha_1 Re^{\alpha_2} Sc^{\alpha_3} \quad (15)$$

where d_h is the hydraulic diameter, α_1 , α_2 , and α_3 are empirical coefficients depending on the hydrodynamic conditions, Re is the Reynolds number and Sc is the Schmidt number.

For solutes used in this study, the Schmidt numbers are in the range 1500–3500. In this case, a well-adapted correlation is [8]:

$$Sh = 0.0096 Re^{0.91} Sc^{0.35} \quad (16)$$

Eq. (13) can be rewritten so as to express the observed rejection coefficient as a function of the intrinsic one:

$$R_{obs} = \frac{R_{int} \exp(-(J_V/K))}{1 + R_{int}(\exp(-(J_V/K)) - 1)} \quad (17)$$

3. Experimental

3.1. Membrane

Retention experiments were carried out with a NF ceramic membrane (Filtanium®) produced by TAMI-INDUSTRIES (Nyons, France). This membrane is made of TiO₂. It has a tubular geometry with three channels of length 604 mm. The membrane surface area is 0.022 m². The membrane characteristics and working conditions provided by the supplier are the following: Molecular weight cut-off: 1 kDa, pH range: 2–14; working temperature: <350 °C; working pressure: <80 × 10⁵ Pa (<80 bars).

3.2. Chemicals

Polyethyleneglycols (PEG) of various molecular weights (400, 600 and 1000 g mol⁻¹) were supplied by Fluka. Feed solutions were prepared at a concentration of 2 g L⁻¹ with milli-Q quality water (conductivity less than 1 μS cm⁻¹). The concentration of PEGs in both feed and permeate solutions was determined from COD measurements on thermo-reactor (VELP type ECO 6).

Mixed PEG/inorganic salts were prepared with KCl, LiCl and MgCl₂ of analytical grade (PROLABO). The salt concentrations in mixed-solute solutions were fixed at 0.1, 0.5 and 1 M while the PEG concentration was kept at 2 g L⁻¹. The salt concentrations were determined by conductivity measurements with a CDM210 Meterlab® conductimeter. The pH of the various solutions was 6.0 ± 0.2 without any adjustment.

3.3. Filtration experiments

Filtration experiments were carried out under cross-flow conditions with a TAMILAB® filtration unit. The solution was

pumped from the feed tank into the carter by means of a centrifugal pump. Two manometers were located at the inlet and outlet of the membrane to control the transmembrane pressure (ΔP). The value of the hydrostatic pressure on the feed side was taken as the arithmetic mean of the inlet and outlet values. Rejection coefficients were measured as a function of the permeate volume flux by varying the transmembrane pressure from 0.5 × 10⁵ to 6 × 10⁵ Pa (0.5 to 6 bars). The Reynolds numbers, Re , were assessed in the range 12,000–40,000 so that a turbulent flow was achieved. For each pressure, a sample of the permeate solution was taken after a 30-min filtration run (this time was found to be sufficient to reach constant filtration performances). All experiments were carried out at a temperature of 25 ± 2 °C by means of a heat exchanger.

4. Results and discussion

Fig. 1 shows the variation of both observed and intrinsic rejection coefficients of a PEG 600 solution versus the permeate volume flux. As expected, the intrinsic rejection coefficient first increases with the permeate volume flux before leveling off at sufficiently high volume fluxes. It appears that the concentration polarization effects are rather weak under the working hydrodynamic conditions since R_{int} is only slightly higher than R_{obs} whatever the permeate volume flux.

Fig. 2 presents the intrinsic rejection coefficients of PEG 400, 600 and 1000 versus the permeate volume flux. As expected for a purely steric exclusion mechanism, the retention increases with the molecular weight of PEG molecules. The limiting rejection coefficient of PEG 1000 (i.e. the solute reflection coefficient) is around 85%, which is in rather good agreement with the membrane cut-off given by the supplier.

The effective pore radius (r_p) and the ratio of the effective membrane thickness to porosity ($\Delta x/\epsilon$) inferred from the fitting procedure applied to the various PEGs are collected in Table 1. A mean value of 1.18 nm is obtained for r_p with a standard

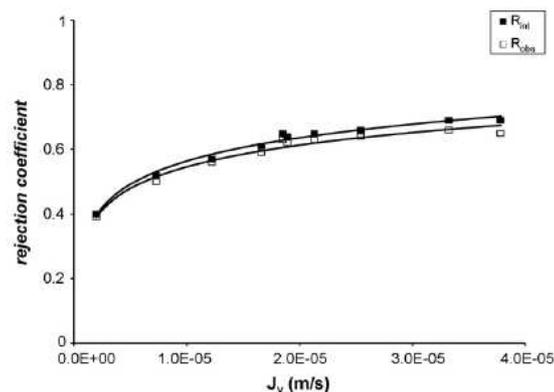


Fig. 1. Variation of the observed rejection coefficient (R_{obs}) and the intrinsic rejection coefficient (R_{int}) with permeate volume flux (J_V); PEG 600 solution at 2 g L⁻¹; Calculations of R_{int} have been carried out by considering the fluid density equals to 1, $\eta = 0.89 \times 10^{-3}$ Pa s and $D_{PEG600,\infty} = 4.02 \times 10^{-10}$ m²/s.

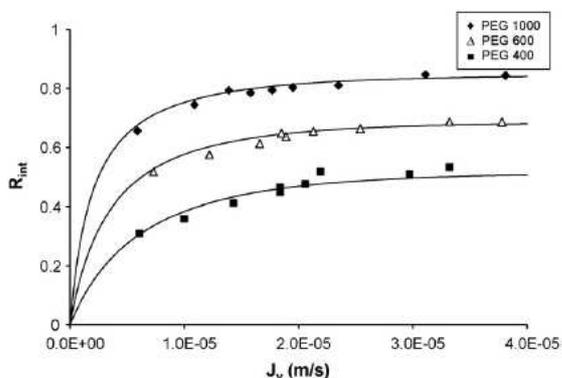


Fig. 2. Intrinsic rejection coefficients of PEG molecules of various molecular weights vs. permeate volume flux; feed solution concentration: 2 g L^{-1} ; symbols: experimental data; full lines: intrinsic rejection coefficients computed from Eq. (10); calculations of R_{int} have been carried out by considering the fluid density equals to 1, $\eta = 0.89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$, $D_{\text{PEG400},\infty} = 4.71 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{PEG600},\infty} = 4.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ and $D_{\text{PEG1000},\infty} = 3.14 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

deviation of 0.04 nm while the mean value of $\Delta x/\epsilon$ is $3.92 \text{ }\mu\text{m}$ with a standard deviation of $3.08 \text{ }\mu\text{m}$. The $\Delta x/\epsilon$ values appeared to be inversely proportional to the solute size. This phenomenon might be explained by the inter-connected porous structure of membrane. Indeed, smaller solutes are expected to flow through longer paths due to their ability to permeate through the smaller pores of network, thus leading to greater $\Delta x/\epsilon$ values compared with larger solutes [9]. It is worth mentioning that $\Delta x/\epsilon$ plays a significant role only at low permeate flux (for example, the limiting rejection coefficient is independent of $\Delta x/\epsilon$).

Fig. 3a–c shows the intrinsic rejection coefficient of PEG 600 in a single-solute solution and in mixed-solute solutions versus permeate volume flux for three electrolytes (KCl, LiCl and MgCl_2) at various concentrations (0.1, 0.5 and 1 M). The rejection coefficient of PEGs is less in mixed-solute solutions than in single-solute solutions. To our knowledge, this is the first time that the effect of salts on the retention of neutral solutes is reported for a ceramic membrane. This decrease in the rejection coefficient becomes more important as the ion concentration increases whatever the electrolyte. It is worth mentioning that the observed results cannot be ascribed to concentration polarization effects since rejection coefficients are compared at identical volume fluxes (indeed, at different volume fluxes the concentration polarization would be different and then also the osmotic pressure would be different). This salt effect phenomenon is in accordance with former observations showing that the reten-

Table 1
Structural features of the membrane inferred from Eq. (10)

PEG	r_s (nm)	r_p (nm)	$\Delta x/\epsilon$ (μm)
400	0.52	1.22	7.00
600	0.61	1.14	3.75
1000	0.78	1.17	1.00
Mean value		1.18 ± 0.04	3.92 ± 3.08

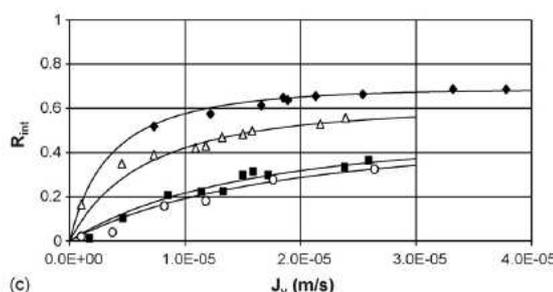
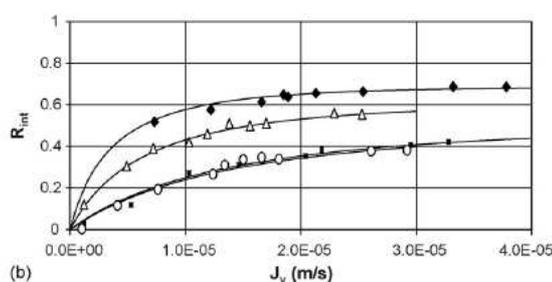
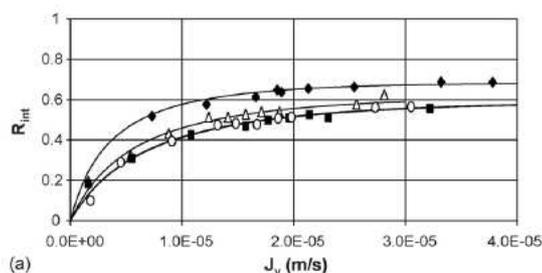


Fig. 3. Intrinsic rejection coefficients of PEG 600 vs. permeate volume flux for single-solute and mixed-solute solutions. PEG feed concentration: 2 g L^{-1} ; symbols: experimental data; full lines: intrinsic rejection coefficients computed from Eq. (10); added salt: KCl (a), LiCl (b), MgCl_2 (c). (\blacklozenge) No salt added; (Δ) [salt] = 0.1 mol/L ; (\blacksquare) [salt] = 0.5 mol/L ; (\circ) [salt] = 1 mol/L .

tion of uncharged solutes by nanofiltration organic membranes decreases in the presence of electrolytes [1–4]. It has been postulated that the decrease in the rejection coefficient of neutral solutes could result (i) from pore swelling, i.e. the increase in the mean pore radius due to repulsion forces between counterions in the electrical double layer at the pore walls [1,2] and/or (ii) from Hofmeister effects [1], that is a partial dehydration of neutral molecules in the presence of ions because water would preferentially solvate ions.

Since the matrix of ceramic membranes is rigid, our findings show that Hofmeister effects are responsible for the observed decrease in the rejection coefficient of PEG molecules when salts are added in solution (of course it does not mean that pore swelling does not contribute to the lowering of neutral

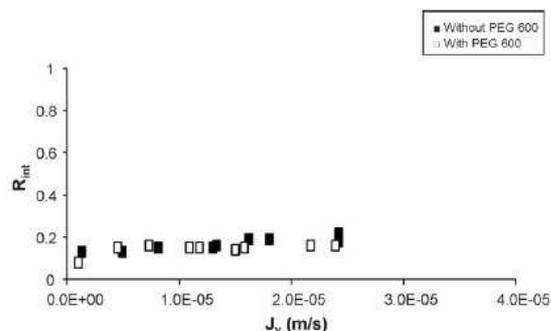


Fig. 4. Intrinsic rejection coefficient of $MgCl_2$ as a function of the permeate volume flux for a single electrolyte solution (0.1 M) and a mixed-solute solution (i.e. with addition of PEG 600 at 2 g L^{-1}).

solute rejection coefficients observed with organic membranes in mixed-solute solutions [1–4]).

In order to check the effect of PEG on the salt rejection coefficients, experiments were carried out with decimolar solutions of single electrolytes (KCl, LiCl and $MgCl_2$) and with mixed-solute solutions (by adding PEG 600 at 2 g L^{-1}). As can be seen in Fig. 4, only slight variations of the $MgCl_2$ rejection coefficient are observed between single- and mixed-solutions. Similar results have been obtained with symmetric electrolytes (i.e. KCl and LiCl). It can be concluded that the presence neutral solutes does not affect the retention of ions that is mainly ruled by electrostatic effects (i.e. the Donnan exclusion and/or dielectric exclusion via induced polarization charges). This finding is in agreement with results reported by Bouchoux et al. with a polyamide nanofiltration membrane [1].

The partially dehydrated PEG molecules behave as solutes with a smaller effective size thus leading to lower rejection coefficients. In order to investigate the influence of the salt nature on the dehydration effect, we used the mean r_p and $\Delta x/\varepsilon$ values that were assessed from single-solute solutions (see Table 1) to fit the experimental data shown in Fig. 3. Eq. (10) was then used with the Stokes radius of the PEG 600 molecules as an adjustable parameter. Fig. 5 shows the variation of the effective size of the

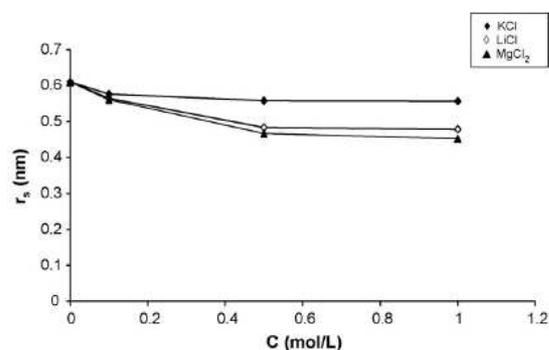


Fig. 5. Variation of the Stokes radius of PEG 600 vs. the electrolyte concentration in the various mixed-solute solutions.

PEG 600 molecules with the concentration of the various mixed-solute solutions. The Stokes radius of PEG 600 in single-solute solution was taken as 0.61 nm according to Afonso et al. [10]. As can be seen, the effective size of the neutral solute is found to decrease with increasing salt concentration. It is clearly shown that the salt effect varies from one salt to another. The greatest decrease in the effective size of PEG 600 is obtained with $MgCl_2$ (the Stokes radius is found to decrease by $\sim 26\%$ at the highest salt concentration): this is justified by the fact that divalent cations (Mg^{2+}) are more solvated than monovalent cations (Li^+ and K^+). The decrease in the effective size is greater for LiCl than for KCl (the Stokes radius of PEG 600 decreases by $\sim 22\%$ in a 1 M LiCl solutions whereas the decrease in effective size reaches only 9% in a 1 M KCl solution), which is justified by the smaller ionic radius of Li^+ with respect to that of K^+ . Indeed, the electric field at the surface of an ion is stronger for small ions. Consequently, more water molecules are attracted by small ions and then, the number of water molecules that interact with the neutral solute decreases.

Results obtained in this study are then in accordance with the Hofmeister series for cations (i.e. $Mg^{2+} > Li^+ > K^+$) [11] and show that the partial dehydration of neutral solutes plays a significant role in the nanofiltration of mixed neutral solute/ion solutions.

5. Conclusion

The influence of ions on the retention of polyethyleneglycol by a NF ceramic membrane has been investigated. It has been shown that the retention of PEG molecules significantly decreases when electrolytes (KCl, LiCl and $MgCl_2$) are added in the solution. The influence of salts on the rejection coefficient of neutral solutes increases with the ion concentration and has been ascribed to Hofmeister effects. In mixed PEG/salts solutions, water preferentially solvates ions. Consequently, the PEG molecules are partially dehydrated due to the presence of the surrounding ions. These latter are less hydrated and then the membrane less rejects them because of the weaker steric exclusion. This partial dehydration of the PEG molecules induced by the surrounding ions has been quantified by the determination (from a fitting procedure) of the variation of the effective size (i.e. the Stokes radius) of the PEGs in the various physico-chemical environments. It has been shown that the salt effect depends on both the charge number and the size of ions and follows the Hofmeister series, i.e. $Mg^{2+} > Li^+ > K^+$. It has been found that the decrease in the effective size of the PEG 600 molecules can be as high as 26% in the case of a $MgCl_2$ molar solution. These Hofmeister effects should be carefully considered in membrane-based purification processes since they are likely to affect dramatically the steric exclusion of neutral solutes if feed solutions containing high salt concentrations are to be used.

References

[1] A. Bouchoux, H. Roux-de Balmann, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions—variation of retention between single- and mixed solutions, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 123–132.

- [2] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schoren, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 11–20.
- [3] V. Freger, T.C. Arnot, J.A. Howel, Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 178 (2000) 185–193.
- [4] X.L. Wang, C. Zhang, P. Ouyang, The possibility of separation saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, *J. Membr. Sci.* 204 (2002) 271–281.
- [5] W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, Zur Lehre von der Wirkung der Salze (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 19–37.
- [6] W.M. Deen, Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *A.I.Ch.E.J.* 33 (1987) 1409–1425.
- [7] P.M. Bungay, H. Brenner, The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube, *Int. J. Multiph. Flow* 1 (1973) 25–56.
- [8] A.R. Da Costa, A.G. Fane, C.J.D. Fell, A.C.M. Franken, Optimal channel spacer design for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 275–291.
- [9] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Analysis of the salt retention of a titania membrane using the “DSPM” model: effect of pH, salt concentration and nature, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 315–329.
- [10] M.D. Afonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Sep. Purif. Technol.* 22 (2001) 529–541.
- [11] T. Lopez-Leon, A.B. Jodar-Reyes, D. Bastos-Gonzalez, J.L. Ortega-Vinuesa, Hofmeister effects in the stability and electrophoretic mobility of polystyrene latex particles, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5696–5708.

Publication 2:

Effect of salts on the retention of polyethyleneglycol by
a nanofiltration ceramic membrane

Saliha Bouranene, Anthony Szymczyk, Patrick Fievet, Alain Vidonne
Desalination 240 (2009) 94-98



Desalination 000 (2009) 1–5

DESALINATION

www.elsevier.com/locate/desal

Effect of salts on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane

Saliha Bouranene^{a*}, Anthony Szymczyk^b, Patrick Fievet^a, Alain Vidonne^a

^aUniversité de Franche-Comté, Institut UTINAM (UMR-CNRS 6213),
16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

^bUniversité de Rennes 1 ENSCR, Chimie et Ingénierie des Procédés (UMR 6226 CNRS),
263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France
Tel. +33 3 81 66 20 32; Fax +33 3 81 66 62 88; email: saliha.bouranene@univ-fcomte.fr

Received 23 July 2007; revised 23 October 2007; accepted 30 October 2007

Abstract

Retention properties of a nanofiltration ceramic membrane were investigated with single polyethyleneglycol (PEG) solutions and mixed PEG/inorganic salt solutions. The rejection rate of PEGs was found to decrease in the presence of ions. It was shown that the effect of ions on the retention of neutral solutes increases with the salt concentration. This salt effect phenomenon is in accordance with former observations showing that the retention of uncharged solutes by nanofiltration organic membranes decreases in the presence of salts [J. Membr. Sci. 258 (2005) 123–132; J. Membr. Sci. 247 (2005) 11–20]. It has been postulated that the decrease in the rejection rate of neutral solutes could result (i) from pore swelling, i.e. the increase in the mean pore radius due to repulsion forces between counterions in the electrical double layer at the pore walls and/or (ii) from Hofmeister effects, that is a partial dehydration of neutral molecules in the presence of ions because water would preferentially solvate ions. Since the matrix of ceramic membranes is rigid, our findings show that Hofmeister effects are probably responsible for the observed decrease in the rejection rate of PEG molecules when salts are added in solution (of course it does not mean that pore swelling does not contribute to the lowering of neutral solute rejection rates observed with organic membranes in mixed-solute solutions). This assumption is confirmed by the lowering of the PEG rejection rates which follows the Hofmeister series, i.e. $Mg^{2+} > Li^+ > K^+$ and $C_6H_5O_7^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$. Experimental data were used to compute the resulting decrease in the Stokes radius of PEG molecules in the presence of the various salts.

Keywords:

*Corresponding author.

Presented at the Third Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA), Siófok, Hungary, 2–6 September 2007.

0011-9164/0X/\$– See front matter © 200X Elsevier B.V. All rights reserved.
doi: 10.1016/j.desal.0000.00.000

1. Introduction

Some recent works devoted to the influence of electrolytes on the transfer of neutral solutes through nanofiltration (NF) organic membranes have shown a decrease in the rejection rate of neutral solutes in the presence of ions [1,2]. For instance, Bouchoux et al. studied the potentialities of NF as a purification step in the production process of lactic acid from sodium lactate fermentation broth [1]. Working with single-solute solutions, these authors showed that the rejection rate of glucose (contained in the fermentation broth) was sufficiently greater than that of sodium lactate so that the purification was expected to be feasible. However, the experiments they carried out with the mixed-solute solutions revealed a sharp decrease in the glucose rejection rate. Actually, the decrease in the glucose retention was such that the rejection rates of both solutes (glucose and sodium lactate) became very close so that any purification was unachievable. Several hypotheses have been postulated to explain this phenomenon. The first one is that the retention lowering may be caused by an increase in the average pore size due to the repulsive interaction between the counterions inside the pores. This phenomenon is usually referred as pore swelling. The second hypothesis is that ions may decrease the effective size of the neutral species because water preferentially solvates ions (salting-out effect). A similar approach has been used by Geens et al. to prove the effect of solvation of organic solutes in different organic solvents [3].

The aim of this work is to check the importance of the salting-out effect in the nanofiltration of mixed-solute solutions by investigating the retention of PEG molecules by an NF ceramic membrane with and without salts (five salts were used). The main interest of using ceramic membranes is that it allows eliminating

the possibility of pore swelling since the matrix of ceramic membranes is rigid.

2. Theory

The concentration polarisation phenomenon describes the solute concentration profile from the membrane surface to the bulk solution and allows the determination of two rejection rates of the membrane: the observed rejection rate ($R_{obs} = 1 - C_{i,p}/C_{i,f}$) and the intrinsic rejection rate ($R_{int} = 1 - C_{i,p}/C_{i,m}$), where $C_{i,p}$ is the permeate concentration, $C_{i,f}$ is the bulk concentration of the feed solution and $C_{i,m}$ is the external concentration in the vicinity of the pore inlet. R_{obs} is strongly dependent on hydrodynamic conditions unlike the intrinsic rejection rate R_{int} which directly deals with the concentration $C_{i,m}$. R_{int} is determined from R_{obs} using the following expression:

$$R_{obs} = \frac{R_{int} \exp\left(-\frac{J_v}{K}\right)}{1 + R_{int} \left(\exp\left(-\frac{J_v}{K}\right) - 1\right)} \quad (1)$$

where K is the mass transfer coefficient (assessed from Sherwood number [4]) and J_v the permeate volume flux.

For uncharged solutes, the DSPM (Donnan–Steric partitioning Pore Model) transport model [5] gives the following expression for the intrinsic rejection rate:

$$R_{int} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,m}} = 1 - \frac{\phi_i K_{i,c}}{1 - [(1 - \phi_i K_{i,c})(\exp(-Pe))]} \quad (2)$$

where Pe denotes the Peclet number inside the membrane defined as:

$$Pe = \frac{K_{i,c} J_v \Delta x}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} \quad (3)$$

$\Delta x/A_k$ is the ratio of the effective membrane thickness to porosity, ϕ_i the steric partitioning coefficient that is defined as $(1-\lambda_i)^2$ in cylindrical pores (λ_i is the ratio of the Stokes radius of the solute i to the pore radius). $K_{i,d}$ and $K_{i,c}$ are hindrance factors describing the hindered nature of diffusion and convection of the solutes inside the membrane.

As shown by Eqs. (2) and (3), the intrinsic rejection rate of neutral solutes depends on two parameters: λ_i and $\Delta x/A_k$. It increases with the permeate volume flux and reaches a value of $1 - \phi_i K_{i,c}$ at infinite permeate flux.

3. Experimental

Filtration experiments were carried out under cross-flow conditions with a TAMILAB[®] filtration unit. The membrane used is a NF tubular ceramic membrane (cut-off = 1 kg mol⁻¹) made of TiO₂. The solution was pumped from the feed tank into the membrane module by means of a centrifugal pump. Two manometers were located at the inlet and outlet of the membrane to control the transmembrane pressure (ΔP). The value of the hydrostatic pressure on the feed side was taken as the arithmetic mean of the inlet and outlet values. Rejection rates were measured as a function of the permeate volume flux by varying the transmembrane pressure.

In the first step of the study, the feed solution consisted of polyethyleneglycols (PEGs) with different molar masses 400, 600 and 1000 g mol⁻¹ at a concentration of 2 g L⁻¹. The concentration of PEGs in both feed and permeate solutions was determined from COD measurements.

In the second step, mixed PEG/inorganic salt solutions were prepared with KCl, LiCl, MgCl₂, K₂SO₄ and K₃C₆H₅O₇ of analytical grade. The salt concentrations in mixed-solute solutions were fixed at 0.1 M, 0.5 M and 1 M while the PEG concentration was kept at 2 g L⁻¹. The salt

concentrations were determined by conductivity measurements.

4. Results and discussion

The variation of both observed and intrinsic rejection rates of a PEG 600 solution versus the permeate volume flux shows that the concentration polarisation effects are rather weak under the working hydrodynamic conditions since R_{int} is only slightly higher than R_{obs} whatever the permeate volume flux. The modelling of the experimental rejection rates of single solute solutions of PEGs with various molar masses (400, 600 and 1000 g mol⁻¹) allows determining the effective pore radius (r_p) and the ratio of the effective membrane thickness to porosity ($\Delta x/A_k$). A mean value of 1.18 nm is obtained for r_p with a standard deviation of 0.04 nm while the mean value of $\Delta x/A_k$ is 3.92 μ m with a standard deviation of 3.08 μ m. It should be pointed out that both r_p and $\Delta x/A_k$ are defined here as effective values since pore sizes have a distribution and the membrane thickness is quite difficult to define for NF membranes.

As shown in Fig. 1(a) and (b), the rejection rate of PEGs is less in mixed-solute solutions than in single-solute solutions and it strongly depends on the salt nature. It has been postulated that the decrease in the rejection rate of neutral solutes could result (i) from pore swelling, i.e. the increase in the mean pore radius due to repulsion forces between counterions in the electrical double layer at the pore walls [1,2] and/or (ii) from Hofmeister effects [1], that is a partial dehydration of neutral molecules in the presence of ions because water would preferentially solvate ions.

Since the matrix of ceramic membranes is rigid, our findings show that Hofmeister effects are responsible for the observed decrease in the rejection rate of PEG molecules when salts are added in solution (of course it does not mean that

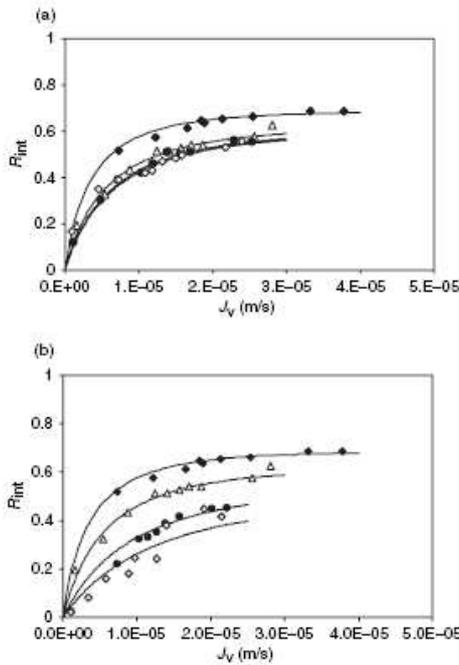


Fig. 1. Intrinsic rejection rates of PEG 600 vs. permeate volume flux for single-solute and mixed-solute solutions. Feed PEG concentration: 2 g L^{-1} ; [salt] = 0.1 mol L^{-1} ; (a) Symbols: experimental data; Full lines: intrinsic rejection rates computed from modelling; \blacklozenge : no salt added; \triangle : KCl; \bullet : LiCl; \diamond : MgCl_2 ; and (b) Symbols: experimental data; Full lines: intrinsic rejection rates computed from modelling; \blacklozenge : no salt added; \triangle : KCl; \bullet : K_2SO_4 ; \diamond : $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

pore swelling does not contribute to the lowering of neutral solute rejection rates observed with organic membranes in mixed-solute solutions [1,2,6,7].

The partial dehydration of PEG molecules induced by the surrounding ions has been assessed by computing the Stokes radius of the PEG in the presence of salts (Fig. 2). Regarding the effect of cations, the largest decrease in the PEG radius was obtained in the presence of 1 M

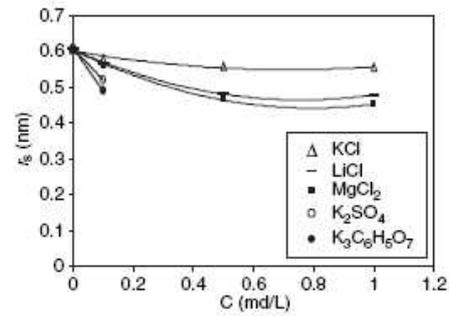


Fig. 2. Variation of the Stokes radius of PEG 600 vs. the electrolyte concentration in the various mixed-solute solutions.

MgCl_2 (~26%) and this reduction is larger for 1 M LiCl (~22%) than for 1 M KCl (~9%). As to the effect of anions, it was found to decrease by ~6%, ~15% and ~20% in the presence of KCl, K_2SO_4 and $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ at 0.1 M, respectively.

As expected, the salting-out effect depends on the ion concentration and also on both ion charge and ion size according to Hofmeister series. However, further investigations are needed to better understand this phenomenon (see e.g. the effect of dipoles on the rejection rate of neutral molecules with close molecular masses [8]).

5. Conclusion

The rejection rate of PEGs by a NF filtration ceramic membrane was found to decrease in the presence of ions. This phenomenon was ascribed to the partial dehydration of PEG molecules induced by the surrounding ions (the pore swelling cannot be invoked since pores are rigid). The partial dehydration of the PEG molecules has been quantified from a fitting procedure by the determination of the variation of the effective size (i.e. the Stokes radius) of the PEGs in the various physico-chemical environments. The Hofmeister effects should be

carefully considered in membrane-based purification processes since they are likely to affect dramatically the steric exclusion of neutral solutes if feed solutions containing high salt concentrations are to be used.

References

- [1] A. Bouchoux, H.R Balman and F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions variation of retention between single- and mixed solutions, *J. Membr. Sci.*, 258 (2005) 123–132.
- [2] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G. P.H. Schoren and R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Membr. Sci.*, 247 (2005) 11–20.
- [3] J. Geens, A. Hillen, B. Bettens, B. Van Der Bruggen and C. Vandecasteele, Solute transport in non-aqueous nanofiltration: effect of membrane material, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80 (2005) 1371–1377.
- [4] G. Sherwood, Diffusion of water into air streams, *Ind. Eng. Chem.*, 26 (5) (1934) 516–523.
- [5] W.R. Bowen and H. Mokhtar, Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 112 (1996) 263.
- [6] V. Freger, T.C. Arnot and J.A. Howel, Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 178 (2000) 185–193.
- [7] X.L. Wang, C. Zhang and P. Ouyang, The possibility of separation saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, *J. Membr. Sci.*, 204 (2002) 271–281.
- [8] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms and C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 156 (1999) 29–41.

Publication 3:

Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane

Saliha Bouranene, Patrick Fievet , Anthony Szymczyk, Mohamed El-Hadi Samar, Alain Vidonne

Journal of Membrane Science 325 (2008) 150–157



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/memsci

Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane

Saliha Bouranene^a, Patrick Fievet^{a,*}, Anthony Szymczyk^b, Mohamed El-Hadi Samar^c, Alain Vidonne^a

^a Université de Franche-Comté, Institut UTINAM (UMR-CNRS 6213), 16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

^b Université de Rennes 1/ENSCR, Chimie et Ingénierie des Procédés (UMR 6226 CNRS), 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France

^c Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département des Génies des Procédés, Université Badji-Mokhtar, B.P. 12, El-Hadjar, Annaba 23200, Algérie

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 December 2007

Received in revised form 30 June 2008

Accepted 9 July 2008

Available online 17 July 2008

Keywords:

Nanofiltration

Polyamide membrane

Cobalt and lead

Rejection

Concentration polarization

ABSTRACT

The potential use of nanofiltration polyamide membrane for removing cobalt and lead ions from wastewater was investigated. Rejection experiments were conducted with $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in both single-salt solutions and mixtures. Experimental rejection rates were corrected for concentration polarization phenomenon by means of film theory. The structural features of the membrane (pore radius and thickness-to-porosity ratio) were first estimated from the fitting of glucose rejection rates. Its surface charge properties were then investigated in single-salt solutions at pH values between 3 and 7. Rejection of both heavy metal ions was found to be influenced by operating conditions such as permeate flux, solution pH and feed salt concentration. In single-salt solutions, rejection of lead was higher than that of cobalt at $\text{pH} \geq 5$. This behavior may be explained by (i) higher normalized volume charge density in the $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ than in the $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution and (ii) lower ionic strength of the $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution as compared with the $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution. At $\text{pH} < 5$, the dielectric exclusion would be more important for $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ than for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Lead rejection was almost the same in both single-salt solutions and ternary mixtures, whereas cobalt rejection was strongly affected by the presence of lead. Cobalt was found to be rejected much more than lead in mixtures at equal mass concentrations, the difference between rejections of the two cations being greater as pH increased.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The removal of heavy metals from wastewater is of critical importance due to their high toxicity and tendency to accumulate in living organisms [1]. In addition, heavy metals are detrimental to the environment because of their non-biodegradable and persistent nature [2]. The pollution sources of these metals in water are industrial activities, such as automotive industries, metal finishing, electroplating, battery manufacturing, mining, and textile industries which release various concentrations of heavy metals [3].

Cobalt and lead are common pollutants found in various industrial effluents. They constitute a great part in the water pollution, and exposure to these contaminants present even in low concentration can prove harmful to human health due to their incidence on the development of serious illness and disorders [4]. Consequently, removal of cobalt and lead cations from both industrial and municipal water is of extreme importance [5], and interest

continues in developing efficient methods for removing these metals from wastewater streams [6]. During the last decade, extensive research works have focused on the removal of cobalt and lead ions from wastewater by means of diverse techniques including solvent extraction [7], chemical precipitation [1,8], ion flotation [9], ion exchange [10,11] and adsorption on solids such as activated carbon [4,12,13], metal oxides [14], clays [2,15,16], orange peel cellulose adsorbents [3], fish scales [5] and recycled wool [17].

Membrane separation processes are promising techniques for separating heavy metals from aqueous solutions [6,18–21]. Hybrid complexation/ultrafiltration process [22] and liquid membranes [23–25] were the most frequently used techniques used for the removal of cobalt and lead. A major drawback of these techniques is that they make use of non-biodegradable chemicals (complexing agents, organic solvents, ...) which may remain in the effluent. It must be mentioned that Kim et al. [26] recently used humic substances as complexing agent instead of synthetic chemicals to remove cobalt by means of complexation-enhanced ultrafiltration.

Nanofiltration (NF) appears as an attractive alternative technique since it allows (i) the removal of multi-valent ions without chemical additives, (ii) continuous separation and (iii) treatment of rather large feed water flowrates. Separation mechanisms in

* Corresponding author. Tel.: +33 8166 20 32; fax: +33 8166 62 88.
E-mail address: patrick.fievet@univ-fcomte.fr (P. Fievet).

NF involve size exclusion as well as Donnan and dielectric effects [27,28] which allow charged solutes much smaller than the membrane pores to be rejected along with bigger uncharged solutes. Only limited studies involving NF of lead are reported in the literature [1,8,19] and, to our knowledge, the potentialities of NF for removing cobalt ions have not yet been studied.

The aim of this work was to investigate the potential of a NF membrane, labeled AFC 30, in removing cobalt and lead ions from aqueous solutions. Single-salt solutions as well as ternary mixtures with equal mass concentration of metals will be considered.

2. Theory

2.1. Concentration polarization

When a pressure gradient acts on a solution adjacent to a membrane, solvent flows through the membrane and partial permeation of solute occurs. The non-permeated solute accumulates in the vicinity of the membrane surface within the boundary layer, and hence a concentration profile develops (Fig. 1). This phenomenon, called concentration polarization, can be described by means of film theory [29,30].

For an electrolyte solution, the mass balance within the film layer yields

$$j_i = -D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i F c_i D_{i,\infty}}{RT} \frac{d\psi}{dx} + c_i J_v \quad (1)$$

where j_i is the molar flux of ion i , $D_{i,\infty}$ its diffusion coefficient (value at infinite dilution), z_i its charge number, c_i its concentration, F the Faraday constant, R the ideal gas constant, T the absolute temperature, ψ the electrical potential inside the film layer and J_v the permeate flux. The three terms on the right-hand side of Eq. (1) represent the diffusive, electromigrative and convective components of the molar flux, respectively.

Ionic molar flux j_i is related to the bulk concentration of ion i in the permeate, $c_{i|\Delta x^+}$, as follows:

$$j_i = J_v c_{i|\Delta x^+} \quad (2)$$

In a steady-state filtration process, no net electric current flows through the membrane and thus electric current density is zero.

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad (3)$$

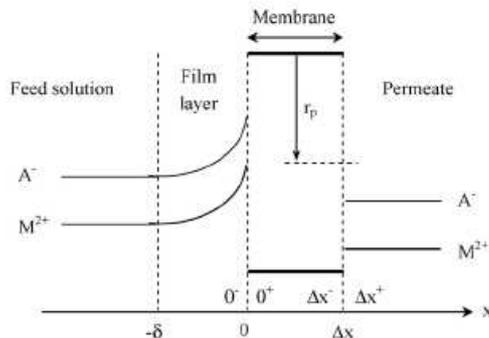


Fig. 1. Schematic representation of the concentration polarization phenomenon. Film layer and membrane for two-ion system.

2.1.1. Single-salt solutions

For a single-salt solution, the integration of Eq. (1) across the polarization layer (i.e. from $x = -\delta$ to $x = 0^-$) while considering Eqs. (2) and (3) and the electroneutrality conditions within both the polarization layer and the permeate, lead to [30]

$$R_{int} = \frac{R_{obs} \exp(J_v/k)}{1 - R_{obs}(1 - \exp(J_v/k))} \quad (4)$$

where R_{int} denotes the intrinsic rejection rate, R_{obs} the observed rejection rate and k the mass-transfer coefficient in the polarization layer.

As can be seen, the right-hand side of Eq. (4) only contains measurable (R_{obs} and J_v) and calculable (k) parameters.

Rejection rates are defined as

$$R_{int} = 1 - \frac{c_{salt|\Delta x^+}}{c_{salt|0^-}} \quad (5)$$

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_{salt|\Delta x^+}}{c_{salt|-\delta}} \quad (6)$$

where $c_{salt|x}$ denotes the salt concentration at the axial position x (with $x = -\delta, 0^-$ and Δx^+).

The observed rejection rate corresponds to an experimentally measured value unlike the intrinsic rejection rate which can only be computed. R_{int} is called the intrinsic rejection rate because it is independent of the concentration polarization phenomenon and thus characterizes the real performances of the membrane.

For a single-salt solution, k is given by

$$k = \frac{D_{salt}}{\delta} \quad (7)$$

with δ , the thickness of the polarization layer and D_{salt} , the effective diffusivity of the salt, defined as

$$D_{salt} = \frac{(|z_1| + |z_2|)D_{1,\infty}D_{2,\infty}}{|z_1|D_{1,\infty} + |z_2|D_{2,\infty}} \quad (8)$$

The mass-transfer coefficient is often assessed from a Sherwood correlation which is expressed as follows

$$Sh = \frac{k d_h}{D_{salt}} = \alpha_1 Re^{\alpha_2} Sc^{\alpha_3} \quad (9)$$

with Sh the Sherwood number, d_h the hydraulic diameter of the feed channel, Re the Reynolds number, Sc the Schmidt number and $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ the empirical coefficients depending on hydrodynamic conditions.

It must be noted that Eqs. (4), (7) and (9) are also applicable to uncharged solutes. In this case, D_{salt} is replaced by the diffusivity of the uncharged solute.

2.1.2. Electrolyte mixtures

For solutions containing more than two types of ions, the above-mentioned approach can no longer be used. Indeed, as mentioned by Geraldes and Diná Afonso [31], the different ions usually move at distinct rates within the polarization layer, making it impossible to define effective diffusivity of the ion mixture. However, the concentration profiles across the polarization layer can be calculated numerically.

From Eqs. (1)–(3), the axial ionic concentration and electric potential gradients within the polarization layer can be derived.

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_v}{D_{i,\infty}} (c_i - c_{i|\Delta x^+}) - \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (10)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{-\sum_i z_i D_{i,\infty} (dc_i/dx) + J_v \sum_i z_i c_i}{(F/RT) \sum_i z_i^2 c_i D_{i,\infty}} \quad (11)$$

Eqs. (10) and (11) can be solved numerically by using the boundary conditions $c_i = c_{i,b}$ at $x = -\delta$ and $c_i = c_{i,0}$ at $x = 0^-$ together with the electroneutrality condition within the polarization layer.

Applying Eqs. (7) and (9) to the different ions in an electrolyte mixture may lead to a number of δ values equal to the number of ions in the solution. However, the electroneutrality condition within the boundary layer implies that there must be a single thickness δ . To take into account the electroneutrality condition within the boundary layer, Bowen and coworkers [30,32] assumed that ion transport is ruled by the slowest ion. Polarization layer thickness was then computed on the basis of the mass-transfer coefficient of the slowest ion, using its diffusivity. On the other hand, other authors [33] considered that film-layer thickness is equal to the value of δ computed for the ion with the highest diffusivity, i.e. the ion leading to the highest δ value. The second approach is considered throughout this work.

It must be stressed that a simple and accurate alternative approach to the resolution of the differential Nernst-Planck equations within film theory was recently developed by Geraldes and Diná Afonso [31] for predicting the concentration polarization in multi-ionic solutions. This new methodology has the advantage of avoiding assumption of film-layer thickness.

2.2. Rejection rate of uncharged solutes

The model used to describe the transport of uncharged solutes through the membrane is based on Eq. (1) modified by hydrodynamic coefficients accounting for the effect of finite pore size on the diffusive and convective components of solute transport (the electromigrative component of the molar flux j_i is zero for uncharged solutes). A steric partitioning coefficient is introduced so as to account for the distribution of solute at both $0^+|0^-$ and $\Delta x^-|\Delta x^+$ interfaces. This model, which has been described in detail in several works [30,34,35], leads to the following expression for the intrinsic rejection rate of uncharged solutes.

$$R_{int} = 1 - \frac{c_i|\Delta x^+}{c_i|0^-} = 1 - \frac{\phi_i K_{i,c}}{1 - [(1 - \phi_i K_{i,c}) \exp(-Pe)]} \quad (12)$$

where ϕ_i is the steric partitioning coefficient for solute i which in cylindrical pores is given by

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (13)$$

and Pe , the Peclet number, defined as

$$Pe = \frac{K_{i,d} J_v \Delta x}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} \quad (14)$$

where λ_i is the ratio of the solute Stokes radius ($r_{i,Stokes}$) to the pore radius (r_p), Δx the effective thickness of the membrane active layer, A_k its porosity, $K_{i,d}$ the hindrance factor for diffusion inside pores and $K_{i,c}$ the factor accounting for the effect of pore walls on solute convective flux. The expressions of $r_{i,Stokes}$, $K_{i,d}$ and $K_{i,c}$ are given in the Appendix.

The rejection rate at a given filtration flux J_v is thus a function of two parameters, λ_i and $\Delta x/A_k$. Eqs. (12) and (13) show that the rejection increases with the permeate flux and reaches a limiting value $R_{int}^{lim} = 1 - \phi_i K_{i,c}$ at infinite permeate flux.

3. Experimental

3.1. Filtration experiments

Filtration experiments were performed with the cross-flow filtration unit schematically shown in Fig. 2. It was equipped with a tubular polyamide membrane (AFC 30) supplied by PCI Membrane System, and which has a filtration area of 0.022 m² and a

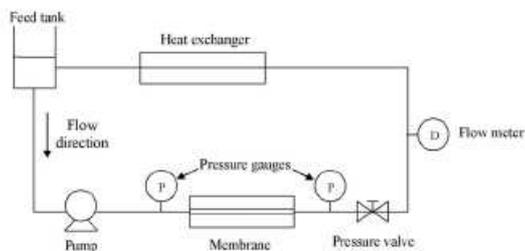


Fig. 2. Nanofiltration set-up.

hydraulic radius of 0.012 m. The solution was pumped from the feed container into the membrane module by means of a volumetric pump. The retentate stream was continuously recycled. The permeate stream was collected into a beaker to determine volume flow of the permeate (J_v) and its composition.

Feed solution temperature was maintained constant ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) by means of a heat exchanger. The experiments were performed over a pressure range of 5–35 bar. For each pressure, a sample of permeate solution was taken after a 30-min filtration run. This time was found to be sufficient to reach constant permeate flux and rejection. All solutions were prepared from demineralised water (conductivity less than $1 \mu\text{S}/\text{cm}$).

In order to determine the structural properties of the membrane (pore radius and thickness-to-porosity ratio), filtration experiments were carried out with a glucose (analytical grade; Fisher Scientific) solution at 2 g L^{-1} .

Single-salt solutions and electrolyte mixtures were prepared from $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ supplied by Fisher Scientific. For measurements carried out at various pH in the 3–7 range, the concentration of each metal was fixed at 100 mg L^{-1} in both single-salt solutions and mixtures, the ratio of molecular weights of lead and cobalt being 3.5. The pH of the various solutions was adjusted using NaOH or HNO_3 . When the salt was changed, the membrane was first washed with demineralised water. Chemical cleaning was next performed by circulation of a basic solution (NaOH at 10^{-4} M) for 30 min at 50°C and 10 bars. Finally, the circuit was rinsed again with demineralised water. This procedure was followed to restore the initial pure-water permeability of the membrane. Verification was made that the basic washing did not significantly change the ion rejection rate of the membrane.

The influence of concentration on the rejection rate of both cobalt and lead was investigated with the following mixtures at equal mass concentrations: $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100, 400, 900$ and 1600 mg L^{-1} . Measurements were carried out at constant permeate flux ($122 \pm 2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) and natural pH (5.4 ± 0.1).

The Schmidt and Reynolds numbers were assessed in the range of 627–718 and 13,900–14,700, respectively. The following set of empirical coefficients was then used in Eq. (9) to compute the mass-transfer coefficient [36,37]: $\alpha_1 = 0.023$, $\alpha_2 = 0.875$ and $\alpha_3 = 0.25$.

3.2. Analytical methods

The glucose samples were analyzed by oxidation with iodine solution whereas the cobalt and lead ion solutions in the single-salt solutions were determined by UV-visible spectrophotometer (Analytikjena) at the wavelength of 213 and 242 nm, respectively using EDTA as complexing agent at pH 10.0.

In the mixed-salt solutions (cobalt/lead), the lead ions were also analyzed at 242 nm by spectrophotometry with the presence of EDTA at pH 10.0, the cobalt ions being determined at 216 nm after

deduction of the molar extinction coefficients, $\epsilon(\text{Pb}^{2+})$ and $\epsilon(\text{Co}^{2+})$, at this wavelength using the same complexant and at the same pH.

3.3. Tangential streaming potential and conductance measurements

The transversal (or transmembrane) streaming potential technique is not really suitable for the electrokinetic characterization of NF active layers due to the influence of both support layers on the overall streaming potential arising across multi-layer membranes [38,39] and selective properties of the active layer [39–41]. In such cases, tangential streaming potential measurement appears as an alternative method providing direct information about the membrane top layer (i.e. active layer).

For streaming potential measurements, experiments were conducted with a ZETACAD zetameter (CAD Instrumentation, France). The apparatus measures the streaming potential resulting from the pressure-driven flow of an electrolyte solution through a thin slit channel formed by two identical membrane surfaces facing each other. The pressure difference between the channel ends was controlled by means of a differential pressure sensor. The streaming potential ($\Delta\psi_s$) that develops along the channel was measured by means of two Ag/AgCl wire electrodes placed at the inlet and outlet of the channel and linked to a high input impedance millivoltmeter.

For conductance measurements, the measurement cell also includes two other spiral Ag/AgCl electrodes placed on each side of the channel. Conductance measurements were performed using ac galvanostatic four electrode mode: the spiral Ag/AgCl electrodes are used to inject the current (input perturbation) whereas Ag/AgCl wires are used to measure the resulting electrical potential difference. Electrical conductance measurements were carried out without liquid flow at various frequencies ranging from 10^5 to 10^{-1} Hz by means of an electrochemical impedance spectrometer (Solartron 1286 electrochemical interface and Solartron 1255 frequency response analyzer).

The entire set-up and the measuring procedure are presented in a previous work [42,43].

Samples of tubular membranes were cut in order to obtain flat sheets ($75 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) and then soaked overnight in single-salt solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ at various pH values ranging from 3 to 7 in order to equilibrate the membrane surfaces with the measuring solution. The concentration was 100 mg L^{-1} for both cobalt and lead ions. Measurements were taken using a single spacer, i.e. for a single channel height estimated from the measurement of the liquid volume flow through the channel at various pressure differences [44]. A value of $400 \mu\text{m}$ was determined.

The zeta potential of the active layer responsible for the selectivity of the membrane was determined according to [42,43]:

$$\frac{\Delta\psi_s}{\Delta P} G_t = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} \left(\frac{2hL_c}{l} \right) \zeta \quad (15)$$

where $\Delta\psi_s$ is the streaming potential, ΔP the pressure difference across the channel, G_t the electric conductance between the channel ends, ϵ_0 the vacuum permittivity, ϵ_r the relative dielectric constant of the solvent, η its dynamic viscosity, $2h$ the channel height, L_c its width, l its length, and ζ the zeta potential.

4. Results and discussion

4.1. Membrane characterization

Separation properties such as permeability and permselectivity of a porous membrane depend, to a great extent, on its structural

features such as pore size, porosity and thickness as well as its surface charge properties.

4.1.1. Structural features

Membrane permeability can be inferred from the slope of the straight line obtained when plotting the variation of the permeate flux versus the transmembrane pressure difference. A pure-water permeability of about $5.9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}$ was found for the AFC 30 membrane. This value is in agreement with that obtained by Labbez et al. [45].

Before each experiment, the pure-water permeability of the membrane was checked for integrity. A slight variation of about 11% was found over the whole set of experiments, proving that the membrane structure was not significantly modified. The mean pore size, r_p , and the effective membrane thickness-to-porosity ratio, $\Delta x/A_k$, are two other important parameters in terms of membrane characterization. Rejection measurements of uncharged solutes allow characterization of the membrane in terms of these two parameters. Fig. 3 shows the glucose rejection rates versus the permeate flux. As expected, the rejection increases with the permeate flux. A non-negligible concentration polarization comes to light since the intrinsic rejection rate significantly deviates from the observed rejection rate. For example, the concentration $c_l = c_{l0}$ of glucose near the membrane surface at $J_v = 136 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ is approximately 4 g L^{-1} (instead of 2 g L^{-1} in the bulk solution). The values of r_p and $\Delta x/A_k$ obtained from the fitting procedure and Eq. (12) (solid line in Fig. 3), are 0.55 nm and $2.43 \mu\text{m}$, respectively. These parameters can also be estimated from water permeability assuming a Hagen–Poiseuille relation ($J_v = (r_p^2/8\eta) \chi (\Delta x/A_k) \Delta P$) for flow through the active layer of the membrane and a negligible pressure drop through its support layer. A value of 0.53 nm is obtained for r_p by setting $\Delta x/A_k = 2.43 \mu\text{m}$ in the Hagen–Poiseuille relation. A value of $2.59 \mu\text{m}$ is obtained for $\Delta x/A_k$ by taking setting $r_p = 0.55 \text{ nm}$. These data are in agreement with those deduced from fitting glucose rejection rates.

4.1.2. Surface charge properties

Fig. 4 shows the pH dependence of the zeta potential (ζ) for single-salt solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. As can be seen, the polyamide active layer exhibits a sign reversal at pH close to 6.2 in $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution. This amphoteric behavior probably results from the presence of both carboxylic and amine groups on the membrane

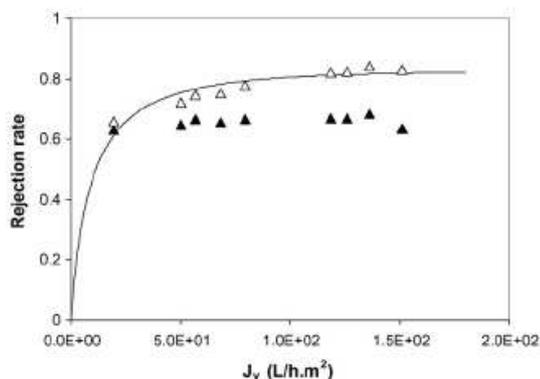


Fig. 3. Variation of the observed (\blacktriangle) and intrinsic (\triangle) rejection rates with permeate flux (J_v); glucose solution at 2 g L^{-1} ; calculations of R_{int} have been carried out by considering the fluid density equals 1, $\eta = 0.89 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ and $D_{\text{glucose}} = 6.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [34].

surface. It must be stressed that the surface charge may also result from adsorption of ions from the solution. The pH of 6.2 which corresponds to the isoelectric point is higher than what we had obtained with the same membrane in KCl solution (value close to 5.3) [44]. This result can be attributed to the specific adsorption of cobalt cations on the membrane surface. No isoelectric point is observed in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution on the studied pH range. The extrapolation of the curve ζ -pH at $\zeta=0$ for this salt would lead to an isoelectric point close to 7.0. The shift in the isoelectric point towards a higher pH with respect to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution suggests that the adsorption would be more important for lead than for cobalt ions. According to this result, the membrane should be also positively charged in mixed solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ at pH lower than 6.2.

Given that the electric charge carried out by the membrane is also dependent upon the ionic strength, zeta potentials were then related to the electrokinetic charge density (σ_{ek}) according to Gouy–Chapman theory [46].

$$\sigma_{ek} = -\text{sign}(\zeta) \sqrt{\left(2\varepsilon_0\varepsilon_rRT \sum_i c_{i|G} \left[\exp\left(\frac{-z_i F \zeta}{RT}\right) - 1 \right] \right)} \quad (16)$$

When dealing with transport through porous membranes, it is convenient to express the membrane charge in terms of volume charge density, X , which represents the effective mole number of fixed charges per unit of pore volume. Assuming that the electrokinetic charge density on the membrane top surface is the same as that within the active-pore layer, X can then be calculated. For cylindrical pores, the relation between X and σ_{ek} takes the form:

$$X = -\frac{2\sigma_{ek}}{r_p F} \quad (17)$$

The volume charge density deduced from the tangential streaming potential may provide only a rough estimate of the charge density within pores. However, as mentioned previously, the conventional transversal technique is hardly applicable through ion-selective membranes such as NF membranes.

Moreover, in order to take into account the screening of the surface charge by the number of ions in solution, which is different between $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solutions, the normalized volume charge density (ξ) of the membrane, defined as the ratio of the effective membrane volume charge density to the total charge concentration in solution expressed in equivalents of charge per volume unit, is also plotted as a function of pH in Fig. 4. It appears that the normalized volume charge density is higher for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ than for $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. As can be seen, the normalized volume charge

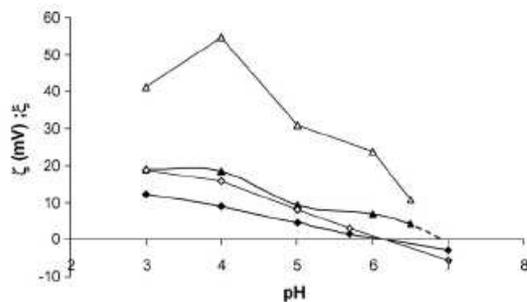


Fig. 4. Zeta potential (ζ) and normalized volume charge density (ξ) of the membrane versus pH: \blacktriangle : ζ in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution ($[\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$); \blacklozenge : ζ in $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Co}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$); \triangle : ξ in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution ($[\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$); \diamond : ξ in $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Co}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$).

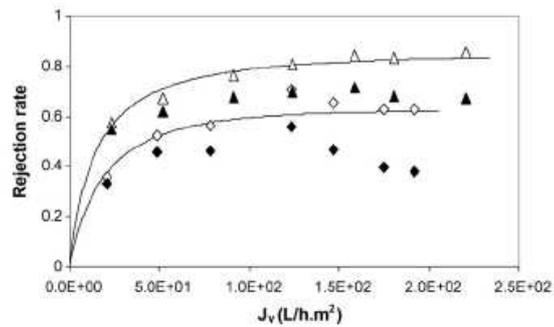


Fig. 5. Intrinsic and observed rejection rates of cobalt and lead ions versus permeate flux for single-salt solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ at pH 5.0 ± 0.1 . Cation concentration: 100 mg L^{-1} ; symbols: experimental data; \blacklozenge : $R_{obs}(\text{Co}^{2+})$; \diamond : $R_{int}(\text{Co}^{2+})$; \blacktriangle : $R_{obs}(\text{Pb}^{2+})$; \triangle : $R_{int}(\text{Pb}^{2+})$; full lines: trend curves.

density decreases at pH 3 for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ although electrokinetic measurements indicate that the effective volume charge density (not shown in Fig. 4) is the highest at this pH. This results from the ion-shielding effect.

4.2. Rejection rates of single-salt solutions

Fig. 5 shows the variation of the rejection rates of cobalt and lead ions in single-salt solutions as a function of permeate flux (J_v) for a concentration of 100 mg L^{-1} , at pH 5.0. As can be seen, the intrinsic rejection rates are much higher than the observed rejection rates, indicating that significant concentration polarization occurs. The results show that the observed rejection rates increase with the permeate flux, reach a maximum, and then decrease, caused by the great increase in the solute concentration in the vicinity of the membrane [47,48]. Lead rejection is higher than that of cobalt. It can be concluded that the rejection of both ions by the AFC 30 membrane is not governed by steric hindrance, otherwise the reverse order would be expected ($r_{\text{Pb}^{2+}+\text{Stokes}} = 0.26 \text{ nm}$ and $r_{\text{Co}^{2+}+\text{Stokes}} = 0.34 \text{ nm}$). Moreover, a purely steric rejection mechanism would lead to much lower limiting rejection rates. Values of 41% and 19% are obtained from the SEDE model [28] for cobalt and lead ions, respectively, by considering cylindrical pores, which means that additional phenomena play an important role in the exclusion mechanism of these ions. Since cobalt and lead ions have the same valence, this behavior may be explained by the Donnan exclusion and/or dielectric effects via the contribution of image forces arising because of the difference in dielectric constants between the membrane matrix and the solution filling pores. Indeed, it is well known that the parameter responsible for the Donnan electric exclusion is the normalized volume charge density which is higher in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ than in $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution (Fig. 4). Image forces become weaker as the electrolyte concentration increases due to a greater screening of the interaction between the ions and their images [27,28], leading to lower ion rejection rates. It must be noted that, at pH 5.0, volume charge densities are very close for both salts ($X = 28$ and 30 mol m^{-3}), which means that the screening of dielectric exclusion by the fixed charge on the membrane pores is similar for both salts.

Fig. 6 shows the limiting intrinsic rejection rates of both cobalt and lead ions in single and mixed-salt solutions at various pH.

For single-salt solutions, it appears that rejection is affected by the pH, which confirms that ion rejection is not governed only by steric effects. The increase in rejection rates with decreasing pH may be explained by the increase in the normalized volume

charge density of the membrane (except for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ from pH 4–3), leading to a higher Donnan exclusion between cations and positive surface sites, and possibly stronger Born dielectric effect. This dielectric effect is connected with the lowering of the dielectric constant of a solution inside nanodimensional pores. Indeed, it was recently shown that the presence of fixed charges at the pore walls could significantly decrease the effective dielectric constant inside the pores [49] and therefore increase the Born dielectric exclusion. As for the influence of the dielectric exclusion via the image forces, no conclusion is possible because the increase in the membrane charge screens the interaction between the ions and the polarized surface, whereas the decrease in the dielectric constant of the solution inside pores strengthens the contribution of image forces [28].

We can also remark that lead rejection is higher than that of cobalt at $\text{pH} \geq 5$ but they become similar at pH 3 and 4, whereas the normalized volume charge density is higher for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ than for $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. This result is due to a change in the importance of rejection mechanisms with, for example, stronger dielectric exclusion for $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ than for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at pH 3 and 4. It must be noted when the pH of solutions is adjusted at these values, H^+ ions become non-negligible as compared with cobalt and lead ions. The rejection of cobalt ions seems to be more affected by the addition of another cation (i.e. H^+) in the solution unlike the rejection of lead ions. Indeed, the limiting rejection rate increases more strongly with decreasing pH for $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ than for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{pH} < 5$.

4.3. Rejection rates of mixtures

Besides the effect of pH, the effect of ion mixing was also investigated. As shown in Fig. 6, in the mixed-salt solutions, the limiting rejection of cobalt was much higher than that of lead regardless of pH. For example, at pH 4.0, the rejection rates of cobalt and lead ions were around 96% and 79%, respectively, unlike what was observed with single-salt solutions. This behavior may be explained by electric effects. Indeed, the membrane is most probably positively charged in the mixed-salt solutions at $\text{pH} < \sim 6.2$ since it was found to be positive in single-salt solutions on this pH range (Fig. 4). In this case, both cobalt and lead ions are coions, the lead capable of crossing the membrane faster than the cobalt under the action of the transmembrane electrical potential gradient due to their higher diffusivity ($D_{\text{Pb}^{2+},\infty} = 9.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ and $D_{\text{Co}^{2+},\infty} = 7.32 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) and consequently lead is rejected less. As can be

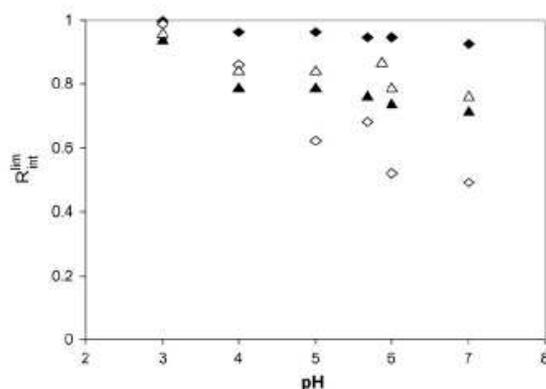


Fig. 6. Limiting rejection rates of cobalt and lead ions as a function of pH for single and mixed-salt solutions. Feed concentration: $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; (◆: Co^{2+} , ▲: Pb^{2+}) in mixed-salt solutions; (◇: Co^{2+} , △: Pb^{2+}) in single-salt solutions.

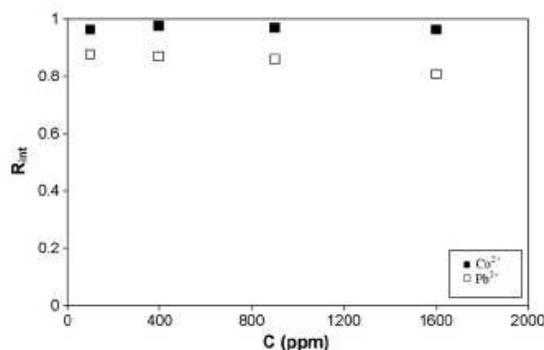


Fig. 7. Intrinsic rejection rate of cobalt and lead ions at $J_v = 122 \pm 2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ versus concentration of each cation in the mixed-salt solutions; $\text{pH} 5.4 \pm 0.1$.

seen in Fig. 6, the rejection of lead ions is again little affected by the addition of another cation in the solution, unlike the rejection of cobalt ions.

Fig. 7 shows the variation of the intrinsic rejection rates of cobalt and lead ions as a function of concentration in mixed-salt solutions, at $J_v = 122 \pm 2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and $\text{pH} 5.4$. The rejection of cobalt is always higher than that of lead and is less affected by the concentration within the range of concentrations under consideration. Indeed, when the concentration of ions was varied from 100 to 1600 mg L^{-1} , the intrinsic rejection rate of cobalt ions decreased by less than 1% while that of lead ions declined by about 8%. This finding shows that the rejection of cobalt and lead ions by the AFC 30 membrane is not strongly influenced by ionic concentration.

5. Conclusion

Rejection rate experiments were performed so as to evaluate the ability of the AFC 30 membrane for removing cobalt and lead ions from aqueous solutions. At constant permeate flux of $122 \pm 2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and ion concentration of 1600 mg L^{-1} in mixed-salt solution, the intrinsic rejection rate of cobalt was $\sim 97\%$ and that of lead $\sim 81\%$. It can be concluded that this membrane presents a potential for the purification of wastewater from heavy metals.

The influence of operating conditions was investigated. For single-salt solutions, results showed that the rejection of cobalt and lead ions was strongly affected by the variation of pH. The increase in rejection rates with decreasing pH can be explained by the increase in the normalized volume charge density of the membrane, which leads to a higher electric exclusion and possibly stronger Born dielectric effect. It was also found that the rejection of cobalt was lower than that of lead at $\text{pH} \geq 5$ but both became similar at $\text{pH} < 5$. The behavior observed at $\text{pH} \geq 5$ is probably due to the fact that (i) the normalized volume charge density is higher in the $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ than in the $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution, and (ii) the ionic strength of the $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution is lower than that of the $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution. At $\text{pH} < 5$, dielectric exclusion would be more important for $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ than for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. On the other hand, in mixed-salt solutions the rejection of cobalt was always higher than that of lead regardless of pH. These findings show the difference in the selectivity of the membrane AFC 30 towards cobalt and lead ions. Conducting rejection rate experiments with ion concentrations lower and higher than those used in the present study would be interesting to better define the range of applicability of the AFC 30 membrane for the removal of cobalt and lead from wastewater.

Appendix A. Appendix

The solute radius is calculated according the well-known Stokes–Einstein relation:

$$r_{i,Stokes} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{i,\infty}} \quad (A1)$$

with k_B the Boltzmann constant, T the temperature and η the solvent viscosity.

For cylindrical pores, $K_{i,d}$ and $K_{i,c}$ are described as [50]

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \quad (A2)$$

$$K_{i,c} = \frac{(2 - \phi_i)K_{i,s}}{2K_{i,t}} \quad (A3)$$

where $K_{i,t}$ and $K_{i,s}$ are hydrodynamics functions given by

$$K_{i,t} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n(1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3}\lambda_i^n \quad (A4)$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n(1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3}\lambda_i^n \quad (A5)$$

with $a_1 = -73/60$, $a_2 = 77.293/50.400$, $a_3 = -22.5083$, $a_4 = -5.6117$, $a_5 = -0.3363$, $a_6 = -1.216$, $a_7 = 1.647$, $b_1 = 7/60$, $b_2 = -2.227/50.400$, $b_3 = 4.0180$, $b_4 = -3.9788$, $b_5 = -1.9215$, $b_6 = 4.392$, $b_7 = 5.006$.

Nomenclature

A_k	porosity of the membrane active layer
c_i	concentration of solute i
d_h	hydraulic diameter
$D_{i,\infty}$	bulk diffusion coefficient of solute i at infinite dilution
D_{salt}	effective diffusivity of the salt
F	Faraday constant
G_t	electric conductance between the channel ends
h	half-height of the slit channel
j_i	molar flux density of solute i
j_v	permeate flux
k	mass-transfer coefficient in the polarization layer
k_B	Boltzmann constant
$K_{i,c}$	hydrodynamic coefficient accounting for the effect of pore walls on convective transport
$K_{i,d}$	hydrodynamic coefficient for hindered diffusion inside pores
$K_{i,s}$	hydrodynamics function
$K_{i,t}$	hydrodynamics function
l	length of the slit channel
L_c	width of the slit channel
ΔP	hydrostatic pressure difference
Pe	Peclet number
$r_{i,Stokes}$	Stokes radius of solute i
r_p	pore radius
R	ideal gas constant
R_{int}	intrinsic rejection rate
R_{obs}	observed rejection rate
Sc	Schmidt number

Sh	Sherwood number
T	temperature
x	coordinate
Δx	effective thickness of the active layer
X	volume charge density
z_i	charge number of ion i

Greek symbols

δ	thickness of the polarization layer
$\Delta\varphi_s$	streaming potential
ε_0	vacuum permittivity
ε_r	dielectric constant of the solvent
ζ	zeta potential
η	dynamic viscosity of the fluid
λ_i	ratio of the Stokes radius of solute i to the pore radius
ξ	normalized volume charge density
σ_{ek}	electrokinetic charge density
ϕ_i	steric partitioning coefficient for solute i
ψ	local electrical potential inside pore

References

- [1] M.J. González-Muñoz, M.A. Rodríguez, S. Luque, J.R. Álvarez, Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, *Desalination* 200 (2006) 742–744.
- [2] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous solutions, *J. Environ. Manag.* 87 (2008) 46–58.
- [3] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids Surf. A* 317 (2008) 512–521.
- [4] E.B. Susan, J.O. Trudy, B. Mark, A.D. Dean, A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469–2479.
- [5] A. Basu, S. Mustafiz, M.R. Islam, N. Bjorndalen, M.S. Rahaman, O. Chaalal, A comprehensive approach for modelling sorption of lead and cobalt ions through fish scales as an adsorbent, *Chem. Eng. Com.* 193 (2006) 580–605.
- [6] L. Ghezzi, G. Monteleone, B. Robinson, F. Secco, M.R. Tiné, M. Venturini, Metal extraction in water/micelle systems: complex formation, stripping and recovery of Cd(II), *Colloids Surf. A* 317 (2008) 717–721.
- [7] M.G.B. Drew, M.R.St.J. Foreman, A. Geist, M.J. Hudson, F. Marken, V. Norman, M. Weigl, Synthesis, structure, and redox states of homoleptic d-block metal complexes with bis-1,2,4-triazin-3-yl-pyridine and 1,2,4-triazin-3-yl-bipyridine extractants, *Polyhedron* 25 (2006) 888–900.
- [8] S.M.C. Ritchie, D. Bhattacharyya, Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 21–32.
- [9] H. Polat, D. Erdogan, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 21–32.
- [10] S. Rengaraj, S.H. Moon, Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Water Res.* 36 (2002) 1783–1793.
- [11] R.M.R. Malherbe, J.J.D. Hernandez, W.D. Valle, E. Toledo, Lead, copper, cobalt and nickel removal from water solutions by dynamic ionic exchange in LECA zeolite beds, *Int. J. Environ. Pollut.* 31 (2007) 292–303.
- [12] V.G. Serrano, A.M. Garcia, A.E. Mansilla, C.V. Calahorra, adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon, *Water Res.* 32 (1998) 1–4.
- [13] M. Ghaedi, F. Ahmadi, A. Shokrollahi, Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 272–278.
- [14] D. Dong, L. Liu, X. Hua, Y. Lu, Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings, *Microchem. J.* 85 (2007) 270–275.
- [15] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Interaction of metal ions with clays. I. A case study with Pb(II), *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 199–208.
- [16] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO-kaolinite and ZrO-montmorillonite surfaces in aqueous medium, *Colloids Surf. A* 317 (2008) 71–79.
- [17] M. Radetić, D. Radojević, V. Ilić, D. Jocić, D. Povre nović, B. Potkonjak, N. Puač, P. Jovančić, Removal of metal cations from wastewater using recycled wool-based non-woven material, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 605–614.
- [18] A.W. Mohammad, R. Othaman, N. Hilal, Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating, *Desalination* 168 (2004) 241–252.

- [19] D. Jakobs, G. Baumgarten, Nanofiltration of nitric acidic solutions from Picture Tube production, *Desalination* 145 (2002) 65–68.
- [20] N. Ben Frarès, S. Taha, G. Dorange, Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, *Desalination* 185 (2005) 245–253.
- [21] E. Chilyumova, J. Thöming, Nanofiltration of bivalent nickel cations—model parameter determination and process simulation, *Desalination* 224 (2008) 12–17.
- [22] S. Szöke, G. Pätzay, L. Weiser, Cobalt(III) EDTA complex removal from aqueous alkaline borate solutions by nanofiltration, *Desalination* 175 (2005) 179–185.
- [23] L. Kardivarento, The membrane extraction of mercury, lead and cadmium with dithizone in multiple emulsions, *Russ. J. Inorg. Chem.* 36 (1991) 1067–1070.
- [24] S. Bouranene, M.E.H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, *Acta Chim. Slov.* 50 (2003) 663–675.
- [25] B. Swain, J. Jeong, J.C. Lee, G.H. Lee, Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272 as an extractant: a comparison study, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 139–148.
- [26] H.J. Kim, K. Baek, B.K. Kim, J.W. Yang, Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt, *J. Hazard. Mater.* 122 (2006) 31–36.
- [27] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Adv. Colloids Int. Sci.* 85 (2000) 193–230.
- [28] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Membr. Sci.* 252 (2005) 77–88.
- [29] A.L. Zydney, Stagnant film model for concentration, polarization in membrane systems, *J. Membr. Sci.* 130 (1997) 275–281.
- [30] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Diafiltration by nanofiltration: prediction and optimization, *J. AIChE* 44 (1998) 1799–1812.
- [31] V. Geraldes, M. Diná Afonso, Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 20–27.
- [32] W.R. Bowen, B. Cassey, P. Jones, D.L. Oatley, Modelling the performance of membrane nanofiltration-application to an industrially relevant separation, *J. Membr. Sci.* 242 (2004) 211–220.
- [33] X. Lefebvre, J. Palmeri, J. Sandeaux, R. Sandeaux, P. David, B. Maleyre, C. Guizard, P. Amblard, J.-F. Diaz, B. Lamaze, Nanofiltration modeling: a comparative study of the salt filtration performance of a charged ceramic membrane and an organic nanofilter using the computer simulation program NANOFILUX, *Sep. Pur. Technol.* 32 (2003) 117–126.
- [34] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes—use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membr. Sci.* 126 (1997) 91–105.
- [35] J. Schaep, C. Vandecasteele, Analysis of the salt retention of nanofiltration membranes using the Donnan-Steric Partitioning Pore Model, *Sep. Pur. Technol.* 34 (1999) 3009–3030.
- [36] G. Sherwood, Diffusion of water into air streams, *Ind. Eng. Chem.* 26 (5) (1934) 516–523.
- [37] A.R. Da Costa, A.G. Fane, C.J.D. Fell, A.C.M. Franken, Optimal Channel spacer design for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 275–291.
- [38] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, A. Vidonne, J. Pagetti, Theoretical study of the electrokinetic and electrochemical behaviors of two-layer composite membranes, *J. Membr. Sci.* 184 (2001) 79–95.
- [39] A. Szymczyk, M. Sbaï, P. Fievet, Analysis of the pressure-induced potential arising through composite membranes with selective surface layers, *Langmuir* 21 (2005) 1818–1826.
- [40] A.E. Yaroshchuk, Y.P. Boiko, A.L. Makovetskiy, Filtration potential across membranes containing selective layers, *Langmuir* 18 (2002) 5154–5162.
- [41] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, Analysis of the pressure-induced potential arising across selective multilayer membranes, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 1–12.
- [42] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, A. Vidonne, Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance, *J. Membr. Sci.* 226 (2003) 227–236.
- [43] M. Sbaï, A. Szymczyk, P. Fievet, A. Sorin, A. Vidonne, S. Pellet-Rostaing, A. Favre-Reguillon, M. Lemaire, Influence of the membrane pore conductance on tangential streaming potential, *Langmuir* 19 (21) (2003) 8867–8871.
- [44] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, Tangential streaming potential as a tool in modelling of ion transport through nanoporous membrane, *J. Colloids Interf. Sci.* 309 (2007) 245–252.
- [45] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Retention of mineral salts by polyamide nanofiltration membrane, *Sep. Pur. Technol.* 30 (2003) 47–55.
- [46] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1981.
- [47] F. Boucard, Contribution à la caractérisation des mécanismes de transport en nanofiltration: expériences et modèles, Thèse de l'université de Caen, Caen, 2002.
- [48] X. Xu, H.G. Spencer, Transport of electrolytes through a weak acid nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type, *J. Membr. Sci.* 158 (1999) 93–104.
- [49] A. Szymczyk, M. Sbaï, P. Fievet, A. Vidonne, Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter, *Langmuir* 22 (2006) 3910–3919.
- [50] P.M. Bungay, H. Brenner, The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube, *Int. J. Multiphase Flow* 1 (1973) 25–56.

Publication 4:

Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions
using the SEDE model

BOURANENE Saliha, FIEVET Patrick, SZYMCZYK Anthony
Elsevier Editorial System(tm) for Water Research
(Article soumis)

Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the SEDE model

BOURANENE Saliha¹, FIEVET Patrick^{1*}, SZYMCZYK Anthony²

¹*Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030*

Besançon Cedex, France

²*Chimie et Ingénierie des Procédés, UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1 / ENSCR, 263*

Avenue du Général Leclerc, Bâtiment 10 A, CS 74205, 35042 Rennes Cedex, France

*Corresponding author

E-mail : patrick.fievet@univ-fcomte.fr

Abstract

The aim of this work was to test the ability of the SEDE model to describe the separation of multi-ionic solutions (3 and 4 ions) by nanofiltration. To this end, mixed solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at various pH were filtered through a NF polyamide membrane. The structural features of the membrane active layer were inferred from glucose rejection rates and water permeability. The charge state of the membrane active layer was evaluated for the various solutions from coupled tangential streaming potential (TSP) and electric conductance measurements. Calculations were carried out using different approaches. Modelling results show that the experimental rejection rates are well described considering (i) steric, electric and Born dielectric exclusion mechanisms, with two fitted parameters: the effective volume charge density, X , and the dielectric constant of the solution inside the pores, ϵ_p , or (ii) steric, electric exclusion mechanisms and image forces, with two fitted parameters,

X and the dielectric constant of the active layer material, ϵ_m . ϵ_p and ϵ_m were assessed in the range of 56.3-74.6 and 7-10, respectively. The values of 7-10 for ϵ_m are different from the commonly used value for dry polyamide (i.e. $\epsilon_m = 3$). It might be due to the wetting of the polymer. In both approaches, the fitted values of X were found to be smaller than X values inferred from TSP measurements, which is in agreement with the charge regulation phenomenon.

Keywords: Nanofiltration, Transport model, Multi-ionic solutions, Dielectric exclusion, Rejection rate, Fixed charge.

Nomenclature

A_k : porosity of the membrane active layer

c_i : concentration of ion i

d_h : hydraulic diameter

D_i : bulk diffusion coefficient of ion i at infinite dilution

e : elementary charge

F : Faraday constant

h : channel half-height

j_i : molar flux density of ion i

J_v : permeate volume flux

J_w : pure water volume flux

k_B : Boltzmann constant

k_i : mass transfer coefficient of ion i

$K_{i,c}$: hydrodynamic coefficient accounting for the effect of pore walls on convective transport

$K_{i,d}$: hydrodynamic coefficient for hindered diffusion inside pores

l : channel length

L_c : channel width

L_p : water permeability

$r_{i,cav}$: cavity radius of ion i

$r_{i,Stokes}$: Stokes radius of ion i

r_p : pore half-width

R : ideal gas constant

Re : Reynolds number

R_i : rejection rate of ion i

Sc : Schmidt number

Sh_i : Sherwood number

T: temperature

V: fluid velocity inside pores

x: coordinate

X: volume charge density

X_{TSP} : volume charge density inferred from tangential streaming potential measurements

z_i : charge number of ion I

Greek symbols

δ : thickness of the unstirred layer

ΔP : hydrostatic pressure difference

$\Delta\phi_s$: streaming potential

$\Delta\Psi_D$: Donnan potential

Δx : effective thickness of the membrane active layer

$\Delta W'_{i,Born}$: dimensionless excess solvation energy due to Born effect for ion i

$\Delta W'_{i,im}$: dimensionless excess solvation energy due to “image charges” for ion i

ϵ_0 : vacuum permittivity

ϵ_b : dielectric constant of the bulk solution outside pores

ϵ_m : dielectric constant of the membrane active layer

ϵ_p : dielectric constant of the solution inside pores

ϕ_i : steric partitioning coefficient for ion i

η : dynamic viscosity of the fluid

μ : effective dimensionless reciprocal screening length for interaction between ions and induced polarization charges

Ψ : local electrical potential inside pore

ζ : zeta potential

1. Introduction

Nanofiltration (NF) is the most recent membrane separation process in the liquid phase. It uses membranes with pores of nano-scale dimensions to meet industrial needs in the area of small molecules ($< \sim 1$ kD) and ion separations. Another feature of NF membranes is that most of them acquire a fixed electric charge in aqueous media due to ionization of surface functional groups and/or adsorption of charged species from the solution onto the membrane surface (Tsuru et al, 2001; Schaep and Vandecasteele, 2001; Labbez et al, 2002; Bandini, 2005; Szymczyk et al, 2006). Consequently, the separation of solutes by NF membranes results from a complex mechanism including steric hindrance as well as Donnan and dielectric effects.

The real application potential of NF for the separation or purification of liquid mixtures (industrial effluent treatment, production of drinking water...) opened in the last decade an intense research activity directed towards the modelling of the mass transport in NF (Wang et al., 1997; Bowen et al, 1997; Palmeri et al, 1999; Yaroshchuk, 2000; Bowen and Welfoot, 2002; Bandini and Vezzani, 2003; Lefebvre and Palmeri, 2004; Szymczyk and Fievet, 2005; Déon et al, 2007) with the aim of identifying the mechanisms involved in the solute separation by nanofilters and developing predictive tools allowing the optimisation of existing NF applications and the design of new NF processes. The most widely adopted NF models are based on the extended Nernst-Planck equation to describe the mass transfer and an equilibrium partitioning relation to describe the distribution of ions at the pore inlet and outlet. Among the continuous models, the SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion) model is the latest one developed (Szymczyk and Fievet, 2005). This one includes the dielectric exclusion mechanism, in terms of both Born dielectric effect and image forces contribution, in partitioning equations at membrane/solution interfaces. This model has

proven to provide a good description of the experimental rejection rates for both symmetric and asymmetric single salts (more particularly, for salts containing divalent counterions) (Szymczyk and Fievet, 2005). The present challenge is to extend the application of the SEDE model to multi-ionic solutions (3 and 4 ions) and to check its consistency. To this end, mixed solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ at various pH in the 4-7 range were filtered through a NF polyamide membrane. Before using the SEDE model, a preliminary work devoted to the characterization of the membrane was performed in order to reduce the number of fitting parameters in the SEDE model. Three out of the five or four (depending on whether the dielectric constant of the active layer material, ϵ_m , is considered to be known or not) parameters of the SEDE model were evaluated from independent experimental techniques, namely the pore radius of the membrane active layer (r_p), its thickness to porosity ($\Delta x/A_k$) and its volume charge density (X). Works dealing with the assessment of transport models in NF show that the charge of membranes contacting multi-ionic solutions is rarely measured. In some works, the membrane charge is a fitted parameter (Garcia-Aleman and Dickson, 2004) while in others, it is calculated either from experimental data of membrane charge for single salt solutions, using a mixing rule according to the mole fractions of the ions (Hagmeyer and Gimbel, 1998), or from the volume charge densities fitted by the DSPM model (or other related models based on a steric/electric exclusion mechanism) for various single salt solutions at various concentrations, using an interpolation based on the salt concentration and a weighting method based on the ionic strength or concentration of each salt in the mixture (Palmeri et al, 2002; Lefebvre, 2003a). In the present study, X was assessed from tangential streaming potential experiments coupled with electric conductance measurements with the membrane contacting the various multi-ionic solutions. Calculations were performed using different approaches with one (ϵ_p or ϵ_m), two (ϵ_p and X or ϵ_m and X) or no fitting parameters.

2. Theory

The modelling of mass transfer through the NF membrane accounts for: (i) polarization layer at the feed side; (ii) equilibrium distribution of species at the membrane/feed solution interface; (iii) transport of ions through the pores by a combination of convection, diffusion, and electromigration; (iv) equilibrium distribution of species at the membrane/permeate interface.

2.1. Concentration polarization of multi-ionic solutions

When a pressure difference is imposed on a solution adjacent to a membrane, solvent flows through the membrane and partial permeation of solute occurs. The non-permeated solute accumulates in the vicinity of the membrane surface within the boundary layer, and hence a concentration profile develops. This phenomenon, called concentration polarization, can be described by means of film theory (Zydney, 1997; Bowen and Mohammad, 1998). For binary ionic solutions, as both ions must move at identical rates within the polarization layer, the effective diffusivity of the salt is related to the diffusivity of each ion, and the concentration polarization in the film layer can be estimated by the methods usually used for single neutral solute solutions. For multi-ionic solutions, the ions diffuse at distinct rates within the polarization layer and a definition of the effective diffusivity of the ion mixture lacks (Geraldes and Afonso, 2007; Cavaco Morão et al, 2008]. However, the ion concentration profiles across the polarisation layer can be calculated numerically from the extended Nernst-Planck equation by modelling the polarization layer as an uncharged membrane with neither steric hindrance nor dielectric effects (see below). The electroneutrality condition within the polarisation layer implies that a single layer thickness, δ , is imposed. Indeed, the number of

δ values equals to the number of ions in the solution if this condition is not considered. In some works reported in the literature, it is assumed that the ion transport is controlled by the ion with the lowest diffusivity (Bowen and Mohammad, 1998; Bowen et al, 2004) while other authors consider it is ruled by the fastest ion (Lefebvre et al, 2003b). It should be noted that concentration polarization is much more important when transport is controlled by the ion with the highest diffusivity (i.e. leading to the thickest polarization layer, δ_{\max}) rather than by the lowest ion (i.e. leading to the thinnest polarization layer, δ_{\min}). Other authors also use the average polarization layer thickness (Bargeman et al, 2005). Recently, a simple and accurate alternative approach to the resolution of the differential Nernst-Planck equations within a film theory was developed by Geraldés and Afonso (Geraldés and Afonso, 2007) for predicting the concentration polarization in multi-ionic solutions. This new methodology has the advantage to overcome the need of assuming a film layer thickness. In a recent work about the separation of a five ions solution, it was shown that the predictions obtained with this new approach were close to those obtained from the Nernst-Planck equations using δ_{\min} (Cavaco Morão et al, 2008). Therefore, in this work, the polarization layer thickness was computed on the basis of the mass-transfer coefficient of the slowest ion.

2.2. Steric, Electric and Dielectric Exclusion (SEDE) Model.

We shall give here a brief description of the SEDE model. More details can be found elsewhere (Szymczyk and Fievet, 2005). The governing equations are collected in Appendix (Table A). All symbols are defined in the nomenclature section.

The solute transport through the membrane is assumed to be entirely governed by the active layer, which is considered as a bundle of identical slit-like pores of half-width r_p and length

Δx (with $\Delta x \gg r_p$). The active layer is also characterized by three other parameters, which also depend on the physico-chemical properties of the surrounding solution: the dielectric constant of the active layer material ϵ_m , the dielectric constant of the solution-filled pores ϵ_p , and the effective volume charge density X (i.e., the mole number of fixed charges per unit of pore volume). These five magnitudes are the SEDE model parameters.

The modified extended Nernst-Planck equation (Eq. (1) in Table A) forms the basis for the description of hindered transport in charged pores (Schlögl, 1966; Dresner, 1972). It describes ion transport in terms of diffusion, migration and convection. In this work, the equations derived by Dechadilok and Deen (Dechadilok and Deen, 2006) were applied to calculate hindrance factors for the diffusion (Eqs. (2) and (3) in Table A) and convection (Eqs. (4) and (5) in Table A).

The distribution of ions at both membrane/external solutions interfaces is given by Eqs. (13a) and (13b) in Table A. The terms on the r.h.s. represent successively the contribution of the steric exclusion, the Donnan effect, the Born dielectric exclusion and the image forces. The first dielectric contribution is connected to the lowering of the dielectric constant of a fluid trapped in nanodimensional pores ($\epsilon_p < \epsilon_b$) (Senapati and Chandra, 2001; Blaak and Hansen, 2006), and the second one arises because of the difference in dielectric constants between the active layer matrix and the solution filling pores ($\epsilon_m < \epsilon_p$). Within the scope of the SEDE model, the excess solvation energy resulting from the difference in the dielectric constant between the bulk solution and inside the membrane pores is accounted for by a modified Born equation (Eq. (14) in Table A) that considers the radius of the cavity formed by the ion i in the solvent, $r_{i,cav}$ (Rashin and Honig, 1985) instead of the ionic radius, as stated in the original Born model. According to the modified Born model proposed by Rashin and Honig, the cavity radius can be approximately determined by considering the covalent radius for cations

and the ionic radius for anions, both radii being increased by 7% (Rashin and Honig, 1985). The interaction between the ions and the induced polarization charges was extensively studied by Yaroshchuk, who derived approximate expressions for the resulting excess solvation energy (Yaroshchuk, 2000; Yaroshchuk, 2001). For slit-like pores, it is given by Eq. (15) in Table A (considering the undistorted ionic atmosphere approximation (Yaroshchuk, 1985)).

The inputs of the SEDE model are the permeate volume fluxes J_v (which are determined experimentally) and the ion concentrations at the membrane/feed solution interface $c_i(0^-)$. The values of $c_i(0^-)$ cannot be obtained directly from experiments because methodologies to measure ion concentration profiles in the polarization layer are not available. Therefore, $c_i(0^-)$ must be calculated by modelling the transport of ions in the polarization layer. The outputs of the SEDE model are the intrinsic rejection rates R_i of an ion i ($R_i = 1 - c_i(\Delta x^+)/c_i(0^-)$). The numerical scheme followed to compute R_i can be found elsewhere (Szymczyk et al, 2006).

3. Experimental

3.1 Membrane and chemicals

The membrane used in this study is a NF tubular membrane, labelled AFC 30 (PCI Membrane Systems), with an inner diameter of 1.2 cm and a length of 25 cm. It is a thin-film composite membrane with a polyamide top layer.

A solution of glucose (analytical grade; Fisher Scientific) at 2 g L^{-1} and mixed solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade; Fisher Scientific) at various pH in the 4-7 range were used for rejection rate experiments. The multi-ionic solutions were also used for tangential streaming potential experiments. The concentration of each metal was fixed at 100

mg L⁻¹ and the pH was adjusted using NaOH or HNO₃. All solutions were prepared from milli-Q quality water (conductivity < 1 μS cm⁻¹).

3.2 Rejection rate measurements

The filtration unit used for rejection rate measurements can be found elsewhere (Bouranene et al, 2008). Experiments were carried out with cross-flow filtration mode. The feed solution (20 L) was pumped from a feed tank into the membrane module by means of a volumetric pump. Both retentate and permeate were continuously recycled in the feed tank in order to keep the feed concentration constant. Experimental conditions were as follows: temperature, 25 ± 2°C, transmembrane pressure difference 5-35 bar, feed cross-flow rate, 420–450 L h⁻¹. For each pressure, a minimum volume of permeate (ca. 10 mL) was taken after a 30-minute filtration run in order to determine the ion concentrations. This time was found to be sufficient to reach constant permeate volume flux and rejection. The permeate volume flux was determined by weighing. After each experiment the membrane was rinsed with milli-Q quality water until the pH value of water and the initial membrane permeability was reached.

According to the film theory of concentration polarization (Zydney, 1997; Bowen and Mohammad, 1998), the corresponding thickness of the film layer was found to be close to 22 μm (value obtained for the ion with the lowest diffusivity). The Schmidt (Sc) and Reynolds (Re) numbers were assessed in the range of 627-718 and 13 900-14 700, respectively. The mass-transfer coefficient was computed from the following Sherwood correlation:

$$Sh_i = \frac{k_i d_h}{D_i} = 0.023 Re^{0.875} Sc^{0.25} \quad (1)$$

where Sh_i is the Sherwood number, k_i the mass transfer coefficient of ion i , D_i its bulk diffusion coefficient, d_h the hydraulic diameter of the feed channel, Re the Reynolds number and Sc the Schmidt number.

As for the quantification of feed and permeate concentrations, ionic chromatography (Dionex ICS-90) was used for nitrate determination and UV-visible spectrophotometry (Analytikjena) for metals analysis. Lead concentration was determined at the wavelength of 242 nm using EDTA as chelating agent at pH = 10.0 whereas cobalt was analyzed at 216 nm after deduction of the molar extinction coefficients, $\epsilon(\text{Pb}^{2+})$ and $\epsilon(\text{Co}^{2+})$, at this wavelength using the same complexant and at the same pH. The glucose samples were analyzed by oxidation with iodine solution.

3.3 Tangential streaming potential and conductance measurements

The zeta potential of the membrane was inferred from coupled tangential streaming potential and electric conductance measurements. A ZETACAD (CAD Inst, France) zeta-meter was used for Tangential Streaming Potential (TSP) measurements. This apparatus measures the electrical potential difference (i.e. the streaming potential) generated by the imposed movement of an electrolyte solution through a thin slit channel formed by two identical membranes separated by a Teflon spacer. The electrolyte solution was forced through the slit channel using nitrogen gas. The pressure difference between the channel ends was controlled by means of a differential pressure sensor. The streaming potential ($\Delta\phi_s$) was measured alternatively in the two flow directions, for continuously increasing pressure pulses from 0 to

~ 500 mbar, by means of two Ag / AgCl wire electrodes placed at the inlet and outlet of the channel and linked to a high input impedance milli-voltmeter.

The cell also includes two other spiral Ag/AgCl electrodes placed on each side of the channel. These spiral electrodes as well as the two wire electrodes are used for electrical conductance measurements (G_t). The former are used to inject the current whereas the latter permit to measure the resulting voltage in galvanostatic mode. Conductance measurements were performed without liquid flow at various frequencies ranging from 10^5 to 10^{-1} Hz by means of an electrochemical impedance spectrometer (Solartron 1286 electrochemical interface and Solartron 1255 frequency response analyzer). The conductance measurements were repeated three times, the solution being recirculated through the channel before each new measurement.

The TSP and conductance cell as well as the detailed measuring procedure can be found elsewhere (Fievet et al, 2003).

Coupling TSP and conductance measurements allows taking into account the phenomenon of membrane body conductance, which reduces the stationary state streaming potential (Fievet et al, 2004).

Samples of tubular membranes were cut in order to obtain flat sheets (75x25 mm) and then soaked overnight in mixed-salt solutions at various pH in order to equilibrate the membrane surfaces with the measuring solution. The measurement of the streaming potential coefficient ($\Delta\phi_s/\Delta P$) was immediately followed by the electrical conductance measurement. TSP measurements were taken using a single spacer, i.e. for a single channel height estimated from the measurement of the liquid volume flow through the channel at various pressure differences (Szymczyk, 2007a). A value of 400 μm was determined.

The zeta potential of the membrane active layer was calculated according to (Fievet et al, 2003; Sbaï et al, 2003):

$$\frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} G_t = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \left(\frac{2hL_c}{l} \right) \cdot \zeta \quad (2)$$

where ε_0 is the vacuum permittivity, ε_r the relative dielectric constant of the solvent, η its dynamic viscosity, $2h$ the channel height, L_c its width, l its length, and ζ the zeta potential.

4. Results and discussion

4.1 Characterization of the membrane pore structure

In the case of neutral solutes, it can be shown that the intrinsic rejection rate reaches a limiting value ($R_{int}^{lim} = 1 - \phi_i K_{i,c}$), at infinite permeate flux, which only depends on the solute to pore size ratio (Bowen and Mohammad, 1998; Schaep and Vandecasteele, 1999). In this work, the effective pore size of the active layer was estimated from the data of limiting intrinsic rejection rate of glucose ($r_s = 0.36$ nm). A mean pore size (i.e. $2r_p$) of 0.86 nm was found considering slit-like pores.

The active layer thickness to porosity ratio ($\Delta x/A_k$) was determined from water flux measurements carried out at various transmembrane pressure differences by considering the Hagen–Poiseuille equation for slit geometry:

$$J_w = L_p \Delta P = \frac{r_p^2}{3\eta(\Delta x/A_k)} \Delta P \quad (3)$$

where J_w is the water volume flux (based on membrane area), L_p the water permeability, ΔP the transmembrane pressure difference and η the dynamic viscosity of water.

There are evidences of water structural changes in confined systems influencing its physical properties such as viscosity (Bowen and Welfoot, 2002). However, because of the lack of quantitative studies dealing with the increased water viscosity in nanopores, the best value for η to be used in Eq. (3) is hardly predictable and then, the viscosity of bulk water was taken. Besides, it must be stressed that an implicit assumption made by using Eq. (3) is that the pressure drop through the macroporous sublayer(s) is negligible so that ΔP can be attributed entirely to the selective top layer.

A pure water permeability of $5.9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$ for the regressed line $J_w = f(\Delta P)$ drawn through 8 experimental points) was obtained for the AFC 30 membrane, which is in agreement with that obtained by Labbez et al (Labbez et al, 2003). An approximate value of $4.23 \text{ }\mu\text{m}$ is found for $\Delta x/A_k$ by setting $r_p = 0.43 \text{ nm}$ in the Hagen-Poiseuille relation.

4.2 Determination of the membrane charge

The experimental assessment of the surface charge of NF membranes active layer is a difficult task due to multilayer structure and narrow pores of nanofilters (Benavente and Jonsson, 2000 ; Yaroshchuk et al, 2002, Fievet et al, 2005 ; Szymczyk et al, 2005). The TSP method has been pointed out as the most appropriate experimental technique for this aim [Szymczyk et al, 2007b; Palmeri et al., 2002]. Zeta potentials (ζ) were determined from Eq. (2), and then related to the volume charge density as follows:

$$X_{\text{TSP}} = \frac{\left[\text{sign}(\zeta) \sqrt{2\epsilon_0\epsilon_b RT \sum_i c_i(0^-)} \left[\exp\left(\frac{-z_i F \zeta}{RT}\right) - 1 \right] \right]}{F r_p} \quad (4)$$

where R is the ideal gas constant, T the temperature, $c_i(0^-)$ the concentration of ion i outside the membrane, z_i its charge number and F the Faraday constant.

The subscript TSP indicates that X is computed from coupled TSP and conductance data.

It must be stressed that Eq. (4) may provide only an rough estimate of the effective volume charge density inside the active layer pores since it implicitly assumes that no charge regulation process occurs. Consequently, X_{TSP} can only be considered as an overestimate of the effective volume charge density inside pores.

The values for X_{TSP} obtained are collected in Table 1. It appears that the membrane active layer contacting the multi-ionic solution is positively charged on the studied pH range and not affected by the pH variation. The positive charge is consistent with measurements carried out in single-salt solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ with the same membrane (Bouranene et al, 2008).

4.3 Evaluation of the SEDE model performances

All calculations were performed by setting $r_p = 0.43$ nm, $\Delta x/A_k = 4.23$ μm , $\epsilon_b = 78.54$ and using one (ϵ_p or ϵ_m) or two (ϵ_p and X or ϵ_m and X) model parameters as fitting parameters. X was bounded between 0 and the X_{TSP} value. As mentioned previously, X_{TSP} represents the upper limiting case of the effective volume charge density inside pores.

The values of Stokes radii and cavity radii of ionic species used for calculations are shown in Table 2. For protons, the cavity radius was estimated on the basis of the water molecule radius.

The quality of fits was estimated by means of the least-squares fitting objective function (S) defined for p ions and q data points (for each ion) as follows:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_p \sum_q (R_i - R_{i,model})^2}{pq - 1}} \quad (5)$$

For pH values from 5 to 7, a ternary system was considered, whereas at pH 4, protons cannot be neglected and were included in calculations as a fourth component.

4.3.1 Contribution of steric, electric and dielectric (Born and image forces) effects to the ion rejection

In this section, the SEDE model was used to fit experimental rejection rates, the dielectric constant of the solution inside pores (ϵ_p) being the single adjustable parameter. The dielectric constant of the membrane ϵ_m was fixed at 3 (polyamide typical dielectric constant) and the effective volume charge density X at the two limiting values, X_{TSP} and 0.

Figs 1a and b give an example of the theoretical rejection rates and intrinsic rejection rates based on the experimental data of each ion in the mixture (for convenience, these latter will be called further experimental rejection rates) at pH = 5.7±0.1, for $X = X_{TSP} = 27.8 \text{ eq m}^{-3}$ and $X = 0$, respectively. As can be seen, calculations carried out with $X = X_{TSP}$ (Fig 1a) provide a rather bad description of experimental data ($S = 0.103$). Moreover, the value of the fitted

parameter, ϵ_p , is 126.4, which is a physically unrealistic value ($> \epsilon_b = 78.54$). The fits are only a little improved by setting X to 0 (Fig. 1b, $S = 0.091$), and the fitted value of ϵ_p is still physically not reasonable ($\epsilon_p = 82.4 > \epsilon_b$). The same conclusions were drawn at other pH values (rejection curves not shown). The ϵ_p values providing best fits with $X = X_{TSP}$ and $X = 0$ at various pH are collected in Table 1. They appear to be physically unrealistic, except at pH 4 when the electric effects are not taken into account ($X = 0$). The sum of the standard deviation, $\sum S$, is 0.688 and 0.973 for calculations performed with $X = X_{TSP}$ and $X = 0$, respectively.

It must be noted that calculations neglecting dielectric exclusion mechanisms ($\epsilon_p = \epsilon_m = \epsilon_b$) are able to describe experimental data using X as an adjustable parameter. Examples of fittings obtained at $\text{pH } 4.0 \pm 0.1$ are shown in Appendix. If X is set to the X_{TSP} value (Fig. A.a), the predictions are not really satisfactorily. Indeed, the rejection order is not well predicted: $R(\text{Co}^{2+}) > R(\text{Pb}^{2+}) > R(\text{NO}_3^-) > R(\text{H}^+)$ instead of $R(\text{Co}^{2+}) > R(\text{NO}_3^-) > R(\text{Pb}^{2+}) > R(\text{H}^+)$. Moreover, the deviations from the experimental data are about 27%, 5%, 12% and 18% for Pb^{2+} , Co^{2+} , NO_3^- and H^+ ions, respectively, i.e. a mean value of 15%. On the other hand, the predictions allowing for X to vary are clearly improved: the rejection sequence is well predicted and the deviations from the experimental data are only about 4%, 3%, 4% and 23% for Co^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^- and H^+ ions, respectively, i.e. a mean value of 8% (Fig. A.b). Most likely, these results are obtained because the solution does not contain any divalent anion. Indeed, in the last years, the important role of dielectric effects was clearly demonstrated to explain the high rejection rates observed with some NF membranes in the case of ionic solutions with divalent counterions (Yaroshchuk, 2000; Bowen and Welfoot, 2002; S. Bandini and Vezzani, 2003; Garcia-Aleman and Dickson, 2004; Szymczyk and Fievet, 2005; Szymczyk et al, 2006; Szymczyk et al, 2007a; Szymczyk et al, 2007b). It was shown that the inclusion of dielectric exclusion clearly improved the description of experimental rejection

rates. Given that previous works showed that the dielectric exclusion plays an important role in ion exclusion mechanisms, this one was then considered in the present work.

4.3.2 Contribution of steric, electric and Born dielectric effects to the ion rejection

In this part, the image forces contribution is neglected.

Firstly, calculations were carried out by considering $X = X_{TSP}$. Thus, the single parameter fitted in this application of the SEDE model was the effective dielectric constant inside the pores (ϵ_p). The quality of the fits was found to be poor at all pH values (rejection curves not shown), S being between 0.051 and 0.183 with $\sum S = 0.423$. Moreover, ϵ_p values were higher than those of the external bulk solution (except at pH 4). In order to obtain a physically realistic value for ϵ_p (i.e. $\epsilon_p \leq \epsilon_b$), the model was again fitted to experimental data using ϵ_p and X as fitting parameters, X being bounded between 0 and X_{TSP} . Figs. 2a-e show the best fits obtained at various pH. As can be seen, this approach describes the experimental rejections fairly well (S is between 0.020 and 0.163 with $\sum S = 0.300$, see Table 1) with ϵ_p ranging from 74.6 to 56.3 depending on pH (Table 1). These values are in rather good agreement with those reported in the literature, which are in the range 42-63 depending on the membrane nature, pore radius, electrolyte type and concentration (Szymczyk et Fievet, 2005; Szymczyk et al, 2006; Szymczyk et al, 2007a; Szymczyk et al, 2007b; Déon et al, 2007; Cavaco Morão et al, 2008). The lowering of the dielectric constant inside the nanopores as compared with that of the external solution is usually attributed to confinement effect. Recent simulations devoted to structural and transport properties of a KCl solution in nanopores show the effect of an external electric field on the orientation of water molecules (Tang et al, 2004). In our case, the electric field generated by the fixed charges at the pore walls could produce some additional

ordering of solvent dipoles and then decrease the dielectric constant of the solvent. Unfortunately, this phenomenon could not be verified experimentally in this work due to the too low variation of X with pH. As to the fitted values of X , they are between 2 and 8 times smaller than X_{TSP} values depending on the pH. The decrease in the two fitted parameters, ϵ_p and X , is not unexpected since the decrease in X or the increase in ϵ_p produces the same qualitative effect on the rejection rate.

According to these results, the solvation energy barrier can be considered as the dominant dielectric exclusion mechanism, under the experimental conditions of the study. However, it has been claimed that the image forces are a fundamental dielectric exclusion mechanism (Yaroshchuk, 2001). Therefore, the dielectric exclusion including only the image forces was also investigated.

4.3.3 Contribution of steric, electric and image forces effects to the ion rejection

In this section, the dielectric exclusion is considered in terms of only image forces (i.e. Born effect is disregarded). The dielectric constant of the membrane (ϵ_m) was firstly fixed at 3, which is the value usually used for polyamide (Weast, 1980). An example of comparison between theoretical and experimental rejection rates is given in Figs. 3a and b (pH = 5.7±0.1). It appears that the model predictions obtained by setting $X = X_{TSP}$ (fig. 3a) strongly overestimate the rejection of all ions ($S = 0.207$). Simulations performed with $X = 0$ are better but are still not satisfactory (fig. 3b, $S = 0.106$). Similar results were obtained at other pH values when $\epsilon_m = 3$ (rejections curves not shown). S was found between 0.225 and 1.76 with $\sum S = 2.61$ for $X = X_{TSP}$, and between 0.090 and 1.27 with $\sum S = 1.73$ for $X = 0$. As

mentioned previously, the value fixed for ϵ_m was the polyamide typical dielectric constant. However, it is reasonable to consider that the dielectric constant of the wet polymer might be greater than 3. Indeed, dielectric spectroscopy studies with polysulfone NF membranes showed that the dielectric constant of the polymer material varies from 3–3.5 to 6.2–5.6 after wetting in LiCl solutions (Li and Zhao, 2004). Therefore, the model was again fitted to experimental data using ϵ_m and X as fitting parameters. The comparison between theoretical and experimental rejection rates at $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$ is depicted in Fig. 3c. It is found that this approach gives a good description of experimental data ($S = 0.056$). The ϵ_p and X values providing best fits at each pH are shown in Table 1. As can be seen, this approach is able to describe experimental rejection rates using ϵ_m values between 7 and 10 and very low charge densities (between 75 and 160 times smaller than X_{TSP} ones, except at pH 4 where the decrease is much less).

According to these findings, the energy barrier due to image forces can also be considered as the dominant dielectric exclusion mechanism, under the experimental conditions of the study.

5. Conclusion

In this work, the SEDE model was applied to investigate the separation by NF of mixed solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The membrane used was a polyamide NF membrane. Results show that the description of the experimental rejection rates is quite satisfactory considering either Born dielectric effect or image forces, in addition to steric and electric exclusion mechanisms. The first approach leads to physically unrealistic values of ϵ_p ($\epsilon_p > \epsilon_b$) if volume charge densities inferred from TSP measurements (X_{TSP}) are considered. It was found that the experimental data are well predicted with $X < X_{\text{TSP}}$ and $\epsilon_p < \epsilon_b$. The X

values are between 2 and 8 times smaller than the X_{TSP} ones depending on the pH. The second approach provides also a good description of the experimental results using ϵ_m values between 7 and 10 and very low volume charge densities (between 75 and 160 times smaller than the X_{TSP} ones, except at pH 4). Results obtained with both approaches prove that the assumption considering that the surface charge density inside nanodimensional pores is the same as on the external surface is a rough approximation. The lowering of X as compared with X_{TSP} can be explained by the charge regulation phenomenon. However, this decrease strongly differs between the two approaches. These findings clearly point out that the development of characterization techniques allowing the determination of the surface charge of the active layer pore walls is essential. On the other hand, the accurate contribution of the dielectric mechanisms requires the determination of the dielectric constant of the solution inside the pores and the dielectric constant of the active layer material.

REFERENCES

- Benavente, J., Jonsson, G., 2000. Electrokinetic characterization of composite membranes: estimation of different electrical contributions in pressure induced potential measured across reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 172, 189-197.
- Bandini, S., 2005. Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application. *J. Membr. Sci.* 264, 75-86.
- Bandini, S., Vezzani, D., 2003. Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization. *Chem. Eng. Sci.* 58, 3303-3326.
- Bargeman, G., Vollenbroek, J.M., Straatsma, J., Schröen, C.G.P.H., Boom, R.M., 2005. Nanofiltration of multicomponent feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. *J. Membr. Sci.* 247, 11-20.
- Blaak, R., Hansen, J.P., 2006. Dielectric response of a polar fluid trapped in a spherical nanocavity. *J. Chem. Phys.* 124, 144714 (1-10).
- Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., Samar, M.H., Vidonne, A., 2008. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *J. Membr. Sci.* in press, available online.
- 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. *J. Membr. Sci.* 126, 91-105.
- Bowen, W.R., Welfoot, J.S., 2002. Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development. *Chem. Eng. Sci.* 57, 1121-1137.
- Bowen, W.R., Mohammad, A.W., 1998. Diafiltration by nanofiltration: Prediction and Optimization. *J. AIChE.* 44, 1799-1812.

- Bowen, W.R., Cassey, B., Jones, P., Oatley, D.L., 2004. Modelling the performance of membrane nanofiltration-application to an industrially relevant separation. *J. Membr. Sci.* 242, 211–220.
- Cavaco Morãoa, A.I., Szymczyk, A., Fievet, P., Brites Alves, A.M., 2008. Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process. *J. Membr. Sci.* 322, 320–330.
- Dechadilok, P., Deen, W.M., 2006. Hindrance factors for diffusion and convection in pores. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 6953-6959.
- Déon, S., Dutournié, P., Bourseau, P., 2007. Modeling Nanofiltration with Nernst-Planck Approach and Polarization Layer. *AIChE* 53, 1952-1969.
- Dresner, L., 1972. Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions. *Desalination* 10, 27-46.
- Fievet, P., Sbaï, M., Szymczyk, A., Vidonne, A., 2003. Determining the ζ - potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. *J. Membr. Sci.* 226, 227-236.
- Fievet, P., Sbaï, M., Szymczyk, A., 2005. Analysis of the pressure-induced potential arising across selective multilayer membranes. *J. Membr. Sci.* 264, 1-12.
- Fievet, P., Szymczyk, A., Sbaï, M., Magnenet, C., Fatin-Rouge, N., 2004. Tangential Streaming Potential as a Tool in the Characterisation of Microporous Membranes: Theory and Experiments. *Recent developments in Colloids and Interface Research*, 2 (2004) 1-21, Ed. Transworld research network (2004).
- Garcia-Aleman, J., Dickson, J.M., 2004. Mathematical modeling of nanofiltration membranes with mixed electrolyte solutions. *J. Membr. Sci.* 235, 1-13.
- Geraldes, V., Diná Afonso, M., 2007. Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions. *J. Membr. Sci.* 300, 20-27.

- Hagemeyer, G., Gimbel, R., 1998. Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and single salts at different pH values. *Desalination* 117, 247-256.
- Labbez, C., Fievet, P., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A., Pagetti, J., 2002. Analysis of the salt retention of a titania membrane using the “DSPM” model: effect of pH, salt concentration and nature. *J. Membr. Sci.* 208, 315-329.
- Labbez, C., Fievet, P., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A., Pagetti, J., 2003. Retention of mineral salts by polyamide nanofiltration membrane. *Sep. Pur. Technol.* 30, 47-55.
- Lefebvre, X., Palmeri, J., David, P., 2004. Nanofiltration Theory: An Analytic Approach for Single Salts. *J. Phys. Chem. B* 108, 16811-16824.
- Lefebvre, X., 2003a. Etude des modèles de transfert en Nanofiltration. Application du modèle hybride basé sur les équations de Nernst-Planck étendues par le développement du logiciel de simulation Nanoflux. Thesis, University of Montpellier II, France, 2003 (in French).
- Lefebvre, X., Palmeri, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R., David, P., Maleyre, B., Guizard, C., Amblard, P., Diaz, J.-F., Lamaze, B., 2003b. Nanofiltration modeling: a comparative study of the salt filtration performance of a charged ceramic membrane and an organic nanofilter using the computer simulation program NANOFLUX. *Sep. Pur. Technol.* 32, 117-126.
- Li, Y.H., Zhao, K.S., 2004. Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of electrolyte concentration and species on membrane permeation. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 68-76.
- Palmeri, J., Blanc, P., Larbot, A., David, P., 1999. Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 160, 141-170.

- Palmeri, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R., Lefebvre, X., David, P., Guizard, C., Amblard, P., Diaz, J.-F., Lamaze, B., 2002. Modelling of multi-electrolyte transport in charged ceramic and organic nanofilters using the computer simulation program NanoFlux, *Desalination* 147, 231-236.
- Rashin, A.A., Honig, B., 1985. Reevaluation of the Born model of ion hydration. *J. Phys. Chem.* 89, 5588-5593.
- Sbaï, M., Szymczyk, A., Fievet, P., Sorin, A., Vidonne, A., Pellet-Rostaing, S., Favre Reguillon, A., Lemaire, M., 2003. Influence of the membrane pore conductance on tangential streaming potential, *Langmuir* 19, 8867-8871.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., 2001. Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 188, 129-136.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., 1999. Analysis of the salt retention of nanofiltration membranes using the Donnan-Steric Partitioning Pore Model. *Sep. Pur. Technol.* 34, 3009-3030.
- Schlögl, R., 1966. Membrane permeation in systems far from equilibrium. *Ber. Bun. Physik. Chem.* 70, 400-414.
- Senapati, S., Chandra, A., 2001. Dielectric Constant of Water Confined in a Nanocavity. *J. Phys. Chem. B* 105, 5106-5109.
- Szymczyk, A., Sbaï, M., Fievet, P., Vidonne, 2006. Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter. *Langmuir* 22, 3910-3919.
- Szymczyk, A., Fievet, P., 2005. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membrane Sci.* 252, 77-88.

- Szymczyk, A., Fatin-Rouge, N., Fievet, P., 2007a. Tangential streaming potential as a tool in modelling of ion transport through nanoporous membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* 309, 245-252.
- Szymczyk, A., Sbaï, M., Fievet, P., 2005. Analysis of the pressure-induced potential arising through composite membranes. *Langmuir* 21, 1818-1826.
- Szymczyk, A., Fatin-Rouge, N., Fievet, P., Ramseyer, C., Vidonne, A., 2007b. Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts. *J. Membr. Sci.* 287, 102-110.
- Tang, Y.W., Chan, K.Y., Szalai, I.J., 2004. Structural and Transport Properties of an SPC/E Electrolyte in a Nanopore. *Phys. Chem. B* 108, 18204-18213.
- Tsuru T., Hironaka, D., Yoshioka, T., Asaeda, M., 2001. Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux. *Sep. Purif. Technol.* 25, 307-314.
- Wang, X.-L., Tsuru, T., Nakao, S., Kimura, S., 1997. The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.* 135, 19-32.
- Weast, R.C. (Ed.), 1980. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1980.
- Yaroshchuk, A.E., 2000. Dielectric exclusion of ions from membranes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 85, 193-230.
- Yaroshchuk, A. E., 2001. Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion. *Sep. Purif. Technol.* 22-23, 143-158.
- Yaroshchuk, A.E., 1985. Undistorted ionic atmosphere approximation for calculating the energy of screened "image forces. *Russ. J. Phys. Chem.* 59, 1732-1733 (English translation).

Publication 4

- Yaroshchuk, A.E., Boiko, Y.P., Makovetskiy, A.L., 2002. Filtration Potential across Membranes Containing Selective Layers. *Langmuir* 18, 5154-5162.
- Zydney, A.L., 1997. Stagnant film model for concentration, polarization in membrane systems. *J. Membr. Sci.* 130, 275–281.

Appendix

Table A - Transport equations used in the SEDE model (all symbols are defined in the nomenclature section).

Transport equations

$$j_i = -K_{i,d}D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i K_{i,d} D_i F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} + K_{i,c} c_i V \quad (1)$$

with,

$$K_{i,d} = \frac{H(\lambda_i)}{\phi_i} \quad (2)$$

$$H(\lambda_i) = 1 + \frac{9}{16} \lambda_i \ln \lambda_i - 1.19358 \lambda_i + 0.4285 \lambda_i^3 - 0.3192 \lambda_i^4 + 0.08428 \lambda_i^5 \quad (3)$$

$$K_{i,c} = \frac{W(\lambda_i)}{\phi_i} \quad (4)$$

$$W(\lambda_i) = 1 - 3.02 \lambda_i^2 + 5.776 \lambda_i^3 - 12.3675 \lambda_i^4 + 18.9775 \lambda_i^5 - 15.2185 \lambda_i^6 + 4.8525 \lambda_i^7 \quad (5)$$

$$\phi_i = (1 - \lambda_i) \quad (\text{slit-like pores}) \quad (6)$$

$$\lambda_i = r_{i,\text{Stokes}} / r_p \quad (7)$$

Relation between ionic molar flux j_i and permeate volume flux J_V

$$j_i = \frac{J_V c_i (\Delta x^+)}{A_k} \quad (8)$$

Concentration gradients inside pores

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_V}{K_{i,d} D_i A_k} \left(K_{i,c} c_i - c_i (\Delta x^+) \right) - \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \quad (9)$$

Zero electric current condition (steady state)

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad (10)$$

Electrical potential gradient inside pores

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{-\sum_i z_i K_{i,d} D_i \frac{dc_i}{dx} + \frac{J_V}{A_k} \sum_i z_i K_{i,c} c_i}{\frac{F}{RT} \sum_i z_i^2 c_i K_{i,d} D_i} \quad (11)$$

Electroneutrality condition inside pores

$$\sum_i z_i c_i + X = 0 \quad \text{for } 0^+ \leq x \leq \Delta x^- \quad (12)$$

Partitioning equations at the membrane / solution interfaces

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \Psi_{D(0^+/0^-)}}{k_B T}\right) \exp(-\Delta W'_{i,Born}) \exp(-\Delta W'_{i,im(0^+/0^-)}) \quad (13a)$$

$$\frac{c_i(\Delta x^-)}{c_i(\Delta x^+)} = \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \Psi_{D(\Delta x^-/\Delta x^+)}}{k_B T}\right) \exp(-\Delta W'_{i,Born}) \exp(-\Delta W'_{i,im(\Delta x^-/\Delta x^+)}) \quad (13b)$$

with,

$$\Delta W'_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi \epsilon_0 k_B T r_{i,cav}} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (14)$$

$$\Delta W'_{i,im(0^+/0^-)} = -\alpha_i \ln \left[1 - \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m} \right) \exp(-2\mu_{(0^+/0^-)}) \right] \quad (\text{slit-like pores}) \quad (15a)$$

$$\Delta W'_{i,im(\Delta x^-/\Delta x^+)} = -\alpha_i \ln \left[1 - \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m} \right) \exp(-2\mu_{(\Delta x^-/\Delta x^+)}) \right] \quad (\text{slit-like pores}) \quad (15b)$$

$$\alpha_i = \frac{(z_i e)^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_p k_B T r_p} \quad (16)$$

$$\mu_{(0^+/0^-)} = F r_p \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2 c_i(0^-) \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e}{k_B T} \Delta \Psi_{D(0^+/0^-)} - \Delta W'_{i,Born} - \Delta W'_{i,im(0^+/0^-)}\right)}{RT \epsilon_0 \epsilon_p}} \quad (17a)$$

$$\mu_{(\Delta x^-/\Delta x^+)} = F r_p \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2 c_i(\Delta x^+) \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e}{k_B T} \Delta \Psi_{D(\Delta x^-/\Delta x^+)} - \Delta W'_{i,Born} - \Delta W'_{i,im(\Delta x^-/\Delta x^+)}\right)}{RT \epsilon_0 \epsilon_p}} \quad (17b)$$

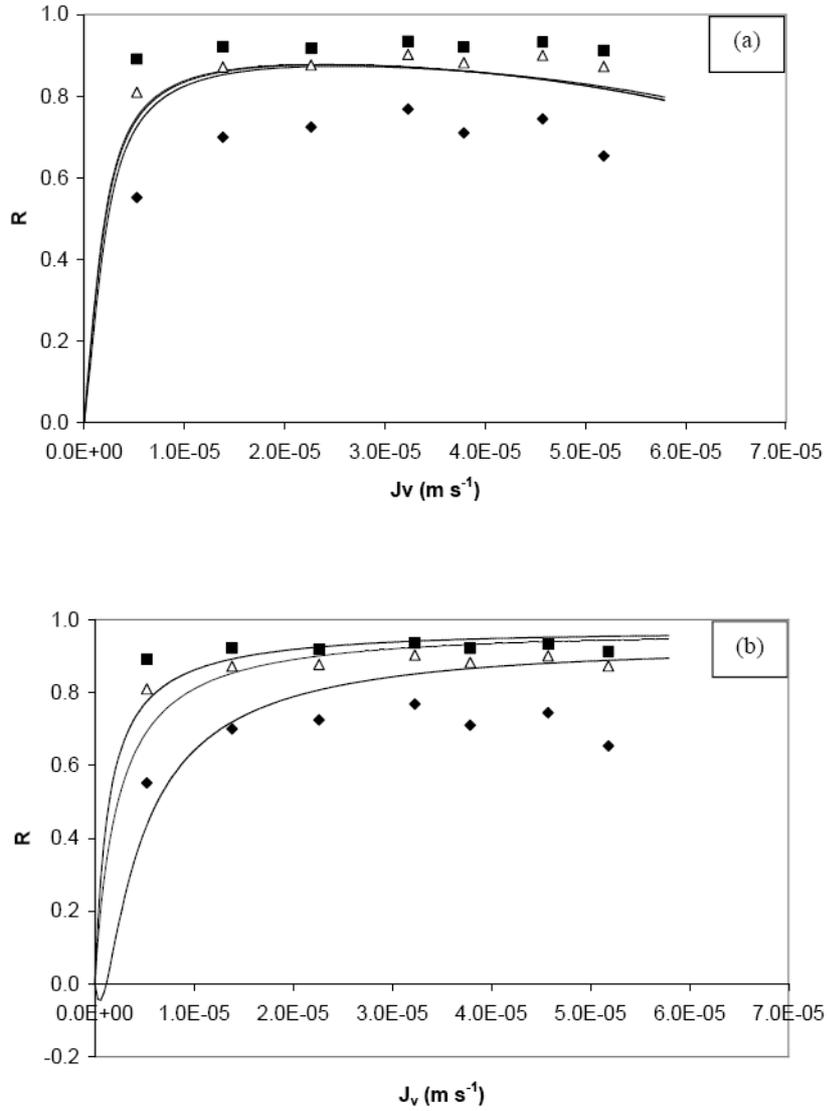
Table 1 – Best fit values of the dielectric constant of the solution inside pores (ϵ_p) and volume charge density (X) obtained by means of the SEDE model, taking into account Born effect and image forces or only Born effect or only image forces (in addition to steric and electric exclusion mechanisms); Slit geometry; $r_p = 0.43$ nm, $\Delta x/A_k = 4.23$ μm , $\epsilon_b = 78.54$; X_{TSP} : volume charge density deduced from tangential streaming potential data. Feed concentration: $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100$ mg.L^{-1} . S is the standard deviation given by Eq. 5 and $\sum S$ the sum of the standard deviation.

							$\sum S$	
		pH	4.0	5.0	5.7	6.0	7.0	
		X_{TSP}	22.6	26.4	27.8	26.0	25.7	
Born effect + image forces	ϵ_p ($X = X_{\text{TSP}}$)	112.0	123.0	126.4	128.8	131.4		
	S	0.255	0.099	0.103	0.127	0.104	0.688	
	ϵ_p ($X = 0$)	59	81.4	82.4	82.0	84.9		
	S	0.583	0.080	0.091	0.116	0.103	0.973	
Born effect	ϵ_p ($X = X_{\text{TSP}}$)	71.0	88.6	91.5	92.1	94.4		
	S	0.183	0.051	0.054	0.080	0.055	0.423	
	ϵ_p	56.3	67.8	72.1	68.2	74.6		
	X	9.0	3.9	5.5	3.2	5.4		
	S	0.163	0.020	0.028	0.050	0.039	0.300	
Image forces	ϵ_m	7	10	10	8	9		
	X	3.7	0.35	0.29	0.16	0.16		
	S	0.164	0.045	0.056	0.091	0.080	0.436	

Table 2 – Diffusion coefficients (D_i), Stokes radii ($r_{i,\text{Stokes}}$) and cavity radii ($r_{i,\text{cav}}$) of ions.

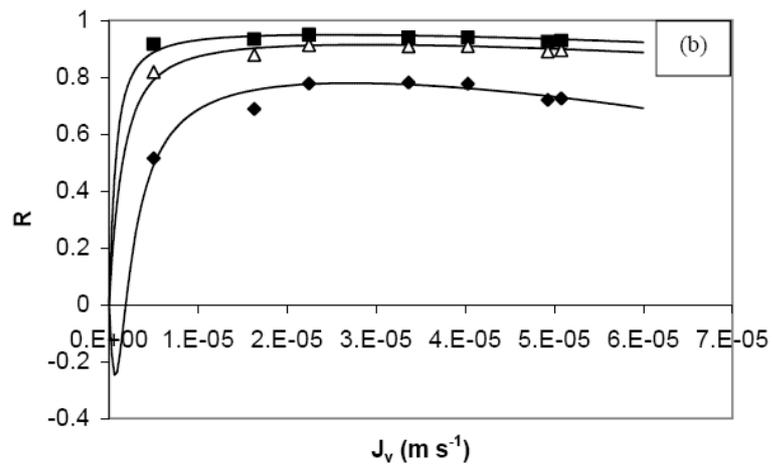
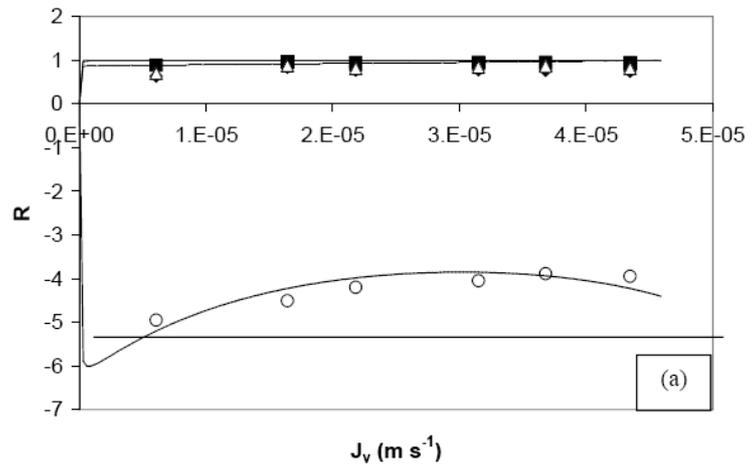
Ion type	$D_i \times 10^{-9} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$r_{i,\text{Stokes}} \text{ (nm)}$	$r_{i,\text{cav}} \text{ (nm)}$
Pb^{2+}	0.945	0.260	0.162
Co^{2+}	0.732	0.335	0.124
NO_3^-	1.902	0.129	0.165
H_3O^+	—	—	0.280

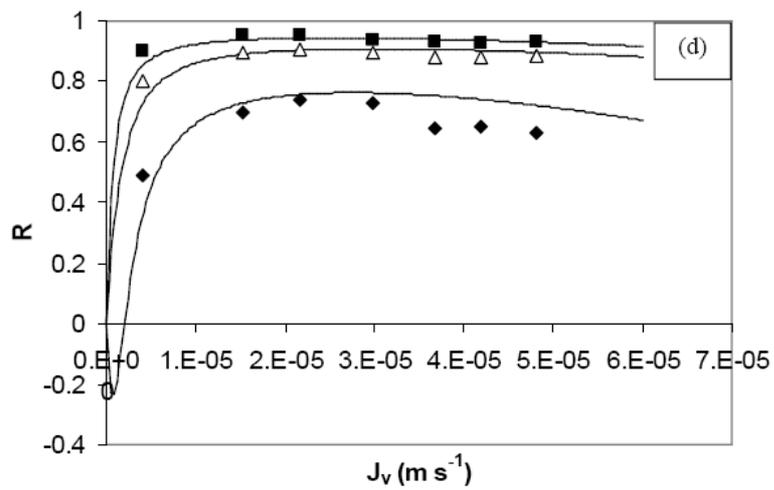
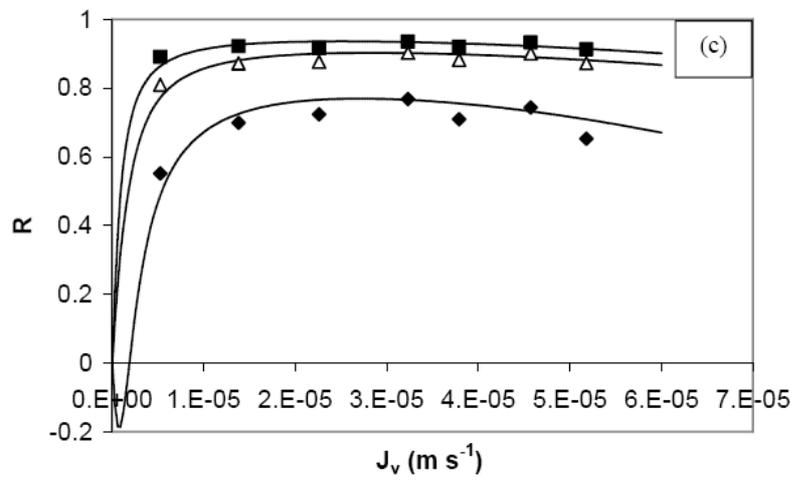
Figure 1a and b

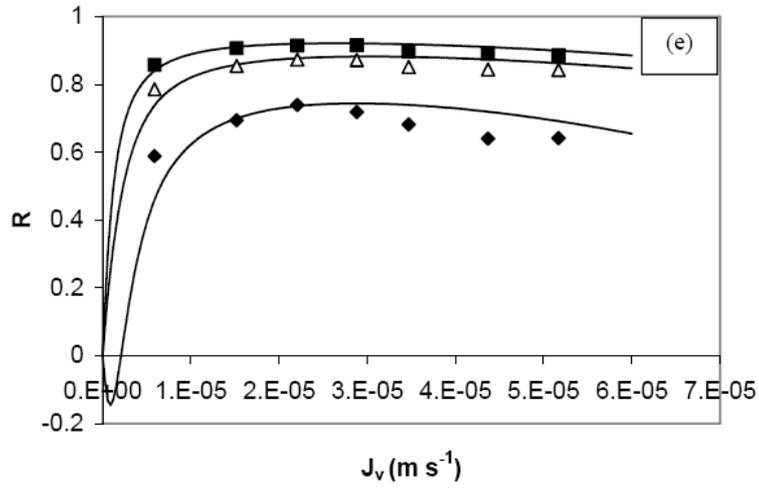


Figs. 1: Comparison between theoretical rejection rates (lines) and intrinsic rejection rates based on the experimental data (symbols); $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$; \blacksquare : Co^{2+} , \triangle : NO_3^- , \blacklozenge : Pb^{2+} ; SEDE model (slit geometry): $r_p = 0.43 \text{ nm}$, $\Delta x/A_k = 4.23 \text{ }\mu\text{m}$, $\epsilon_b = 78.54$, $\epsilon_m = 3$; ϵ_p is fitted. (a) $X = X_{\text{TSP}} = 27.8 \text{ eq m}^{-3}$; (b) $X = 0 \text{ eq m}^{-3}$.

Figure 2a to e

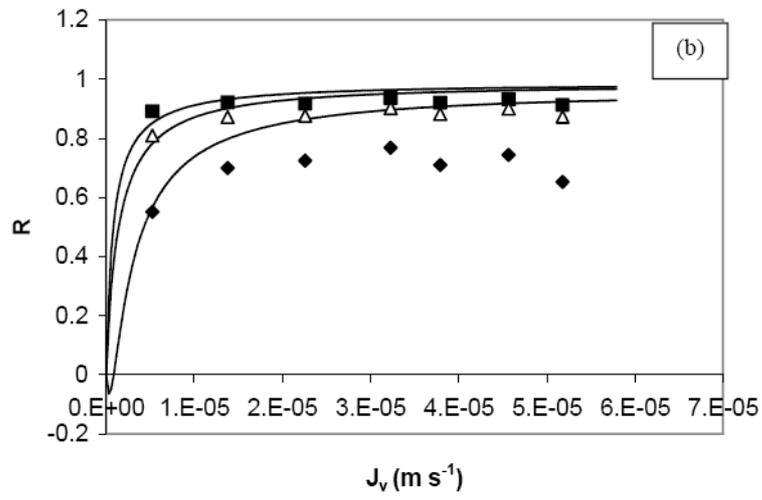
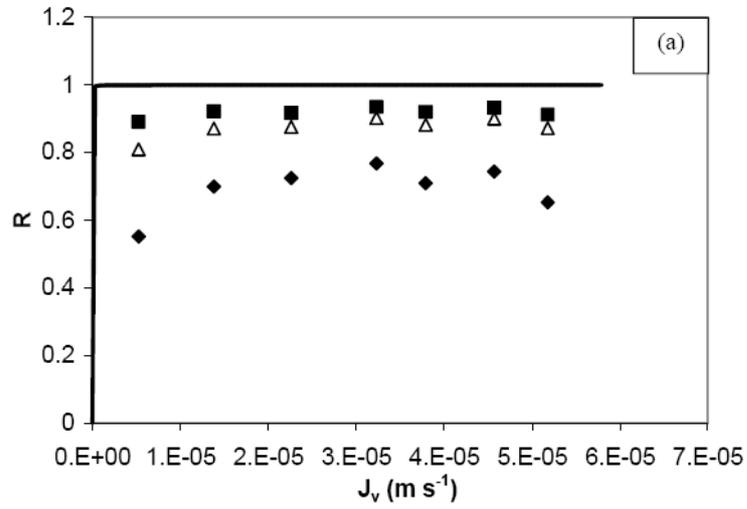


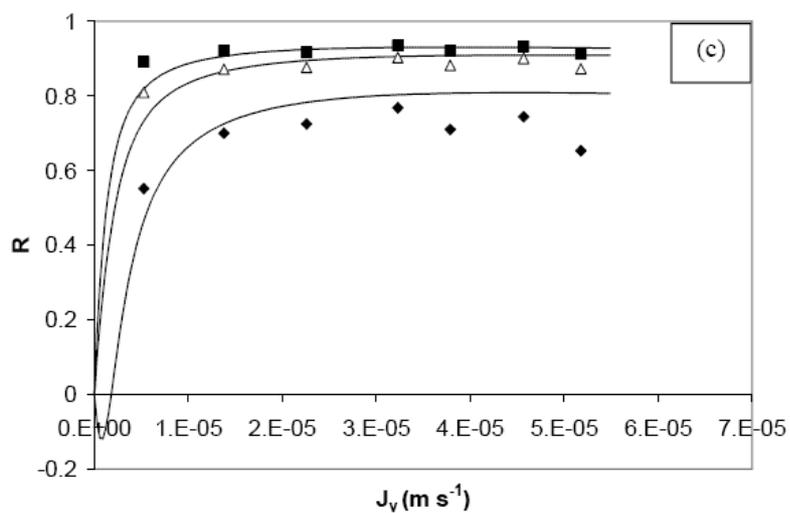




Figs. 2: Comparison between theoretical rejection rates (lines) and intrinsic rejection rates based on the experimental data (symbols); $[Co^{2+}] = [Pb^{2+}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; \blacksquare : Co^{2+} , Δ : NO_3^- , \blacklozenge : Pb^{2+} , \circ : H_3O^+ ; SEDE model (slit geometry): $r_p = 0.43 \text{ nm}$, $\Delta x/A_k = 4.23 \text{ }\mu\text{m}$, $\epsilon_b = 78.54$, no image charges, ϵ_p and X were fitted. (a) pH = 4.0, $\epsilon_p = 56.3$ and $X = 9.0 \text{ eq m}^{-3}$; (b) pH = 5.0, $\epsilon_p = 67.8$ and $X = 3.9 \text{ eq m}^{-3}$; (c) pH = 5.7, $\epsilon_p = 72.1$ and $X = 5.5 \text{ eq m}^{-3}$; (d) pH = 6.0, $\epsilon_p = 68.2$ and $X = 3.2 \text{ eq m}^{-3}$; (e) pH = 7.0, $\epsilon_p = 74.6$ and $X = 5.4 \text{ eq m}^{-3}$.

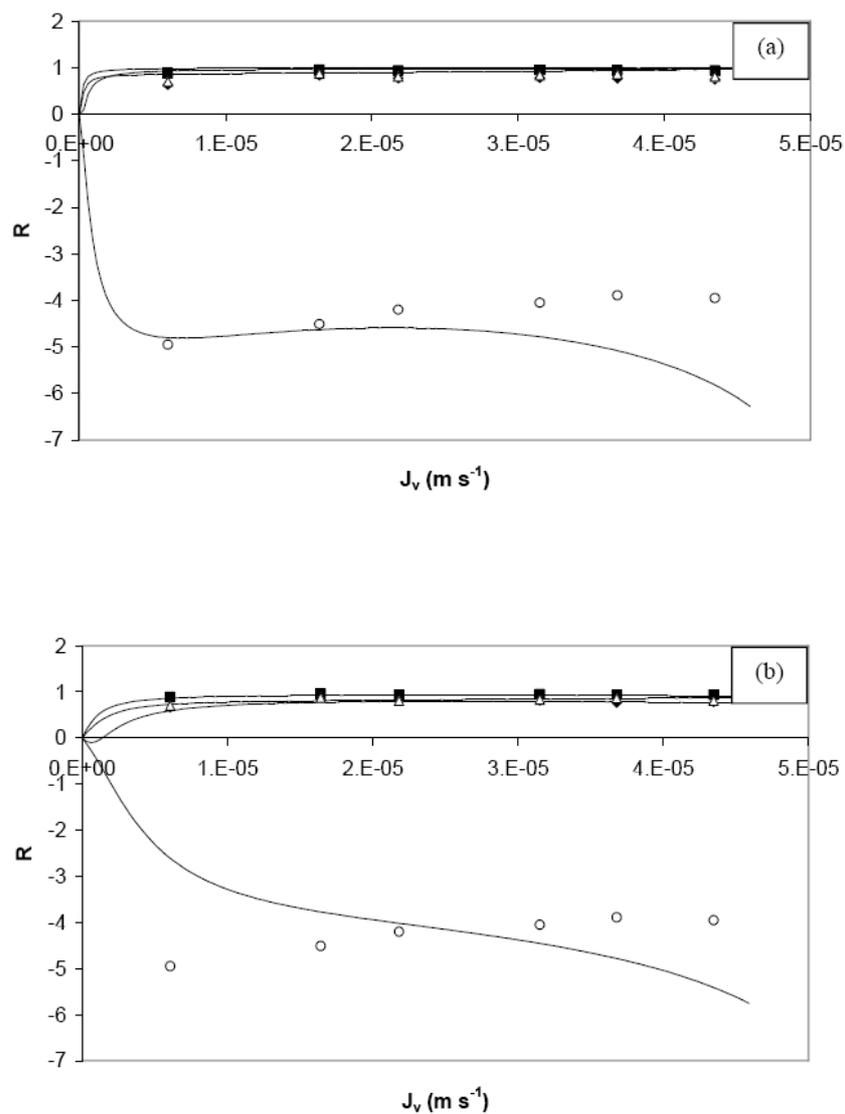
Figure 3a to c





Figs. 3: Comparison between theoretical rejection rates (lines) and intrinsic rejection rates based on the experimental data (symbols); $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH } 5.7 \pm 0.1$; ■: Co^{2+} , Δ : NO_3^- , ◆: Pb^{2+} ; SEDE model (slit geometry): $r_p = 0.43 \text{ nm}$, $\Delta x/A_k = 4.23 \text{ }\mu\text{m}$, $\varepsilon_b = 78.54$, $\varepsilon_m = 3$, no Born effect. (a) $X = X_{\text{TSP}} = 27.8 \text{ eq m}^{-3}$; (b) $X = 0 \text{ eq m}^{-3}$; (c) X was fitted ($X = 0.29 \text{ eq m}^{-3}$).

Figure Aa and Ab in Appendix



Figs. A: Comparison between theoretical rejection rates (lines) and intrinsic rejection rates based on the experimental data (symbols); $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 4.0$; \blacksquare : Co^{2+} , Δ : NO_3^- , \blacklozenge : Pb^{2+} , \circ : H_3O^+ ; SEDE model (slit geometry): $r_p = 0.43 \text{ nm}$, $\Delta x/A_k = 4.23 \text{ }\mu\text{m}$, $\epsilon_b = 78.54$, no dielectric effect. (a) $X = X_{\text{TSP}} = 22.6 \text{ eq m}^{-3}$; (b) X was fitted ($X = 9.5 \text{ eq m}^{-3}$).

Conclusion générale

Bien qu'en plein essor actuellement, la complexité des mécanismes de transport en nanofiltration (NF) constitue un frein à un développement optimal de cette technique sur le plan industriel. Il est donc nécessaire d'étudier ces mécanismes au moyen d'outils et de techniques suffisamment simples et fiables, permettant de comprendre les propriétés de séparation de ces membranes.

L'objectif de ce travail était d'étudier la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de NF. Des solutions d'électrolytes, simples ou en mélange, ont été utilisées ainsi que des solutions mixtes contenant à la fois une molécule organique (polyéthylène glycol, PEG) et un sel. Les performances de séparation d'une membrane de NF sont régies non seulement par des effets de taille mais aussi par des effets de charge de surface. Il a donc été nécessaire de caractériser les propriétés électriques de surface des membranes lors des séparations réalisées avec des électrolytes. Le transport des différentes espèces a également été décrit et analysé à l'aide du modèle de transport SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion) développé au laboratoire.

Dans la première partie de ce travail, l'influence de la présence d'un sel sur la rétention d'une molécule organique cible (PEG 600) par une membrane céramique a été étudiée. Différents sels ont été utilisés afin de mettre en évidence le caractère spécifique de l'effet des ions sur le transfert d'un soluté neutre. Les différents sels utilisés ont permis d'étudier l'influence des cations K^+ , Li^+ et Mg^{2+} et des anions : Cl^- , SO_4^{2-} et $C_6H_5O_7^{3-}$.

Les taux de rejet intrinsèques du PEG 600 ont été déterminés afin d'étudier spécifiquement le transfert de ce soluté à travers la membrane. Nous avons montré en particulier que la présence de sel entraîne une diminution significative de la rétention du PEG 600, cette diminution étant d'autant plus marquée que la concentration du sel est élevée.

Des effets similaires ont été rapportés dans la littérature avec des membranes de nature organique. Différentes hypothèses ont alors été invoquées pour expliquer la diminution de la rétention d'un soluté neutre en présence d'ions lors de la filtration à travers une membrane de nanofiltration. L'une des hypothèses avancées dans la littérature est le gonflement de la membrane en présence de sel. L'interaction répulsive entre les contre-ions présents en excès dans la double couche électrique provoquerait un gonflement des pores (« pore swelling ») Notre travail montre que les mêmes effets sont observés avec une membrane céramique, c'est-à-dire une membrane possédant une matrice rigide pour laquelle le phénomène de

gonflement de pores n'est pas envisageable. Nos résultats suggèrent qu'un phénomène de type « salting-out » participe de manière significative à la diminution de la rétention d'espèces neutres en présence de sel. En solvatant préférentiellement les ions, une partie des molécules d'eau quitte la sphère d'hydratation de la molécule, réduisant ainsi son rayon de Stokes (rayon hydrodynamique correspondant à la taille effective de la molécule en solution). Il en résulte que la gêne stérique est moins importante à l'entrée des pores de la membrane, ce qui conduit à une diminution de la rétention du soluté neutre.

La modélisation des taux de rejet expérimentaux par le modèle SEDE a permis de calculer la diminution de la taille effective des molécules de PEG en présence des différents sels. La diminution du rayon de Stokes du PEG 600 suit une série d'Hofmeister confortant ainsi l'hypothèse d'une déshydratation partielle du soluté neutre en présence d'ions.

Cette étude nous permet de conclure que l'effet de « salting-out » doit être pris en considération lors de tout procédé de NF visant à concentrer une espèce neutre dès lors que des électrolytes sont présents dans le mélange à séparer.

Une suite intéressante à cette étude consisterait à effectuer les mêmes essais sur une membrane organique afin de déterminer l'importance relative des effets de « pore swelling » et de « salting-out ». En effet, la taille effective du PEG 600, en présence d'un sel à une concentration donnée, étant désormais connue, la modélisation des taux de rejet du PEG 600 obtenus avec une membrane organique permettrait d'évaluer le rayon de pore moyen de la membrane en fonction de la nature du sel et de sa concentration, et ainsi de quantifier l'effet de gonflement de pores.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude des performances d'une membrane organique de NF pour l'élimination des métaux lourds. Dans cette optique, des mesures de taux de rejet de solutions simples et de mélanges de nitrate de plomb et de cobalt ont été réalisées avec une membrane de polyamide de type AFC 30.

Les résultats obtenus montrent que la NF constitue un moyen efficace pour la récupération des métaux lourds, des taux de rejet élevés ayant été obtenus pour les deux métaux. Leur rétention dépend du pH du milieu mais varie très peu avec la concentration sur la gamme étudiée.

Des mesures de potentiel d'écoulement tangentiel ont été effectuées avec la membrane immergée dans les différentes solutions (sels simples et mélanges) afin de déterminer sa densité de charge volumique laquelle est corrélée aux performances de séparation de la membrane.

Cette partie du travail a montré que la NF constituait une méthode intéressante pour récupérer ces deux métaux lourds : plomb et cobalt. Néanmoins, des travaux complémentaires demeurent nécessaires pour appliquer cette technique à des solutions réelles contenant ces mêmes éléments à d'autres concentrations ainsi que d'autres métaux.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la modélisation des taux de rejet ionique de mélanges de nitrate de plomb et de nitrate de cobalt à différents pH, à travers la membrane AFC 30. Le modèle SEDE a tout d'abord été utilisé pour déterminer les paramètres structuraux de la membrane (rayon de pore moyen et rapport épaisseur sur porosité) à partir de mesures de taux de rejet de glucose effectuées à différents flux volumiques et de mesures de perméabilité à l'eau.

Le modèle a ensuite été utilisé pour décrire les taux de rejet de mélanges équimassiques de nitrate de plomb et de cobalt à différents pH. La densité de charge volumique de la couche active de la membrane AFC 30 a été déterminée dans les différentes solutions utilisées, à partir de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel couplées à des mesures de conductance électrique.

Le phénomène de polarisation de concentration a été pris en compte à l'aide de la théorie du film. Les taux de rejet intrinsèques des différents ions ont été calculés numériquement en utilisant les taux de rejets observés et en résolvant les équations de Nernst-Planck étendues dans la couche de polarisation. L'ion le plus lent a été choisi pour déterminer l'épaisseur de cette couche.

Le modèle SEDE prend en compte les mécanismes d'exclusions stériques, électriques et diélectriques. L'exclusion diélectrique peut être décrite en termes d'effet de Born (lié à l'abaissement de la constante diélectrique à l'intérieur des pores) et de forces images (générées par la différence de constante diélectrique entre le matériau membranaire et la solution à l'intérieur des pores). Les calculs ont été réalisés en considérant différentes approches. Il apparaît que les taux de rejet expérimentaux des différents mélanges (3 ou 4 ions) peuvent être correctement décrits par le modèle SEDE en considérant (i) un mécanisme d'exclusion régi par des effets stériques, électriques et diélectrique de Born, avec comme paramètres d'ajustement la densité de charge volumique et la constante diélectrique à l'intérieur des pores, ou (ii) un mécanisme d'exclusion régi par des effets stériques, électriques et diélectriques via les forces images, avec comme paramètres d'ajustement la densité de charge volumique et la constante diélectrique du matériau membranaire. Des valeurs comprises dans la gamme 56-75 et 7-10 ont été déterminées respectivement pour la

constante diélectrique de la solution dans les pores et celle du polyamide. Quelle que soit l'approche considérée, il apparaît que la densité de charge volumique déduite du modèle est toujours inférieure à celle mesurée expérimentalement sur la surface externe de la membrane. Ceci est probablement dû au phénomène de régulation de charge à l'intérieur des pores de dimensions nanométriques.

Ces résultats montrent la nécessité de développer des techniques de caractérisation des nanopores afin de pouvoir identifier et quantifier plus précisément les mécanismes responsables de la séparation. Les besoins se situent d'une part au niveau de la détermination de la charge de surface des parois de pores de la couche active et d'autre part, au niveau des constantes diélectriques de la couche active à l'état hydraté et de la solution contenue dans les nanopores. Des mesures de relaxation diélectrique pourraient être envisagées pour la détermination de ces deux constantes diélectriques.

La mesure expérimentale d'une autre grandeur caractéristique du transfert, telle que le potentiel de membrane, apporterait des informations complémentaires. Des mesures couplant à la fois des expériences de potentiel de membrane et de rétention ionique permettraient de contraindre davantage la résolution du modèle et ainsi de déterminer sans ambiguïté les paramètres du modèle. En effet, il est attendu qu'un seul couple de valeurs de densité de charge volumique et de constante diélectrique à l'intérieur des pores puisse décrire de façon satisfaisante ces deux grandeurs expérimentales.

Enfin, la réalisation d'essais de filtration avec des solutions complexes renfermant plus de quatre ions est également envisageable pour contraindre davantage la résolution du modèle.

Nomenclature

Nomenclature

A : Absorbance (-)

A_k : Porosité de surfacique de la membrane (-)

A_p : Aire des pores dans le plan de la membrane (m^2)

c_i : Concentrations de l'ion i ($mol.m^{-3}$)

$C_{i,m}$: Concentration de l'espèce i dans la surface de la membrane ($mol.m^{-3}$)

$C_{i,p}$: Concentration de l'espèce i dans le perméat ($mol.m^{-3}$)

$C_{i,r}$: Concentration de l'espèce i dans le rétentat ($mol.m^{-3}$)

d_h : Diamètre hydraulique de canal d'écoulement (m)

D_i : Coefficient de diffusion de l'ion i ($m^2.s^{-1}$)

F : Constante de Faraday (=96485 C.mol⁻¹)

G_c : Conductance de canal (Ω^{-1})

G_s : Conductance de la surface des parois de la membrane (Ω^{-1})

G_t : Conductance électrique globale (Ω^{-1})

h : Mi-hauteur du canal d'écoulement (m)

I : Force ionique de solution ($mol.m^{-3}$)

I_c : Courant de conduction (A)

I_s : Courant d'écoulement (A)

j_i : Densité de flux molaire d'un ion i ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

J_s : Densité de flux de soluté transféré à travers la membrane ($mol.s^{-1}$)

J_v : Densité de flux volumique de perméat ($m.s^{-1}$)

k_B : Constante de Boltzmann ($1,38066. 10^{-23} J.K^{-1}$)

K : Coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$)

$K_{i,c}$: Facteur de gêne stérique convectif de l'espèce i (-)

$K_{i,d}$: Facteur de gêne stérique diffusif de l'espèce i (-)

l : Longueur du canal d'écoulement (m)

l : Epaisseur de la cellule de mesure (m)

L_c : Largeur de canal d'écoulement (m)

L_p : Perméabilité de la membrane ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)

Nomenclature

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

P : Pression hydrostatique (Pa)

Pe : Nombre de Peclet (-)

P_w : Périmètre mouillé du canal d'écoulement (m)

Q_v : Flux volumique ($L \cdot h^{-1}$)

$r_{i,cav}$: Rayon de cavité de l'ion i (m)

$r_{i,Stokes}$: Rayon de Stokes de l'ion i (m)

r_p : Rayon de pore (m)

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Re : Nombre de Reynolds (-)

R_{int} : Rétention intrinsèque (-)

R_{lim} : Rétention limite (-)

R_{obs} : Rétention observée (-)

S : Aire de la section d'écoulement (m^2)

Sc : Nombre de Schmidt (-)

S_c : Section de canal d'écoulement (m^2)

Sh : Nombre adimensionnel de Sherwood (-)

SP : Coefficient de potentiel d'écoulement ($V \cdot N^{-1} \cdot m^2$)

t : Temps (s)

T : Température (K)

v : Vitesse du fluide ($m \cdot s^{-1}$)

x : Coordonnée axiale de pore (m)

X_{TSP} : Densité de charge volumique déduite du potentiel d'écoulement tangentiel ($mol \cdot m^{-3}$)

X_d : Densité de charge volumique ($mol \cdot m^{-3}$)

z_i : Valence de l'ion i (-)

Lettres grecques :

δ : Epaisseur de la couche limite (m)

ΔP : Différence de pression transmembranaire (Pa)

Δx : Epaisseur de la membrane (m)

$\Delta W_{i,Born}$: Excès d'énergie de solvation dû à l'effet de Born pour l'ion i (J)

$\Delta W_{i,im}$: Excès d'énergie de solvation dû à aux forces images pour l'ion i (J)

$\Delta \Psi$: Potentiel électrique à travers les pores (V)

$\Delta \Psi_0$: Potentiel électrostatique de surface (V)

$\Delta \Psi_B$: Potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz interne (V)

$\Delta \Psi_D$: Potentiel de Donnan (V)

$\Delta \Psi_d$: Potentiel dans le plan d'Helmholtz externe (V)

$\Delta \Phi_s$: Potentiel d'écoulement tangentiel (V)

ε : Coefficient d'extinction molaire ($m^2 \cdot mol^{-1}$)

ε_0 : Permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$)

ε_b : Constante diélectrique de la solution à l'extérieur du pore (-)

ε_m : Constante diélectrique de la couche active de la membrane (-)

ε_p : Constante diélectrique de la solution à l'intérieur du pore (-)

Φ_i : coefficient de partage stérique de l'espèce i (-)

γ_i : Coefficient d'activité de l'ion i (-)

η : Viscosité dynamique de la solution (Pa.s)

κ^{-1} : Longueur de Debye (m)

λ : Rapport des rayons de pore et de soluté (-)

μ_i^0 : Potentiel chimique standard de l'ion i ($J \cdot mol^{-1}$)

$\tilde{\mu}_i$: Potentiel électrochimique de l'ion i ($J \cdot mol^{-1}$)

ρ : Masse volumique ($kg \cdot m^{-3}$)

σ_{ek} : Densité de charge électrocinétique ($C \cdot m^{-2}$)

ψ : Potentiel électrique local à l'intérieur du pore (V)

ζ : Potentiel zêta (V)

ξ : Charge membranaire normalisée (-)

Abréviations:

CC : Couche compacte

CD : Couche diffuse

CE : Contre-électrode

DCE : Double couche électrique

DSPM : Donnan-Steric Partitioning Pore Model

ENP : Equation étendue de Nernst-Planck

F.R.A : Analyseur de Réponse en Fréquence

GCSG ; Gouy-Chapman-Stern-Grahame

NF : Nano-filtration

PHE : Plan de Helmholtz Externe

PHI : Plan de Helmholtz Interne

pie: Point isoélectrique

Réf 1 : Electrode de référence

Réf 2: Electrode de référence

SEDE : Steric Electric and Dielectric Exclusion

SP : coefficient de Potentiel d'écoulement

TSP : Potentiel d'écoulement tangentiel

W : Electrode de travail

Références bibliographiques

- [1] C. Combe, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transport, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique. Toulouse. (1996).
- [2] R. W. Baker, Membrane technology and applications. Jhon Wiley and Sons, Chichester. (2004).
- [3] R. Ferrarini, A. Versari, S. Galassi, A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment, Journal of Food Engineering, 50 (2001) 113-116.
- [4] P. Fievet, A. Szymczyk, Chapitre 4 : Caractérisation des membranes poreuses porteuses de charges, Les cahiers du CFM n° 4 « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD, sous presse.
- [5] H. Helmholtz, Wied. Ann, Studien über electrische Grenzschichten (Études sur les couches électriques limites) Physik, nouvelle série, t. VII (1879) 337.
- [6] D.L. Chapman, Phil. Mag, A contribution to the theory of electrocapillarity 25 (6) (1913) 475-481.
- [7] O. Z. Stern, Electrochem, 30 (1924) 508.
- [8] D.C. Grahame, Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions, J. Chem. Phys, 18 (1950) 903.
- [9] F. Duclert, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse ; Thèse, Université de Montpellier II, (1990).
- [10] S. Chevalier, Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration ; Thèse, Université de Bordeaux I, (1999).
- [11] R. J. Hunter, Zeta potential in colloid science: principles and applications; Academic press, San Diego. (1981).
- [12] R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford Science Publications, (1987).
- [13] V. Sasidhar, E. Ruckenstein, Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes, J. Colloid Interface Sci. 85 (1982) 332.
- [14] J. Lyklema, Fundamentals of interface and colloid science; vol II, Solid-Liquid Interfaces, Academic Press. (1995).
- [15] P.C. Hiemenz, Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker Inc. (1986).
- [16] R. J. Hunter, Introduction to modern colloid science, Oxford Science Publications. (1996).

Références bibliographiques

- [17] Szymczyk A., Etude des propriétés électriques et électrocinétiques de membranes poreuses, Université de Franche-Comté (France), thèse, (1999).
- [18] Sbaï M., Détermination du potentiel électrocinétique de membranes poreuses : mesures tangentielles et transmembranaires, Université de Franche-Comté (France), thèse, (2004).
- [19] A. Szymczyk, P. Fievet, Characterization of electrical properties of membrane pore walls, Chap. 11 de Recent developments in colloids and interface research, Vol 1, édité par Pandalai S.G., Transworld research network. (2003).
- [20] P. Fievet, A. Szymczyk, M. Sbaï, C. Magnenet, N. Fatin-Rouge, Tangential Streaming Potential as a Tool in the Characterisation of Microporous Membranes: Theory and Experiments, Recent developments in Colloids and Interface Research, 2 (2004) 1-21, Ed. Transworld research network (2004).
- [21] M. Pontié, X. Chasseray, D. Lemordant, J.M. Lairé, The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments, J. Membr. Sci. 129 (1997) 125.
- [22] Fievet P., Szymczyk A., Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane, C. R. Chimie. 5 (2002) 493–505.
- [23] C. Labbez, P. Fievet, F. Thomas, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Evaluation of the “DSPM” model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability, Journal of Colloid and Interface Science 262 (2003) 200–211.
- [24] A. Bouchoux, Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse. (2004).
- [25] B. Espinasse, Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique. Toulouse. (2003).
- [26] M. Manttari, L. Puro, J. Nuortila-Jokinen, M. Nystrom, Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, Journal of Membrane Science. 165 (2000) 1-17.
- [27] A. I. Schafer, A. G.Fane, T. D. Waite, Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, Desalination. 118 (1998) 109-122.
- [28] J. M. K. Timmer, J. Kromkamp, T. Robbertsen, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, Journal of Membrane Science. 92 (1994) 185-197.

Références bibliographiques

- [29] K. O. Agenson, T. Urase, Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/ reverse osmosis (RO) applications, *Separation and Purification Technologie*. 55 (2007) 147.
- [30] M. C. Amiri, M. Samiei, Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling, *Desalination*. 207 (2007) 361.
- [31] P. Bacchin, P. Aimar, Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences, *Desalination*. 175, 21 (2005).
- [32] A. J. B. Van Boxtel, Z. E. H. Otten, H. J. L. J. Van der Linden, Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey, *Journal of Membrane Science*. 58 (1991) 89-111.
- [33] M. Ousman, M. Bennisar, Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of a starch grain suspension through inorganic membranes, *Journal of Membrane Science*. 105 (1995) 1-21.
- [34] L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique des fluides, physique théorique*; 3^{ème} édition en français : Mir-Ellipses. Chapitre IV (1994) 224.
- [35] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*. Adaptation française de Rosset R. et Bauer D., Masson, Paris (1983).
- [36] J. P. Brun, *Procédés de séparation par membranes* ; Masson, Paris (1998).
- [37] W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels, et L. Nelsen (L.), Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration; causes, consequences and control techniques, dans FLINN (J.E.), *Membranes science and technology*. Plenum press. (1970).
- [38] A. L. Sydney, Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems, *Journal of membrane Science* 130 (1997) 275.
- [39] G. Sherwood, Diffusion of water into air streams, *Ind. Eng. Chem.*, 26 (5) (1934) 516.
- [40] Schweitzer P.A.; *Handbook of separation techniques for chemical engineering*; McGraw-Hill (1999).
- [41] V. Geraldes, M. D. Afonso, Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions, *Journal of Membrane Science*. 300 (2007) 20-27.
- [42] W. R. Bowen, A.W. Mohammad, Diafiltration by nanofiltration: Prediction and Optimization, *J. AIChE*. 44 (1998) 1799-1812.
- [43] W. R. Bowen, B. Cassey, P. Jones, D.L. Oatley, Modelling the performance of membrane nanofiltration-application to an industrially relevant separation, *Journal of Membrane Science*. 242 (2004) 211–220.

- [44] X. Lefebvre, J. Palmeri, J. Sandeaux, R. Sandeaux, P. David, B. Maleyre, C. Guizard, P. Amblard, J. -F. Diaz, B. Lamaze, Nanofiltration modeling: a comparative study of the salt filtration performance of a charged ceramic membrane and an organic nanofilter using the computer simulation program NANOFILUX, *Sep. Pur. Technol.* 32 (2003) 117-126.
- [45] Kimura S., *Bulletin of the society of Sea Water Science of Japan*, 27 (1974) 295.
- [46] O. Kedem, A. Katchalsky, Thermodynamic analysis of the permeability of biological membrane to non-electrolytes. *Bioch. Biophys. Acta*, 27 (1958) 229-246.
- [47] O. Kedem, A. Katchalsky, Permeability of composite membranes. Part I electric current, volume flow and flow of solute through membranes. *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1918.
- [48] K. S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination*. 1 (1966) 311.
- [49] E. Hoffer, O. Kedem, hyperfiltration in charged membranes: the fixed charge model. *Desalination*, 2 (1967) 25-39.
- [50] Jitsura I., Kimura S., *J. Chem. Eng. Jap.* 1983, 16, 394.
- [51] Theorell T., *Proc. Soc. Exptl. Biol.* 1935, 33, 282.
- [52] K. H. Meyer, J. F. Sievers, La perméabilité des membranes. I théorie de la perméabilité ionique; II essais avec des membranes sélectives artificielles. *Helv. Chim. Acta*, 19 (1936) 649, 665, 987.
- [53] S. Nakao, S. Kimura, *Models of Membrane Transport Phenomena and their Application for Ultrafiltration Data*, *J. Chem. Eng. Japan*. 15 (1982) 200.
- [54] Schlögl R., *Stofftransport durch membranen*, Verlag Dr. Steinkopff, Darmstadt, 1964.
- [55] Morrison F.A., Osterle J.F., Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 2111.
- [56] R. J. Gross, J. F. Osterle, Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.* 49 (1) (1968) 228.
- [57] Fair J.C., Osterle J.F., Reverse electro dialysis in charged capillary membranes, *J. Chem. Phys.* 1971, 54, 3307.
- [58] Neogi P., Ruckenstein E., Viscoelectric effects in reverse osmosis, *J. Colloid Interf. Sci.* 1981, 79, 159.
- [59] X. L Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. I. Nakao, S. Kumura, Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, *J. Chem. Jpn.* 28 (2) (1995) 186-192.

Références bibliographiques

- [60] Jacazio G., Probst R.F., Sonin A.A., Yung D., Electrokinetic salt rejection in hyperfiltration through porous materials. Theory and experiment, *J. Phys. Chem.* 1972, 76, 4015.
- [61] Hijnen H.J.M., Van Daalen J., Smit J.A.M., The application of the space charge model to the permeability properties of charged microporous membranes, *J. Colloid Interf. Sci.* 1985, 107, 525.
- [62] A. E. Yaroshchuk, S. S. Dukhin, Phenomenological theory of reverse osmosis in macroscopically homogeneous membranes and its specification for the capillary space-charge model, *J. Membrane. Sci.* 79 (1993) 133.
- [63] R. Schlogl, Membrane equilibrium in system far from equilibrium, *Berichte der Bunsengesellschaft Physik. Chem.* 70 (1966) 400-414.
- [64] L. Dresner, Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equation in the hyperfiltration of multicomponent solution, *Desalination.* 10 (1972) 27-46.
- [65] L. Dresner, Geometric effect in piezodialysis through charge-mosaic membrane, *Desalination.* 10 (1972) 47-66.
- [66] X. L. Wang, T. Tsuru, S. I. Nakao, S. Kimura, Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with the Teorell-Meyer-Sievers model. *J. Membrane Sci.* 103 (1995) 117-133.
- [67] W. R. Bowen, H. Mukhtar, Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science.* 112 (1996) 263.
- [68] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, N. Hilal, Characterization of nanofiltration membrane for predictive purposes, Use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science.* 126 (1997) 91-105.
- [69] J. Palmeri, B. Blanc, A. Larbot, P. David, Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science.* 160 (1999) 141.
- [70] J. Palmeri, J. Sandeaux, R. Sandeaux, X. Lefebvre, P. David, C. Guizard, P. Amblard, J.-F. Diaz, B. Lamaze, Modelling of multi-electrolyte transport in charged ceramic and organic nanofilters using the computer simulation program NanoFlux, *Desalination* 147 (2002) 231-236.
- [71] A. E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Advances in Colloid and Interface Science.* 85 (2000) 193-230.
- [72] A. E. Yaroshchuk, Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Separation and Purification Technology.* 22-23 (2001) 143-158.
- [73] D. Vezzani, S. Bandini, Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination.* 149 (2002) 477.

Références bibliographiques

- [74] W. R. Bowen, J. S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science*. 57 (2002) 1121-1137.
- [75] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science*. 252 (2005) 77-88.
- [76] F. G. Donnan, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes, A contribution to physical-chemical physiology, *Journal of membrane Science*. 100 (1995) 45-55.
- [77] J. D. Ferry, Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration, *Journal of general Physiology*. 20 (1936) 95.
- [78] X. L. Wang, T. Tsuru, S. I. Nakao, S. Kimura, The electrostatic and steric hindrance pore model of the transport of charged solutes through nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 85 (1997) 193-230.
- [79] N.J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press. London. (1985).
- [80] M. Born Volumen and hydrationswärme der ionen, *Z. Physik. Chem.* 1 (1920) 45.
- [81] W.M. Latimer, K.S.Pitzer, C.M. Slansky, The free energy of hydration of gaseous ions and the absolute potential of the normal calomel electrode, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 108.
- [82] A.A. Rashin and B. Honig, Reevaluation of the Born model of ionic hydration, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5588.
- [83] L. Onsager, N.N.T. Samaras, The surface tension of Debye–Hückel electrolytes, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 903.
- [84] A.E. Yaroshchuk, N.P. Bondarenko, Structure of a dilute electrolyte solution close to an uncharged surface. A correction to the Onsager–Samaras approximation, *Colloid J. USSR* 53 (1991) 280 (English translation).
- [85] R. Schlögl, *Stofftransport durch membranen*, Verlag Dr. Steinkopff, Darmstadt, (1964).
- [86] J. L. Anderson, J. A. Quinn, Restricted transport in small pores: A model for steric exclusion and hindered particle motion, *Biophys. J.* 14 (1974) 130-150.
- [87] W.M. Deen, B. Satvat, J.M. Jamieson, *Am. J. Physiol.* (1980) 238, 126.
- [88] W. M. Deen, Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores. *A. I. Ch. E.* 33 (1987) 1409-1425.
- [89] P.M. Bungay, H. Brenner, The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube, *Int. J. Multiph Flow*. 1 (1973) 25-56.

- [90] C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 129 (1997) 147.
- [91] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press, New York. (1981).
- [92] B. Blasi, L. Grospelly, TAMI. INDUSTRIES, manuel d'utilisation des cellules 25-60-120. QUAL/2004/22619.
- [93] P. Guerin, PCI MEMBRANE SYSTEMS, manuel de caractéristiques des membranes PCI/MS. UF4-6.90.
- [94] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, Analysis of the pressure-induced potential arising across selective multilayer membranes, *Journal of Membrane Science.* 264 (2005) 1-12.
- [95] A. Szymczyk, M. Sbaï, P. Fievet, Analysis of the pressure-induced potential arising through composite membranes with selective surface layers, *Langmuir.* 21 (2005) 1818-1826.
- [96] A. Szymczyk, C. Labbez, P. Fievet, B. Aoubiza, C. Simon, Streaming potential through multilayer membranes, *AIChE.* 47 (2001) 2349-2358.
- [97] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, A. Vidonne, J. Pagetti, Theoretical study of the electrokinetic and electrochemical behaviors of two-layer composite membranes, *Journal of Membrane Science.* 184 (2001) 79-95.
- [98] A. Szymczyk, P. Fievet, J.C. Reggiani, J. Pagetti, Determination of the filtering layer electrokinetic properties of a multi-layer ceramic membrane, *Desalination*, 116 (1998) 81-88.
- [99] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, C. Magnenet, C. Labbez, A. Vidonne, A new tangential streaming potential set-up for the electrokinetic characterisation of tubular membranes, *Separation Science and Technology.* 39 (2004) 2931-2949.
- [100] M. Sbaï, A. Szymczyk, P. Fievet, A. Sorin, A. Vidonne, S. Pellet-Rostaing, A. Favre-Reguillon, M. Lemaire, Influence of the membrane pore conductance on tangential streaming potential, *Langmuir*, 19 (21) (2003) 8867-8871.
- [101] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, A. Vidonne, Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance, *Journal of Membrane Science.* 226 (2003) 227-236.
- [102] C. Lettmann, D. Möckel, E. Staude, Permeation and tangential flow streaming potential measurements for electrokinetic characterization of track-etched microfiltration membranes, *J. Memb. Sc.* 145 (1999) 243.
- [103] R.A. Van Wagenen, J.D. Andrade, Flat plate streaming potential investigations: hydrodynamics and electrokinetic equivalency, *J. Colloid Interface Sc.* 76 (1980) 305.

Références bibliographiques

- [104] H.J. Jacobasch, J. Schurz, Characterization of polymer surfaces by means of electrokinetic measurements, *Prog. Colloid and Polymer Sc.* 77 (1988) 40.
- [105] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, Tangential flow streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, *J. Memb. Sc.* 145 (1998) 211.
- [106] D. Erickson, D. Li, C. Werner, An Improved Method of Determining the ζ -Potential and Surface Conductance, *J. Colloid and Interface Sc.* 232 (2000) 186.
- [107] M. Zembala, Z. Adamczyk, Measurements of streaming potential for mica covered by colloid particles, *Langmuir.* 16 (2000) 1593.
- [108] M.J. Ariza, J. Benavente, Streaming potential along the surface of polysulfone membranes: a comparative study between two different experimental systems and determination of electrokinetic and adsorption parameters, *Journal of Membrane Science.* 190 (2001) 119–132
- [109] D. Erickson, D. Li, Streaming Potential and Streaming Current Methods for Characterizing Heterogeneous Solid Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science.* 237 (2001) 283–289
- [110] J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 150 (1999) 247–259
- [111] M.C. Wilberta, S. Delagahb, J. Pellegrinob, Variance of streaming potential measurements, *Journal of Membrane Science.* 161 (1999) 247-261.
- [112] J. Rodier, C. Bazin, J.P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, *L'ANALYSE DE L'EAU, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8^e édition, DUNOD. (1996)
- [113] VELP SCIENTIFICA, C.O.D. (Chemical Oxygen Demand), Operation manual, Edition (may 1991).
- [114] S. Bouranene, M.E.H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, *Acta Chim. Slov.* 50 (2003) 663–675.
- [115] F. Brénon-Audat, F. Rafflegeau, D. PrévotEAU., TP commentés Chimie inorganique et générale 546. BRE. DUNOD. (mars 2001) 176-178.
- [116] J. Mesplède, J. Randon, *Chimie générale et analytique 100 manipulations de chimie*, Bréal. (Août 2001) 143.