

N° D'ordre : 12/2008-M/G.P

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

Faculté du Génie Mécanique et Génie des Procédés
Département du Génie de l'Environnement



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention d'un MAGISTER

en GENIE DES PROCEDES

Spécialité : PROCEDES CHIMIQUES ET ENVIRONNEMENT

Par : Mme. Kenza MAAZOUZA

Sujet

*Modélisation du transfert de matière de
l'ultrafiltration assistée par les tensioactifs
(Micellar Enhanced UltraFiltration) MEUF*

Soutenu publiquement le 25/08/2008, devant le jury composé de :

- Mme Z. BENDJAMA	Professeur	USTHB	Présidente
- Mme Z. SADAOUI	Maître de conférences	USTHB	D ^{trice} de mémoire
- Mr A.LOUNIS	Maitre de Conférences	USTHB	Examineur
- Mr K.DAOUD	Maitre de Conférences	USTHB	Examineur

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Mme Zahra Sadaoui, ma directrice de thèse pour sa supervision motivante et patiente, son expérience et son savoir qu'elle m'a prodigué tout au long de ces années de recherche.

Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour sa confiance en ma capacité d'aboutir à des résultats fructueux.

Je suis profondément reconnaissante aux professeurs J. Radke de « University of California » et R. Krishna de « University of Amsterdam » pour avoir donné de leur temps- malgré chargé- afin de corriger et éclairer mes nuances et lacunes.

Je les remercie de m'avoir généreusement fourni le trésor de littérature précieux.

Je témoigne ma gratitude à Mr Yacine Benaisa pour l'aide qu'il m'a apportée

Un grand merci à Hichem Khatraoui pour son amitié.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à ma très chère maman, ma sœur aînée Houria que je ne pourrai jamais remercier suffisamment, à ma sœur Halima, à mes frères Aissa et Yazid et à mon père, pour leur soutien, leur amour et leurs prières.

Un merci particulier à mon mari Réda pour ses encouragements, son soutien et sa compréhension. Sans oublier Hadj Sadek et Boualem d'être toujours présents pour moi. A ma belle sœur Assia.

Aux petits anges de la famille : Lydia, Cherifa et Youcef.

A la mémoire de mon cher regretté petit neveu Yacine qui ne quittera jamais nos cœurs.

A ma petite princesse SARA

ABSTRACT

The application of membrane technology has shown some flaws and some disadvantages affecting all devices separation: fouling or clogging of membranes, the deposit of particles and the formation of a solute layer (concentration polarization) at the membrane surface, thereby reducing the filtration flux and hence the performance of the operation.

The major cause of clogging in the process of separation is the concentration polarization phenomenon, which causes an increase in the concentration of solute to the surface of the membrane C_m .

Another possible negative effect is the decrease in the flow volume due to the increased osmotic pressure at the membrane surface.

The present work is to model the solute flux (or volumic flux) by studying the transfer of substance taking place in tangential ultrafiltration through a mineral membrane using a surfactant to improve the separation.

The modeling has suggested two models by different construction; one of the models considers the concentration polarization phenomenon. The other is based on a matrix giving a polynomial expression as a result.

The results highlight the impact of operating conditions and the factors issued from one of the models on the value of permeate flux and the prospects for improving the proposed models.

Key words:

Membranes, MEUF, Surfactant, Plan d'experiences Modelling, Irreversible Thermodynamics Model.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Partie théorique

I. Généralités sur les membranes.....	4
I.1. Définition de la membrane.....	5
I.2. Classification des membranes.....	6
I.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation.....	6
I.2.2. Classification d'après la morphologie.....	7
I.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes.....	7
I.2.4. Classification d'après la nature chimique.....	8
I.3. Configuration des modules.....	8
I.3.1 Définition.....	8
I.3.2. Types de modules.....	9
I.4. Principes de mise en oeuvre des membranes.....	12
I.4.1. Écoulement frontal.....	12
I.4.2. Écoulement tangentiel.....	13
I.4.3. Mécanisme de transport tangentiel.....	14
I.4.4. Polarisation de la concentration.....	15
I.5. Caractéristiques des membranes.....	16
I.5.1. Sélectivité d'une membrane.....	16
I.5.2. Perméabilité d'une membrane (L_p).....	17
a). L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane (L_p).....	17
I.5.3. Résistance d'une membrane (R_m).....	18
II. Les procédés de séparation par membranes: l'ultrafiltration.....	19
II.1. Historique des techniques et présentation du principe général.....	20
II.2. L'ultrafiltration.....	23
II.2.1. Principe.....	23
II.2.2. Petit aperçu sur l'histoire des membranes d'ultrafiltration.....	24
II.2.3. Type de membranes d'ultrafiltration.....	25
III. Le transfert de matière en ultrafiltration.....	26
III. Equations mécanico-statique de transport.....	27
III.1. Définition des termes.....	28
a) Diffusion isotherme.....	29
b) Ecoulement visqueux.....	30
c) Diffusion thermique.....	30
d) Equilibre des forces.....	30
III.2. Application à l'ultrafiltration.....	31
III.2.1. Les solutions binaires.....	31
III.3. les équations de travail recommandées.....	33
III.4 Les modèles classiques.....	36
III.4.1. Le modèle de la pression osmotique.....	36
III.4.2. Le modèle de la couche gel.....	37

III.4.3. Le modèle des résistances en série.....	37
III.5. Conclusion.....	38
IV.L'ultrafiltration assistée par les tensioactifs.....	39
IV. L'ultrafiltration assistée par les tensioactifs.....	40
IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Les tensioactifs.....	41
IV.2.1. Les micelles.....	42
a) Nature de la molécule du tensioactif.....	43
b) Influence de la température.....	43
c) Influence de la force ionique.....	43
<u>Partie expérimentale</u>	
I. Traitement primaire des résultats : Présentation du matériel, méthodes et résultats expérimentaux obtenus.....	44
Introduction.....	45
I.1 Matériels et méthodes.....	45
I.1.1 Composants chimiques.....	45
I.1.2. Technique et mode opératoire.....	46
II.2.2.1 Description brève du protocole expérimental.....	46
I.2. Résultats et discussion.....	48
1.2.1. Effet de la concentration du soluté dans l'alimentation.....	48
1.2.2. Effet de la pression transmembranaire.....	49
1.2.3. Effet de la vitesse de circulation tangentielle.....	51
1.2.4. Effet de la température.....	53
II. Modélisation par la méthode des plans d'expériences.....	55
II.1. Introduction.....	56
II.2. Construction du modèle.....	57
II.2.1 Niveaux des facteurs.....	57
II.2.2 Modélisation mathématique.....	58
II.2.3 Analyse des résultats.....	59
II.2.4 Simplification du modèle.....	60
II.2.5. Optimisation du modèle réduit.....	62
II.2.5.1. Vérification de la validité des modèles dans le domaine étudié.....	62
II.2.5.2. Vérification de la validité du modèle hors du domaine étudié.....	63
II.2.5.3. Recherche d'un domaine optimal.....	65
II.3. Conclusion.....	69
III. Modélisation par le modèle de la thermodynamique irréversible et le modèle de la polarisation de la concentration combinés.....	70
III.1. Théorie.....	71
III.1.1. La polarisation de la concentration.....	71
III.1.2. La thermodynamique irréversible.....	73
III.1.3. Le module CP (de polarisation de la concentration) et le nombre de Peclet.....	73
III.2 Application et modélisation.....	74

III.2.1. Exploitation des résultats expérimentaux et procédure analytique	74
III.2.2. Interprétation des résultats.....	82
III.3. Conclusion.....	83
III.4. Vérification de la validité du modèle	84
III.4.1 Vérification du modèle en variant la vitesse de circulation tangentielle.....	84
III.4.2 Vérification du modèle en variant la concentration amont en CTABr.....	87
III.4.3 Vérification du modèle en variant la température	89
III.4.4 Vérification du modèle en variant la différence de pression transmembranaire	91
III.4.5. Conclusion.....	93
III.5. Comparaison du modèle obtenu avec le modèle tiré de la méthode des plans d'expériences.....	95
III.6 Commentaires.....	102
 CONCLUSION GENERALE	 103
ANNEXE.....	105

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours les membranes et les procédés de séparation par membranes sont un secteur stratégique essentiel, en croissance rapide, avec un énorme potentiel de développement économique.

Ce secteur est en effet porteur d'une évolution industrielle majeure, celle des traitements des eaux industrielles, domestiques, saumâtres, leurs applications sont considérables dans tous les domaines : santé, matériaux, agroalimentaire....

D'un point de vue technologique, la diversité croissante des applications des membranes en industrie nécessite d'optimiser chaque opération de filtration en déterminant le meilleur choix de membrane et les meilleures conditions de fonctionnement. Cette optimisation ne peut plus se faire de manière empirique et nécessite de disposer d'outils de modélisation performants reliant les caractéristiques de la membrane à ses propriétés de transfert afin de pouvoir simuler le comportement de toute membrane vis-à-vis d'un fluide à traiter.

Une démarche théorique mettant en évidence les liens entre la membrane ou le fluide à traiter et les propriétés de transfert, est donc incontournable. Même si la complexité des phénomènes de transfert à travers les membranes rend difficile une telle description théorique, nous avons initié un travail de modélisation visant à relier le flux de soluté traversant la membrane aux caractéristiques du soluté en fonction des conditions opératoires.

L'ultrafiltration assistée par tensioactifs est un des meilleurs procédés économique. Les recherches développées dans ce domaine sont essentiellement basées sur l'étude expérimentale. Même si une partie de ces recherches consiste en la mise au point de techniques de caractérisation de ces systèmes (type de membrane, modules, matériaux utilisée, le tensioactif utilisé, les conditions opératoires...), une très faible proportion s'intéresse à la représentation mathématique de ce procédé.

Pourtant, l'étude et la modélisation du transfert de matière en ultrafiltration assistée par tensioactifs pourraient apporter des réponses nouvelles à des questions essentielles à l'optimisation de son utilisation. Pour cela il serait intéressant de disposer de modèles capables de décrire la dynamique d'évolution de ces systèmes et les phénomènes mis en jeu. Cette connaissance accrue permettrait de bien maîtriser le procédé et d'améliorer la qualité des résultats.

C'est pourquoi nous avons décidé de nous intéresser à la modélisation du transfert de matière en ultrafiltration assistée par tensioactifs. Nous avons essayé de décrire le comportement du soluté/ solution qui traverse la membrane pour différentes conditions opératoires.

Pour modéliser ce processus nous proposons deux modèles : un modèle issu d'un polynôme par la méthode des plans d'expériences et un modèle qui couple la description du flux lors d'une formation d'une couche de polarisation de la concentration et la description du flux en fonction des certaines caractéristiques intrinsèques telles que la perméabilité et le coefficient de réflexion.

Le premier modèle est la conception d'une matrice bâtie selon des conditions répondant à un type de plan choisi à savoir le plan factoriel complet à deux niveaux. Le polynôme obtenu est l'expression du flux volumique en fonction de tous les paramètres opératoires mis en jeu et leurs différentes interactions possibles.

L'approche choisie pour décrire le transfert de matière dans le second modèle repose sur la relation de complémentarité qui relie le phénomène de la polarisation de la concentration qui donne des informations concernant la concentration du soluté à la paroi de la membrane et son influence par rapport aux vitesses utilisées. La concentration du soluté à la paroi de la membrane informe sur le type de transfert qui domine. Elle décrit aussi le phénomène de la polarisation de la concentration.

Les différents résultats obtenus de ce modèle sont utilisés dans l'équation basée sur la thermodynamique irréversible pour évaluer certaines caractéristiques intrinsèques citées au préalable.

Nous avons utilisé STATISTICA (statSoft, Inc., USA) comme outil de résolution de l'équation non linéaire tirée de la thermodynamique irréversible et qui décrit le comportement du flux de perméat face au flux volumique, la concentration amont en tensioactif, concentration du soluté à la paroi de la membrane.

Cette thèse passe progressivement d'une présentation théorique de la problématique, où les différents phénomènes observés sont étudiés, à une proposition de représentation de ces phénomènes. L'un des aspects importants de ce travail est son application pratique et concrète, qui a pour origine à la fois l'étude théorique des différents phénomènes observés, la validation expérimentale de ces observations et enfin la représentation mathématique.

Par conséquent le plan que nous avons adopté pour cette thèse est le suivant :

A priori, nous avons divisé le manuscrit en deux parties essentielles : la partie théorique et la partie pratique. Chaque partie est subdivisée en quatre chapitres.

Pour la partie théorique, le chapitre 1 est consacré aux généralités sur les membranes, leurs caractéristiques, leurs classifications et des notions de mise en œuvre et sur les modules.

Quant au chapitre 2 de ce manuscrit, il est consacré à définir l'ultrafiltration comme procédé de séparation par membrane, ses propriétés, ses caractéristiques, il donne un petit aperçu historique et une vue générale sur l'ultrafiltration.

Le chapitre 3 entame la partie primaire de modélisation du transfert de matière à travers les membranes en général. Il commence par l'équation mécano-statique, l'équation mère d'où

viennent toutes les autres équations célèbres de transfert de matière, ensuite, il considère la plus part des hypothèses possibles d'où déroulent des équations de transfert bien connues.

Le chapitre IV, dernier chapitre de la partie théorique est consacré aux tensioactifs, leurs propriétés, leurs caractéristiques et c'est la chapitre qui boucle la partie théorique de ce manuscrit.

Ensuite, la partie pratique vient enrichir ce manuscrit, elle commence par une étude paramétrique illustrant l'influence de chaque paramètre opératoire sur la rentabilité de l'opération, ici traduite par le flux de perméat. Ce chapitre définit et à décrit les matériels et méthodes mis en jeu lors des manipulations expérimentales effectués par Z.Sadaoui.

Le second chapitre entame la modélisation du transfert de matière de l'ultrafiltration assistée par tensioactifs à l'aide de la méthode des plans d'expériences, en utilisant la plan factoriel complet à deux niveaux, une expression polynomiale est obtenue et simplifiée ensuite sur des bases propres aux plans d'expériences.

Une autre modélisation est proposée en chapitre 3 de cette même partie par la combinaison de deux modèles analytiques connus : modèle du film décrivant le phénomène de la polarisation de la concentration et le modèle de la thermodynamique irréversible par Kedem-Katchalsky pour fournir plus de détails propres au transfert et aux propriétés intrinsèques du soluté et de la membrane.

Nous complétons par une petite comparaison des deux modèles proposés avec des figures illustratives des résultats obtenus.

A la fin de ce manuscrit, une conclusion englobant tous les résultats et toutes les étapes enchainées lors de ce travail avec des suggestions et des perspectives pour le futur au service de l'amélioration de l'utilisation des membranes en particulier celle de l'ultrafiltration dans l'industrie et au service de l'environnement.

I. Généralités sur les membranes

La majeure partie de ce chapitre porte sur différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre et les différentes configurations des modules membranaires.

I.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure I.1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être (Audinos et Isoard, 1986) :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique...etc.

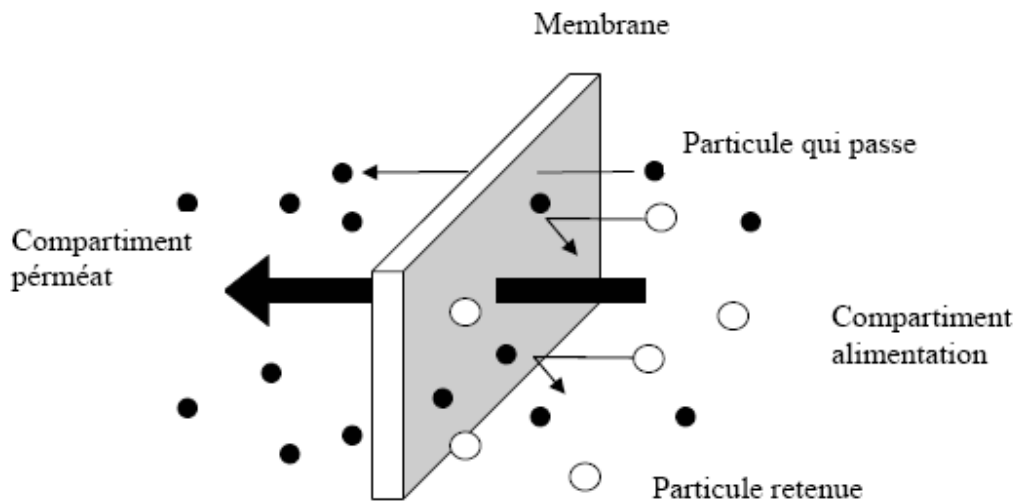


Figure I.1 Membrane sélective (adaptée après Malleval et al., 1996)

I.2. Classification des membranes

I.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique.

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants mais où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en nanofiltration; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
 - a. Macropores – plus grands que 50 nm (microfiltration, ultrafiltration);
 - b. Mésopores – 2 à 50 nm (ultrafiltration);
 - c. Micropores – plus petits que 2 nm (nanofiltration).
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;
- Membranes échangeuses d'ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

Il faut remarquer que toute la communauté scientifique ne s'entend pas sur cette classification. Par exemple, certains auteurs considèrent que les membranes d'Osmose Inverse sont des membranes poreuses. Il faut aussi noter que la plupart des membranes polymériques sont chargées même si leur charge est plus faible que celles des membranes échangeuses d'ions (Tamas, 2004).

I.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes);

On peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

- ◇ Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
- ◇ Les membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

-*La peau* : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;

-*La couche support* : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de microfiltration, ultrafiltration et de nanofiltration sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

I.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques :
 - membranes tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);
 - fibres creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

I.2.4. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple), (Aptel et Buckley, 1996), la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques.

Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques (Aptel et Buckley, 1996).

I.3. Configuration des modules

I.3.1 Définition

Un module est la plus petite unité qui peut être changée dans un système industriel. Il s'agit d'un assemblage de membranes avec une entrée d'alimentation commune et des sorties communes de perméat et de retentât. Le module comporte des cadres séparateurs ou des drains intercalaires, et généralement des joints de colle pour assembler les membranes et assurer l'étanchéité entre l'alimentation et le perméat. Un module ne comporte pas d'accessoires et d'équipement tels que des dispositifs de mesure, de mise sous pression, de contrôle...etc. (Tamas. 2004).

I.3.2. Types de modules

Les différents types de module sont (Aptel et al., 1996) :

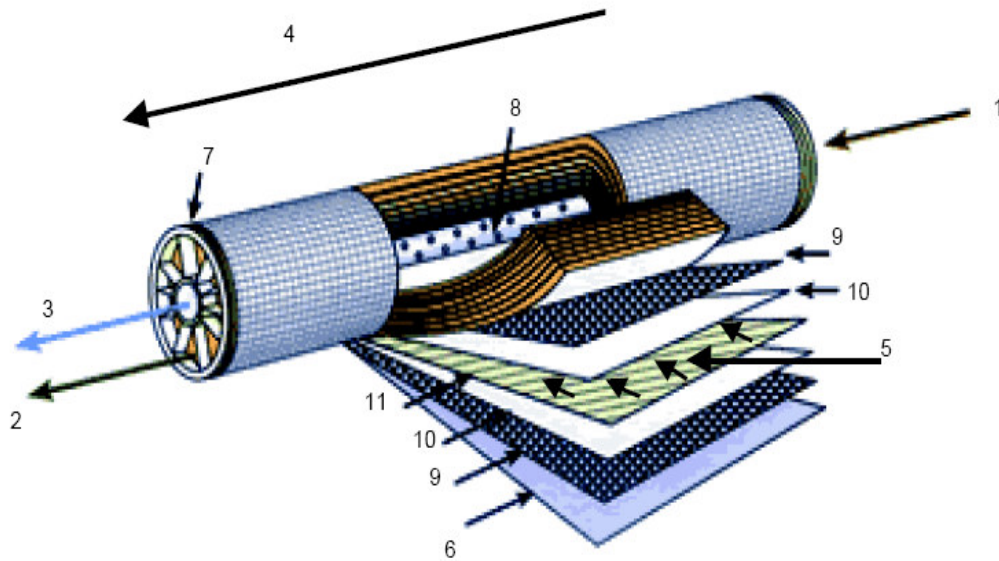
- Modules à plaques (modules plans) :

Assemblage de membranes planes et de cadres séparateurs plans ou de plaques, ainsi que de dispositifs d'amenée et d'évacuation des fluides et, éventuellement, d'électrodes.

L'épaisseur des canaux d'écoulement tangentiel est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la compacité du module est de 100 à 400 m²/m³ (m² de membrane/m³ de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle;

- Modules spiralés

Les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur de perméat. Un module industriel peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1 m. Ceux-ci sont beaucoup plus compacts que les modules à plaques (700 à 1000 m²/m³);



- 1 Entrée d'eau
- 2 Sortie de concentrat
- 3 Sortie de perméat
- 4 Sens d'écoulement de l'eau brute
- 5 Sens d'écoulement du perméat
- 6 Matériau de protection
- 7 Joint d'étanchéité entre module et enveloppe
- 8 Perforations collectant le perméat
- 9 Espaceur
- 10 Membrane
- 11 Collecteur de perméat

Figure I.2 Structure interne d'une membrane à spirale (d'après Degremont – 1989)

- Modules tubulaires

Comportent une ou plusieurs membranes de forme tubulaire, en général rectilignes, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV ou en acier inoxydable;

- Modules à fibres creuses

Ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions (Aptel et al.,1996) de membranes tubulaires de très petit diamètre (< 2mm) appelées fibres creuses. La compacité de ces modules varie de 1000 à 10000 m²/m³.

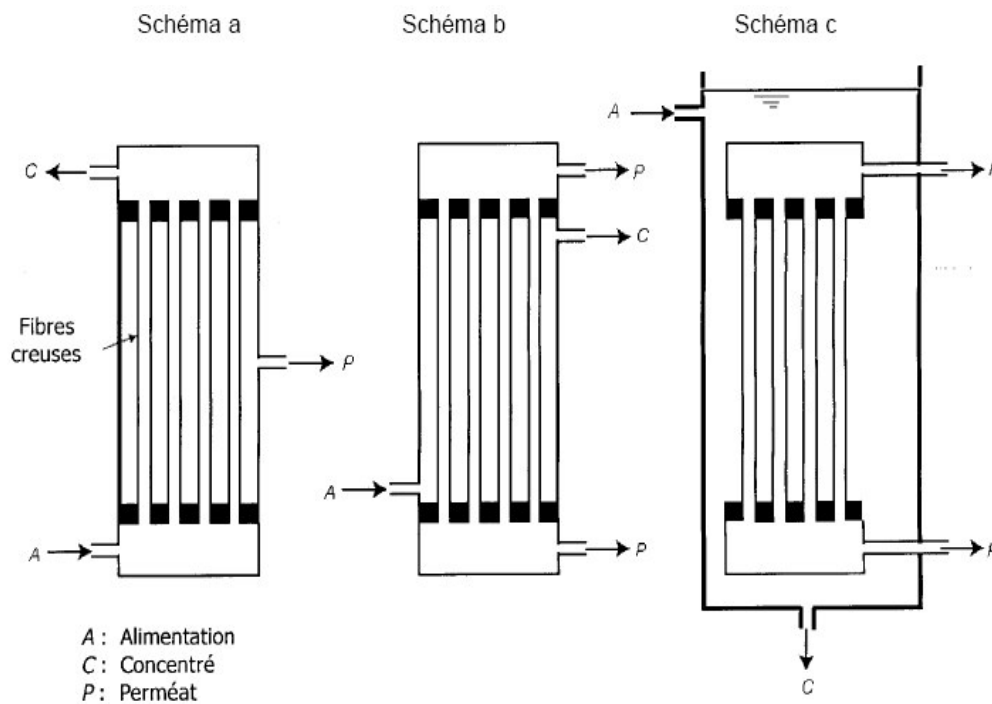


Figure I.3. Modules à fibres creuses (BOUCHARD et al. – 2000).

I.4. Principes de mise en oeuvre des membranes

Dans cette section, nous allons décrire les deux grands types de mise en oeuvre des membranes :

- L'écoulement frontal;
- L'écoulement tangentiel.

I.4.1. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane.

Ce type de mise en oeuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres (voir Figure I.4).

Le principal avantage de cette l'écoulement frontal est sa simplicité (Belfort et al.,1994).

En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est utilisé à l'échelle industrielle aussi, mais dans une proportion beaucoup moins élevée que l'écoulement tangentiel. Les principaux systèmes à membranes qui l'utilisent sont les systèmes à fibres creuses.

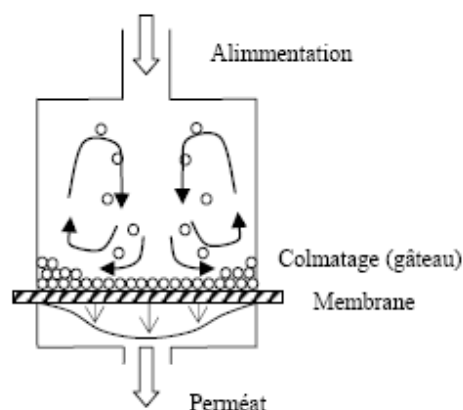


Figure I.4 : Cellule de filtration frontale (adaptée après Belfort et al. 1994)

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'y accumulent très rapidement. En absence de courant de balayage tangentiel de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limitent l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane. À la Figure 2 nous pouvons aussi observer, dans une cellule de filtration frontale, les particules retenues qui se déposent à la surface de la membrane. Les flèches indiquent les trajectoires des particules, trouvées à la fois sous l'influence du gradient de la pression opératoire et sous l'influence des divers mécanismes de remise en suspension.

I.4.2. Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en oeuvre, il y a deux écoulements : un écoulement à travers la membrane qui est perpendiculaire à la surface de la membrane comme en écoulement frontal et un écoulement tangentiel à la surface de la membrane (voir Figure 3). Dans ce mode de mise en oeuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentrât ou retentât). Ce mode de mise en oeuvre amène aussi à définir des canaux d'écoulement tangentiel comme étant les espaces entre les membranes (ou entre une membrane et une paroi non poreuse) où le courant d'alimentation s'écoule parallèlement à la surface des membranes et se concentre d'amont en aval en substances retenues par les membranes.

Ce type de mise en oeuvre est utilisé aussi bien à grande échelle (industrielle) qu'à l'échelle laboratoire. Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal (Belfort et al., 1994).

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le coeur de l'écoulement.

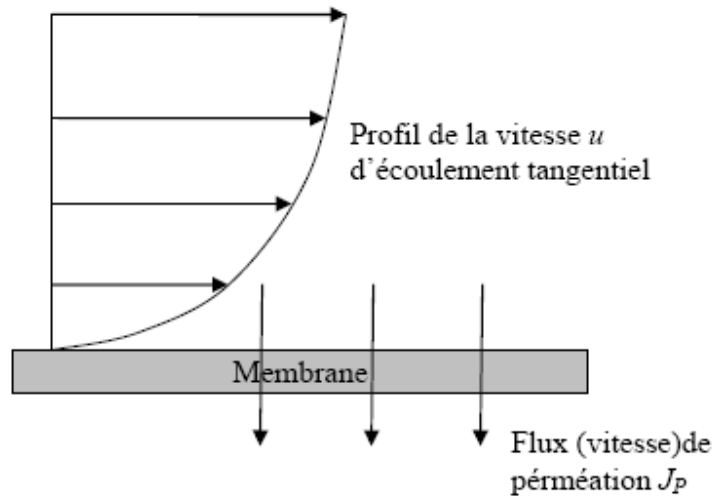


Figure I.5: Écoulement tangentiel

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets mentionnés ci avant (rétrotransport vers le coeur de l'écoulement) sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles.

Remarquons aussi que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro.

I.4.3. Mécanisme de transport tangentiel

Lors de la filtration membranaire, une particule est soumise à plusieurs types de forces à proximité de la membrane (Sethi, 1997). Dans tous les cas, il y a une force d'entraînement vers la membrane due au courant convectif c'est-à-dire à la perméation à travers la membrane.

Il existe aussi des forces qui tendent à éloigner les particules ou les solutés de la surface de la membrane et donc qui tendent à réduire leur accumulation à la surface de la membrane :

- Force de diffusion Brownienne : phénomène bien connu qui entraîne les colloïdes et les molécules des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations et qui est dû aux chocs aléatoires avec les molécules du fluide; la diffusion est d'autant plus forte que le gradient de concentration est fort et que la molécule est petite;
- Force d'inertie pour les plus grosses particules (Belfort et al., 1994);

- Force d'entraînement tangentiel à la surface de la membrane qui peut occasionner un «transport en surface » des plus grosses particules qui « glissent » à la surface de la membrane;
- Force de diffusion induite par cisaillement pour les colloïdes; ce type de diffusion est causé par les contacts entre particules. Le résultat est une migration latérale des particules.

L'intensité de ces forces dépend de la taille et de la forme des particules ou des solutés. La diffusion Brownienne est prédominante pour les petites molécules tandis que le transport inertiel est prédominant pour les plus grosses particules (> 30 µm). La diffusion par cisaillement est importante pour les colloïdes.

Ces forces déterminent la vitesse de rétrotransport des particules et de soluté de la surface de la membrane vers le coeur de l'écoulement. Elles déterminent donc la concentration d'équilibre à la surface de la membrane (Tamas, 2004).

I.4.4. Polarisation de la concentration

La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés (cations mono et divalents) et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer. Cette couche est l'effet d'un état d'équilibre qui se forme entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétrotransport dû aux différents processus cités précédemment.

Pour les espèces retenues par la membrane, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le coeur de l'écoulement. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétrotransport vers le coeur de l'écoulement, et plus la concentration à la surface de la membrane est élevée. Le balayage de la surface de la membrane accélère le rétrotransport et réduit donc la concentration à la surface de la membrane.

La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Elle réduit le taux de séparation observé. Elle facilite le colmatage des membranes en déplaçant les équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à un plus grand dépôt à la surface des membranes. La présence de la couche de polarisation de la concentration a aussi comme effet d'augmenter le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

La pression osmotique peut être estimée par la relation suivante (Belfort et al, 1994) :

$$\Delta\pi = \frac{vC_s RT}{M} \quad (I.1)$$

La pression osmotique est d'autant plus forte que la masse molaire, M , est faible et que la concentration du soluté, C_s , est élevée. À concentration égale, les solutés de faible masse molaire vont exercer des pressions osmotiques beaucoup plus fortes que les solutions colloïdales. Mais dans les eaux douces de surfaces, les concentrations en sels dissous et en molécules de faibles masses molaires sont relativement faibles. L'effet osmotique ne devrait donc pas être très prononcé mais cela reste à vérifier.

I.5. Caractéristiques des membranes

I.5.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de *sa nature* et de *sa structure*, de *l'environnement chimique* à proximité de la membrane et *des propriétés de la substance à séparer*.

La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité (Pontié et al., 2001). :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (I.2)$$

Où C_p et C_0 sont respectivement les concentrations du soluté dans le perméat et la solution de l'alimentation

Il y a deux valeurs particulières du R (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- $TR = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

L'inverse du taux de rétention est appelé *La transmission*.

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure. Le seuil de coupure d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90 % par la membrane (Pontié et al., 2001). Donc plus le seuil de coupure d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1g/mole).

Le Seuil de Coupure est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, le pH et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour

ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les seuils de coupure rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du seuil de coupure.

De plus, les seuils de coupure peuvent être qualifiés comme nominal, apparent, moyen ou encore absolu (Anselme et Jacobs, 1996). Même si le caractère du seuil de coupure reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

I.5.2. Perméabilité d'une membrane (L_p)

La perméabilité (L_p) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔPTM) :

$$L_p = \frac{J_p}{\Delta PTM} \quad (I.3)$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S).

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔPTM .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane.

a). L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane (A)

Pour le cas des membranes d'ultrafiltration, il est considéré que la structure de la membrane n'est pas affectée significativement par les changements de température (à condition bien sûr de rester dans la gamme recommandée par le fabricant). Dans ce cas, la perméabilité de la membrane est considérée comme inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau (Cheyran, 1998) :

$$A_{T1}\mu_{T1} = A_{T2}\mu_{T2} \quad (I.4)$$

Les variations de la viscosité de l'eau en fonction de la température peuvent être représentées par une fonction polynomiale de troisième degré de la température (Metcalf et Eddy, 1991) :

$$\mu = (-7,299 * 10^{-9})T^3 + (9,862 * 10^{-7})T^2 - (5,571 * 10^{-5})T + (1,777 * 10^{-3}) \quad (I.5)$$

I.5.3. Résistance d'une membrane (R_m)

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

La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} \quad (I.6)$$

En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8\delta}{\eta_p \pi \cdot r_p^4} \quad (I.7)$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, η_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité (Belfort et al., 1994).

II. Les procédés de séparation par membranes: L'ULTRAFILTRATION

Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé de séparation membranaire est basé sur la présence de membranes semi-perméables.

Le principe est assez simple: la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

Il y a plusieurs méthodes pour permettre aux substances de pénétrer la membrane. Il y a par exemple l'application de hautes pressions, le maintien d'un gradient de concentration des deux côtés des membranes et l'introduction d'un potentiel électrique.

II.1. Historique des techniques et présentation du principe général

La perméabilité des membranes a été découverte dès le XVIII^e siècle (Abbé Jean Antoine Nollet, 1735), mais le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts.

On désigne par dialyse, l'opération qui consiste à faire traverser des membranes par un liquide par diffusion afin d'en séparer les constituants.

L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant (PONTIE Maxime, 2002).

Les techniques de dialyses ont été les premières techniques membranaires à effectuer des séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant.

Cette approche a donné lieu au développement de :

- l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;

- l'électrodialyse qui consiste, elle, en une séparation par membrane à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différente) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ 50µm) supportée par une couche plus épaisse (>100µm) (PONTIE Maxime, 2002).

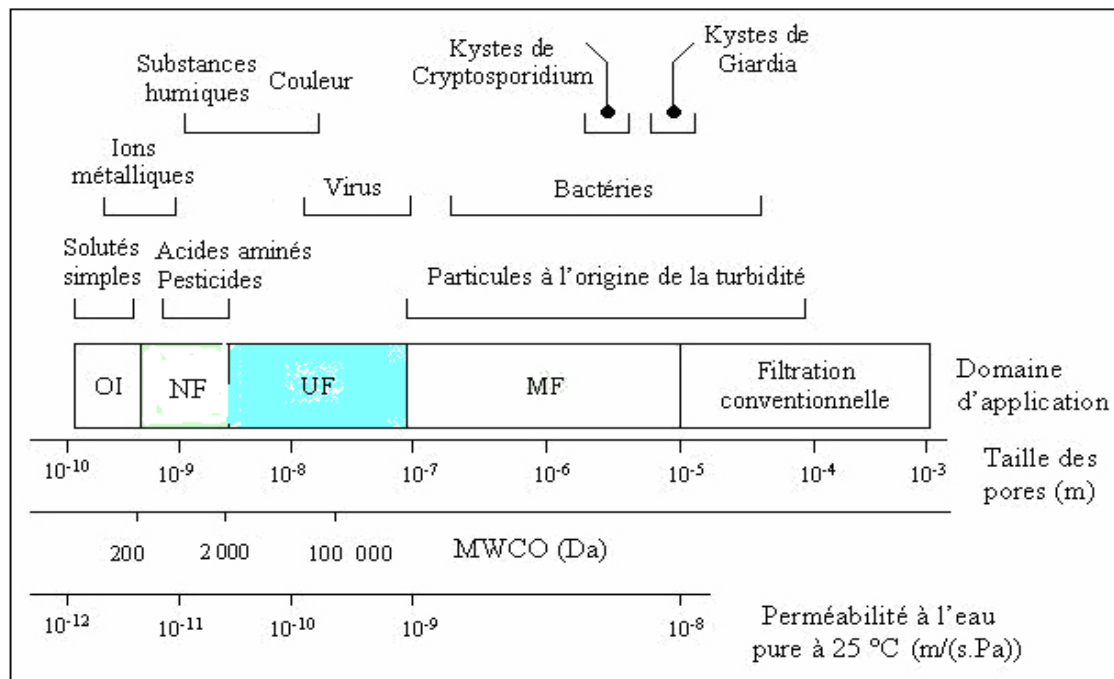


Figure II.1 Classification des procédés membranaires [adaptée par Mercil, 2003]

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...);
- le fluide traité ;
- la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre de manière spontanée vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système.

La barrière (physique ou chimique) constituée par la membrane va jouer le rôle d'interface sélective entre les deux phases. Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de l'intensité de la contrainte appliquée de part et d'autre de cette interface.

Cette contrainte a pour but d'accélérer le processus de séparation. Elle peut être :

- un gradient de pression (ΔP) ;
- un gradient de potentiel électrique ($\Delta \Phi$) ;
- un gradient de potentiel chimique ($\Delta \mu_i$) ;

	Poreuses	Denses
Gradient de potentiel chimique ($\Delta \mu_i$)	Dialyse moléculaire (Hémodialyse)	Osmose
Gradient de potentiel électrique ($\Delta \Phi$)	Electro-Ultrafiltration	Electro-osmose
Gradient de pression (ΔP)	Micro-, Ultra-, Nano- filtration	Osmose inverse

Tableau II.1 : Classification des techniques utilisant des membranes (condition isothermes)

Dans la filtration sur membrane on peut distinguer d'une part la microfiltration et l'ultrafiltration et de l'autre part la nanofiltration et l'osmose inverse (hyper filtration).

Quand on utilise la filtration sur membrane pour éliminer des particules de taille relativement importante on utilise la microfiltration ou l'ultrafiltration. Dans ce cas la productivité est importante alors que les différences de pressions sont faibles.

Lorsqu'on doit éliminer des sels de l'eau, on utilise la nanofiltration et l'osmose inverse. Les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse ne fonctionnent pas selon le principe des pores, la séparation s'effectue par diffusion à travers la membrane. La pression requise pour réaliser la nanofiltration ou l'osmose inverse est beaucoup plus élevée que la pression requise pour la microfiltration et l'ultrafiltration, tandis que la productivité est beaucoup plus faible.

La filtration sur membrane a un certain nombre d'avantages sur les techniques de purification existantes :

- C'est un procédé qui peut être exécuté lorsque les températures sont faibles. C'est important car ça permet de traiter des matériaux sensibles à la chaleur. C'est pourquoi ce procédé est largement utilisé par l'industrie alimentaire.
- C'est un procédé avec un coût énergétique faible. La plupart de l'énergie requise est utilisée pour pomper le liquide dans la membrane. La quantité totale d'énergie utilisée est mineure comparée aux autres techniques telles que l'évaporation.

Le procédé peut facilement être extrapolé à une échelle pilote.

II.2. L'ultrafiltration

II.2.1. Principe

L'ultrafiltration est un procédé de séparation soluté / solvant. Il s'agit d'une technique membranaire de séparation. Généralement, les membranes utilisées sont minérales ou organiques et la force qui régit le transfert est le gradient de pression.

La taille des pores des membranes d'ultrafiltration est moins élevée que celles des membranes de microfiltration et plus élevée que celles des membranes de nanofiltration quoiqu'il y ait des chevauchements entre les domaines de l'ultrafiltration et ceux de la microfiltration et de la nanofiltration (les limites ne sont pas clairement établies) mais selon (MAUREL Alain – 1993) le diamètre de ces pores est compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes).

Les seuils de coupure des membranes d'ultrafiltration se situent entre 1000 et 100000 Da. Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.

Le Seuil de Coupure dépend de la forme du soluté (e.g. protéines linéaires ou globulaires) et d'autres facteurs tels que la pression, le pH, la température, et les conditions de la surface membranaire, i.e. l'historique de l'opération.

L'avantage des membranes d'ultrafiltration est une combinaison de perméabilité de l'eau, déclarée comme étant le flux de l'eau pure à différents test de pression, et de quelques rangées de tailles de pores.

La pression d'opération en ultrafiltration reste assez basse (50-500 KPa) et les flux de perméation sont moins élevés qu'en microfiltration (Anselme et Jacobs, 1996).

La filtration est généralement de type tangentielle, c'est à dire que le fluide circule parallèlement à la membrane, contrairement à la filtration classique qui est dite frontale. La filtration tangentielle permet de limiter l'accumulation de dépôts qui obturent la surface de filtration.

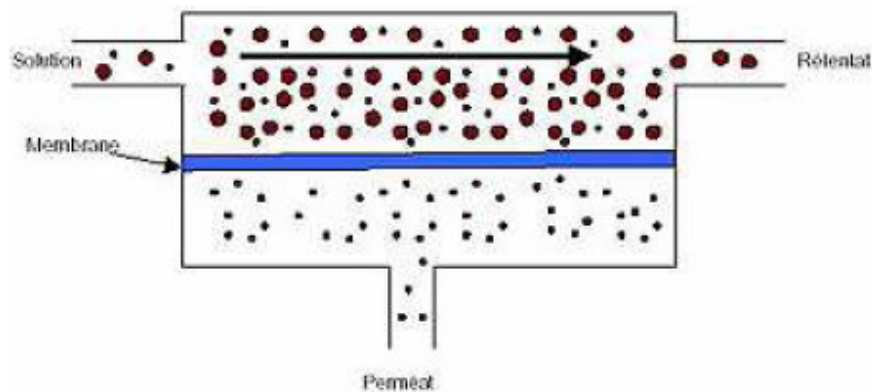


Figure II.2 Principe de l'ultrafiltration tangentielle

II.2.2. Petit aperçu sur l'histoire des membranes d'ultrafiltration

- 1845 – Matteucci: Recherche sur l'anisotropie des membranes naturelles
- 1906 – Bechtold: Introduction du terme d'ultrafiltration
- 1907 – Zsigmondy: Recherche sur les membranes microporeuses
- 1927 – Sartorius: entrée des membranes dans les marchés
- 1960 – Lonsdale: La première membrane composite
- 1962 - Loeb & Surirajan: Invention de la préparation des membranes anisotropiques

- 1962 - Loeb & Surirajan: Contrôle de la taille des pores des membranes anisotropiques
- 1963 – Mahon: Première membrane capillaire
- 1963 –Loeb & Surirajan: Technologie de la fabrication des membranes à l'échelle industrielle
- 1963 – Merten: Recherche sur la polarisation de la concentration
- 1970 – Forbes: Première application industrielle de l'ultrafiltration dans la peinture

II.2.3. Type de membranes d'ultrafiltration

Il existe trois types de membranes :

- 1) Membranes en spirale, les moins chères mais plus sensible à la pollution ;
- 2) Membranes tubulaires / en forme de pailles, les membranes les plus utilisée par leur rapport coût/efficacité, difficile à polluer ;
- 3) Membranes en céramique, plus chère mais extrêmement résistantes aux pollutions lourdes.

La surface du filtre détermine la capacité de filtration. Les membranes à spirales ont en général la surface la plus importante et sont les moins chères. La surface des membranes tubulaire est plus faible. Les membranes en céramique ont une surface faible par rapport à leur taille.

La plupart du temps l'eau d'alimentation pour l'ultrafiltration n'est pas de grande qualité. C'est pour cela que les membranes tubulaires sont les plus utilisées. Ces membranes sont en effet plus résistantes que les membranes à spirales, par exemple. Les membranes à spirales sont utilisées quand la qualité de l'eau de l'alimentation est bonne.

III. LE TRANSFERT DE MATIERE EN ULTRAFILTRATION

Dans cette partie, nous allons essayer d'avoir la réponse finale, à avoir, une série d'équations de transport dérivées d'une base ; l'équation de la mécanique statique. Nous allons essayer de montrer la signification physique de chaque terme et résumer les hypothèses physiques de ces dérivations de la mécanique statique.

Diverses tentatives ont été faites pour améliorer nos connaissances sur le transfert de matière en ultrafiltration. Lafaille, 1984 et Clifton et al., 1984 ont montré l'effet de deux phénomènes limites : la formation d'une couche de polarisation et le développement d'une pression osmotique antagoniste à la pression appliquée, en utilisant des solutions de molécules synthétiques (polyéthylène-glycol, dextrane).

Le cas des liquides biologiques a été déjà approché par Fane et al., 1983 et même Baklouti et al., 1984. ils ont mis en contact des solutions de sérum albumine bovine et des membranes polymères.

Ils ont ainsi pu démontrer la contribution de la membrane et l'adsorption de la protéine ainsi que la couche de la polarisation dans l'accroissement de la résistance au transfert de matière. Mais la transposition de ces résultats au traitement du lactosérum n'est pas réalisable à cause de la complexité du produit.

De plus, il est certain que la nature des composants constitutifs de la membrane intervient dans ces phénomènes limites et que c'est le couple membrane /soluté traité qui doit être pris en considération compte tenu des interactions membrane /soluté susceptible d'intervenir (Matthiasson, 1983).

En outre, les résultats obtenus sur membranes polymériques ne sont pas toujours transposables aux membranes minérales (Gourdon, 1980) et vice versa.

En 1990, Masson et Lonsdale ont considéré qu'une série d'équations de transport générale dérivée de la même équation mère était la réponse à toutes les questions posées sur le transfert de matière à travers les membranes, à savoir les équations de transport mécanico-statique.

III. Equations mécanico-statique de transport

Il faut considérer que nous avons un système compliqué à décrire : N espèces, chacune bougeant en trois dimensions, et toutes interagissant entre elles, i.e. une quantité de 3N équations différentielles couplées que nous pouvons simplement écrire symboliquement en une seule équation où les flux sont les forces régissant ces espèces :

$$\sum_{j=1}^N \frac{C_j}{CD_{ij}} (u_i - u_j) + \frac{u_i}{D_{iM}} = -\frac{1}{RT} (\nabla_T \mu_i - F_i) - \frac{\alpha'_i B_0}{\eta D_{iM}} (\nabla_p - CF) - \sum_{j=1}^N \frac{C_j}{CD_{ij}} D_{ij}^T \nabla \ln T \quad (\text{III.1})$$

La partie à droite de l'équation représente les forces régissant le transfert pour une diffusion isotherme, un flux visqueux et une diffusion thermique (Masson, 1990)..

Dans ces équations de transport, les coefficients de diffusion apparaissent au dénominateur au lieu du numérateur, tel est le cas dans la loi de Fick à cause de l'écriture des forces motrices comme des fonctions de tous les autres flux au lieu de l'inverse.

III.1. Définition des termes

Dans l'équation (III.1) :

- u_i est la vitesse de transport de l'espèce i (le flux molaire J_i divisé par la concentration molaire C_i) ;
- u_j est la vitesse de transport de toute autre espèce j ;
- $\nabla_T \mu_i$ est le gradient isotherme équivalent au potentiel chimique des espèces i ;
- F_i est la force externe (par mole) exercée sur l'espèce i (gravitationnelle, électrique...);
- ∇_p est le gradient de la pression totale;
- $F = C^{-1} \sum C_i F_i$ est la force externe totale par mole de solution ;
- et $\nabla \ln T = T^{-1} \nabla T$ donne le gradient de température.

La concentration totale (i.e. le nombre total de moles par centimètre cube) est $C = \sum C_i$. (Masson, 1990).

Les coefficients de transport sont D_{ij} , D_{iM} , B_0 , α'_i et D_{ij}^T :

- le coefficient D_{ij} est le coefficient de diffusion entre les espèces i et j dans la membrane en présence de toutes les autres espèces ;
- Le coefficient D_{iM} est le coefficient de diffusion entre l'espèce i et la membrane M en présence de toutes les autres espèces ;

- Le coefficient B_0 est le paramètre du fluide visqueux, une caractéristique de la structure d'une membrane (η viscosité de la solution dans la membrane) ;
- Le coefficient \acute{a}_i est un paramètre adimensionnel introduit pour représenter n'importe quel caractère séparatif d'un fluide visqueux (i.e. tous les $\acute{a}_i=1$ pour un fluide visqueux non séparatif) ;
- Les coefficients D_{ij}^T représentent les coefficients de diffusion thermique de multiconstituants.

Chaque série de termes dans l'équation (III.1) a une interprétation physique : la première série de termes à gauche y compris le D_{ij} décrit l'interdiffusion des espèces i avec toutes les autres espèces, et la seconde série (y compris D_{iM}) décrit la diffusion de i avec la membrane, les coefficients D_{iM} décrivent les interactions des molécules avec le matériau de la membrane.

a) Diffusion isotherme

Il y a trois types de diffusions isothermes régis par le terme $(\nabla_T \mu_i - F_i)$, généralement appelé diffusion concentration, diffusion pression ou diffusion forcée.

En premier lieu, nous considérons la diffusion forcée qui est régie par une force externe F_i tel qu'un champ électrique agissant sur des espèces chargées, et la constante de proportionnalité entre le flux et la force est appelée *la mobilité*. De l'équation (III.1), nous notons que la mobilité doit avoir la forme d'un coefficient de diffusion divisé par RT , la relation entre mobilité et diffusion est souvent appelée relation de Nernst-Einstein, ou même simplement relation d'Einstein. Donc l'équation (III.1) englobe automatiquement cette célèbre relation.

En second lieu, nous considérons les diffusions concentration et pression qui sont toutes les deux régies par $\nabla_T \mu_i$, l'indice T signifie que le gradient du potentiel chimique μ_i se réfère à un système isotherme hypothétique ayant les mêmes valeurs des variables d'état locales et des gradients de concentration et de pression locaux tel un système isotherme réel. Il n'y a pas de signification fondamentale à cette définition, c'est simplement un outil de quantification pour être sûr que tous les termes de gradient de température apparaissent dans le terme de la diffusion thermique, car μ_i dépend de la température comme il dépend de la composition et de la pression comme la relation thermodynamique le montre :

$$\nabla_T \mu_i = RT \nabla_T \ln a_i + \bar{V}_i \nabla_p \quad (\text{III.2})$$

Où a_i est l'activité [6] de l'espèce i et \bar{V}_i est son volume molaire partiel. Le gradient de l'activité régit la diffusion concentration ; pour les solutions idéales diluées ce terme devient un gradient de concentration et nous retombons sur la loi de Fick.

Le gradient de pression régit la diffusion par pression, la variation de pression influe sur le potentiel chimique et donc cause la diffusion.

b) Ecoulement visqueux

Le terme $(\nabla_p - CF)$ régit l'écoulement visqueux (signalé par la présence de la viscosité η). Ceci est purement un effet de masse sur la solution en global, les forces mécaniques externes décrites par ∇_p et F poussent simplement la solution et le mouvement est freiné par les forces visqueuses.

Le coefficient B_0 est déterminé à partir de la structure de la membrane ; pour un pore cylindrique de rayon r , B_0 est $\frac{r^2}{8}$ selon la loi de Poiseuille, mais pour les membranes réelles B_0 doit être déterminé expérimentalement. La présence du terme de l'écoulement visqueux ne signifie pas que l'équation (III.1) est appliquée uniquement aux membranes poreuses. Ce sont les gradients de vitesse qui augmentent l'effet visqueux par non seulement l'existence de pores mais aussi par n'importe quelle non uniformité de la structure de la membrane (Thiel et al., 1988). On voudrait s'attendre de manière ordinaire à ce que l'écoulement visqueux affecte les espèces de manière égale, mais il est facile d'imaginer qu'il y a quelques discriminations de séparation entre les molécules grosses et petites.

Les facteurs α sont inclus pour prendre cet effet en considération et n'importe quelle espèce ne pouvait pas passer à travers la membrane par un mécanisme d'écoulement visqueux, elle doit avoir sa série de α égale à zéro. Sans ces facteurs, l'équation (III.1) ne peut décrire une membrane poreuse semi-perméable car le canal visqueux fournit une fuite permanente pour toutes les espèces. Les α doivent dépendre de la structure de la membrane et de l'espèce i elle-même.

c) Diffusion thermique

Finalement, le terme $\nabla \ln T$ dans l'équation (III.1) régit la diffusion thermique ou *thermo-osmose*, dans lequel un gradient de température cause aux espèces un mouvement relatif dans la mixture. Par exemple, un mélange uniforme initialement ou une solution placée dans un gradient de température sera partiellement séparé.

d) Equilibre des forces

Ayant décrit les différents termes de l'équation (III.1), nous pouvons donner à l'équation une interprétation physique apparente comme une équation d'équilibre de forces. C'est-à-dire, si l'espèce i n'est pas accélérée dans la membrane, alors la force nette s'exerçant sur elle doit être nulle par la première loi de mouvement de Newton. Les forces

appliquées extérieurement données par la partie droite de l'équation (III.1), doivent être cependant équilibrées par une sorte de forces de friction ou d'entraînement, et ceci est donné par la partie gauche de l'équation (III.1).

Cette interprétation est en effet consistante avec la forme de ces termes d'entraînement. La force de friction sur l'espèce i due à l'espèce j est proportionnelle à leur vitesse relative à savoir $(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)$. Pareillement, la force frictionnelle sur l'espèce i due à la membrane est proportionnelle à \mathbf{u}_i seule, tant que la membrane est stationnaire. Cette interprétation appliquée donne l'argument qui est la base de théorie du modèle de friction du transport de la membrane.

.

III.2. Application à l'ultrafiltration

D'un point de vue de théorie de transport, il n'y a pas de différence dans le principe entre filtration et osmose inverse ; la différence apparaît seulement dans la magnitude relative des coefficients dans l'équation (III.1).

III.2.1. Les solutions binaires

Considérons un résultat général de l'équation (III.1), le cas des mélanges binaires, ensuite simplifions le pour des cas spécifiques ou des modèles. Très peu de procédés de traitements commercialisés utilisent la machine mathématique complète pour les mélanges multi composés. Pour simplifier l'étude, nous ignorons les couches limites externes, polarisation de concentration, gâteaux des filtres, etc.,...et nous nous focalisons sur la membrane elle-même. Nous ignorons aussi les effets de gradient de température et les forces extérieures. Alors pour un système binaire, l'équation (III.1) donne deux équations de transport une pour chaque composé :

$$\frac{c_2}{cD_{12}}(u_1 - u_2) + \frac{u_1}{D_{1M}} = -\frac{1}{RT} \nabla \mu_1 - \frac{\alpha'_1 B_0}{\eta D_{1M}} \nabla p \quad (\text{III.3.a})$$

$$\frac{c_1}{cD_{21}}(u_2 - u_1) + \frac{u_2}{D_{2M}} = -\frac{1}{RT} \nabla \mu_2 - \frac{\alpha'_2 B_0}{\eta D_{2M}} \nabla p \quad (\text{III.3.b})$$

Comme il être prévu, les équations (III.3a) et III.3b) peuvent être converties de l'une à l'autre, cependant, pas de distinction en ce point entre le soluté et le solvant, ni une solution idéale ni diluée.

Examinons en général ces deux équations : cette paire d'équations peut décrire une large variété de situations ; mais cela nécessite en général cinq coefficients, comme suit :

D_{1M} , D_{2M} , $\alpha'_1 B_0 / \eta$, $\alpha'_2 B_0 / \eta$ et $D_{12} = D_{21}$ (réciprocité d'Onsager).

En plus, pour obtenir les équations de travail à partir de cette paire d'équations générales ; nous devons nous occuper des gradients $\nabla \mu_1$ et $\nabla \mu_2$. Nous avons besoin de

l'équation thermodynamique de Gibbs-Duhem qui relie ces gradients à celui de la pression par :

$$c_1 \nabla \mu_1 + c_2 \nabla \mu_2 = \nabla p \quad (\text{III.4})$$

Nous avons aussi besoin de l'identité mathématique reliant la concentration aux volumes molaires partiels :

$$c_1 \bar{V}_1 + c_2 \bar{V}_2 = 1 \quad (\text{III.5})$$

Aussi, il est toujours utile d'avoir une définition de la pression osmotique en termes d'activité notée par a , ceci impose un choix conventionnel comme quel composé est le solvant et lequel est le soluté, nous écrivons :

$$\nabla \pi^a \equiv c_2 RT \nabla \ln a_2 = c_2 \nabla \mu_2 - c_2 \bar{V}_2 \nabla p \quad (\text{III.6})$$

Où nous avons choisi 1 comme étant le solvant et 2 est le soluté.

Ceci signifie que pour une membrane complètement imperméable à 2 mais perméable à 1, la pression osmotique à travers la membrane à l'équilibre (où $\nabla \mu_1 = 0$) sera :

$$\nabla \pi^a = c_1 \bar{V}_1 \nabla p \text{ ou } \nabla \pi^a \approx \nabla p \text{ si la solution est diluée.}$$

La définition de la pression osmotique est simple pour un système binaire ; mais demande une importante considération dans les systèmes multi composés (Del castillo et al., 1979, 1986).

En pratique, deux figures de mérite basiques sont nécessaires correspondant à une perméabilité (flux) et une sélectivité. Puisque ces figures de mérite sont indépendantes (i.e. la connaissance de l'une ne détermine pas l'autre), une description théorique doit contenir au moins deux paramètres indépendants.

D'où la possibilité d'élaborer une description théorique dépendant apparemment de la situation spécifique. Dans plusieurs cas la pression et la concentration de la solution sont prescrites essentiellement d'avance et alors les performances de la membrane sont suffisamment caractérisées en donnant juste deux nombres : le flux (ou perméabilité hydraulique) et le taux de rejet (ou seuil de coupure du poids moléculaire).

Il n'y a pas de théorie réelle pour de tels cas, en effet, peut être environ la moitié de tous les résultats d'ultrafiltration et d'osmose inverse sont présentés uniquement comme un flux et un taux de rejet.

Certaines théories sont nécessaires cependant pour la prédiction de performance d'une membrane sous une variété de circonstances, puisque d'habitude, il est impraticable d'exécuter des expériences couvrant toutes les conditions possibles.

En résumé, n'importe quelle théorie d'ultrafiltration doit contenir un seuil minimum de deux paramètres, et peut nécessiter même plus de cinq, même pour une membrane homogène. En pratique, trois paramètres sont généralement adéquats pour les solutions diluées.

III.3. les équations de travail recommandées

Les équations (III.3) ne sont pas dans les formes les plus commodes pour les applications, puisque les flux et les gradients sont mélangés tous les deux dans les deux équations. Il est souvent plus commode de résoudre les équations pour les flux individuels et obtenir (Masson et al., 1985, Lorimer, 1983):

$$J_1 = c_1 u_1 = L_{11}^c \nabla \mu_1 - L_{12}^c \nabla \mu_2 - \alpha_1 c_1 L_0 \nabla p \quad (\text{III.7a})$$

$$J_2 = c_2 u_2 = L_{21}^c \nabla \mu_1 - L_{22}^c \nabla \mu_2 - \alpha_2 c_2 L_0 \nabla p \quad (\text{III.7b})$$

où L_{ij}^c sont les coefficients d'Onsager dans une structure de référence de centre de masse en mouvement ;

L_0 est le coefficient de viscosité de l'écoulement ;

α_1, α_2 sont les coefficients décrivant les effets de séparation d'un écoulement visqueux.

Ces coefficients sont donnés en termes de coefficients de l'équation (III.3) par les expressions suivantes :

$$L_{11}^c = \frac{c_1}{\Lambda RT} \left(\frac{c_1}{cD_{12}} + \frac{1}{D_{2M}} \right) \quad (\text{III.8.a})$$

$$L_{12}^c = L_{21}^c = \frac{1}{\Lambda RT} \frac{c_1 c_2}{cD_{12}} \quad (\text{III.8.b})$$

$$\alpha_1 = \frac{\alpha'_1}{\Lambda D_{1M}} \left(\frac{c_1}{cD_{12}} + \frac{1}{D_{2M}} \right) + \frac{\alpha'_2}{\Lambda D_{2M}} \frac{c_2}{cD_{12}} \quad (\text{III.8.c})$$

$$L_0 = B_0 / \eta \quad (\text{III.8.d})$$

$$\Lambda = \frac{1}{cD_{12}} \left(\frac{c_1}{D_{1M}} + \frac{c_2}{D_{2M}} \right) + \frac{1}{D_{1M} D_{2M}} \quad (\text{III.8.e})$$

Il est plus commode de changer le flux du composé en flux volumique J_v , celui du soluté en J_2 et les gradients en gradients de pression osmotique $\nabla \pi^a$ et en gradients de pression hydrostatique ∇p . Lorsque ceci est fait nous aurons le résultat le plus général sous une forme utile pour les solutions binaires:

$$J_v \equiv \bar{V}_1 J_1 + \bar{V}_2 J_2 = -L_p (\nabla p - \sigma_v \nabla \pi^a) \quad (\text{III.9.a})$$

$$J_2 = -(c_1 \bar{V}_1) \omega \nabla \pi^a + c_2 [1 - (c_1 \bar{V}_1) \sigma_s] J_v \quad (\text{III.9.b})$$

Où L_p est la conductivité hydraulique, ω est le coefficient de la perméabilité du soluté, σ_v , σ_s sont les coefficients de réflexion des flux volumique et de soluté respectivement.

Ils sont exprimés en termes de coefficients dans l'équation (III.7) par :

$$L_p = \bar{V}_1^2 L_{11}^c + \bar{V}_2^2 L_{22}^c + 2\bar{V}_1\bar{V}_2 L_{12}^c + c\bar{V}_1\bar{V}_2 L_0 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2) \quad (\text{III.10.a})$$

$$\sigma_v = \frac{\bar{V}_1 L_{11}^c + \bar{V}_2 L_{12}^c}{c_1 L_p} - \frac{\bar{V}_2 L_{22}^c + \bar{V}_1 L_{12}^c}{c_2 L_p} \quad (\text{III.10.b})$$

$$\sigma_s = \sigma_v + (\alpha_1 - \alpha_2) (L_0 / L_p) \quad (\text{III.10.c})$$

$$\omega = c_2 \left(\frac{L_{11}^c}{c_1^2} + \frac{L_{22}^c}{c_2^2} + \frac{2L_{12}^c}{c_1 c_2} \right) + \frac{cL_0}{c_1} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2) - c_2 \sigma_v \sigma_s L_p \quad (\text{III.10.d})$$

Le facteur σ_v est le coefficient de réflexion de Staverman qui décrit comment le soluté est effectif dans le développement d'une pression osmotique à travers la membrane. Le coefficient σ_s est un facteur analogue qui décrit comment la membrane est effective dans la séparation du soluté x d'un solvant y.

Les résultants précédents sont juste un résumé de l'algèbre impliquée dans la résolution des équations linéaires simultanées. Le résultat essentiel consiste en les équations (III.9) et qui sont valides pour les solutions binaires non idéales à n'importe quelle concentration. Notons que nous avons maintenant quatre paramètres uniquement (L_p , ω , σ_v , σ_s) au lieu de cinq (D_{1M} , D_{2M} , D_{12} , $\alpha_1 B_0 \eta$, $\alpha_2 B_0 \eta$ ou L_{11}^c , L_{22}^c , L_{12}^c , $\alpha_1 L_0$, $\alpha_2 L_0$). (Mason et al, 1990) se sont débrouillés pour dissimuler l'un des quatre paramètres des équations (III.3) et (III.7) en les combinant avec les quatre autres.

Certaines informations sont bien sûr perdues dans ce processus.

Par exemple, il n'est pas possible de déterminer, via L_p la quantité du flux volumique résultant du transport visqueux ou par diffusion.

En pratique, le transport visqueux domine L_p en ultrafiltration et le transport par diffusion en osmose inverse.

Aussi, notons que $\sigma_v \neq \sigma_s$ à moins que α_1 et α_2 soient égaux, ceci est bien la manifestation de la réciprocité d'Onsager dans cette formulation (i.e. dissimulée).

L'intégration des équations (III.9) soumise aux conditions aux limites adéquates peut être difficile, surtout si les coefficients dépendent de la concentration ou la structure de la membrane est compliquée qu'elle soit hétérogène ou hétéroporeuse. Pour plusieurs buts pratiques, il est adéquat de considérer uniquement la solution idéale diluée avec des coefficients de transport constants, de prendre $\sigma_v = \sigma_s = \sigma$ et de faire une approximation unidimensionnelle. Ceci réduit le nombre de paramètre de quatre à trois, et permet de prendre $c_1 \bar{V}_1 \approx 1$ et $\nabla \pi^a \approx RT (dc_2/dz)$. Alors l'équation (III.9;b) devient une équation différentielle ordinaire du premier ordre pour c_2 , elle peut être intégrée pour donner :

$$J_2 = c_2' (1 - \sigma) J_v + \frac{(1 - \sigma) J_v (c_2' - c_2'')}{e^{Pe} - 1} \quad (\text{III.11})$$

Où Pe est le nombre de Peclet :

$$Pe \equiv (1 - \sigma) J_v / P \quad (\text{III.12})$$

P est la perméabilité diffusive du soluté :

$$P \equiv \omega RT / \Delta z \quad (\text{III.13})$$

Et Δz est l'épaisseur effective de la membrane (inconnue).

Avec la relation concernant le taux de rejet du soluté R qui est pertinent en ultrafiltration et en osmose inverse.

$$R \equiv 1 - \frac{c_2''}{c_2'} = 1 - \frac{J_2}{c_2' J_v} \quad (\text{III.14})$$

Nous pouvons résoudre l'équation (III.11) pour trouver R :

$$R = \frac{\sigma(e^{Pe} - 1)}{e^{Pe} - \sigma} \quad (\text{III.15})$$

Une approximation de différences finies est satisfaisante pour l'intégration de l'équation (III.9.a) pour le flux volumique :

$$J_v \approx (L_p / \Delta z) (|\Delta p| - \sigma RT |c_2' - c_2''|) \quad (\text{III.16})$$

Les équations (III.15) et (III.16) sont les équations de travail recommandées pour les solutions diluées et les membranes homogènes/homoporeuses.

Il y a maintenant trois paramètres inconnus: $(L_p / \Delta z)$, σ et P. après analyse, il est parfaitement clair que n'importe quel modèle sensible en ultrafiltration doit contenir trois paramètres:

- Un paramètre pour le volume ou flux de solvant (ici c'est $(L_p / \Delta z)$);
- Un paramètre pour la sélectivité de la membrane (ici c'est σ);
- Et un paramètre pour la diffusion du soluté (ici P).

En ultrafiltration, le flux volumique domine tellement le flux que le paramètre P n'est pas nécessaire. En particulier, le nombre de Peclet Pe est si important que le dernier terme de l'équation (III.11) pour J_2 devient négligeable et $R = \sigma$ dans l'équation (III.15).

En résumé, les équations de travail recommandées sont les équations (III.15) et (III.16) pour les solutions idéales diluées, avec trois paramètres. Pour les solutions générales (solutions concentrées et/ou non idéales), il est nécessaire de retomber dans les équations (III.9) avec quatre paramètres; ces équations peuvent présenter des difficultés d'intégration pour produire les vraies équations de travail.

Résumé

Le point essentiel de ce chapitre est que tous les modèles théoriques utilisés pour décrire les mesures faites en ultrafiltration sont dérivables à partir des équations mécanico-statiques.

Les modèles diffèrent chacun de l'autre uniquement dans les termes omis ou négligés des équations citées, et dans l'approximation utilisée pour l'intégration des équations différentielles résultantes.

III.4 Les modèles classiques

En ultrafiltration, les macrosolutés traités causent une réduction instantanée et inévitable du flux. Le phénomène de polarisation de la concentration est considéré responsable de cette perte et a été expliquée par différentes théories de transfert de matière. Les plus répandus sont :

- Le modèle de la pression osmotique ;
- Le modèle de la couche gel ;
- Le modèle des résistances en série.

III.4.1. Le modèle de la pression osmotique

Les effets osmotiques ont été ignorés à des concentrations en alimentation typiques à l'ultrafiltration, la pression osmotique des macrosolutés était trop faible (G.Tragardh, 1989). D'autre part, des concentrations très importantes à la paroi membranaire et plus tard des pressions osmotiques considérables ont été démontrées pour le Dextran et quelques protéines (G.Jonsson, 1984).

La concentration à la surface de la membrane dépend du rapport entre le transport du soluté vers la membrane par convection et sa diffusion dans la solution d'alimentation. L'écoulement du fluide à travers la couche limite adjacente à la membrane est fréquemment décrit par le modèle du film.

En prenant en considération la pression osmotique à la paroi de la membrane Wijmans et al. en 1985 ont pu établir une relation entre la pression osmotique et la concentration à la paroi :

$$\Pi_m = ac_m^n \quad \text{(III.17)}$$

Où a et n sont des constantes dépendant de la solution et l'indice m indique la paroi membranaire.

III.4.2. Le modèle de la couche gel

L'indépendance entre la pression et le flux lorsque la pression augmente a été expliquée par Blatt et al. en 1970. Ce groupe de chercheurs a affirmé que le flux atteint une valeur limite lorsque la concentration du soluté dans la couche limite atteint la concentration gel C_g ,

La valeur limite du flux pour un soluté retenu totalement ($C_p=0$) aux conditions de la couche gel est donnée par :

$$J = k \ln \left(\frac{C_g}{C_0} \right) \quad (\text{III.18})$$

Dans le modèle de la couche gel la pression osmotique est supposée nulle (Jonsson.A.S, 1984). Le flux est alors décrit par :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_s)} \quad (\text{III.19})$$

Où R_s est la résistance hydraulique du soluté R_m est la résistance hydraulique de la membrane.

Le modèle de la couche gel est fréquemment utilisé pour corrélérer expérimentalement les flux limites (Porter.M.C et al. (1972), Fane.A.G et al. (1984), et Chudacek M.W et al. (1984)). La concentration de gel peut être obtenue par extrapolation du tracé de J en fonction de $\ln C_0$. Mais, pour des solutions identiques et par divers auteurs, des valeurs différentes de C_g ont été trouvées (Dejmek.P, 1975). C'est pour cette raison que la valeur de C_g obtenue n'est pas fiable et peut être limitée.

III.4.3. Le modèle des résistances en série

La solution de macromolécule concentrée à la paroi de la membrane présente une barrière physique au transport du solvant et du soluté. La résistance de cette couche limite peut être traitée telle une résistance parmi d'autres résistances en série avec la membrane.

Le modèle de résistance en série a été appliqué pour des solutions en Dextran (Wijmans.J.G, 1985).

L'avantage de ce modèle est qu'il est possible de distinguer entre différents flux en baisse pour le même transport.

La résistance à l'écoulement peut être estimée en incluant un nombre de résistances : la résistance R_m de la membrane, celle de la couche limite R_{CL} , celle de la couche gel R_g et celle de la couche des molécules adsorbées R_a , l'équation (III.20) est celle du modèle des résistances en série :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_a + R_g + R_{CL})} \quad (\text{III.20})$$

III.5. Conclusion

Les modèles décrivant le transfert de matière en ultrafiltration sont divers et le chercheur a l'embarras du choix, il se base uniquement pour son travail sur les paramètres opératoires qu'il possède.

Les différents modèles sont finalement issus de la même équation mère qui est dérivée ou intégrée selon les conditions sous lesquelles la membrane et la solution à traiter se trouvent.

IV.L'ultrafiltration assistée par les tensioactifs

L'ultrafiltration assistée par les tensioactifs ou ce qui est connu par MEUF (Micellar Enhanced Ultrafiltration) a été proposée comme méthode d'élimination de contaminants organique dissous des effluents industriels aqueux ou du sol (Leung, 1979; Dunn et al., 1985; Bhat et al., 1987; Gibbs et al. 1987; Smith et al., 1987).

Une ultrafiltration peut concentrer des agrégats micellaires avec les solutés associés pour libérer une eau propre pure dans le perméat.

IV.1. Introduction

L'ultrafiltration assistée par les tensioactifs comme «méthode de séparation basée sur l'utilisation de tensioactifs» est une technique efficace pour l'élimination de la quasi-totalité des métaux toxiques et/ou les solutés organiques des solutions aqueuses (Gzara et al., 2000; 2001, Tung et al., 2002; Yurlova et al., 2002, Juang et al., 2003; Kim et al., 2003; Baek et al., 2003; 2004, Liu et al., 2004).

Dans le procédé d'Ultrafiltration Assistée par Micelles (UFAM), le tensioactif est ajouté à la solution aqueuse polluée contenant les ions métalliques et/ou les solutés organiques. Le tensioactif forme, à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC) et au dessus de sa température de Krafft, des agrégats de micelles sphériques chargées contenant de 50 à 150 molécules de tensioactifs (Gzara and Dhahbi, 2001).

Les ions métalliques sont attirés à la surface des micelles de charge opposée par attraction électrostatique. Les solutés organiques sont solubles à l'intérieur des micelles par l'interaction ionique bipolaire. La solution micellaire passe alors à travers une membrane d'ultrafiltration de pores assez petits pour piéger les micelles contenant les contaminants. Les ions métalliques non piégés ou les solutés organiques non solubles ainsi que les monomères de tensioactifs passent à travers la membrane d'ultrafiltration vers le compartiment du perméat. Il résulte que le perméat va contenir des concentrations très faibles d'où un perméat pure et propre qui peut être recyclé.

La solution retenue est beaucoup plus concentrée et a une diminution de volume considérable. Par conséquent, le traitement supplémentaire d'une quantité de solution plus faible est moins coûteux. Le principe est montré en figure IV.1 (Sadaoui et al., 1998).

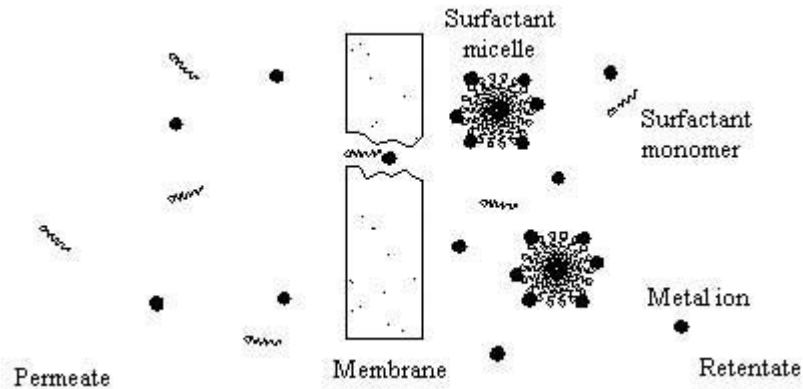


Figure IV.1 Principe de l'ultrafiltration assistée par micelles

Cette méthode a les avantages suivants:

- ✓ Une opération simple ;
- ✓ Respect de l'environnement ;
- ✓ Demande d'énergie faible;
- ✓ Efficacité d'élimination ;
- ✓ Facilité de récupération des métaux ;
- ✓ Moindre coût ;
- ✓ Possibilité de manipuler à température ambiante...etc.

Lorsque la concentration du tensioactif est très faible, en principe, un taux de rejet optimum du soluté n'est pas attendu, mais l'effet de la polarisation de concentration peut contribuer à atteindre de tels objectifs pour les faibles concentrations

IV.2. Les tensioactifs

Les tensioactifs (ou surfactants ou encore agents de surface) forment une classe de substances amphiphilique très importantes dans l'industrie. Les substances amphiphilique des entités moléculaires qui présentent une double affinité, à la fois hydrophile et lipophile (hydrophobe). Une des propriétés caractéristiques de ces substances est leur tendance à s'assembler à l'interface, c'est pour cette raison qu'on les appelle aussi agents de surface. La formation de larges agrégats, ou micelles est une autre propriété particulière des substances amphiphiliques.

Une molécule de tensioactif consiste normalement en une chaîne alkyl et une tête (groupe) hydrophilique.

Les tensioactifs sont classés en quatre groupes selon la charge de la tête : Anionique (-), cationique (+), zwitterionique (\pm) et nonionique (0).

IV.2.1. Les micelles

Une micelle (du latin *mica* : « parcelle ») est un agrégat sphéroïdal de molécules possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'extérieur.

La formation de micelles se produit à partir d'une température, dite *de Krafft*, et d'une certaine concentration, appelée *concentration micellaire critique* ou CMC. Les tensioactifs forment alors des agglomérats de quelques dizaines ou centaines de molécules. Ces micelles, séparant le milieu intérieur du solvant, sont des modèles d'organisation simples rappelant les membranes des cellules vivantes..

La concentration du monomère est normalement très faible dans les substances amphiphiliques. A la concentration micellaire critique, les solutions de tensioactifs modifient brusquement leurs propriétés physiques telles que la pression osmotique, tension superficielle, la conductivité et la solubilisation. La modification est lorsque les tensioactifs commencent à se former en structures organisées (micelles).

La présence conjointe de groupes fonctionnels possédant cette affinité, et pour l'eau, et pour les graisses, permet la formation de micelles, les molécules s'organisant en fonction des forces de répulsion vis-à-vis du solvant : dans l'eau, les extrémités lipophiles sont tournées vers l'intérieur de la micelle tandis que les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant. Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé.

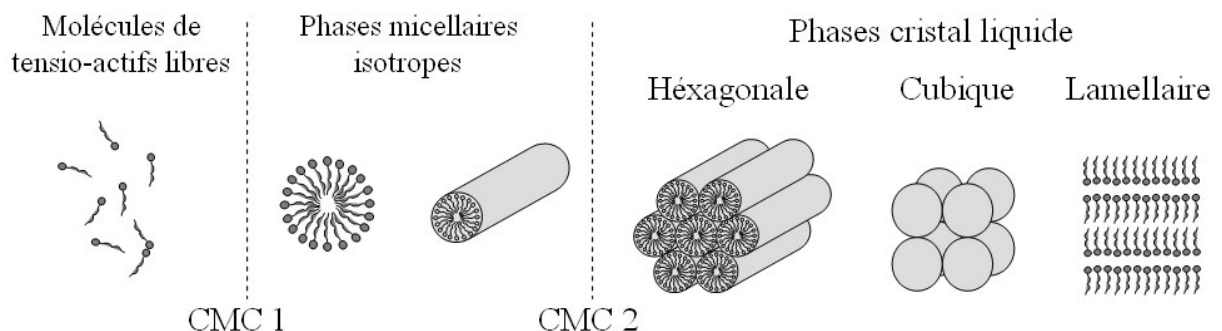


Figure IV.2. Evolution de l'organisation des molécules de tensioactif pour des concentrations croissantes

La (Figure IV.2) montre comment les tensioactifs s'agrègent petit à petit pour s'organiser sous différentes formes géométriques en fonction de leurs concentrations. Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC 1), les molécules s'assemblent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration augmente, les structures hexagonales apparaissent (CMC 2), puis, avec la coalescence des cylindres, il y a formation d'une phase lamellaire, et dans certaines conditions, d'une phase cubique intermédiaire. L'ordre et les structures formées par les molécules dépendent des interactions au sein de la molécule, mais également avec le solvant.

L'agitation thermique et, dans le cas des tensioactifs ioniques, la répulsion électrique des têtes chargées s'opposent à la formation des micelles. En conséquence, la CMC est influencée par la nature du tensioactif, la température et la force ionique.

a) Nature de la molécule du tensioactif

En général, pour une série homologue de tensioactifs, une relation du type :

$$\text{Log CMC} = a + b N_C \quad (\text{IV.1})$$

peut être établie (Israelachvili.J.N, 1976), a et b sont des constantes liées à la tête du groupe ionique et N_C le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe.

La nature de la partie hydrophile a une moindre influence sur la CMC, que le tensioactif soit ionique ou nonionique (shinoda.K, 1978)

b) Influence de la température

Krafft (1895), a montré que la solubilité d'un agent tensioactif ionique augmente rapidement au-delà d'une température déterminée. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire à la destruction du cristal et à la formation des micelles.

c) Influence de la force ionique

L'ajout d'un électrolyte fort a peu d'influence sur la CMC des tensioactifs nonioniques, par contre une forte diminution de la CMC des tensioactifs ioniques a été observée (Berthod.A, 1983).

La CMC de ces tensioactifs obéit à une relation de type :

$$\log \text{CMC} = -a \log (\text{CMC} + c) + b \quad (\text{IV.2})$$

dans laquelle a et b sont des constants liées au tensioactif, et à la nature du sel ajouté à la concentration c.

Ces résultats mettent en évidence le fait que la formation des micelles est due à un équilibre entre les forces de répulsion électrique et les forces d'attractions hydrophobes.

Partie Expérimentale

I. Traitement primaire des résultats

Présentation du matériel, méthodes et résultats expérimentaux obtenus

L'objectif de cette partie est de modéliser les différents paramètres obtenus expérimentalement lors de la récupération du chrome hexavalent seul par ultrafiltration assistée par le plus commun des tensioactifs cationique : le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr).

La compréhension du mécanisme de transfert de matière révélera les différents paramètres responsables de cette opération de séparation.

I. Introduction

Cette partie que nous avons appelé « partie expérimentale », sera consacrée en premier lieu à la présentation des méthodes et matériels utilisés ainsi que les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Mme Z.Sadaoui (Sadaoui.Z, 1998).

La deuxième sous partie, qui est l'objectif de l'étude, sera consacrée à la modélisation appropriée aux résultats obtenus pour prédire les équations de transfert de matière.

Nous avons essayé d'explicitier les équations régissant le transfert de matière par deux méthodes différentes :

- Modélisation par la méthode des plans d'expériences
- Modélisation en combinant deux modèles classiques célèbres :
 - La thermodynamique irréversible de Kedem-Katchalsky et
 - Le modèle du film pour l'étude du phénomène de la polarisation de la concentration.

A la fin, une étude comparative des deux modélisations effectuées sera faite pour extraire la meilleure équation décrivant le procédé de séparation utilisé.

I.1 Matériels et méthodes

I.1.1 Composants chimiques

L'agent tensioactif utilisé est le Bromure de Cétyltriméthylammonium CTABr, il est cationique, sa formule chimique est $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, sa concentration micellaire

critique est égale à 0,94 mmol/l, sa température de Krafft est égale à 22°C et le nombre moyen d'agrégats formant le tensioactif est égal à 90.

I.1.2. Technique et mode opératoire

Le module d'ultrafiltration utilisé est un module cylindrique en carbone poreux (support inerte) dont le diamètre intérieur est égal à 6mm, le diamètre extérieur et la longueur ont les valeurs : 10mm et 1200mm respectivement.

Une fine couche d'oxyde de Zirconium ZrO_2 de 10 à 20 μ m d'épaisseur est déposée à l'intérieur du tube et qui constitue la membrane. Elle est asymétrique, minérale de CARBOSEP (M2) et qui a un seuil de coupure égal à 15000 daltons avec une surface de transfert égale à 226 cm². cf. montage schématique du pilote d'ultrafiltration utilisé en figure (I.1) Ci-dessous (Sadaoui.Z, 1995).

Le tensioactif a été dissous dans 5 litres d'eau ultrapure pour obtenir les concentrations désirées. La solution obtenue est introduite dans la cuve de stockage.

Une fois que l'installation soit mise en route (sans faire passer la solution dans le module), la cuve est thermostatée à la température voulue. Cette étape de dissolution dure entre 1 et 15 mn selon le rapport de concentration [tensioactif/chrome].

La vanne est ensuite ouverte pour permettre l'introduction de la solution dans le module et les conditions opératoires sont fixées (Sadaoui.Z, 1995).

Le perméat et le retentât sont recyclés en totalité dans la cuve de stockage de façon à garder la composition de la solution amont constante.

II.2.2.1 Description brève du protocole expérimental

Les expériences ont été effectuées dans un appareil qui est un prototype du C.E.A comportant une cuve de stockage, une pompe volumétrique (type Moineau) et un module d'ultrafiltration (Figure I.1).

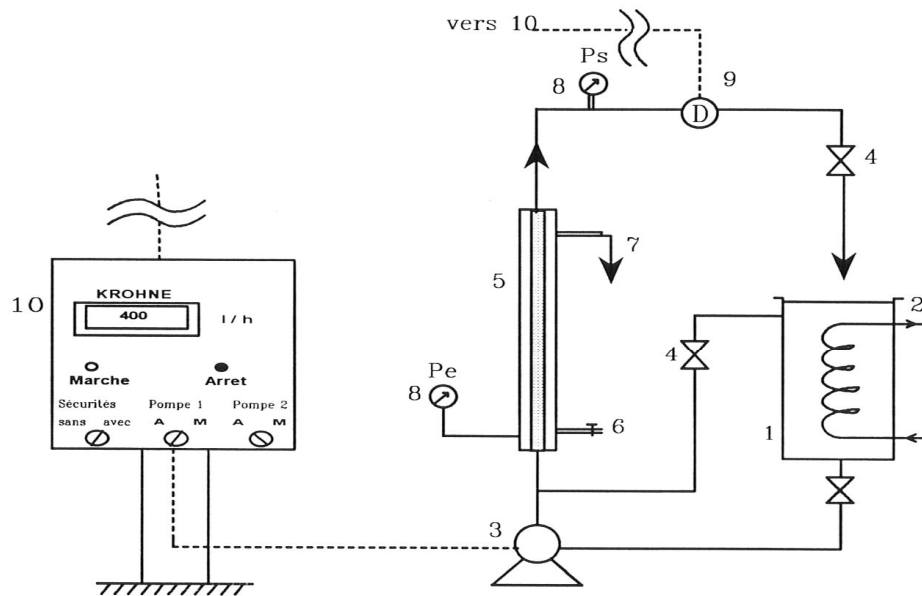
La solution retenue par la membrane est recyclée dans la cuve et le perméat est recueilli en haut du module. Deux manomètres situés en amont et en aval permettent de mesurer les pressions d'entrée et de sortie.

Les paramètres opératoires étudiés sont :

- ✓ La composition de l'alimentation ;
- ✓ La pression transmembranaire ;
- ✓ La vitesse de circulation tangentielle ;
- ✓ La température.

Mme Sadaoui a effectué une vaste série de mesures, nous avons tiré les résultats expérimentaux jugés intéressants pour notre travail et sont résumés dans les tableaux présentés en annexe.

Pour plus de détails veuillez consulter «Etude des conditions de récupération de métaux lourds contenus dans les rejets aqueux par ultrafiltration assistée : cas du chrome hexavalent » de M^{me} Sadaoui Zahra, 1995.



LEGENDE

- (1) cuve de stockage
- (2) serpentin de refroidissement ou de chauffage
- (3) pompe d'alimentation
- (4) vannes de contrôle de débit et de pression
- (5) module d'ultrafiltration
- (6) vanne de la vidange de la double enveloppe
- (7) tube de collecte de perméat
- (8) manomètres
- (9) capteur électromagnétique de débit
- (10) console

Figure I.1 : Montage schématique du pilote d'ultrafiltration

I.2. Résultats et discussion

1.2.1. Effet de la concentration du soluté dans l'alimentation

Nous avons représenté la variation du flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr, allant de 0.2 à 100 mol/l pour différentes pressions transmembranaires 1, 2 et 3 bars (figure. I.2.a), différentes températures 30 et 45°C (figure. I.2.b), et différentes vitesses de circulation 1 et 4m.s⁻¹(figure.I.2.a). Lorsque la concentration en CTABr augmente, nous constatons sur l'ensemble des figures que le flux du perméat décroît.

La diminution du flux de perméat quand la concentration en CTABr augmente, est généralement observée lors de l'ultrafiltration des macromoléculaires (Gzara.L 2000).

Ce phénomène, lié à la polarisation de concentration, est expliqué par la théorie du film qui montre que le flux du perméat décroît exponentiellement avec la concentration de l'alimentation (Aimar, Sanchez, 1986).

Dans le domaine des faibles concentrations i.e. inférieures à la CMC ≈ 0.94 mmol/l, l'étude de la variation du flux de perméat en fonction de la concentration du surfactant dans l'alimentation révèle que le flux de perméat décroît lorsque la concentration augmente, le tensioactif est présent en solution sous forme de monomères, et passe librement à travers la membrane. Au delà de cette valeur, le flux continue à décroître mais avec une vitesse inférieure et tend à se stabiliser (figure. I.2. a).

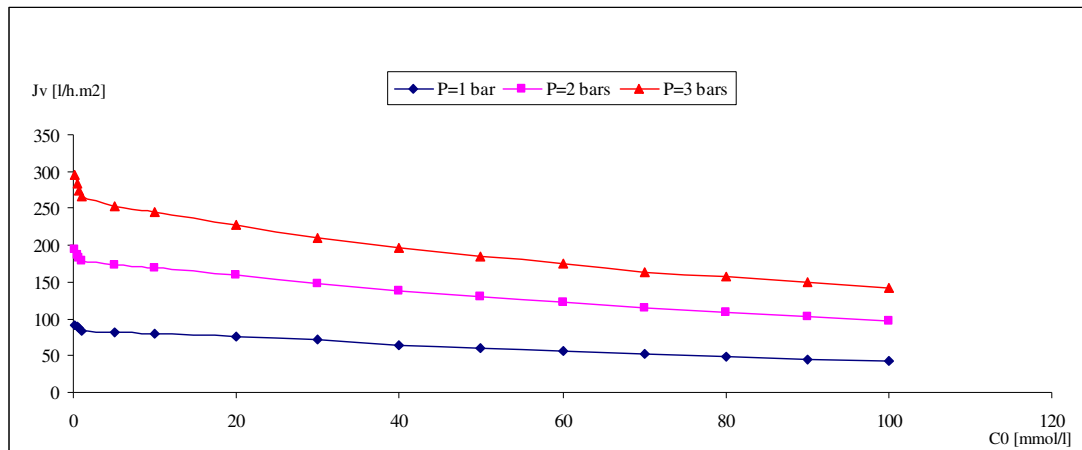


Figure I.2a : Evolution du flux de volumique en fonction de la concentration amont en CTABr pour différentes pressions transmembranaires

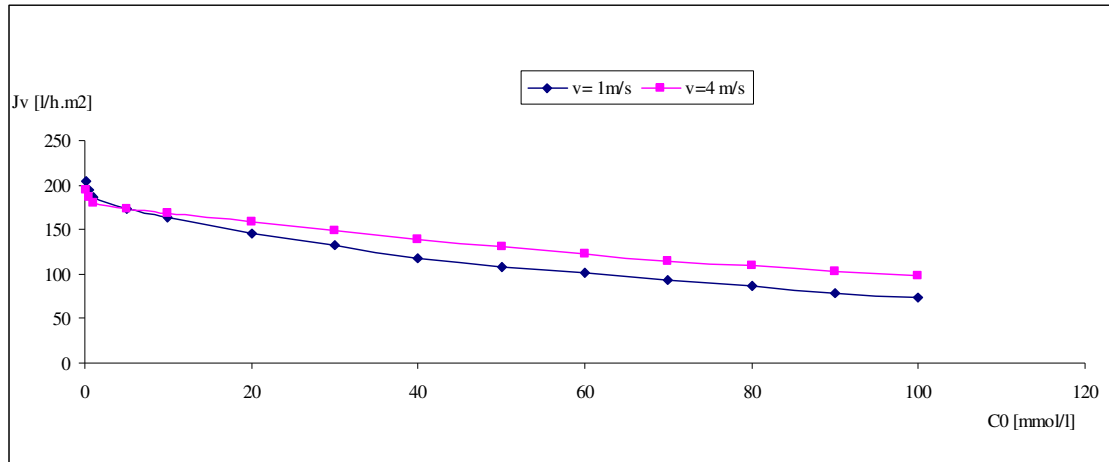


Figure I.2b : Evolution du flux volumique en fonction de la concentration amont en CTABr pour différentes vitesses de circulation

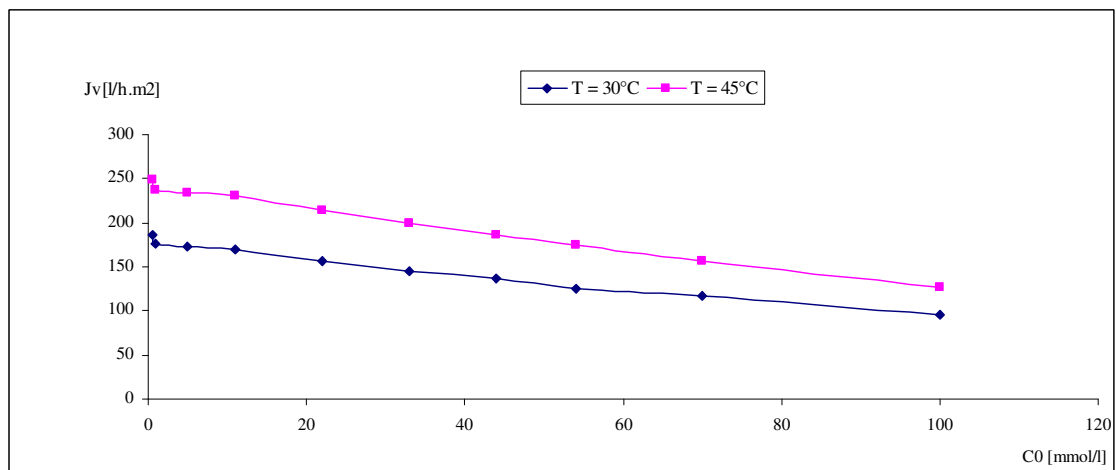


Figure I.2c : Evolution du flux volumique en fonction de la concentration amont en CTABr pour différentes températures

1.2.2. Effet de la pression transmembranaire

L'étude de la variation du flux de perméat en fonction de la différence de pression transmembranaire représentée sur les figures (I.3.a), (I.3.b) et (I.3.c) montre que le flux varie linéairement avec la pression et obéit à la loi de Darcy ($J_v = L_p \Delta P$).

Si cette perméabilité est égale à la perméabilité de cette même membrane traversée par de l'eau pure avec une marge d'erreur égale à 10%, on conclue que la présence du soluté n'engendre aucune résistance additive, qui généralement, apparaît lorsque le soluté est filtré à travers la membrane à cause du phénomène de la polarisation de concentration et vice versa.

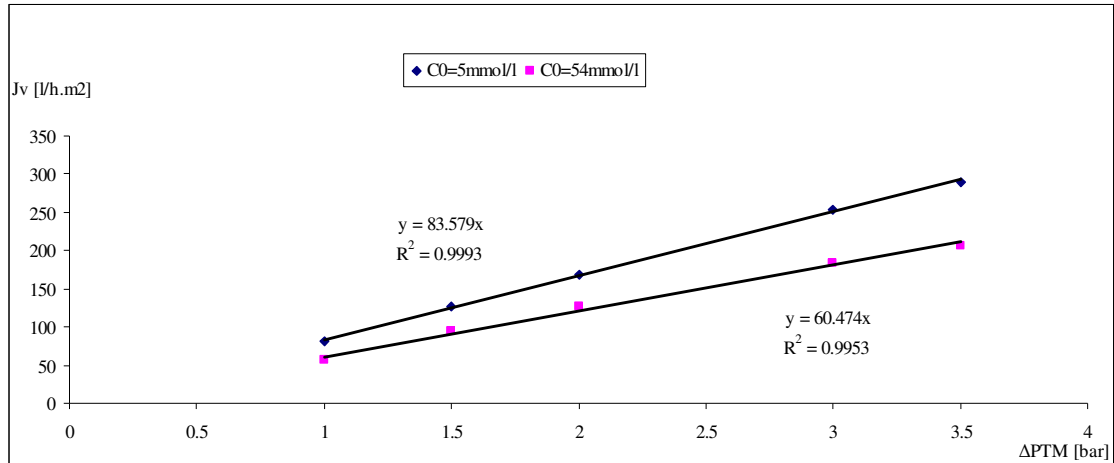


Figure (I.3a) : Evolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire à différentes concentration amont en CTABr

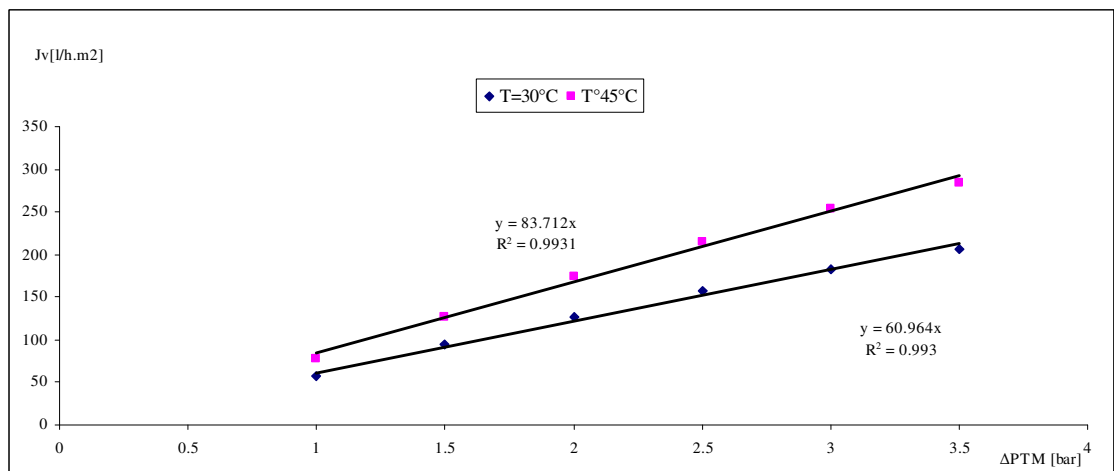


Figure (I.3b) : Evolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire à différentes températures

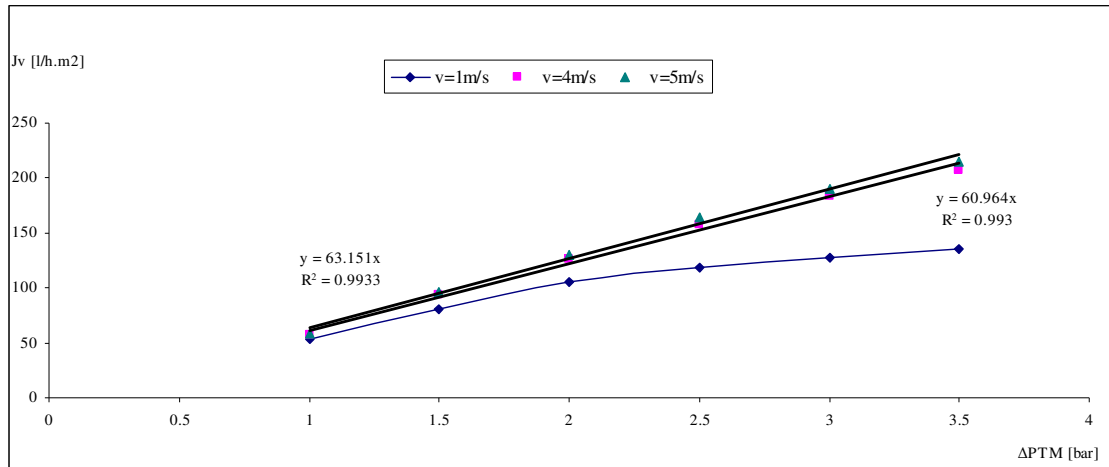


Figure (I.3c) : Evolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire à différentes vitesses de circulation

1.2.3. Effet de la vitesse de circulation tangentielle

Nous constatons que lorsque la vitesse de circulation augmente, le flux du perméat augmente, ceci peut être attribué à une réduction de la couche de polarisation, provenant de l'accumulation d'espèces à faibles mobilités au voisinage de la membrane.

L'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle accroît les forces de cisaillement (Azoug et al. 1997), à la suite desquelles les effets de polarisation de concentration et de la pression osmotique sont atténués.

Il faut noter qu'à des faibles vitesses de circulation, l'accumulation du tensioactif à proximité de la membrane, sous l'effet de la pression, a pour conséquences la formation des micelles de structure lamellaire, ayant un effet colmatant beaucoup plus important que les micelles sphériques (Markels et al., 1995).

Nous pouvons projeter cet effet sur la figure (I.3c), pour $v=1m/s$ considérée comme la vitesse la plus petite (mais pas une faible vitesse comparée à des vitesses dont l'ordre de grandeur est égal à 10^{-1} m/s). La variation présente un fléchissement presque en palier pour les fortes pressions transmembranaires.

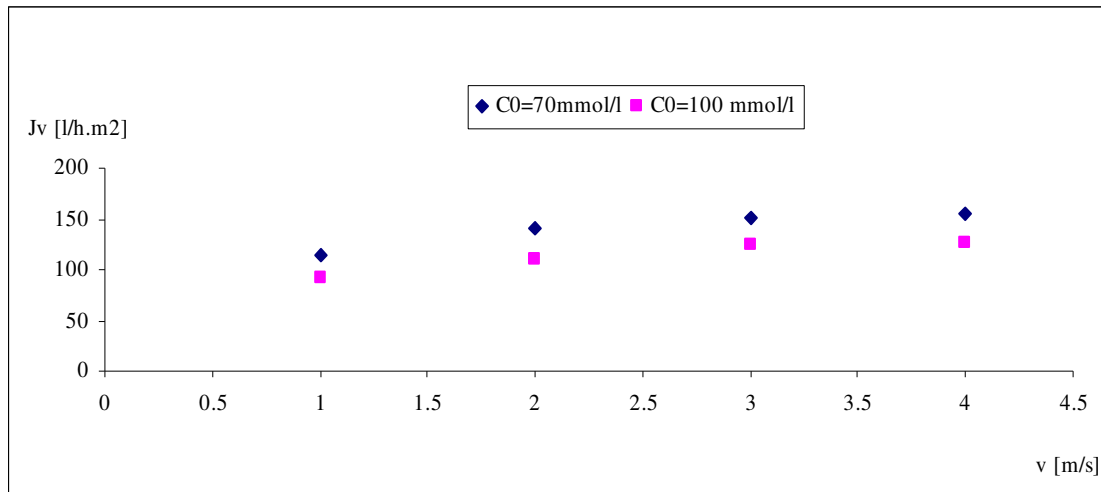


Figure (I.4a) : Evolution du flux volumique en fonction de la vitesse de circulation pour différentes concentrations amont en CTABr

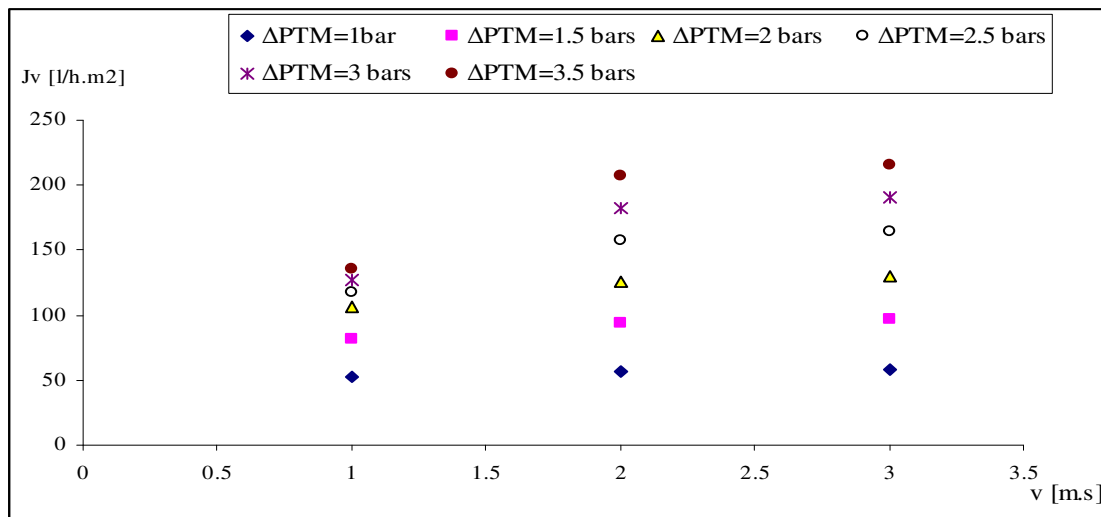


Figure (I.4b): Evolution du flux volumique en fonction de la vitesse de circulation pour différentes différences de pressions transmembranaires

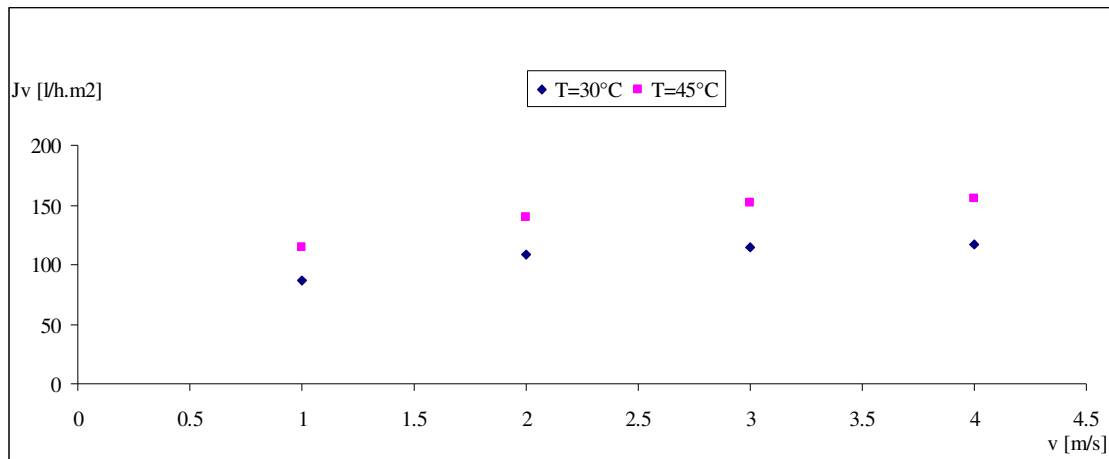


Figure (I.4c) : Evolution du flux volumique en fonction de la vitesse de circulation pour différentes températures

1.2.4. Effet de la température

Les résultats des figures (I.5), (I.3b) et (I.4c) montrent que le flux de perméat est très sensible à la variation de la température de l'alimentation. Il y a plus de 38% d'augmentation dans le flux de perméat lorsque la température croît de 30°C à 45°C , par exemple le flux de perméat augmente de 183 l/h.m^2 à 253 l/h.m^2 . Le flux croît avec la température à cause de la réduction de la viscosité cinématique d'où facilité de passage à travers la membrane.

Selon (Mattheus F. A. Goosen et al., 2004), cette augmentation peut être attribuée aux changements dans les propriétés physiques de la membrane telles que la taille des pores ou possibilité de diffusion du solvant dans la membrane.

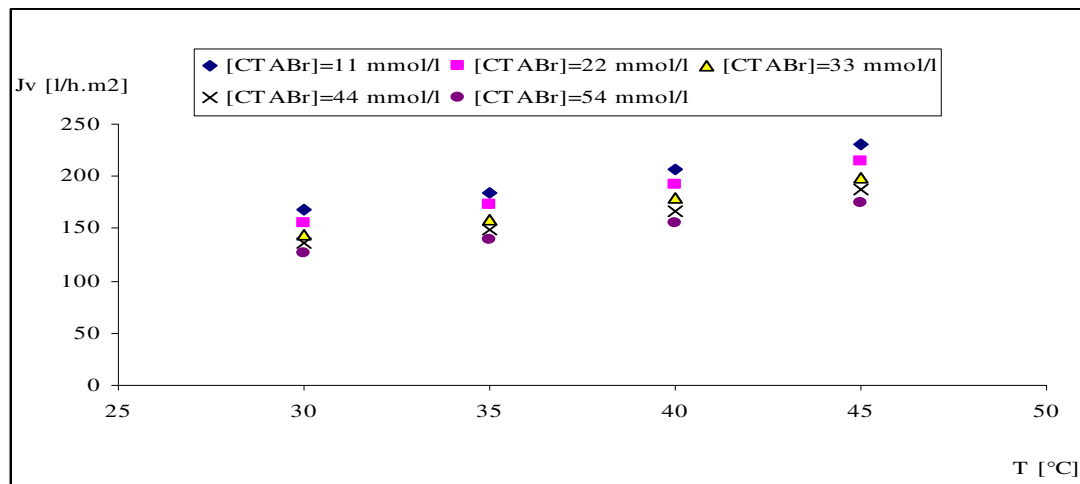


Figure (I.5): Evolution du flux volumique en fonction de la température pour différentes concentrations amont en CTABr

II. Modélisation par la méthode des plans d'expériences

***L**es plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries.*

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur mais dans notre étude, nous nous intéressons uniquement aux plans factoriels complets.

II.1. Introduction

On se propose de montrer comment, en utilisant des expériences déjà réalisées, l'application des méthodes des plans d'expériences permet, d'une part de mettre un modèle empirique en évidence, de faire une interprétation statistique des résultats obtenus et, d'autre part, de déterminer quelles expériences supplémentaires permettraient de le consolider.

Le nombre d'expériences réalisées par Sadaoui (1995) est suffisamment grand pour qu'on choisisse le plan factoriel complet dont le nombre d'expériences est de 2^k et k est le nombre de facteurs.

Les étapes classiques, Goupy (1999), Schimmerling et al. (1998), Benoist et al. (1994), pour construire un plan d'expériences sont suivies : définition du problème, objectifs, stratégie, réponses, facteurs, niveaux des facteurs, choix des interactions.

En utilisant des termes rencontrés fréquemment dans la littérature relative aux plans d'expériences, les objectifs du plan d'expériences proposés ci-après sont :

- hiérarchiser les facteurs et interactions
- prévoir leur comportement.

En se basant sur les expériences faites par Mme Sadaoui (1995), la pression transmembranaire, la concentration du soluté dans l'alimentation, la vitesse de circulation et la température, sont les paramètres régissant le transfert en global mais en dehors de ces expériences nous pouvons considérer d'autres paramètres pouvant toucher l'efficacité du transfert tels que la nature de la membrane, la taille des pores, l'ajout de sels, nature de tensioactifs...etc.

II.2. Construction du modèle

II.2.1 Niveaux des facteurs

Pour l'identification et la hiérarchisation des facteurs influents, le nombre de niveaux par facteur est identique quel que soit le facteur. Il est classiquement égal à deux. Ce nombre de niveaux permet d'identifier si un facteur peut être influent, et le cas échéant être ultérieurement éliminé du plan pour éviter un trop grand nombre d'expériences dû au nombre important de niveaux.

La construction du tableau expérimentateur tableau (II.1), se fait avec les unités physiques habituelles mais celui du plan d'expériences emploie les unités codées comme indiquée dans le tableau (II.2).

Tableau II.1 Facteurs et niveaux de facteurs

Facteurs	Niveaux hauts	Niveaux bas
Concentration amont en CTABr (X1) [mmol/l]	50	5
Pression transmembranaire Δ PTM(X2) [bars]	3.5	2
Vitesse de circulation (X3)[m/s]	4	1
Température (X4) [°C]	45	30

Le système obtenu est une matrice de 16 inconnues à 16 équations et est résolu à l'aide des fonctions Excel, le modèle représenté par le plan définit la réponse Y qui n'est que le flux volumique du perméat J_v (Tableau II.2).

Tableau II.2 Plan d'expériences et résultats expérimentaux

N° d'essai	X1	X2	X3	X4	Jv (l/h.m ²)
1	-	-	-	-	173
2	+	-	-	-	108
3	-	+	-	-	290
4	+	+	-	-	184
5	-	-	+	-	169
6	+	-	+	-	126
7	-	+	+	-	290
8	+	+	+	-	207
9	-	-	-	+	234
10	+	-	-	+	152
11	-	+	-	+	351
12	+	+	-	+	261
13	-	-	+	+	234
14	+	-	+	+	175
15	-	+	+	+	353
16	+	+	+	+	284

II.2.2 Modélisation mathématique

Elle permet, après réalisation des plans d'expériences et calcul des effets de chaque facteur et interaction (Goupy.J, 1999), d'établir une expression analytique reliant chaque réponse étudiée aux facteurs et interactions influents. Un facteur est estimé significatif si la valeur absolue de son influence est supérieure à l'incertitude expérimentale. Cette incertitude peut être évaluée de différentes façons.

Classiquement, pour une séquence d'identification et de hiérarchisation des facteurs, un modèle de degré 1 est considéré ; les facteurs (ΔPTM , $[CTABr]_0$, T , v) sont donc du degré 1 (Goupy.J, 2006)

$$Y=224,4375-37,3125X_1+53,0625X_2+5,3125X_3+31,0625X_4-6,1875X_{12}+5,5625X_{13}-0,188X_{1X4}+0,6875X_{2X3}+3,6875X_{24}+0,6875X_{3X4}-0,0625X_{1X2X3}+3,9375X_{124}-0,0625X_{1X3X4}-0,438X_{2X3X4}-0,1875X_{1X2X3X4} \quad (II.1)$$

L'équation (II.1) représente les facteurs ainsi que les interactions entre ces facteurs. L'état actuel des connaissances ne permet pas d'éliminer a priori une interaction ; le plan doit apporter cette information. Par conséquent, toutes les informations sont conservées dans le modèle.

NB :

La méthode de détermination des facteurs et leurs interactions est illustrée dans les différents ouvrages de Goupy.J cités en bibliographie

II.2.3 Analyse des résultats

Pour mieux visualiser l'importance des coefficients des différents paramètres et leurs interactions nous les représentons graphiquement sous forme d'histogramme :

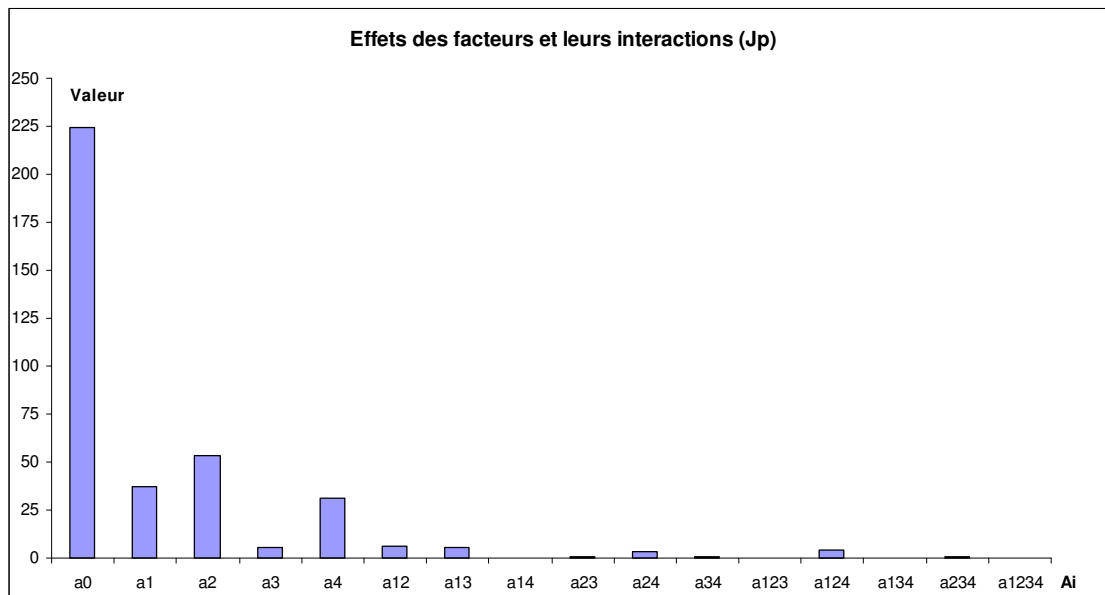


Figure II.1: Effets et interactions des différents facteurs

Nous pouvons clairement voir que certains coefficients tels que celui de la pression transmembranaire, sont présents de manière très frappante alors que d'autres comme ceux des interactions d'ordre 4 sont inexistantes ou presque.

Nous pouvons davantage optimiser l'équation du modèle trouvé en ne tenant compte que des coefficients influents uniquement.

II.2.4 Simplification du modèle

Pour juger de l'importance d'un coefficient, nous allons utiliser un paramètre appelé l'écart type σ_E . Un facteur est considéré sans influence lorsque sa valeur est inférieure à la valeur de l'écart type sachant que :

- L'écart-type d'un ensemble de valeurs purement aléatoires noté σ_E : est la racine carrée de la variance.
- La variance d'un ensemble de valeurs purement aléatoires notée σ_E^2 : est la somme des carrés des écarts à la moyenne divisée par le nombre de degrés de liberté de l'ensemble des écarts.

Selon Goupy (Goupy, 1999) lorsque l'expérimentateur ne connaît pas l'erreur expérimentale commise sur la réponse et il ne désire pas réaliser des expériences supplémentaires, il est obligé de supposer que les interactions d'ordre élevé soient nulles et que les écarts à zéro soient des mesures de l'erreur expérimentale.

Si les interactions d'ordre 3 et 4 sont des mesures de l'erreur sur les effets ou les interactions, la moyenne de cette erreur est obtenue en calculant d'abord la variance de chaque interaction, puis en calculant ensuite la variance moyenne σ_E^2 (Goupy.J, 2006).

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum a^2_{ijkl}}{n}} \quad (\text{II.3})$$

$\sum a^2_{ijkl}$ représente la somme des carrés des facteurs d'ordre 3 et 4 et «n » le nombre des facteurs d'ordre 3 et 4.

Tableau II.3 Calcul des variances

ijkl	a_{ijkl}	a_{ijkl}^2
1	-37,313	
2	53,0625	
3	5,3125	
4	31,0625	
12	-6,1875	
13	5,5625	
14	-0,1875	
23	0,6875	
24	3,6875	
34	0,6875	
123	-0,0625	0,00391
124	3,9375	15,5039
134	-0,0625	0,00391
234	-0,4375	0,19141
1234	-0,1875	0,03516

L'écart type dans notre cas est égal à :

$\sigma_{Ea} =$	1.774
-----------------	-------

Ce qui nous emmène à réduire le modèle polynomial de la réponse Y correspondant au flux volumique du perméat J_v à :

$$Y = 224,4375 - 37,3125X_1 + 53,0625X_2 + 5,3125X_3 + 31,0625X_4 - 6,1875X_{12} + 5,5625X_{13} + 3,6875X_{24} + 3,9375X_{124}$$

À première vue nous pouvons juger que le facteur X_2 est le plus influençant sur Y. Ce dernier correspond à la différence de pression transmembranaire. En effet, le procédé de séparation par ultrafiltration est un procédé à gradient de pression, la pression est la force motrice qui régit le transfert de matière.

La nouvelle représentation des coefficients du polynôme décrivant la réponse Y correspondant au flux J_v est :

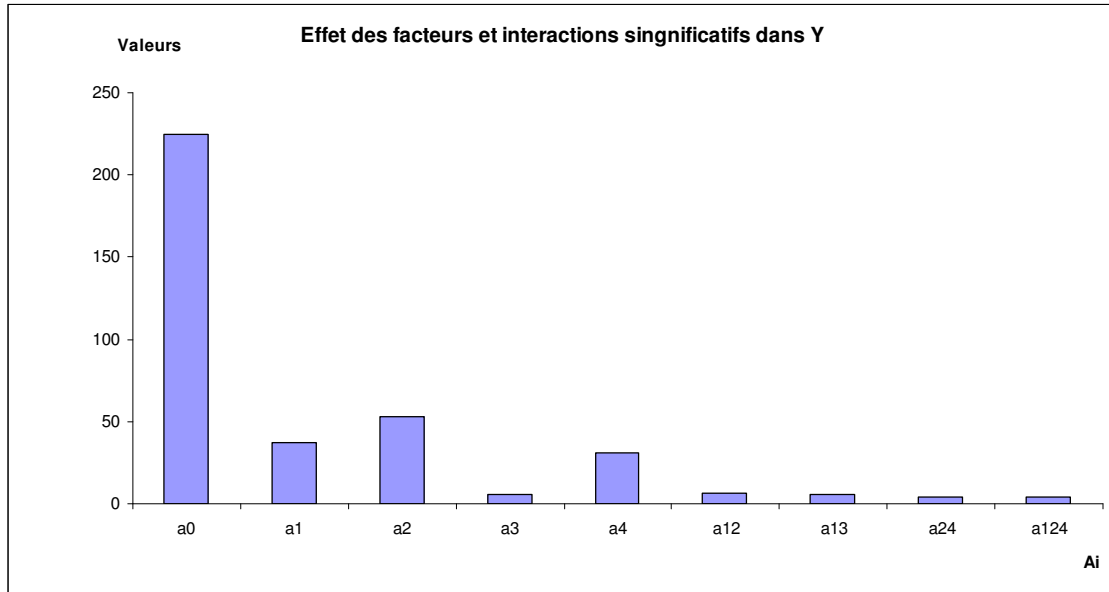


Figure II.2 Facteurs influents: effets et interactions modèle réduit

II.2.5. Optimisation du modèle réduit

II.2.5.1. Vérification de la validité des modèles dans le domaine étudié

En premier lieu nous vérifions la validité du modèle dans le domaine expérimental puis la possibilité de son extension hors de ce dernier. Les conditions opératoires sont déjà citées dans le *tableau des facteurs étudiés* ci-dessus.

Tableau II.4 Résultats expérimentaux et résultats calculés

Essai n°	1	2	3	4	5	6
X1	-1	0	1	-1	1	-1
[CTABr] mmol/l	5	22,5	✓ 50	5	✓ 50	5
X2	-1	-1	-1	1	-1	-1
Δ PTM (bars)	2	2	2	3,5	2	2
X3	-1	1	-1	1	1	1
v (m/s)	1	4	1	4	4	4
X4	-1	-1	-1	-1	-1	1
Température (°C)	30	30	30	30	30	45
Yexp	173	156	108	290	131	234
Ymod	171,17	153,88	105,70	289,65	127,47	233,30
E(%)	1,06	1,36	2,13	0,12	2,69	0,30

Les résultats obtenus du modèle mathématique représentant le flux de perméat J_v montrent une parfaite harmonie avec les résultats expérimentaux. La borne supérieure du domaine de concentration en CTABr dont l'écart moyen est supérieur à 1,5% est incluse dans l'intervalle de tolérance cité dans la littérature et dont l'erreur est estimée à 3 % (Lespes.G, 1998).

II.2.5.2. Vérification de la validité du modèle hors du domaine étudié

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs des paramètres modélisés et leurs écarts par rapport à leurs valeurs relevées de l'expérience.

Les valeurs de l'écart étant majoritairement supérieures à 5% l'extension du modèle réduit hors domaine d'étude ne peut être acceptée. D'ailleurs, en traçant les valeurs de J_v expérimentales et celles tirées du modèle réduit, nous constatons qu'au-delà du domaine d'étude les valeurs divergent comme le montre la figures II.3, II.4 et II.5.

Néanmoins, le modèle établi répond parfaitement aux valeurs expérimentales à l'intérieur du domaine d'étude à savoir : entre 2 et 3,5 bars pour la pression transmembranaire, 30 et

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X1	1,89	1,89	1,89	3,22	3,22	3,22	1,18	1,18	1,18
[CTABr] mmol/l	70	70	70	100	100	100	54	54	54
X2	-2,34	-1,00	0,33	-2,34	-1,00	0,33	-2,34	-1,00	1,00
Δ PTM (bars)	1	2	3	1	2	3	1	2	3,5
X3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,66	1,66	1,66
v (m/s)	4	4	4	4	4	4	5	5	5
X4	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Température (°C)	30	45	30	30	30	30	30	30	30
Yexp	52	156	164	42	98	141	58	130	215
Ymod	67,96	148,05	148,57	57,15	79,45	101,75	81,64	131,55	206,40
E(%)	23,48	5,10	9,41	26,51	18,93	27,83	28,96	1,18	4,00

Tableau 5 Résultats calculés et résultats expérimentaux hors domaine d'étude

45°C pour la température, 5 et 50 mmol/l pour la concentration amont en CTABr et enfin 1 et 4 m/s pour la vitesse de circulation tangentielle.

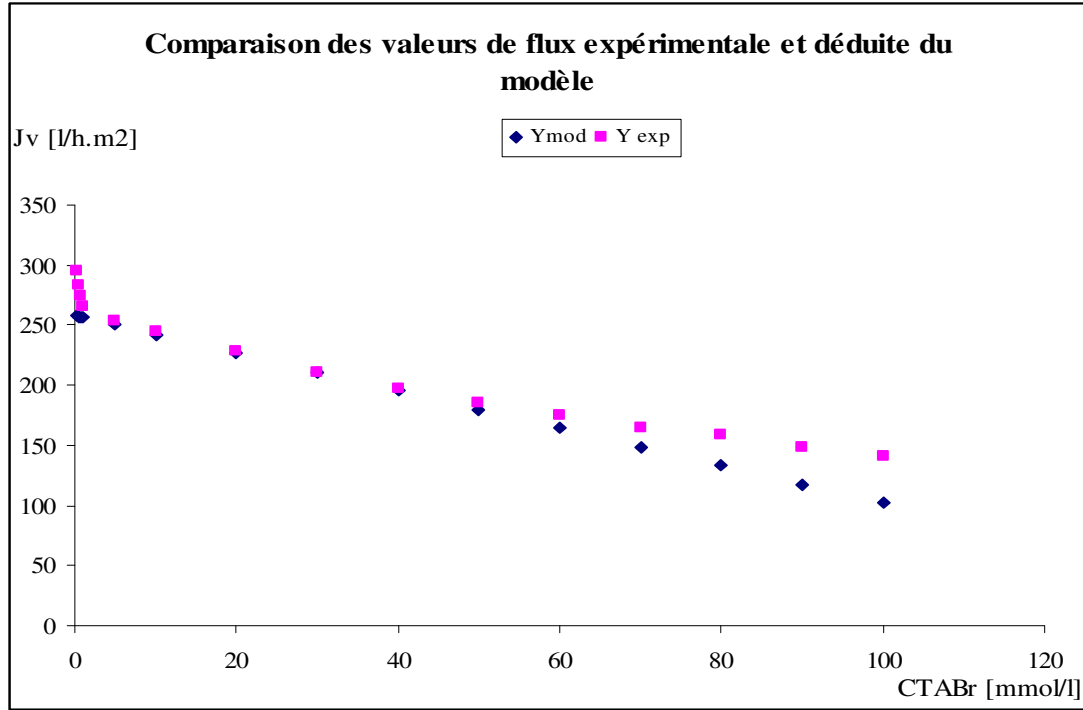


Figure II.3 : Comparaison des valeurs de J_v obtenues de l'expérience avec celles tirées du modèle

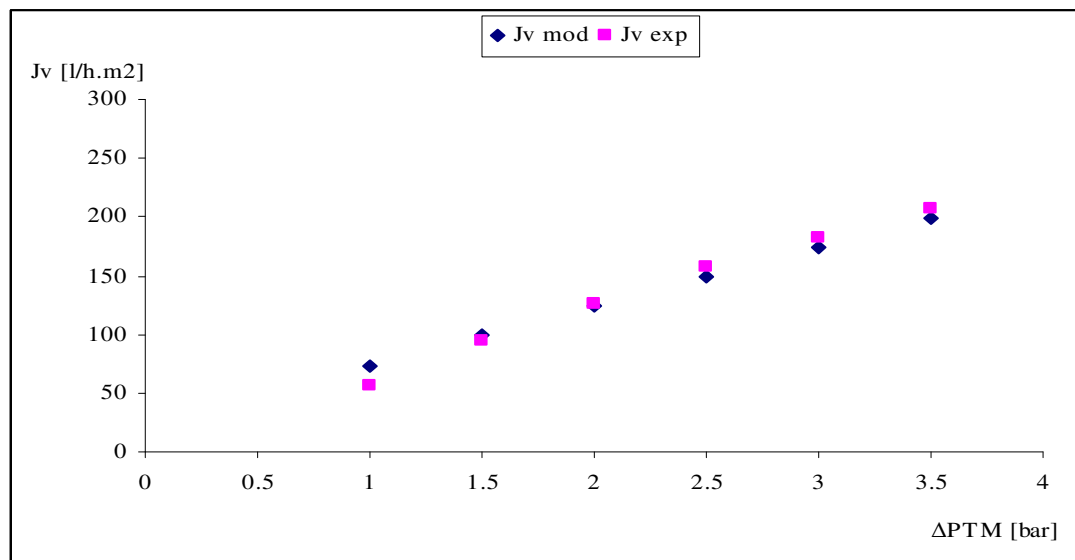


Figure II.4 : Comparaison des valeurs de J_v obtenues de l'expérience avec celles tirées du modèle pour $v=4\text{m/s}$, $T=30^\circ\text{C}$ et $[\text{CTABr}]_{\text{amont}}=54\text{ mmol/l}$

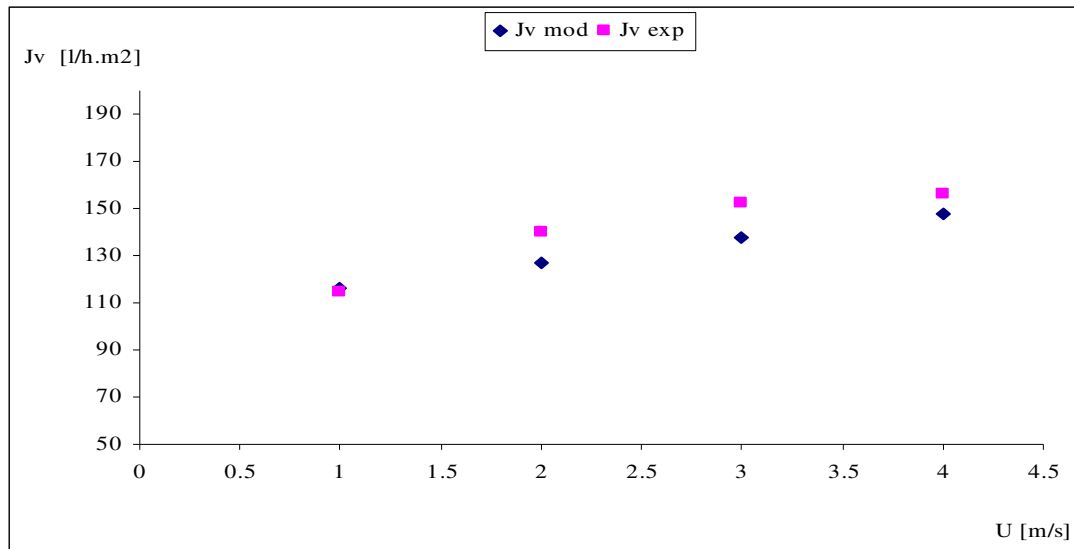


Figure II.5 : Comparaison des valeurs de Jv obtenues de l'expérience avec celles tirées du modèle pour $\Delta PTM= 2$ bars, $T=45^{\circ}C$ et $[CTABr]_{amont}=70$ mmol/l

II.2.5.3. Recherche d'un domaine optimal

À partir du modèle précédemment établi, la recherche du point optimum peut se faire de différentes manières : par le tracé des courbes d'isoréponses, par la méthode de la plus grande pente...etc (Lespes.G, 1998).

Les courbes d'isoréponses présentent un double avantage. Généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent, de plus, de repérer visuellement la région du domaine expérimental où la réponse est optimale. Les autres méthodes, basées sur le calcul mathématique demandent l'utilisation d'un outil informatique d'autant plus performant que le problème a de variables. De plus, la convergence vers l'optimum est parfois longue, voire impossible à atteindre.

Nous avons donc utilisé le tracé des courbes d'isoréponses pour visualiser l'optimum. Les courbes établies sont présentées en figures (II.6), (II.7), (II.8) et (II.9). Elles permettent de confirmer que les flux maximaux sont obtenus en fixant les facteurs influents suivant les niveaux indiqués.

1^{er} cas : $X3 = -1$, $X4 = -1$;

2^{ème} cas : $X3 = -1$, $X4 = 1$;

3^{ème} cas : $X3 = 1$, $X4 = -1$ et

4^{ème} cas : $X3 = 1$, $X4 = 1$.

L'expression donnant X_2 en fonction de X_1 à Y constantes est :

- Pour $X_3 = -1$ et $X_4 = -1$:
$$X_2 = \frac{Y - 188,0625 - 42,875X_1}{49,375 - 10,125X_1}$$

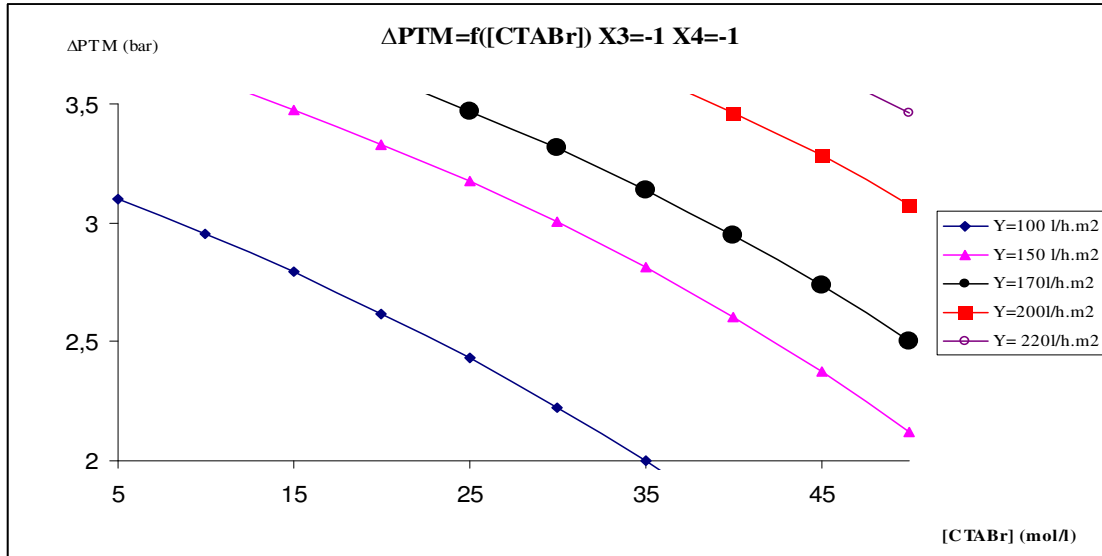


Figure II.7 : Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation et température fixées au minimum

- Pour $X_3 = -1$ et $X_4 = 1$,
$$X_2 = \frac{Y - 250,1875 - 42,875X_1}{56,75 - 2,25X_1}$$

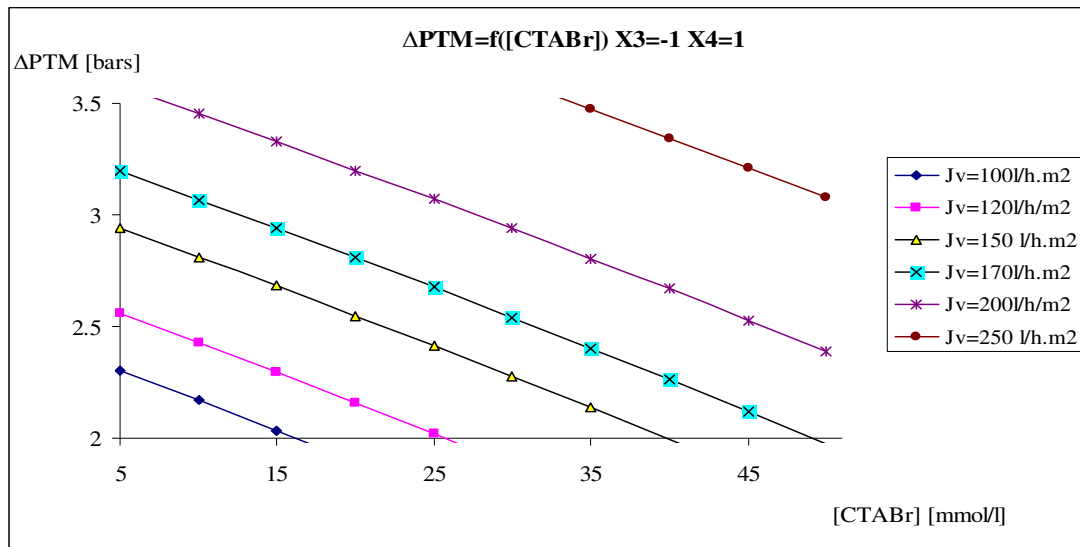


Figure II.7 Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation minimale et température fixée au maximum

- Pour $X_3 = 1$ et $X_4 = -1$

$$X_2 = \frac{Y - 198,6875 + 31,75 X_1}{49,375 - 10,125 X_1}$$

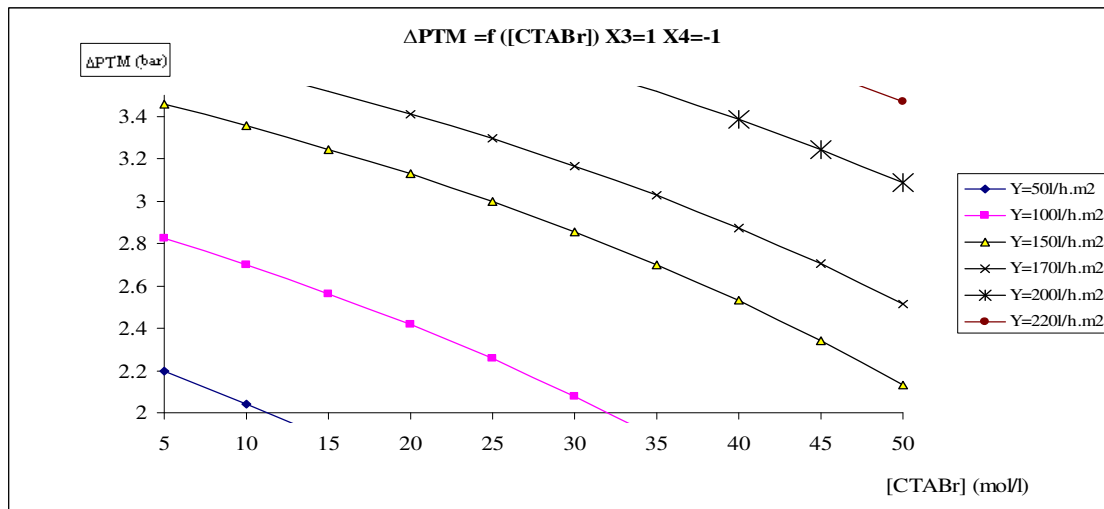


Figure II.8 Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation maximale et température fixée au minimum

- Pour $X_3 = 1$ et $X_4 = 1$

$$X_2 = \frac{Y - 260,8125 + 31,75X_1}{56,75 - 2,25X_1}$$

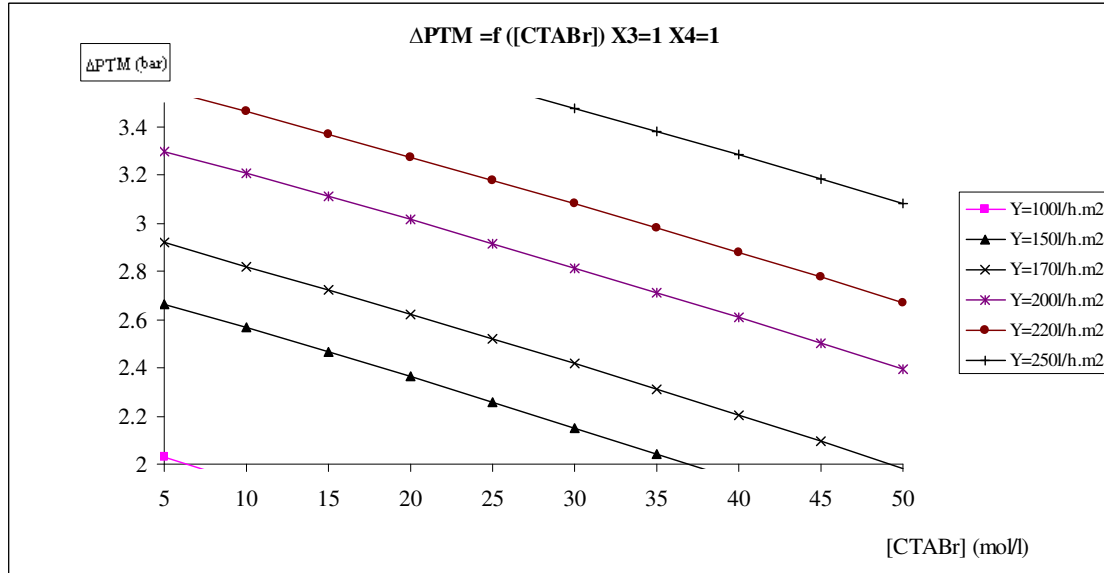


Figure II.9 Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation et température fixées au maximum

En analysant les quatre tracés, nous remarquons que la valeur du flux volumique (la réponse) atteint les valeurs les plus élevées lorsque la valeur de la température (X_4) est au maximum. Pour maximiser la réponse, il faut donc augmenter la température.

Ceci veut dire que pour avoir les meilleures quantités de flux traité, il est important d'opérer dans des températures élevées (le maximum à tolérer par le procédé utilisé).

II.3. Conclusion

La méthode des plans d'expériences a permis une modélisation rapide mais peu efficace du fait de la validité limitée du modèle obtenu.

La modélisation du flux volumique de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr, de la pression transmembranaire, de la température et de la vitesse s'est faite à l'aide du plan d'expériences.

Le modèle mathématique qui a été déduit ne permet pas de prévoir la valeur du flux de perméat en tout point du domaine expérimental. Il est limité dans le domaine étudié sélectionné.

L'optimisation des valeurs de flux de perméat peut être obtenue en augmentant la température.

D'autre part, la méthode des Plans d'Expériences est un outil prédictif mais ne permet pas la quantification des paramètres de transfert de matière tels que : la perméabilité de la membrane, la concentration du soluté à la paroi membranaire ...etc.

Pour cela, nous proposons dans le chapitre suivant de modéliser le flux de perméat en utilisant la thermodynamique des processus irréversible ainsi que le modèle de polarisation de la concentration.

III. Modélisation par le modèle de la thermodynamique irréversible et le modèle de la polarisation de la concentration combinés

III.1. Théorie

Dans cette étude une méthode analytique combinée basée sur l'équation de la polarisation de la concentration tirée du modèle du film et de la thermodynamique irréversible est développée pour le traitement des résultats expérimentaux.

Nous avons tenté de mettre en évidence tous les résultats expérimentaux mis à notre disposition.

Le côté hydrodynamique des expériences a pris la plus grande part dans notre étude de modélisation parce que nous espérons révéler le comportement de différents paramètres qui s'impliquent dans le mécanisme de transfert.

Le coefficient k (le coefficient de transfert de matière par diffusion), comme il est connu, peut être calculé en utilisant les équations de Mulder 1996.

$$k = 1,62 \left(\frac{UD^2}{d_h L} \right)^{0,33} \quad \text{Module type canal fin} \quad (\text{III.1})$$

$$k = \frac{1,62D}{d_h} \left(\frac{\text{Re} \cdot \text{Sc} \cdot d_h}{L} \right)^{0,33} \quad \text{Module type tubulaire} \quad (\text{III.2})$$

Les équations (III.1) et (III.2) sont dérivées à partir du nombre de Sherwood ($Sh = kd_h/D$) tout en considérant le régime de l'écoulement sachant que U est la vitesse moyenne de circulation (cm/s), D est le coefficient de diffusion du soluté (cm²/s) déterminé par la relation de Stokes Einstein, d_h est le diamètre hydraulique équivalent (cm), L est la longueur du canal (ou du tube) (cm), Re est le nombre de Reynolds ($d_h U/\nu$) et Sc est le nombre de Schmidt (ν/D) (ν est la viscosité cinématique de l'eau (cm²/s)).

III.1.1. La polarisation de la concentration

La diminution des flux provoquée par la formation de la couche de polarisation est expliquée par la résistance hydrodynamique de la couche limite (Figure III.1).

Initialement, le résultat du transport convectif des solutés vers la membrane va provoquer la formation d'un gradient de concentration très raide dans la couche limite. Le gradient de concentration à l'intérieur de ce film crée par ailleurs un flux par diffusion du soluté

depuis la membrane vers la solution. Dans certains cas, la concentration en soluté au niveau de la membrane est telle que celui-ci devient insoluble ou forme un gel, cette concentration est appelée concentration de gel (C_g).

La polarisation de concentration est un phénomène hydrodynamique dépendant de la densité du flux transmembranaire et du coefficient de diffusion des solutés.

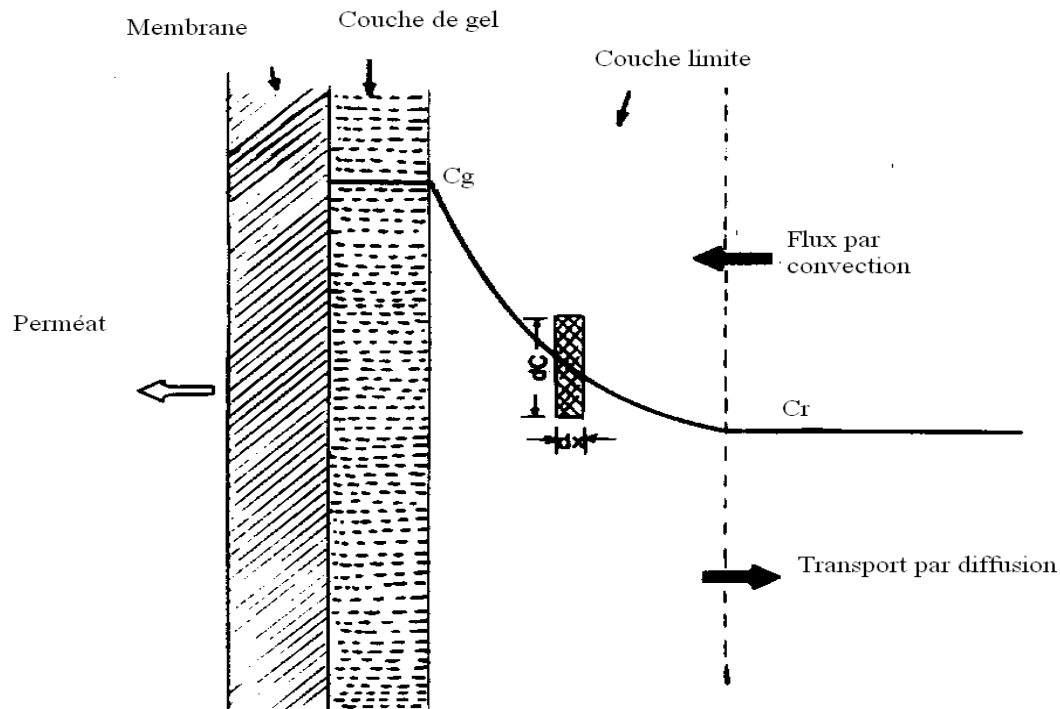


Figure III.1 : Représentation schématique de la concentration de polarisation durant l'ultrafiltration de soluté montrant la formation de la couche de gel et de la couche limite associée

Selon l'équation de Fillippi et Goldsmith 1970, (Fazilet, 2000) tirée du modèle de film, le flux de solvant (volumique) est exprimé par :

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \right) \quad (\text{III.3})$$

Elle est aussi connue par la relation de CP (Concentration Polarization en langue anglaise). Cette relation est transformée dans notre analyse pour une estimation linéaire en l'équation (III.4) pour déterminer le coefficient k qui n'est en fait que le coefficient de transfert de matière apparent d'où k_a et la concentration au voisinage de la surface membranaire C_m à des conditions hydrodynamiques opératoires variées.

$$\ln(C_0 - C_p) = -\frac{1}{k_a} J_v + \ln(C_m - C_p) \quad (\text{III.4})$$

Où J_v , C_0 et C_p représentent respectivement le flux volumique du solvant, la concentration du soluté dans le compartiment de l'alimentation et la concentration du soluté dans la partie perméante. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement.

Les valeurs de k_a et de C_m sont déterminées en traçant $\ln(C_0 - C_p)$ en fonction de J_v . La courbe obtenue est linéaire et nous pouvons déterminer k_a à partir de la pente et C_m de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

Comme C_m dépend des conditions hydrodynamiques appliquées, nous obtenons différentes valeurs C_m pour différentes valeurs de vitesses de circulation.

III.1.2. La thermodynamique irréversible

Le flux du soluté peut être exprimé par l'équation suggérée par Kedem et Katchalsky (1958), basée sur la thermodynamique irréversible qui considère la membrane telle une boîte noire puisque les mécanismes de transport demeurent ambigus :

$$J_p = P_m(C_m - C_p) + J_v(1 - \sigma)C^* \quad (\text{III.5})$$

Tels que J_p , P_m , σ et C^* sont respectivement le flux de soluté, la perméabilité du soluté (le transport diffusif du soluté à travers les pores de la membrane), le coefficient de réflexion (qui est une mesure de la sélectivité de la membrane pour un certain soluté) et la moyenne logarithmique de concentration ($C^* = (C_m - C_p) / \ln(C_m / C_p)$).

Les valeurs de C_m et J_v peuvent être obtenues de l'équation (III.4), quant aux valeurs de σ et P_m , elles sont déterminées à partir de l'estimation non linéaire à trois dimensions en traçant J_p en fonction de J_v et C^* .

III.1.3. Le module CP (de polarisation de la concentration) et le nombre de Peclet

Le rapport C_m / C_p est appelé le module de PC (Polarisation de la concentration, plus connu par CP Concentration Polarization), est utilisé pour la première fois par Mulder en 1996. Il est défini par :

$$CP = \frac{C_m}{C_0} \quad (\text{III.6})$$

Ce paramètre décrit les comportements d'accumulation du soluté au voisinage de la paroi de la membrane aux conditions opératoires hydrodynamiques appliquées.

Le nombre de Peclet Pe peut être défini comme étant le rapport du transport de soluté par convection au transport de ce même soluté par diffusion à travers les pores de la membrane (Lee.S, 2001), (Lee.S, 2002).

Cependant le transport du soluté est dominé par diffusion si $Pe < 1$ et par convection si $Pe > 1$ (Wiesner et al. 1993, Tandon et al. 1994). Le transport du soluté à travers les pores de la membrane peut être calculé de l'équation (III.5) qui peut être divisée en deux parties, à savoir: transport par diffusion (la première partie à droite) et transport par convection.

Le nombre de Peclet est alors exprimé par :

$$Pe = \frac{(1-\sigma)J_v C^*}{P_m (C_m - C_p)} \quad (\text{III.7})$$

III.2 Application et modélisation

III.2.1. Exploitation des résultats expérimentaux et procédure analytique

En appliquant l'équation de la polarisation de la concentration issue du modèle du film, et par le tracé de $\ln(C_0 - C_p)$ en fonction du flux volumique J_v , nous obtenons des droites de pente et de coordonnée à l'origine variant avec la variation de la vitesse de circulation tangentielle, la pression transmembranaire et la température comme il sera illustré sur les figures suivantes :

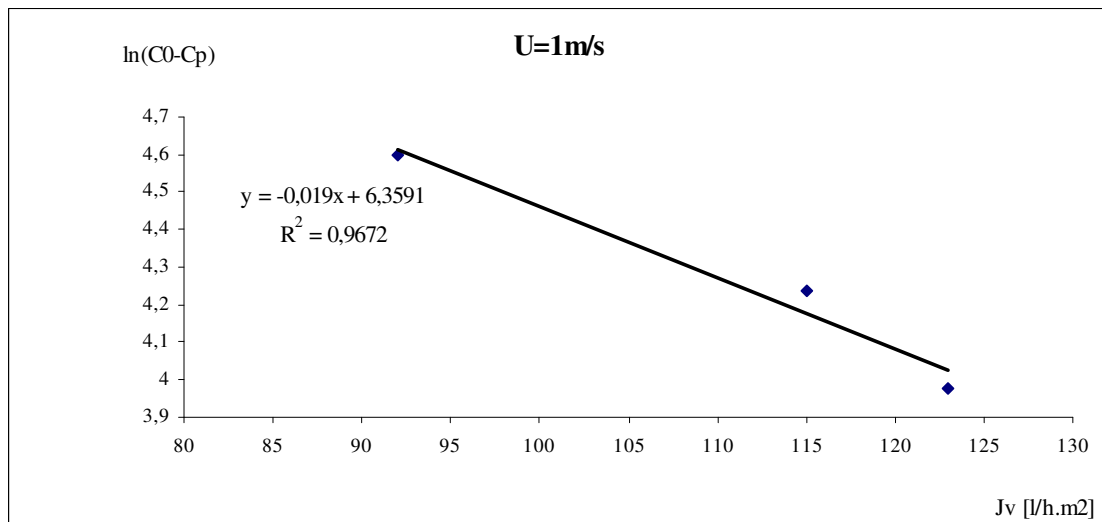


Figure III.2: Evolution de $\ln(C_0 - C_p)$ en fonction du flux volumique J_v à $U=1\text{m/s}$

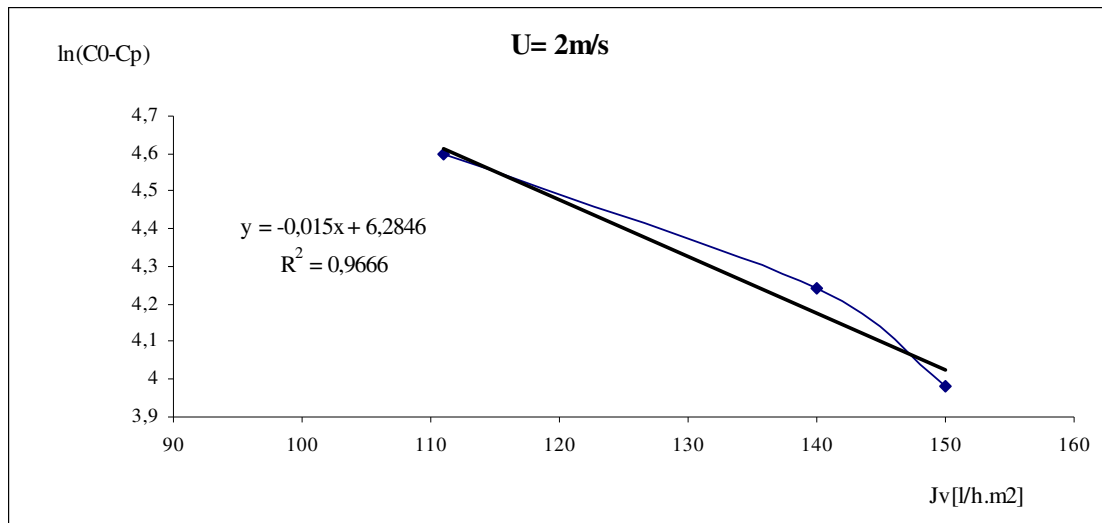


Figure III.3: Evolution de ln (Co-Cp) en fonction du flux volumique Jv à U=2m/s

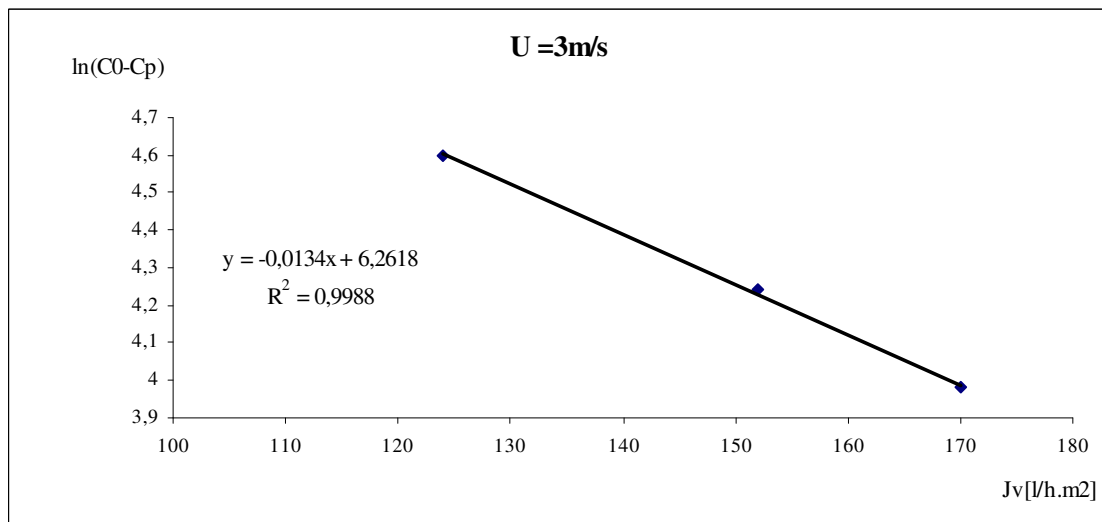


Figure III.4: Evolution de ln (Co-Cp) en fonction du flux volumique Jv à U=3m/s

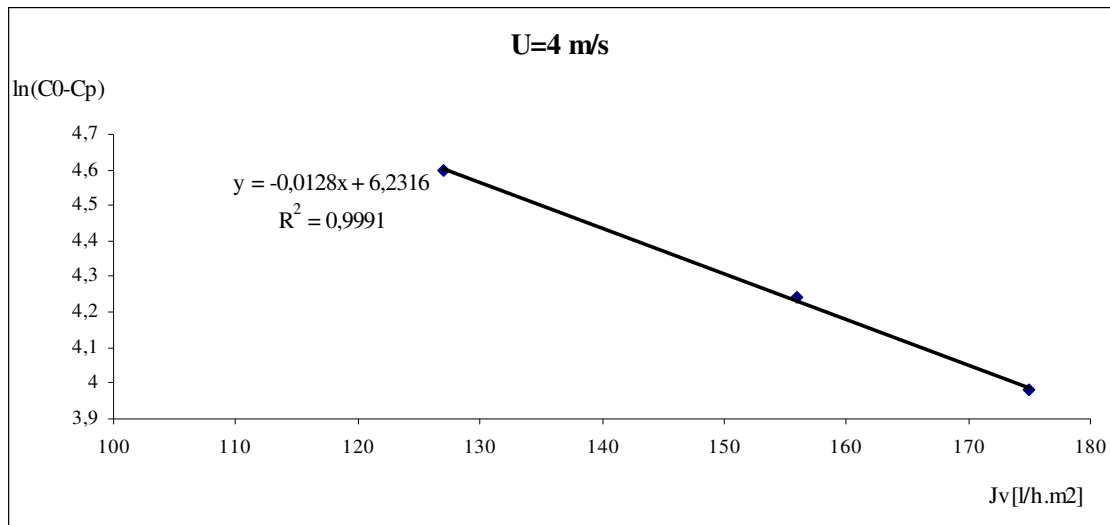


Figure III.5: Evolution de $\ln(C_0-C_p)$ en fonction du flux volumique J_v à $U=4\text{m/s}$

A partir de ces tracés, les deux paramètres caractéristiques k_a et C_m sont déterminés par l'estimation linéaire comme décrit précédemment en équation (III.4).

Les valeurs de k_a et de $\ln(C_m-C_p)$ tirées des tracés sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III.5 Résultats tirés des différents tracés de $\ln(C_0-C_p)$ en fonction de J_v

U(m/s)	k_a (l/h.m2)	$\ln(C_m-C_p)$	k_a (cm/s)
1	52.63	6.3591	$1.46 \cdot 10^{-04}$
2	66.67	6.2846	$1.85 \cdot 10^{-04}$
3	76.92	6.2618	$2.14 \cdot 10^{-04}$
4	78.13	6.2316	$2.17 \cdot 10^{-04}$

En utilisant la relation CP exprimée ci-dessus (équation (II.2.6)) sachant que J_v , C_b et C_0 sont déterminées expérimentalement à différentes vitesses de circulation tangentielles. Nous avons obtenu les valeurs de C_m et nous avons calculé C^* (la moyenne logarithmique de concentration définie précédemment) comme illustré comme suit :

Tableau III.6 Valeurs de C_m et C^* à $U=1m/s$

U=1m/s					
Jv[l/h.m ²]	C0[mmol/l]	ln(C0-Cp)	Cp[mmol/l]	Cm[mmol/l]	C*[mmol/l]
123	54	3,98	0,58	578,31	83,67
115	70	4,24	0,66	578,39	85,26
92	100	4,60	0,83	578,56	88,24

Tableau III. 3 Valeurs de C_m et C^* à $U=2m/s$

U=2m/s					
Jv[l/h.m ²]	C0[mmol/l]	ln(C0-Cp)	Cp[mmol/l]	Cm[mmol/l]	C*[mmol/l]
150	54	3,98	0,45	536,70	75,70
140	70	4,24	0,53	536,78	77,49
111	100	4,60	0,7	536,95	80,73

Tableau III. 4 Valeurs de C_m et C^* à $U=3m/s^*$

U=3m/s					
Jv[l/h.m ²]	C0[mmol/l]	ln(C0-Cp)	Cp[mmol/l]	Cm[mmol/l]	C*[mmol/l]
170	54	3,98	0,44	524,60	74,00
152	70	4,24	0,5	524,66	75,35
124	100	4,60	0,65	524,81	78,31

Tableau III. 5 Valeurs de C_m et C^* à $U=4m/s^*$

U=4m/s					
Jv[l/h.m ²]	C0[mmol/l]	ln(C0-Cp)	Cp[mmol/l]	Cm[mmol/l]	C*[mmol/l]
175	54	3,98	0,43	509,00	71,87
156	70	4,24	0,49	509,06	73,22
127	100	4,60	0,64	509,21	76,14

La variation de la valeur moyenne de la C_m en fonction de la vitesse de circulation tangentielle est illustrée sur la figure (III.5)

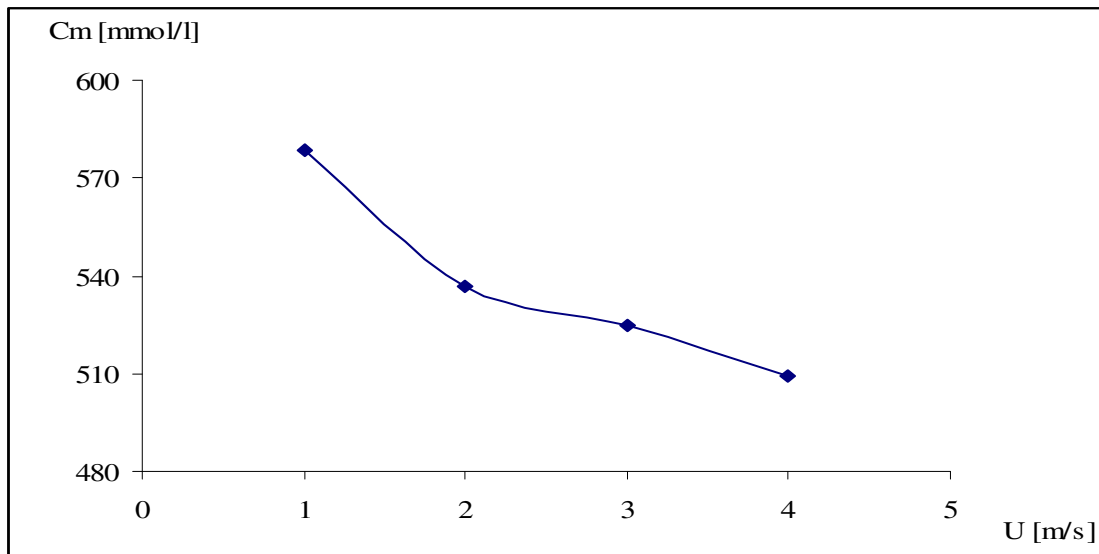


Figure III.6 Evolution de Cm en fonction de la vitesse de circulation tangentielle U

En utilisant l'équation (III.5) basée sur la thermodynamique irréversible connaissant les paramètres C^* et C_m , nous avons déterminé les paramètres P_m et σ par l'estimation nonlinéaire (régression personnalisée) à l'aide de STATISTICA (statSoft, Inc., USA) en traçant J_p en fonction de J_v et C^* (qui est fonction de $(C_m - C_p)$) et cela en variant la vitesse de circulation tangentielle.

Les tracés tridimensionnels de l'évolution du flux de perméat J_p en variant le flux volumique J_v et C^* la moyenne logarithmique de concentration pour différentes concentrations amont de CTABr sont illustrés sur les figures suivantes :

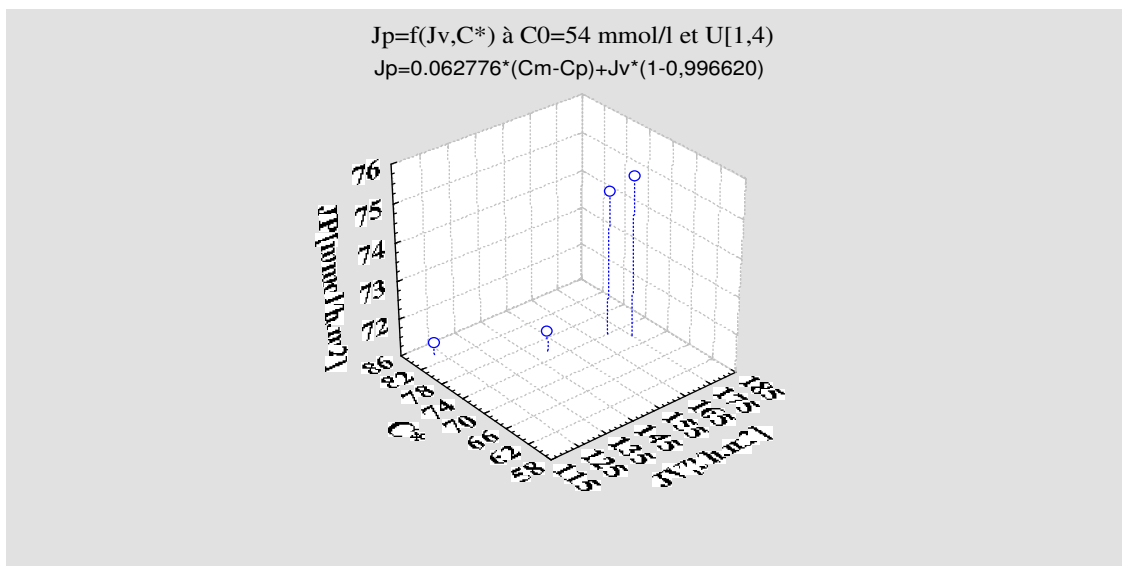


Figure III.7: Evolution de J_p en fonction de J_v et de C^* à $C_0 = 54$ mmol/l

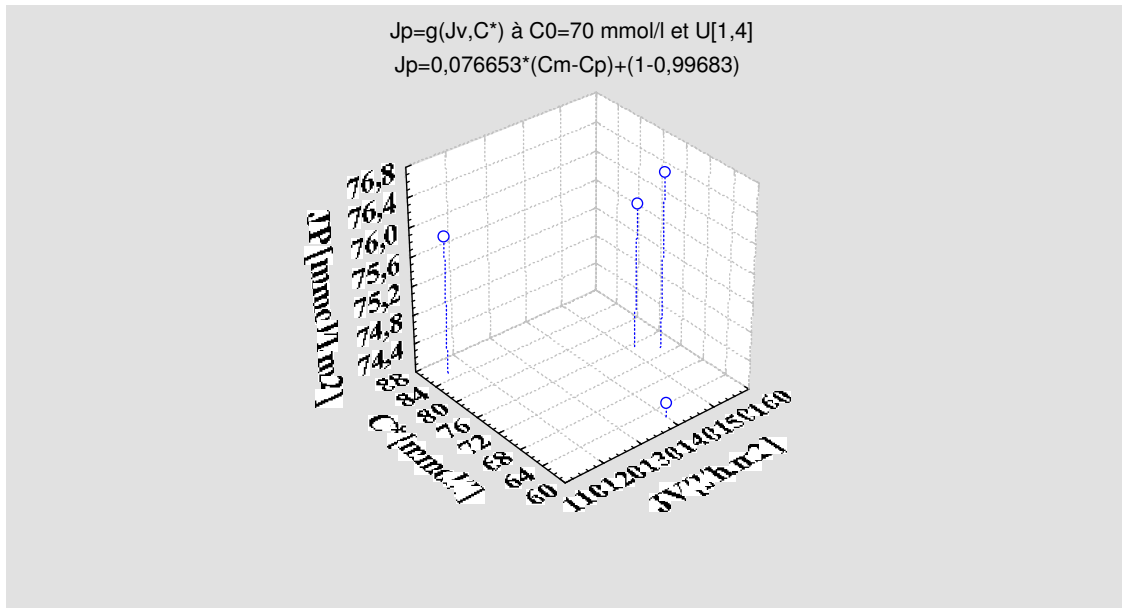


Figure III.8: Evolution de J_p en fonction de J_v et de C^* à $C_0 = 70$ mmol/l

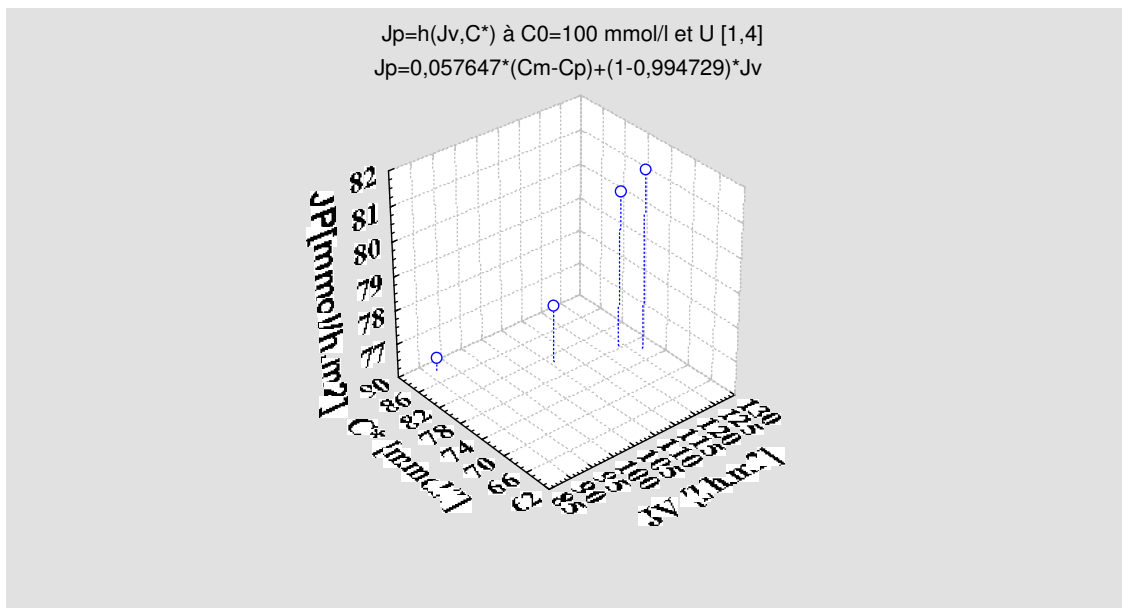


Figure III.9: Evolution de J_p en fonction de J_v et de C^* à $C_0 = 100$ mmol/l

L'analyse par estimation nonlinéaire a permis d'évaluer P_m et σ , les valeurs trouvées sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.6 Valeurs de P_m et σ tirées graphiquement

C_0 [mmol/l]	P_m [cm/s]	σ
54	1,74E-03	0.997
70	2,13E-03	0.997
100	1,60E-03	0.995

Nous avons procédé aux calculs du module CP et du nombre de Peclet selon les équations (III.6) et (III.7). Nous tenons à rappeler que nous estimons le nombre de Peclet pour déterminer lequel des transports par convection ou par diffusion est dominant dans notre procédé.

Tableau III.7 Valeurs de CP à différentes valeurs de U et de [CTABr]₀

	$C_0 = 54$ mmol/l	$C_0 = 70$ mmol/l	$C_0 = 100$ mmol/l
U [m/s]	CP	CP	CP
1	10,71	8,26	5,79
2	9,94	7,67	5,37
3	9,71	7,50	5,25
4	9,43	7,27	5,09

Tableau III.8 Valeurs de Pe à différentes valeurs de U et de [CTABr]₀

	$C_0 = 54$ mmol/l	$C_0 = 70$ mmol/l	$C_0 = 100$ mmol/l
U [m/s]	Pe	Pe	Pe
1	0,96	0,70	1,28
2	1,14	0,84	1,53
3	1,29	0,90	1,69
4	1,33	0,93	1,74

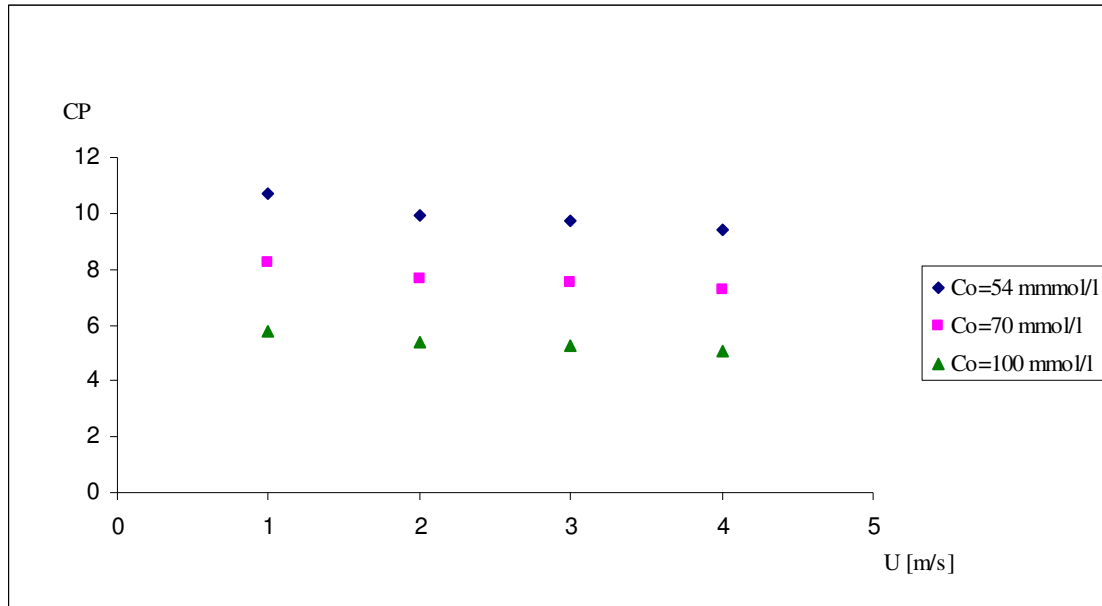


Figure III.10 Evolution de CP en fonction de la vitesse de circulation tangentielle

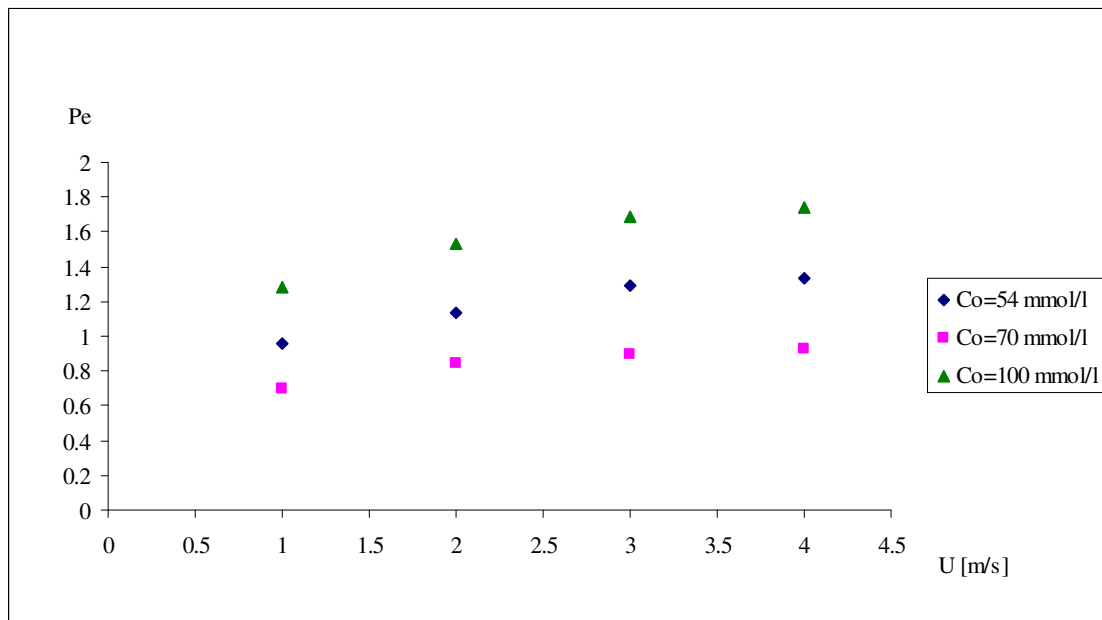


Figure III.11 Evolution du nombre de Peclet Pe en fonction de la vitesse de circulation tangentielle

III.2.2. Interprétation des résultats

La modélisation effectuée montre que le coefficient de transfert de matière obtenu croît de $1.46.10^{-04}$ cm/s à $2.17.10^{-04}$ cm/s lorsque la vitesse de circulation tangentielle augmente de 1m/s à 4m/s. Ceci est lié au régime d'écoulement qui est décrit par le nombre de Reynolds. L'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle favorise le passage des molécules de soluté à travers la membrane qui est traduit par la valeur du coefficient de transfert de matière.

Cette même étude décrit l'effet de la vitesse de circulation tangentielle (U) sur la concentration du soluté à la surface de la membrane (C_m), qui varie inversement.

En effet, la vitesse de circulation tangentielle racle la paroi membranaire et donc élimine le soluté accumulé sur celle-ci, ce qui réduit peu à peu sa concentration.

Cette influence est moins importante lorsqu'il s'agit d'une variation de la concentration amont en CTABr pour le domaine des concentrations examinées. Une légère augmentation de la concentration du soluté à la paroi de la membrane accompagne l'augmentation de la concentration amont en CTABr, que nous considérons négligeable.

Ce même effet est projeté sur la valeur de C^* (moyenne logarithmique de concentration) avec une manière un peu plus importante

Il n'y a pas de tendance claire concernant les effets de la concentration sur le coefficient de réflexion σ et sur la perméabilité de la membrane P_m .

Notons seulement que la perméabilité augmente de $1.75 \cdot 10^{-03}$ cm/s à $2.13.10^{-03}$ cm/s et re-diminue à $1.60.10^{-03}$ cm/s lorsque la concentration amont en CTABr augmente de 54 mmol/l à 100mmol/l. Cet effet peut être attribué au changement de la forme des micelles lorsque celles-ci dépassent la seconde valeur de la Concentration Micellaire Critique (CMC₂) où le diamètre des molécules devient plus important et le passage à travers la membrane moins facile.

Quant aux valeurs du coefficient de réflexion, elles sont considérées comme constantes tout au long de la variation de la concentration amont en CTABr et il est en moyenne égal à 0.996.

La modélisation a évalué le nombre de Peclet en fonction de la vitesse de circulation tangentielle U et de la concentration amont en CTABr.

Nous relevons que le nombre de Peclet croît avec la vitesse de circulation mais l'effet de la seconde valeur de la concentration micellaire critique CMC₂ apparaît quand on varie la concentration amont en CTABr.

D'ailleurs, nous relevons que le mécanisme de transport est régi tantôt par convection ($Pe > 1$) tantôt par diffusion ($Pe < 1$).

Par convection, pour des concentrations amont en CTABr égales respectivement à 54mmol/l (sauf pour $U=1$ m/s) et 100mmol/l. et par diffusion pour toutes les vitesses de 1m/s à 4m/s pour une concentration amont en CTABr=70 mmol/l, probablement nous avons atteint la CMC₂ d'où changement de la taille des micelles.

III.3. Conclusion

Le modèle proposé montre une parfaite affinité avec les expériences effectuées. Les écarts type entre les valeurs expérimentales et celles tirées du modèle ne dépassent pas 1.75 %. En plus, nous avons réussi à déterminer des résultats pouvant décrire le mécanisme de transfert avec des paramètres palpables en pratique.

Les coefficients de transfert de matière tirés du modèle représentent une évolution logique en fonction de la vitesse de circulation.

La concentration du soluté à la paroi membranaire que le modèle a estimé pour différentes vitesses et différentes concentrations amont en CTABr suit une allure décroissante en fonction de la vitesse de circulation tangentielle à cause du raclage de la paroi membranaire effectué par les particules dont la vitesse a augmenté, ce qui entraîne la diminution de l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration. Mais elle augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration amont en CTABr, donc pas d'influence particulière à relever dans ce point.

La perméabilité du soluté qui traduit le transport diffusif du soluté à travers les pores de la membrane ne représente pas de sensibilité particulière à la concentration amont en CTABr, un tel comportement a été rencontré dans d'autres travaux (Mattheus et al., 2004, Tiama Ballet.G et al., 2004).

Le module CP qui est propre au phénomène de polarisation de la concentration que nous avons estimé montre que la quantité du soluté accumulé au voisinage de la paroi est sensible à la vitesse de circulation tangentielle. La quantité du soluté accumulé décroît lorsque cette vitesse augmente. C'est un résultat très attendu comme on l'a expliqué précédemment. Quant à l'influence la concentration sur CP, nous ne pouvons dire grand-chose à cause des valeurs de la C_m qui demeurent pratiquement constantes lorsque la vitesse de circulation tangentielle est constante même si la concentration amont en CTABr varie, c'est pour cette raison que la valeur de CP décroît ce qui est mathématiquement explicable.

Il faut noter que le nombre de Peclet représente ses plus faibles valeurs à $[CTABr]_0=70$ mmol/l, ce résultat nous incite à proposer un travail nous permettant de comprendre le comportement du tensioactif et ses changements de structures qui se répercutent sur ses propriétés physico-chimiques .

Tout ce que nous pouvons constater c'est que le mécanisme de transport donne l'occasion à la convection ($Pe>1$) ainsi qu'à la diffusion ($Pe<1$) de prédominer à tour de rôle mais dans une moindre mesure, pour cela nous concluons que les deux mécanismes (convection, diffusion) coexistent. .

Le nombre de Peclet varie avec la concentration amont en CTABr mais d'une façon que les données que nous avons ne nous permettent pas de l'expliquer, nous pensons qu'un changement de la structure des molécules a eu lieu. Ce changement est responsable du comportement du mécanisme de transfert qui passe de la convection à la diffusion et revient à la convection une autre fois.

Notons qu'il n'y a pas de tendance claire concernant les effets de la concentration sur le coefficient de réflexion σ et sur la perméabilité de la membrane P_m .

Seulement, la perméabilité augmente de $1.75 \cdot 10^{-03}$ cm/s à $2.13 \cdot 10^{-03}$ cm/s et re-diminue à $1.60 \cdot 10^{-03}$ cm/s lorsque la concentration amont en CTABr augmente de 54mmol/l à 100mmol/l.

Cet effet peu être attribué au changement de la forme des micelles lorsque celles ci dépassent la seconde valeur de la Concentration Micellaire Critique (CMC2).

III.4. Vérification de la validité du modèle

III.4.1 Vérification du modèle en variant la vitesse de circulation tangentielle

Graphiquement, nous comparons les valeurs du flux de soluté dans le perméat que nous avons estimé analytiquement par la combinaison des deux modèles cités ci-dessus avec celles obtenues expérimentalement.

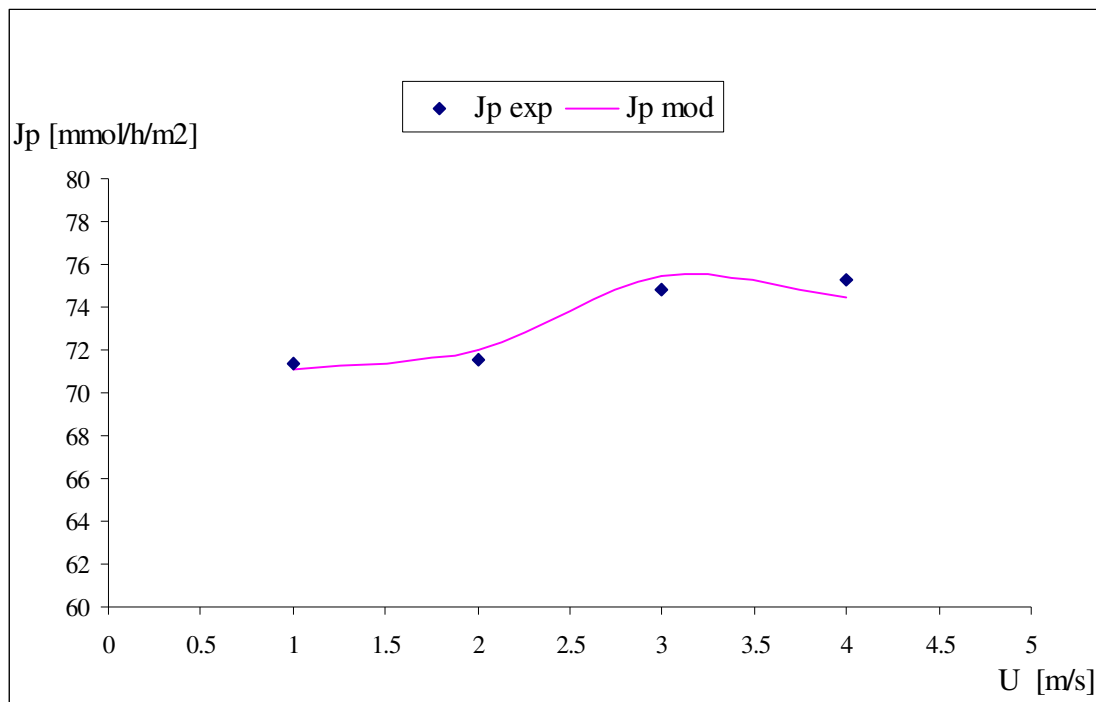


Figure III.12 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une concentration amont en CTABr = 54 mmol/l

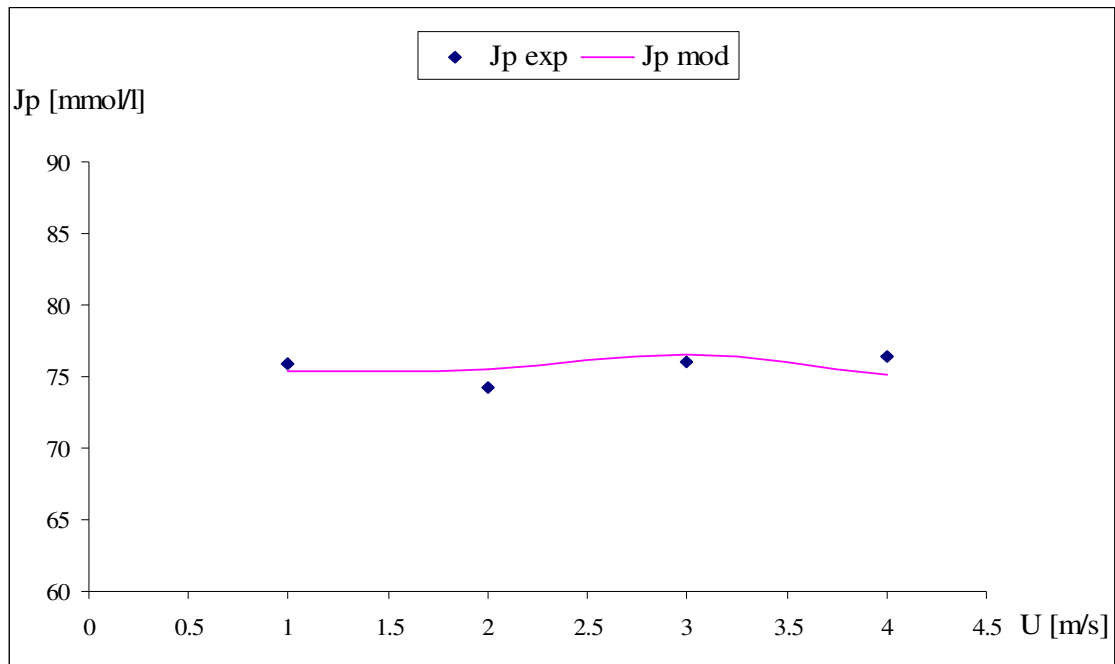


Figure III.13 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une concentration amont en CTABr = 70 mmol/l

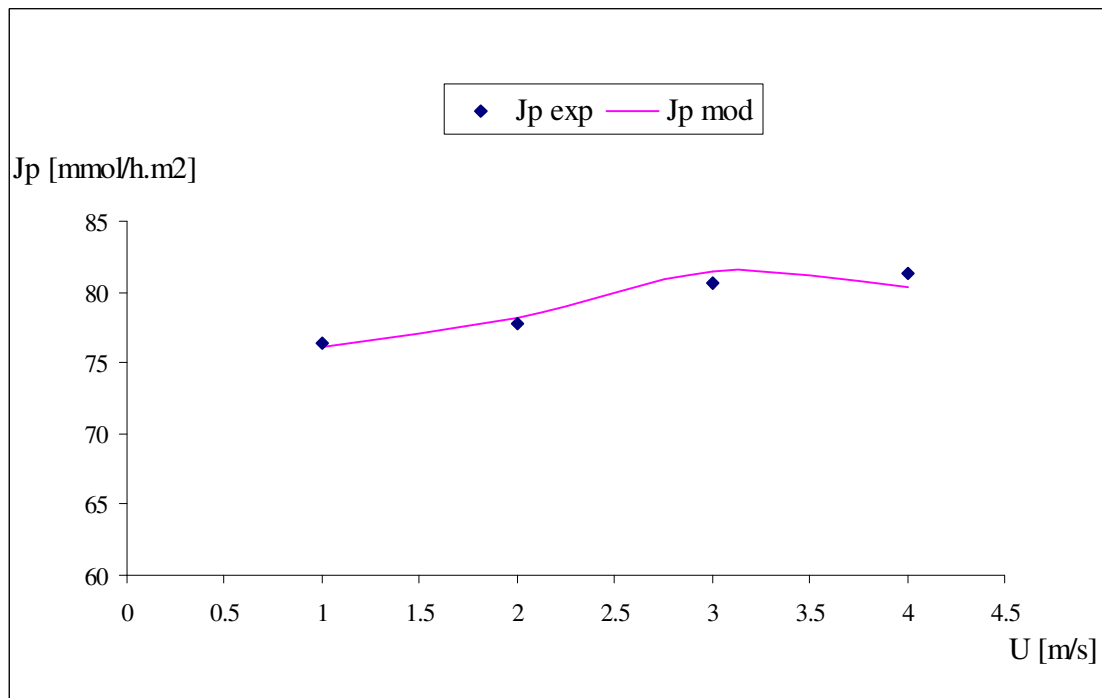


Figure III.14 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une concentration amont en CTABr = 100 mmol/l

Observons les écarts d'erreur obtenus :

- Le cas de $[CTABr]_0=54$ mmol/l.

Tableau III.9. Ecart d'erreur entre J_p exp et J_p mod à $[CTABr]_0=54$ mmol/l

J_p exp [mmol/h.m ²]	J_p mod [mmol/h.m ²]	E(%)
71.34	71.0477905	0.41%
71.55	72.0382767	0.68%
74.8	75.4176483	0.83%
75.25	74.4305038	1.09%

- Le cas de $[CTABr]_0=70$ mmol/l.

Tableau III.10. Ecart d'erreur entre J_p exp et J_p mod à $[CTABr]_0=70$ mmol/l

J_p exp [mmol/h.m ²]	J_p mod [mmol/h.m ²]	E(%)
75.9	75.364494	0.71%
74.2	75.490974	1.74%
76	76.484276	0.64%
76.44	75.187958	1.64%

- Le cas de $[CTABr]_0=100$ mmol/l.

Tableau III.11. Ecart d'erreur entre J_p exp et J_p mod à $[CTABr]_0=100$ mmol/l

J_p exp [mmol/h.m ²]	J_p mod [mmol/h.m ²]	E(%)
76.36	76.096481	0.35
77.7	78.145859	0.57
80.6	81.396538	0.99
81.28	80.288269	1.22

L'erreur obtenue est inférieure à 1.75 %, les valeurs de flux estimées du modèle sont très proches de celles obtenues expérimentalement. Le modèle établi est en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux.

Il est clair que le modèle est applicable pour le cas étudié. D'ailleurs, les valeurs tirées expérimentalement se confondent (ou presque) avec les valeurs obtenues analytiquement (figures III.12, III.13 et III.14).

Dans les deux sections qui suivent, nous avons étudié la validité du modèle en variant la concentration du tensioactif pour différentes valeurs de pression transmembranaire et de températures respectivement en maintenant la vitesse de circulation égale à 4m/s.

III.4.2 Vérification du modèle en variant la concentration amont en CTABr

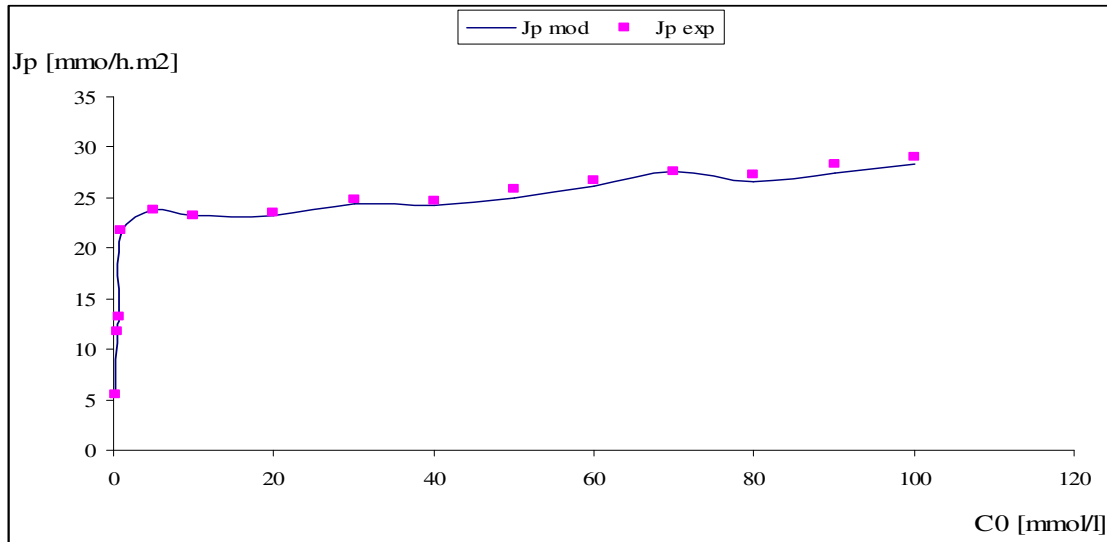


Figure III.15 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une pression transmembranaire égale à 1 bar

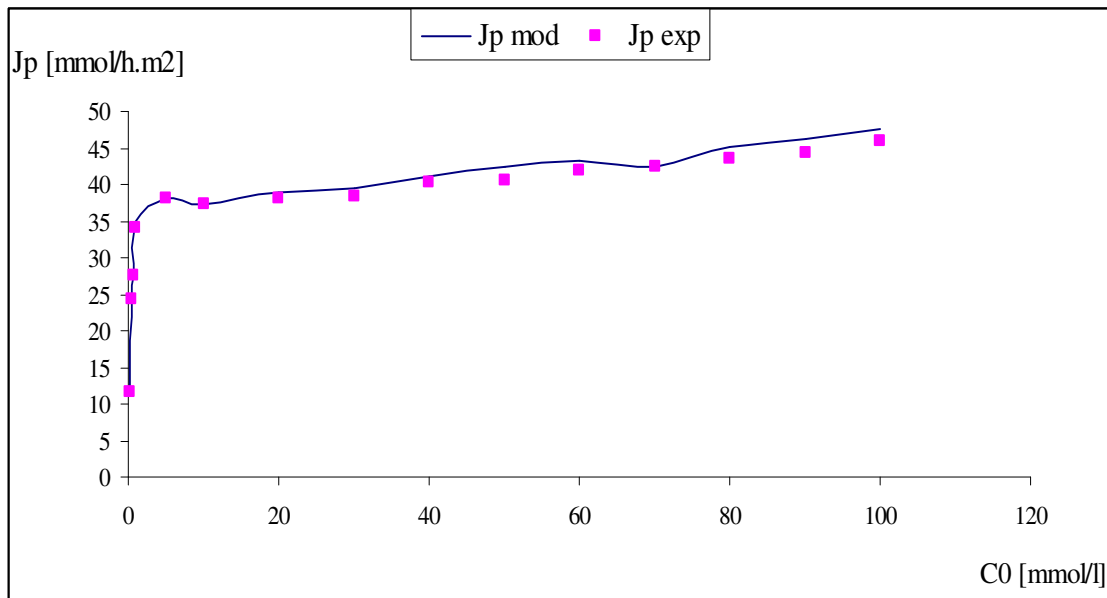


Figure III.16 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une pression transmembranaire égale à 2 bars

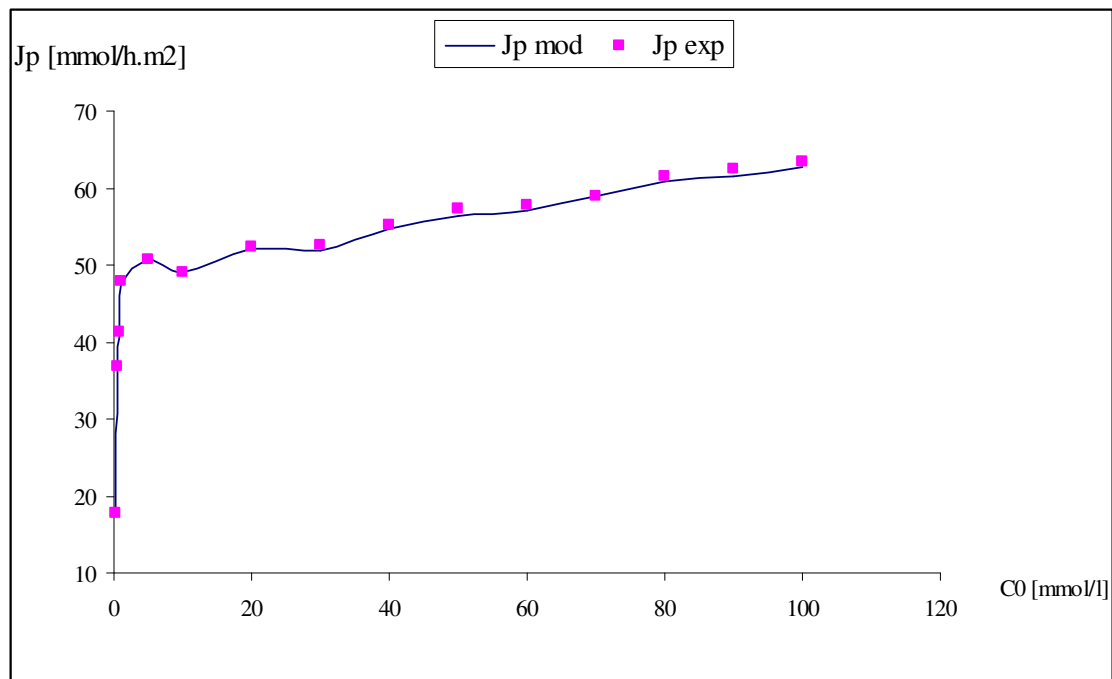


Figure III.17: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une pression transmembranaire égale à 3 bars

III.4.3 Vérification du modèle en variant la température

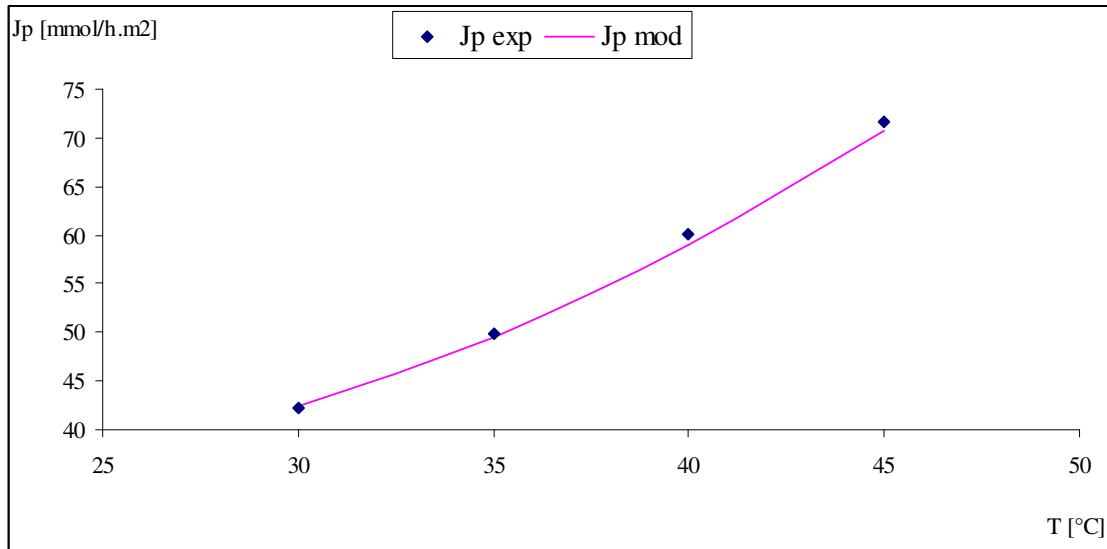


Figure III.18: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 11$ mmol/l

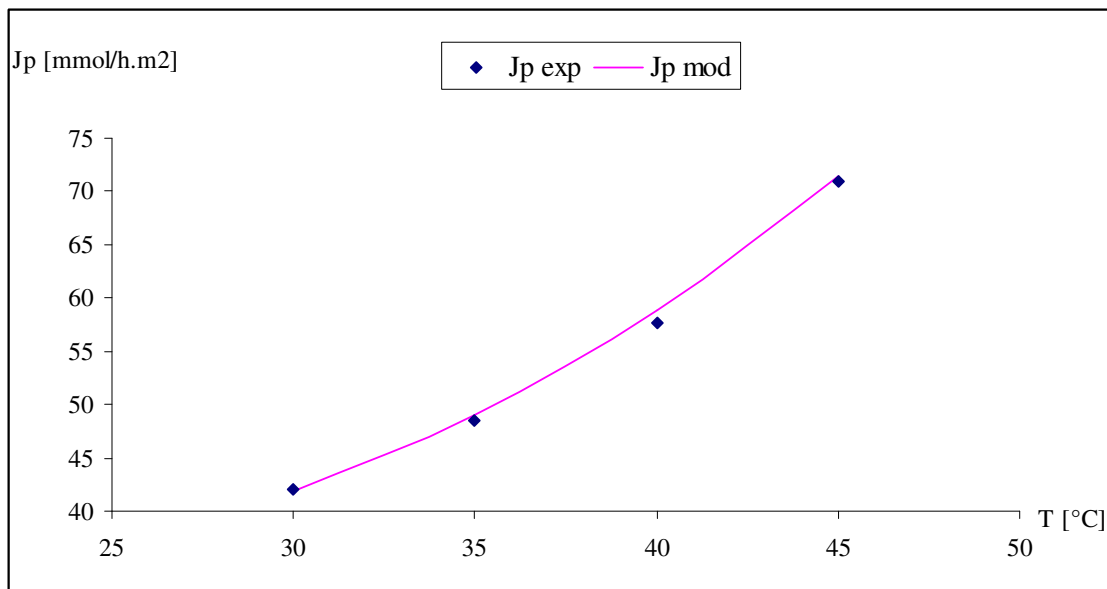


Figure III.19: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 22$ mmol/l

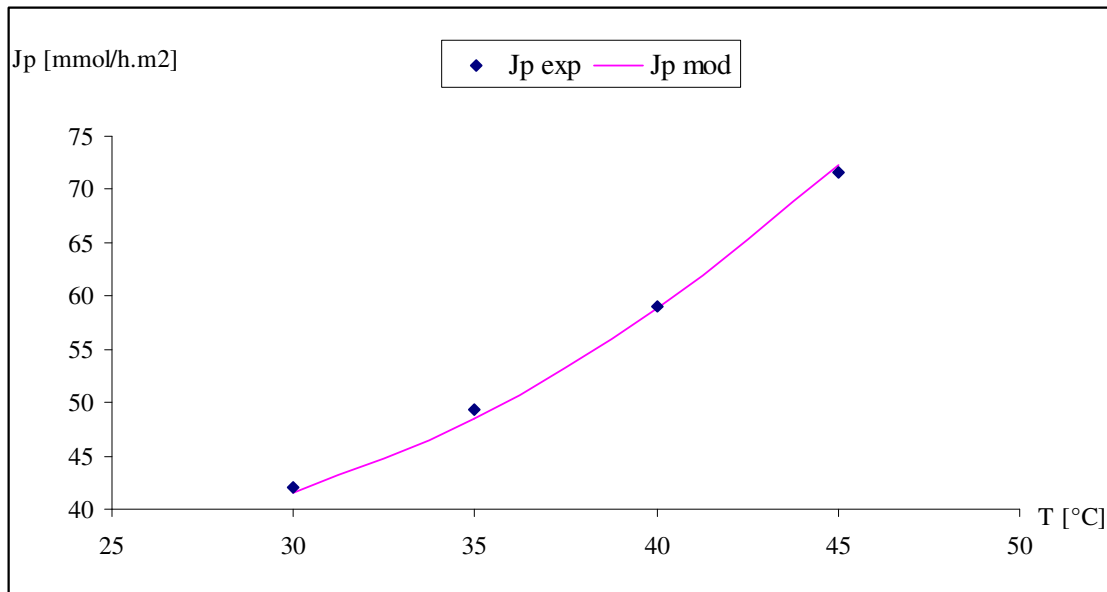


Figure III.20: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 33$ mmol/l

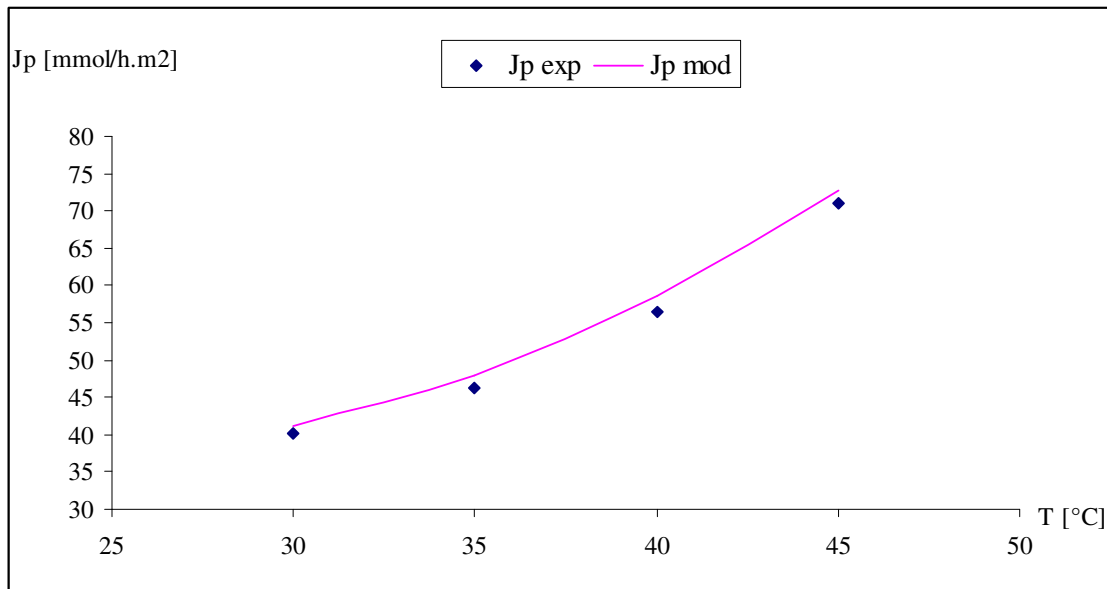


Figure III.21: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 44$ mmol/l

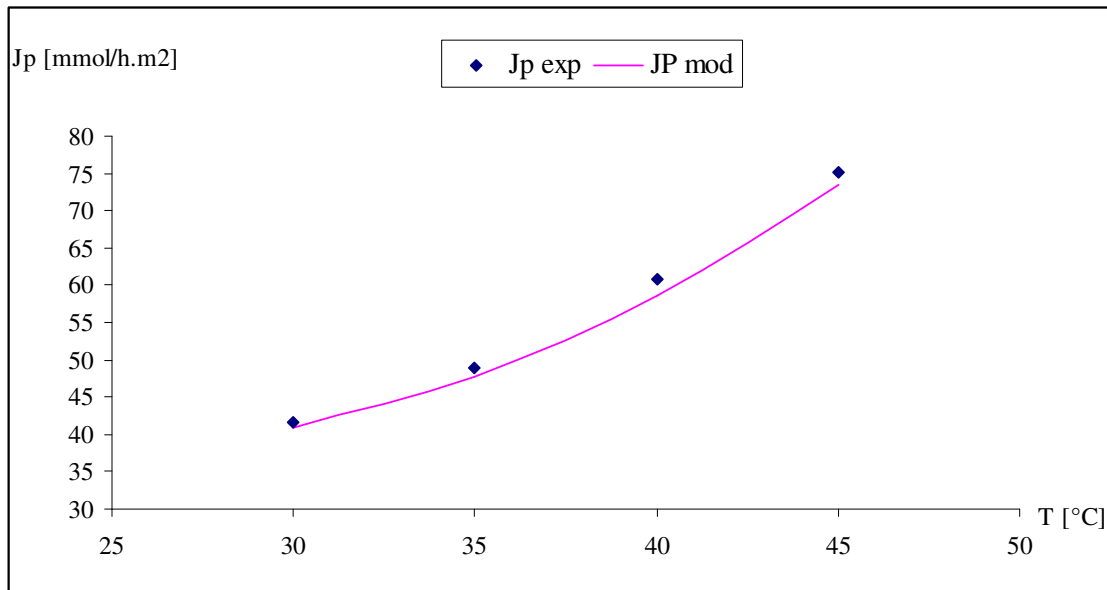


Figure III.22: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 54$ mmol/l

III.4.4 Vérification du modèle en variant la différence de pression transmembranaire

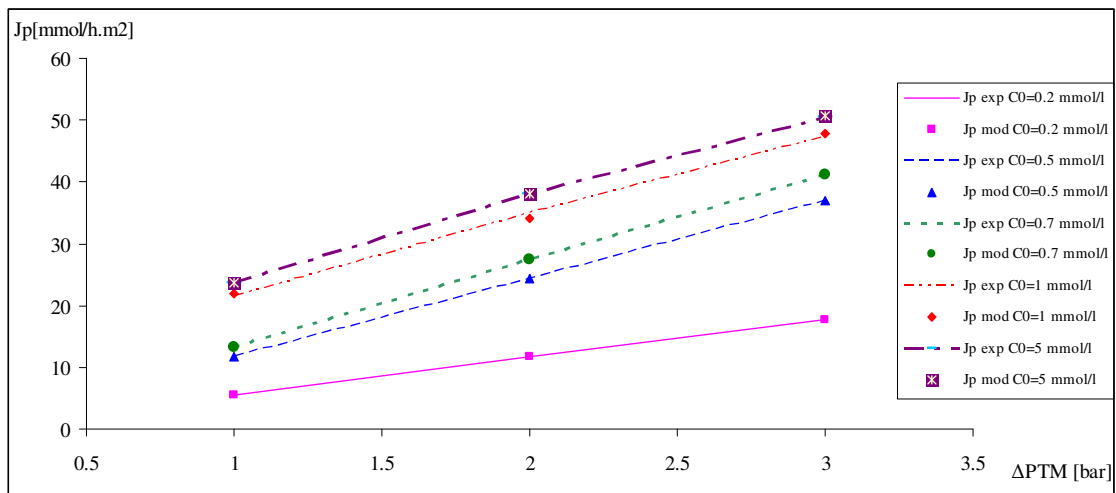


Figure III.23: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 0.2, 0.5, 0.7, 1$ et 5 mmol/l

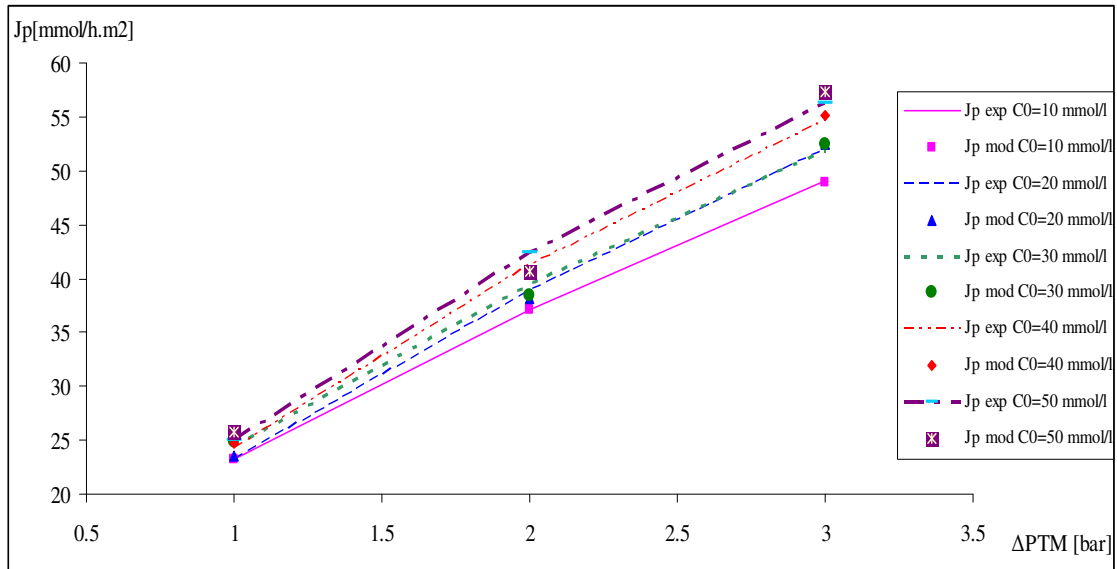


Figure III.24: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 10, 20, 30, 40$ et 50 mmol/l

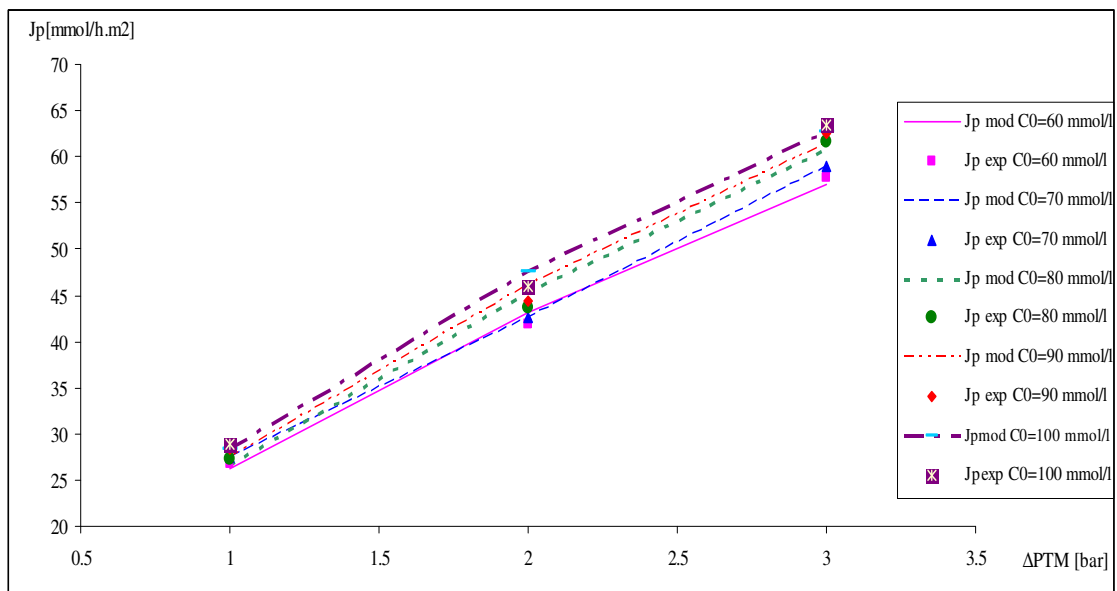


Figure III.25: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 60, 70, 80, 90$ et 100 mmol/l

III.4.5. Conclusion

Les représentations du flux de perméat en fonction de chaque paramètre opératoire à savoir : concentration amont en CTABr, différence de pression transmembranaire, la vitesse de circulation et la température, a montré une concordance parfaite entre le modèle établi et les valeurs expérimentales ;

Le modèle analytique que nous avons construit n'a pas révélé de limites dans son application, il est adéquat à tous les résultats expérimentaux que nous avons rencontré et donc pour n'importe quelle condition opératoire.

III.5. Comparaison du modèle obtenu avec le modèle tiré de la méthode des plans d'expériences

Dans cette section nous avons confronté les deux modèles pour comparer leur fiabilité, leur applicabilité ainsi que leur précision pour déterminer à la fin celui qui est le plus adéquat à nos expériences et aux conditions opératoires utilisées par Z.sadaoui

a) Allures des modèles en variant la concentration amont en CTABr

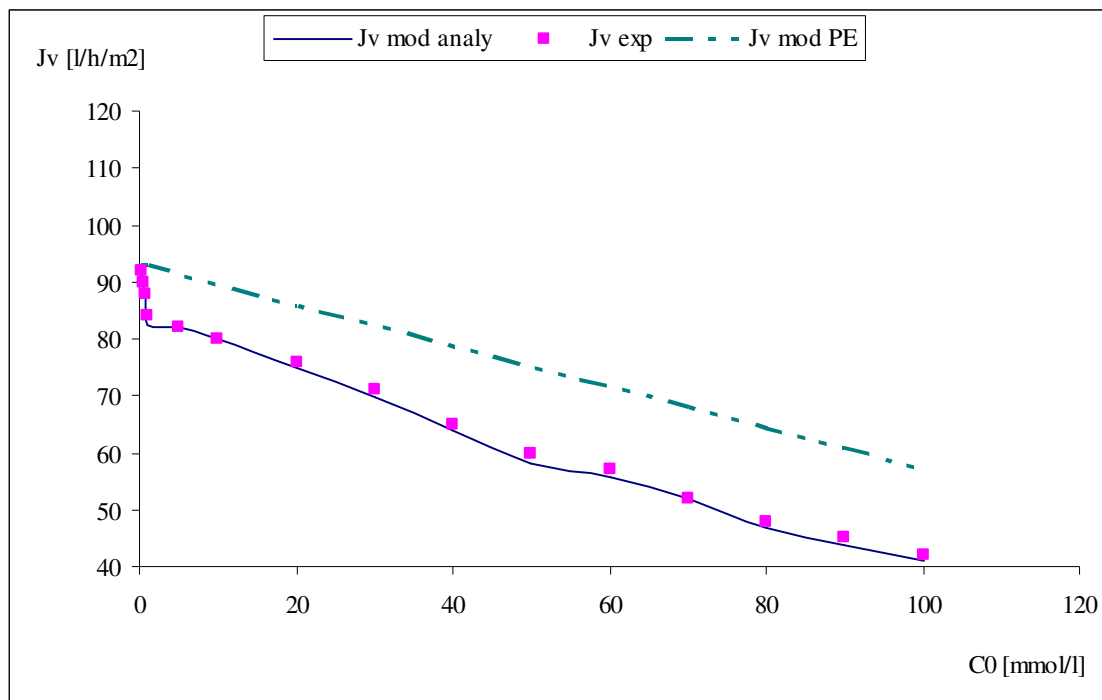


Figure III.26: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes concentrations amont en CTABr, $\Delta PTM=1bar$, $U=4m/s$ et $T=30^\circ C$.

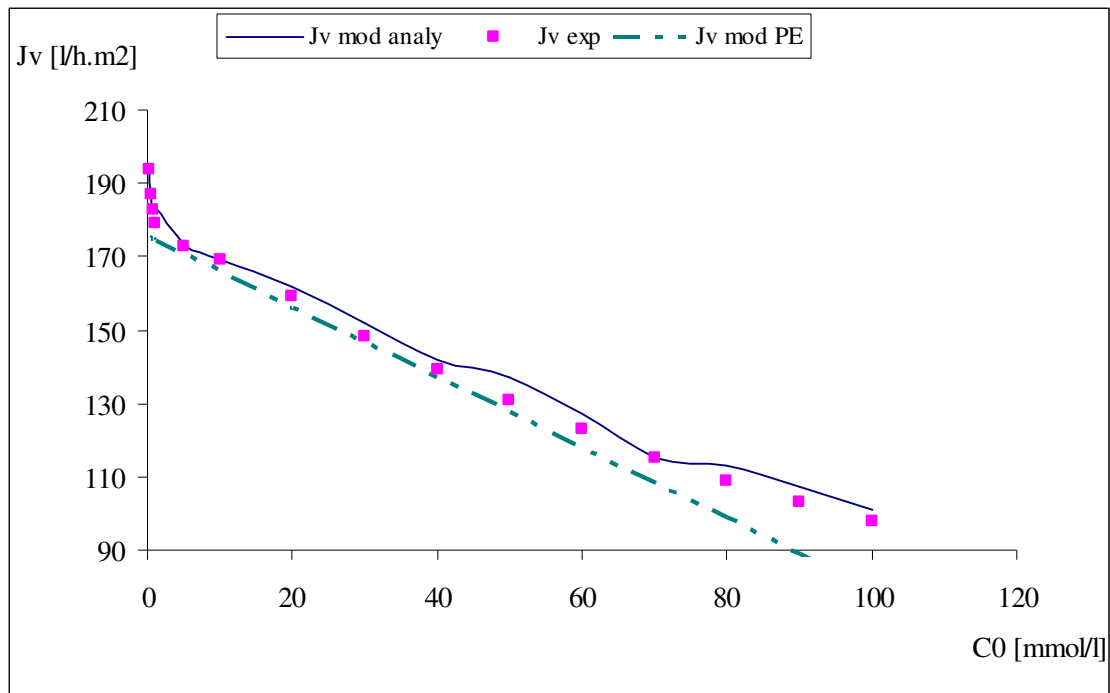


Figure III.27: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes concentrations amont en CTABr, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$.

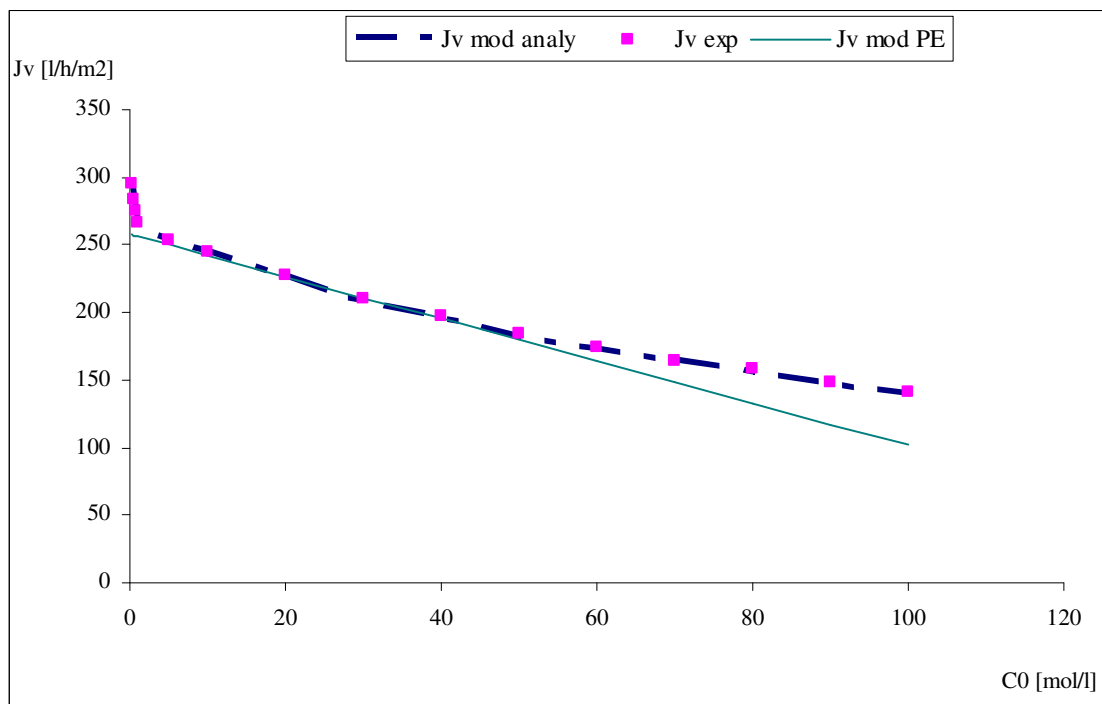
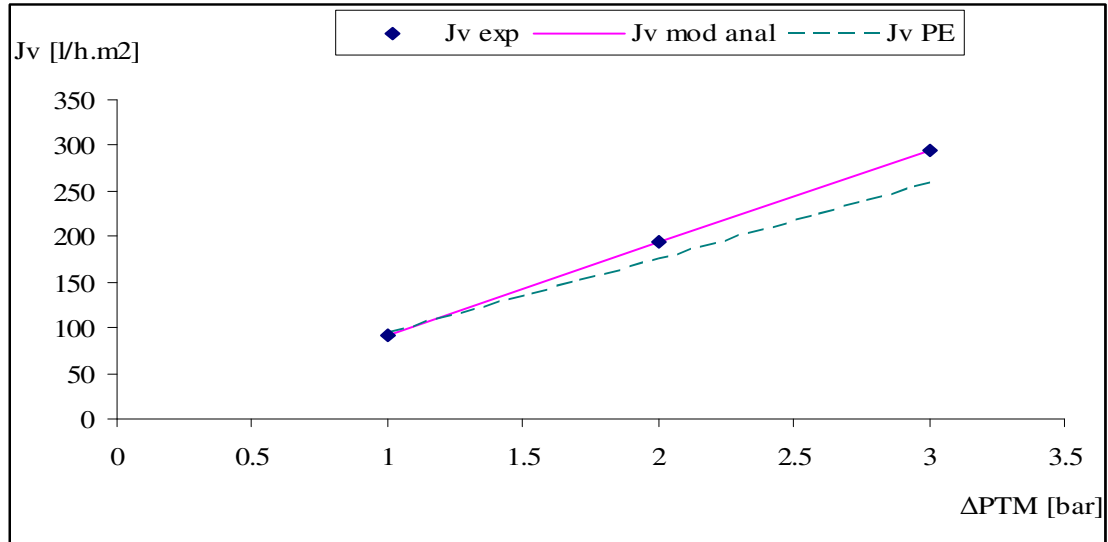
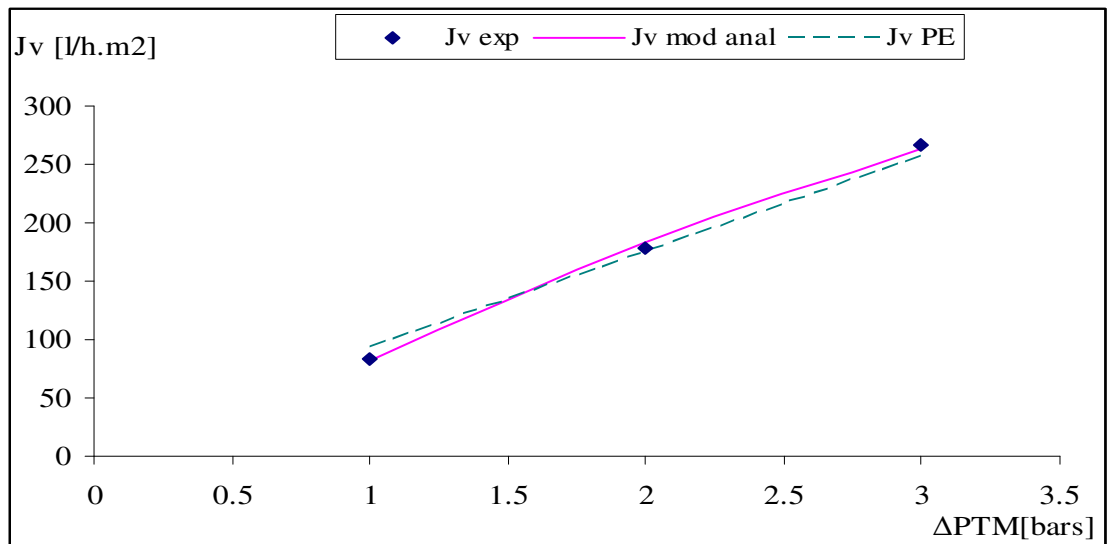


Figure III.28: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes concentrations amont en CTABr, $\Delta PTM=3$ bars, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$.

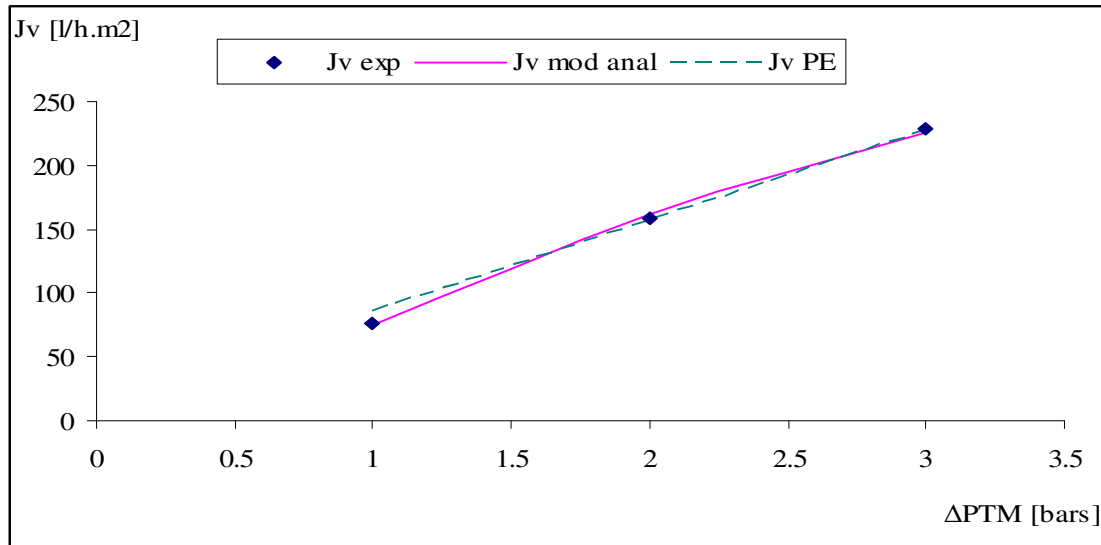
b) Allure des modèles en variant la pression transmembranaire



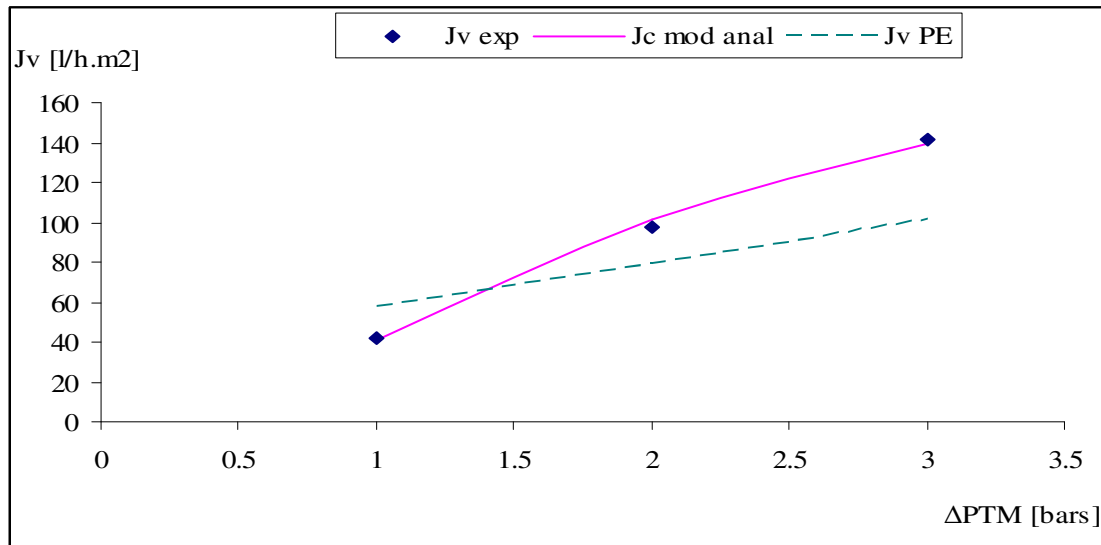
III.29: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=0.2\text{mmol/l}$, $U=4\text{m/s}$ et $T=30^\circ\text{C}$



III.30: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=1\text{ mmol/l}$, $U=4\text{m/s}$ et $T=30^\circ\text{C}$

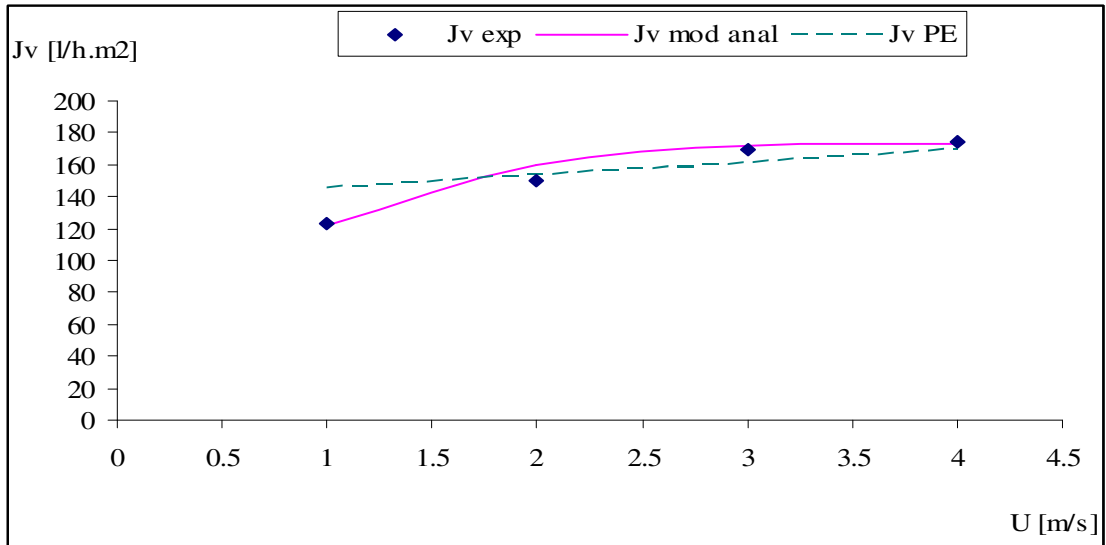


III.31: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=20\text{mmol/l}$, $U=4\text{m/s}$ et $T=30^\circ\text{C}$

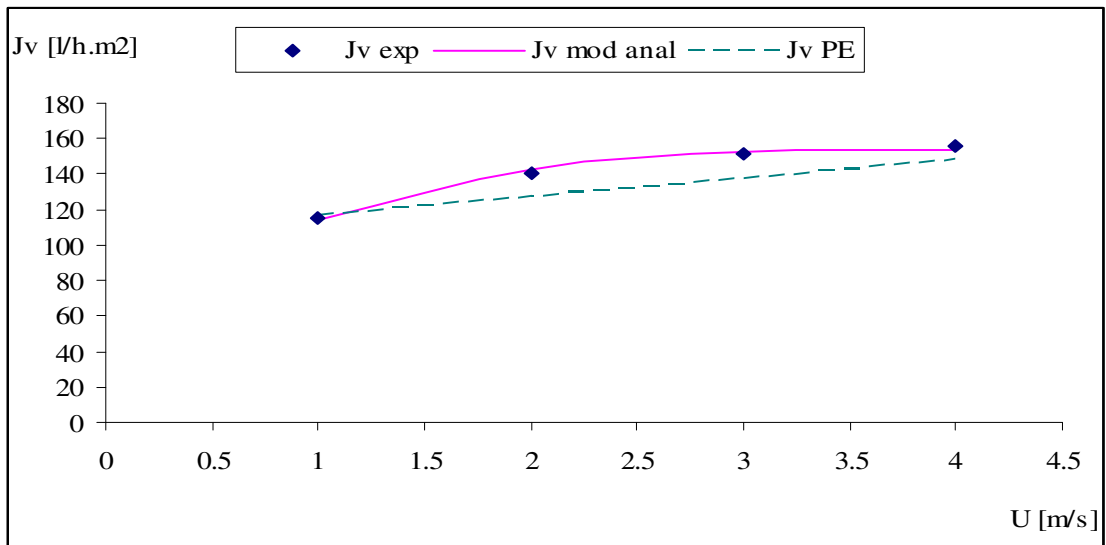


III.32: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=100\text{mmol/l}$, $U=4\text{m/s}$ et $T=30^\circ\text{C}$

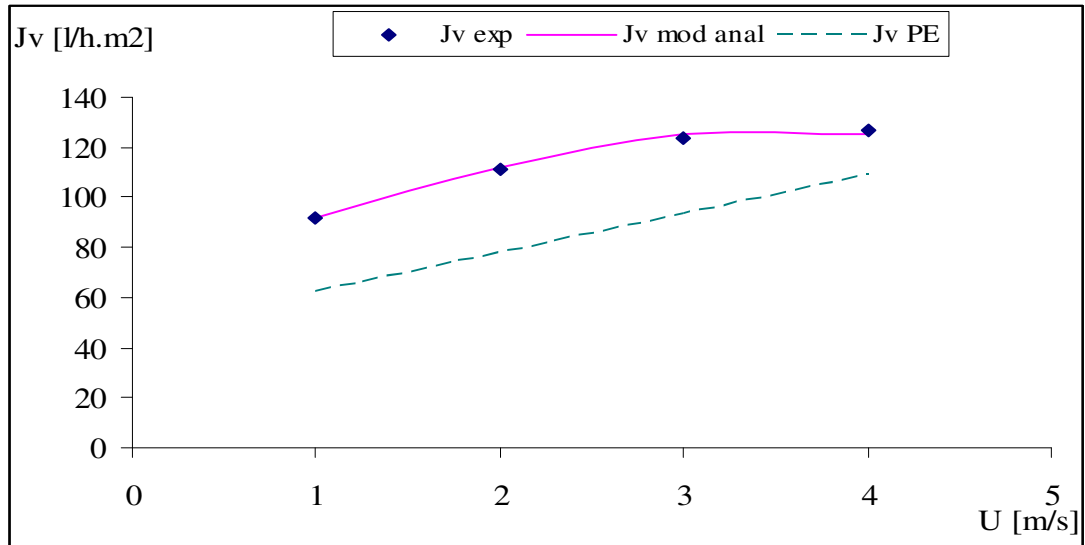
c) Allure des modèles en variant la vitesse de circulation



III.33: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes vitesses de circulation $[CTABr]_0 = 54 \text{ mmol/l}$, $\Delta PTM = 2 \text{ bars}$ et $T = 45^\circ \text{C}$



III.34: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes vitesses de circulation $[CTABr]_0 = 70 \text{ mmol/l}$, $\Delta PTM = 2 \text{ bars}$ et $T = 45^\circ \text{C}$



III.35: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes vitesses de circulation [CTABr]₀=100mmol/l, Δ PTM=2bars et T=45°C

d) Allures des modèles en variant la température

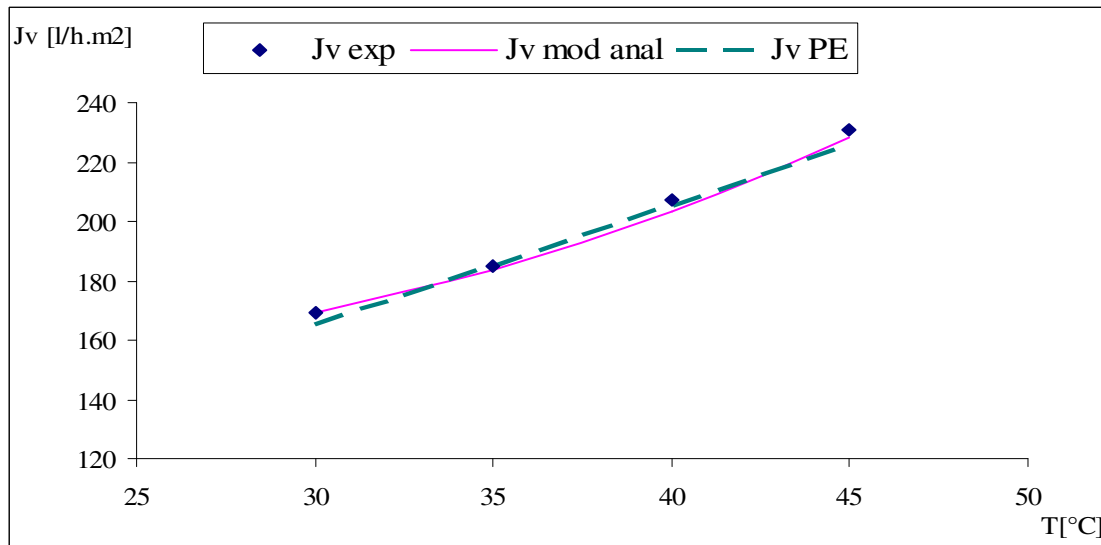


Figure III.36: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, Δ PTM=2bars, U=4m/s et [CTABr]=11 mmol/l

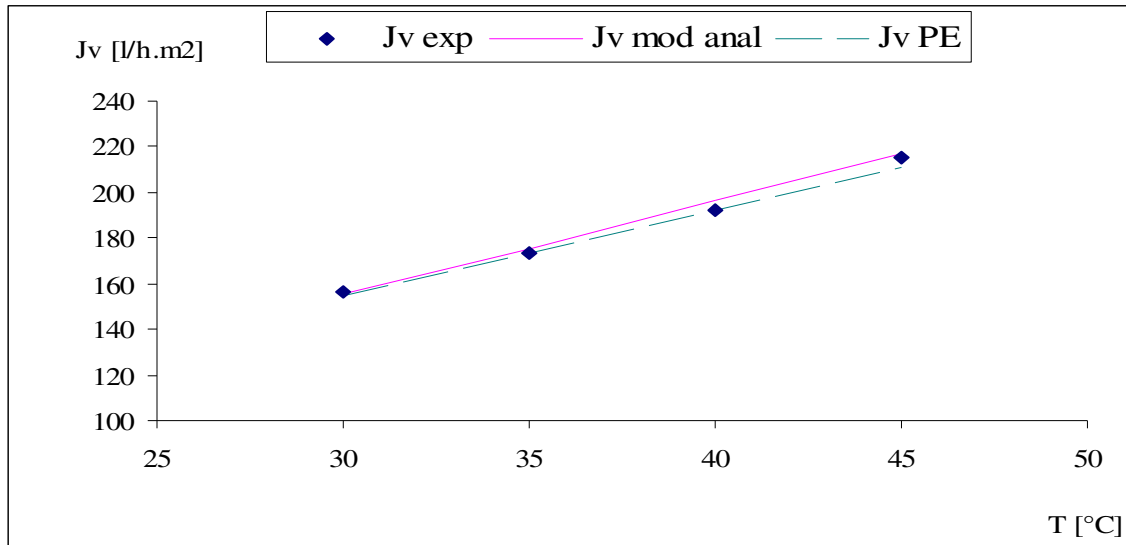


Figure III.37: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta P_{TM}=2\text{bars}$, $U=4\text{m/s}$ et $[\text{CTABr}]=22\text{ mmol/l}$

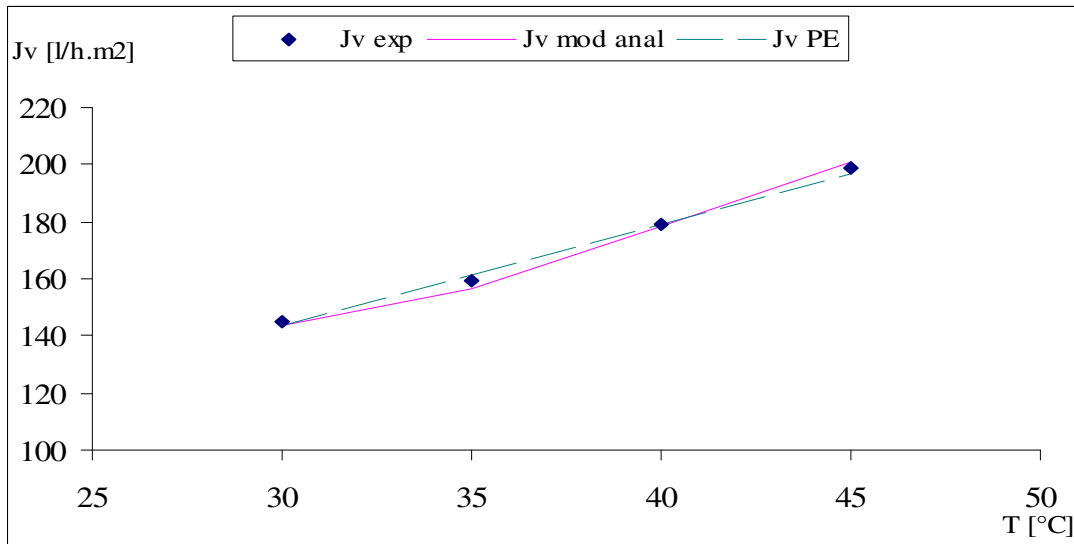


Figure III.38: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta P_{TM}=2\text{bars}$, $U=4\text{m/s}$ et $[\text{CTABr}]=33\text{ mmol/l}$

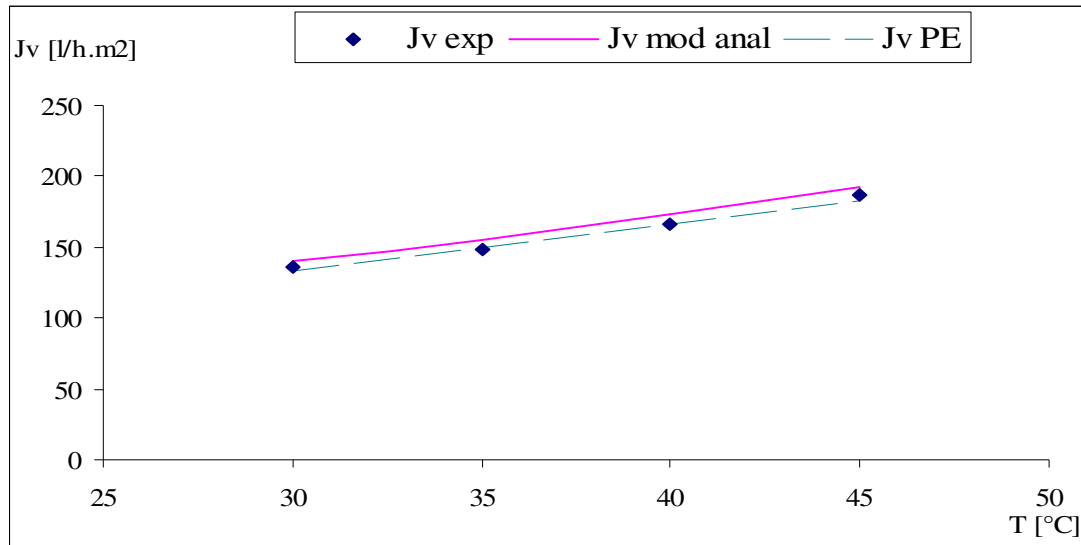


Figure III.39: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta P_{TM}=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=44$ mmol/l

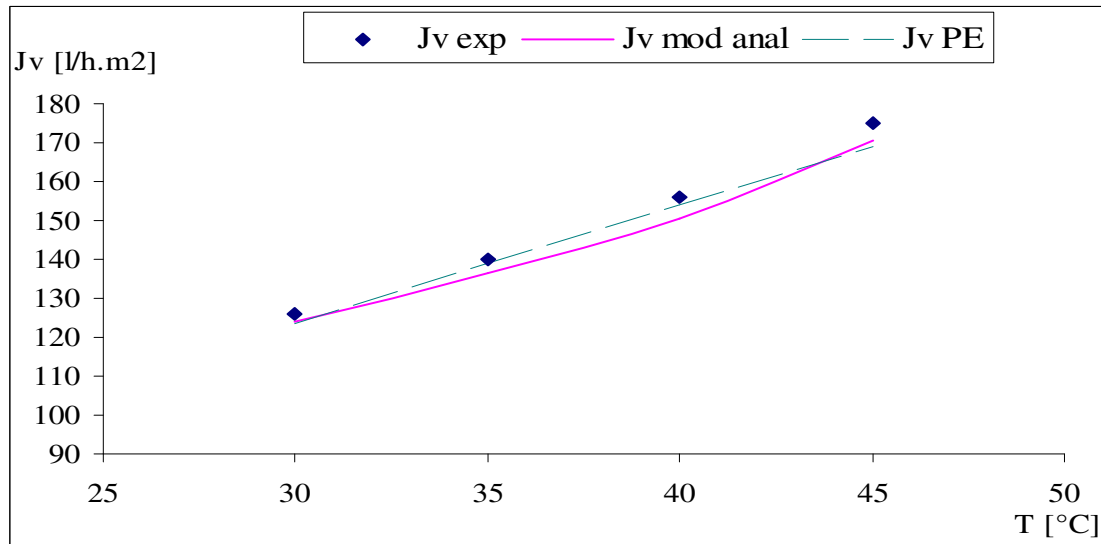


Figure III.40: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta P_{TM}=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=54$ mmol/l

III.6. Commentaires

Cette partie ne fait que corroborer les résultats obtenus dans chaque partie séparément représentant les deux modèles établis.

Les courbes montrent la parfaite harmonie entre l'expérience et le modèle analytique issu de la combinaison des deux modèles : modèle du film décrivant la polarisation de la concentration et le modèle de la thermodynamique irréversible de Kedem Katchalsky.

L'écart est bien apparent entre l'expérience et le modèle établi à l'aide de la méthode des plans d'expériences lorsque les valeurs des paramètres opératoires sont en dehors de l'intervalle d'étude tel est le cas de la figure III.26 ou III.35 par exemple qui montrent un écart important.

Parfois cet écart est prononcé dans une zone limitée comme le cas de la figure III.27 ou III.28 dont les deux modèles sont superposés avec les points expérimentaux à l'intérieur de l'intervalle d'étude mais l'écart commence à apparaître et devenir plus important en s'éloignant des limites extrêmes de l'intervalle d'étude.

CONCLUSION GENERALE

La comparaison des résultats des modélisations et des résultats expérimentaux a montré d'une part que le modèle combiné du modèle de film et celui de la thermodynamique irréversible est un excellent outil prédictif et descriptif et d'autre part que la méthode des plans d'expériences ne permettait pas toujours de décrire la réalité expérimentale.

Ce constat nous conduit donc à suggérer une amélioration du modèle en modifiant soit le type de plan effectué, soit le nombre de niveaux ou encore les limites des niveaux.

La pertinence du modèle combiné du modèle de film et de la thermodynamique irréversible réside dans la prise en compte simultanée de deux types de transfert : la convection et la diffusion.

Le modèle proposé repose sur quatre paramètres : la concentration du soluté dans le perméat, la concentration du soluté à la paroi de la membrane, le flux volumique et la vitesse de circulation.

Il permet de prédire avec une bonne précision l'évolution du flux de perméat en fonction des conditions opératoires (concentration dans la solution, pression transmembranaire, vitesse de circulation tangentielle et température).

Le phénomène de la polarisation de la concentration est également explicité par les valeurs des concentrations du soluté à la paroi de la membrane.

L'équation qui décrit le transfert de matière par le modèle combiné est une équation non linéaire décrivant le flux du soluté J_p en fonction des variables C_m , C_p , J_v et C^* qui n'est qu'une moyenne logarithmique, nous l'avons résolu par régression non linéaire en utilisant STATISTICA 2.0.

En fait la détermination des inconnues P_m et σ s'est faite en jouant sur tous les paramètres opératoires mis à notre disposition pour voir l'influence de chacun sur chaque paramètre.

La méthode développée des modèles analytiques est prometteuse. L'expression issue de la méthode utilisant le plan d'expériences est limitée.

Nous pensons pouvoir maîtriser l'écart entre l'expérience et le modèle de la méthode des plans d'expériences et nous proposons de changer de plan pour la conception d'une autre matrice, le niveau des facteurs, le nombre de niveaux pour étendre le domaine de la validité du polynôme développé.

Pour conclure, nous pouvons dire qu'à ce stade du travail nous avons pu apporter une petite contribution pour maîtriser une partie de la théorie de transfert de matière dans l'ultrafiltration assistée par les tensioactifs. Cependant, nous proposons, afin d'affiner plus les résultats du modèle combiné (modèle du film et celui de la thermodynamique irréversible) de compléter l'étude par la détermination de l'influences des paramètres opératoires restants à savoir la pression transmembranaire, la température, la concentration initiale du tensioactif et la concentration initiale d'autres ions présents en solution,...etc, sur toutes les propriétés caractéristiques du transfert de masse à travers la membrane.

LISTE DES TABLEAUX

Partie théorique

Tableau II.1 : Classification des techniques utilisant des membranes (condition isothermes)..... 22

Partie pratique

Tableau II.1 Facteurs et niveaux de facteurs 57

Tableau II.2 Plan d'expériences et résultats expérimentaux..... 58

Tableau II.3 Calcul des variances 61

Tableau II.4 Résultats expérimentaux et résultats calculés 63

Tableau II.2.1 Résultats tirés des différents tracés de $\ln(C_0 - C_p)$ en fonction de J_v 76

Tableau II.2.2 Valeurs de C_m et C^* à $U=1\text{m/s}$ 77

Tableau II.2.3 Valeurs de C_m et C^* à $U=2\text{m/s}$ 77

Tableau II.2.4 Valeurs de C_m et C^* à $U=3\text{m/s}^*$ 77

Tableau II.2.5 Valeurs de C_m et C^* à $U=4\text{m/s}^*$ 77

Tableau II.2.6 Valeurs de P_m et σ tirées graphiquement..... 80

Tableau II.2.7 Valeurs de CP à différentes valeurs de U et de $[CTABr]_0$ 80

Tableau II.2.8 Valeurs de Pe à différentes valeurs de U et de $[CTABr]_0$ 80

Tableau II.2.9. Ecart d'erreur entre $J_p \text{ exp}$ et $J_p \text{ mod}$ à $[CTABr]_0=54 \text{ mmol/l}$ 86

Tableau II.2.10. Ecart d'erreur entre $J_p \text{ exp}$ et $J_p \text{ mod}$ à $[CTABr]_0=70 \text{ mmol/l}$ 86

Tableau II.2.11. Ecart d'erreur entre $J_p \text{ exp}$ et $J_p \text{ mod}$ à $[CTABr]_0=100 \text{ mmol/l}$ 86

LISTE DES FIGURES

Partie théorique

Figure I.1 Membrane sélective (adaptée après Malleval et al., 1996) 5
 Figure I.2 Structure interne d'une membrane à spirale (d'après Degremont – 1989) 10
 Figure I.3. Modules à fibres creuses (BOUCHARD et al. – 2000). 11
 Figure I.4 : Cellule de filtration frontale (adaptée après Belfort et al. 1994) 12
 Figure I.5: Écoulement tangentiel..... 14

Figure II.1 Classification des procédés membranaires [adaptée par Mercil, 2003]..... 21
 Figure II.2 Principe de l'ultrafiltration tangentielle..... 24

Figure IV.1 Principe de l'ultrafiltration assistée par micelles 41
 Figure IV.2. Evolution de l'organisation des molécules de tensioactif pour des concentrations croissantes..... 42

Partie pratique

Figure I.1 : Montage schématique du pilote d'ultrafiltration..... 47
 Figure I.2a : Evolution du flux volumique en fonction de la concentration amont en CTABr pour différentes pressions transmembranaires..... 48
 Figure I.2b : Evolution du flux volumique en fonction de la concentration amont en CTABr pour différentes vitesses de circulation..... 49
 Figure I.2c : Evolution du flux volumique en fonction de la concentration amont en CTABr pour différentes températures 49
 Figure (I.3a) : Evolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire à différentes concentration amont en CTABr 50
 Figure (I.3b) : Evolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire à différentes températures 50
 Figure (I.3c) : Evolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire à différentes vitesse de circulation..... 51
 Figure (I.4a) : Evolution du flux volumique en fonction de la vitesse de circulation pour différentes concentrations amont en CTABr 52
 Figure (I.4b): Evolution du flux volumique en fonction de la vitesse de circulation pour différentes différences de pressions transmembranaires..... 52
 Figure (I.4c) : Evolution du flux volumique en fonction de la vitesse de circulation pour différentes températures..... 53
 Figure (I.5): Evolution du flux volumique en fonction de la température pour différentes concentrations amont en CTABr 54

Figure II.1: Effets et interactions des différents facteurs 59
 Figure II.2 Facteurs influents: effets et interactions modèle réduit 62
 Figure II.3 : Comparaison des valeurs de J_v obtenues de l'expérience avec celles tirées du modèle..... 64

Figure II.4 : Comparaison des valeurs de J_v obtenues de l'expérience avec celles tirées du modèle pour $v=4\text{m/s}$, $T=30^\circ\text{C}$ et $[\text{CTABr}]_{\text{amont}}=54\text{ mmol/l}$	65
Figure II.5 : Comparaison des valeurs de J_v obtenues de l'expérience avec celles tirées du modèle pour $\Delta\text{PTM}= 2\text{ bars}$, $T=45^\circ\text{C}$ et $[\text{CTABr}]_{\text{amont}}=70\text{ mmol/l}$	65
Figure II.6 : Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation et température fixées au minimum.....	66
Figure II.7 Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation minimale et température fixée au maximum	67
Figure II.8 Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation maximale et température fixée au minimum	67
Figure II.9 Courbe d'iso flux de perméat en fonction de la concentration amont en CTABr et de la différence de pression transmembranaire avec vitesse de circulation et température fixées au maximum.....	68
Figure III.1 : Représentation schématique de la concentration de polarisation durant l'ultrafiltration de soluté montrant la formation de la couche de gel et de la couche limite associée	72
Figure III.3: Evolution de $\ln(C_o-C_p)$ en fonction du flux volumique J_v à $U=2\text{m/s}$	75
Figure III.4: Evolution de $\ln(C_o-C_p)$ en fonction du flux volumique J_v à $U=3\text{m/s}$	75
Figure III.5: Evolution de $\ln(C_o-C_p)$ en fonction du flux volumique J_v à $U=4\text{m/s}$	76
Figure III.6 Evolution de C_m en fonction de la vitesse de circulation tangentielle U	78
Figure III.7: Evolution de J_p en fonction de J_v et de C^* à $C_0=54\text{mmol/l}$	78
Figure III.8: Evolution de J_p en fonction de J_v et de C^* à $C_0=70\text{mmol/l}$	79
Figure III.9: Evolution de J_p en fonction de J_v et de C^* à $C_0=100\text{mmol/l}$	79
Figure III.10 Evolution de CP en fonction de la vitesse de circulation tangentielle	81
Figure III.11 Evolution du nombre de Peclet Pe en fonction de la vitesse de circulation tangentielle.....	81
Figure III.12 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une concentration amont en CTABr = 54 mmol/l	84
Figure III.13 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une concentration amont en CTABr = 70 mmol/l	85
Figure III.15 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une pression transmembranaire égale à 1 bar	87
Figure III.16 : Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une pression transmembranaire égale à 2 bars.....	87
Figure III.17: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour une pression transmembranaire égale à 3 bars.....	88
Figure III.18: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 11\text{ mmol/l}$	89
Figure III.19: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 22\text{ mmol/l}$	89
Figure III.20: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 33\text{ mmol/l}$	90

Figure III.21: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 44$ mmol/l.....	90
Figure III.22: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 54$ mmol/l.....	91
Figure III.23: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 0.2, 0.5, 0.7, 1$ et 5 mmol/l.....	91
Figure III.24: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 10, 20, 30, 40$ et 50 mmol/l.....	92
Figure III.25: Comparaison des valeurs de J_p tirées du modèle avec celles obtenues de l'expérience pour $C_0 = 60, 70, 80, 90$ et 100 mmol/l.....	92
Figure III.26: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes concentrations amont en CTABr, $\Delta PTM=1$ bar, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	94
Figure III.27: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes concentrations amont en CTABr, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	95
Figure III.28: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes concentrations amont en CTABr, $\Delta PTM=3$ bars, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	95
Figure III.29: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=0.2$ mmol/l, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	96
Figure III.30: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=1$ mmol/l, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	96
Figure III.31: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=20$ mmol/l, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	97
Figure III.32: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes pression transmembranaire, $[CTABr]_0=100$ mmol/l, $U=4$ m/s et $T=30^\circ C$	97
Figure III.33: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes vitesses de circulation $[CTABr]_0=54$ mmol/l, $\Delta PTM=2$ bars et $T=45^\circ C$	98
Figure III.34: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes vitesses de circulation $[CTABr]_0=70$ mmol/l, $\Delta PTM=2$ bars et $T=45^\circ C$	98
Figure III.35: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes vitesses de circulation $[CTABr]_0=100$ mmol/l, $\Delta PTM=2$ bars et $T=45^\circ C$	99
Figure III.36: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=11$ mmol/l.....	99
Figure III.37: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=22$ mmol/l.....	100
Figure III.38: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=33$ mmol/l.....	100
Figure III.39: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=44$ mmol/l.....	101
Figure III.40: Allure des courbes représentant les deux modèles à différentes températures, $\Delta PTM=2$ bars, $U=4$ m/s et $[CTABr]=54$ mmol/l.....	101

BIBLIOGRAPHIE

- Aimar.P, Sanchez.V, *A novel approach to transfer limitation phenomena during ultrafiltration of macromolecules*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 25(4), 789-798, 1986
- Anselme C., Jacobs E.P., *Ultrafiltration*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill, 88, 1996.
- Aptel Ph., Buckley C.A., *Categories of membrane operations*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 24, 1996
- Audinos R., Isoard P., *Glossaire des termes techniques des procédés à membrane*, Société française de filtration, 142, 1986
- Baek.K and Yang JW, *Cross-flow micellar-enhanced ultrafiltration for removal of nitrate and chromate: competitive binding*. J. Hazard. Mater. **108** (1-2) 119-123, 2004
- Baek.K, Kim.BK, Cho HJ and Yang JW, *Removal characteristics of anionic metals by micellar-enhanced ultrafiltration*. J. Hazard. Mater. **99** (3) 303-311, 2003.
- Baklouti S., Aimar.P., Sanchez.V. *Adsorption et transfert de matière en ultrafiltration*. Lait, 64, 206-216. , 1984.
- Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L., *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*, In: Journal of Membrane Science, no.96, 1-58, 1994
- Benoist D., Tourbier Y., Germain-Tourbier S., *Plans d'expériences : construction et analyse*, Eds. Lavoisier, 700 , 1994.
- Berthod.A, Journal de chimie physique, n°5, 80, p 412 , 1983,
- Bhat, S.N, G. A. ; Tucker, E.E.; Christian, S. D.;Smith, W.; Scamehorn, J. F. *Solubilization of Cresols by n-hexadecylpyridinium Chloride Micelles and removal of Cresols from aqueous streams by Micellar Enhanced Ultrafiltration*. Ind. Eng. Chem.Res. 26, 1217, 1987.
- Blatt.W.F, David.A, Michael.A.S, et Nelson. L. *Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences and control techniques*. J. E. Flinn(ed.), Membrane Science and technology, Plenum Press, New York, , p 45-97, 1970
- Cheryan M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Basel: Technomic Publishing, 552 p, 1998.
- Cho, J. Amy, G. and Pellegrino, J. *Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes*. Desalination, **127**,283–298. (2000).
- Cho, J. Amy, G. and Pellegrino, J. *Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane*. J. Membr. Sci.,**164**, 89–110. (2000).

- Chudacek M.W et Fane.A.G. *The dynamics of polarisation in unstirred and stirred*

- ultrafiltration*. J.Membr. Sci. n° 21, p 145-160, 1984.
- Clifton.M.J, Abidine.N, Aptel.P, Sanchez.V. *Growth of the polarization layer in ultrafiltration with hollow fiber membranes*. J. Membrane Sci., 21, 233-246, 1984.
 - Dejmek.P. *Concentration Polarization in ultrafiltration of macromolecules*. Ph.D; Thesis. Dept. Food Engineering. Lund Univ., 1975.
 - Dunn, R, O., Jr.; Scamehorn, J. F; Christian, S. D. *Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration to remove dissolved Organics from aqueous wastes*. Sep. Sci. Technol. n°20(4), p 257-284. 1985
 - F. Picaud, *Méthodologie expérimentale : Plan d'expériences*, cours de plan d'expériences année 2000/2001.
 - Fane.A.G., Fell.C.J.D et Waters A.G. *The relationship between membrane surface pore characteristics and flux for ultrafiltration membranes*. J.Membr. Sci. n° 9, p 245-262, 1981.
 - FANEA.G. *Ultrafiltration of suspensions*. J. Membrane Sci., 20, 249-259, 1984.
 - Fazilet, *Optimization of reverse osmosis membrane networks*, Thesis for degree of Doctor of Philosophy, University of New South Wales, Sydney, Australia, August 2000.
 - Fendler.J.H et Fendler.E.J, *Catalysis in micellar and macromolecular systems*, Academic press, NY.,1975
 - Garba, Y., Gondrexon, T.N. and Dorange, G. *Ion transport modeling through nanofiltration membranes*.J. Membr. Sci., **160**, 187–200. (1999).
 - Goupy .J, *Les Plans d'Expériences*, Revue MODULAD, Numéro 34, 2006
 - Goupy J.*La méthode des plans d'expériences*, Eds Dunod, 303 p 1999.
 - Gourdon.P. *Effet des caractéristiques physico-chimiques des solutions à filtrer sur les performances du matériel d'ultrafiltration*. Mém. fin Et., E.N.S.A. Rennes (France), 1980
 - Gzara.L and Dhahbi.M, *Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants*. Desalination **137** (1-2) 241-250, 2001
 - Gzara.L, Hafiane.A and Dhahbi.M, *Removal of divalent lead cation from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration*. Rev. Sci. Eau. **13** (3) 289-304, 2000
 - Israelachvili.J.N, Mitchell.D.J et Ninham.B.W, J.Chem.Soc. Far. Trans.II, n°72, 1525, 1976.
 - Jonsson.G, *Bondary layer phenomena during ultrafiltration of dextran and whey protein solutions*. Desalination n°51, 61-77, 1984.
 - Juang RS, Xu YY and Chen CL *Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration*. J. Membr. Sci. **218** (1-2) 257-267, 2003.
 - Kedem, O. and Katchalsky, A. *Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes*. Biochem. Biophys. Acta., **27**, 229. (1958).
 - Kim J, Kim C, Kim D, Kim S, Park S, Lee M and Lim J *Removal of aromatic organics in aqueous solution via micellar-enhanced ultrafiltration*. Sep. Sci. Technol. **38** (8) 1791-1811,

2003

- Krafft.F et Wiglow.H , Chem.Berichte, 28, p 2566, 1895
- Lafaille.J.P. *Concentration et purification de macromolécules par ultrafiltration*. Thèse d'Université n° 368. Université Paul-Sabatier, Toulouse (France), 1984.
- Lee, S., Cho, J. and Kim, I.S. *Transport characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) in nanofiltration (NF) and ultrafiltration (UF) membranes*. Submitted to *Water Research*. 2001.
- Lee.S, Shim.Y, In S. Kim, J. Sohn, S.K. Yim and J. Cho, *Determination of mass transport characteristics for natural organic matter (NOM) in ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) membranes*. *Water Science and Technology: Water Supply* **Vol 2**, 151-160, 2002.
- Leenheer, J.A. and Noyes, T.I. *A filtration and column adsorption system for on site concentration and fractionation of organic substances from large volumes of water*, U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 2230, 1984.
- Lespes.G et M. Potin-Gautier, *Les plans d'expériences en spectrométrie d'absorption atomique : application à la détermination du sélénium*, ANALUSIS MAGAZINE, 26, N° 8, 1998.
- Leung, P, S *Surfactant Micelle Enhanced Ultrafiltration*. *Ultrafiltration Membranes and Application*; Cooper, A, R, Ed ; Plenum Press : New York, 415-421, 1979.
- Liu CK, Li CW and Lin CY, *Micellar-enhanced ultrafiltration process (MEUF) for removing copper from synthetic wastewater containing ligands*. *Chemosphere*. **57** (7), 629-634, 2004.
- LiuCK, Li CW, *Simultaneous recovery of copper and surfactant by an electrolytic process from synthetic solution prepared to simulate a concentrate waste stream of a micellar-enhanced ultrafiltration process*. *Desalination* **169** (2) 185-192,2004.
- Markels.J.H, Lynn.S, Radke.C, *Cross flow ultrafiltration of micellar surfactant solutions*. *AIChE Journal*, 41(9), p2058-2066, 1995.
- Mattheus.F, Goosen.A, Shyam.S.Sablani, Salha S.Al-Maskari, Rashid H. Al-Belushi, Mark Wilf, *Effect of Feed Temperature and Flow Rate on Permeate Flux in Spiral Wound Reverse Osmosis Systems*, Second LACCEI International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI), 2004.
- Matthiasson.E, *The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes*. *J. Membrane Sci.*, 16, 23-36, 1983.
- Metcalf & Eddy, *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*, In: McGraw-Hill, New York, 1334, 1991.
- Mochisuki, S. and Zydney, A.L. *Dextran transport through asymmetric ultrafiltration membranes:comparison with hydrodynamic models*. *J. Membr. Sci.*, **68**(21),1992.

- Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer, Dordrecht/Boston/London, 210–279. 1996.
- Palmeri, J., Blanc, P., Larbot, A. and David, P. *Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes*. J. Membr. Sci., **160**, 141–170. 1999.
- Poddar, T.K., Singh, R.P. and Battacharya, P.K. *Ultrafiltration flux and rejection characteristics of black liquor and polyethylene glycol*. Chem. Eng. Commun, **75**, 39. 1989.
- Pontié M. et coll., *Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives*, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, p 212, 2001
- Porte.M.C, *Concentration polarization with membrane ultrafiltration*. Ind. Eng. Chem.; Prod. Res. Dev., 11, p 234-248, 1972.
- Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., Aimar, P., Bariou, B. and Lucas, D. *Application of a convection diffusion-electrophoretic migration model to ultrafiltration of lysozyme at different pH values and ionic strengths*. J. Membr. Sci., **179**, 163–174. 2000.
- Sadaoui.Z, Azoug.C, Charbit.G and Charbit.F, *Surfactants for separation processes: enhanced ultrafiltration*. J. Environ. Eng. ASCE **124** (8) 695-700, 1998
- Schimmerling P., Sisson J.C. & Zaïdi A, *Pratique des plans d'expériences*, Tec etDoc, 526 p, 1998.
- Sethi S., *Transient permeate flux analysis, cost estimation, and design optimization in crossflow membrane filtration*, Thèse de doctorat, Rice University, 212, 1997.
- shinoda.K, *Principles of solution and solubility*, Dekker, NY., 173, 1978.
- Sitharamayya, S. and Mishra, P. *The membrane of ultrafiltration through cellulose acetate membranes*. Indian Chem. Eng., **30**, 72. 1988.
- Tamas, A., étude comparée du colmatage en NF et en UF d'eau de surface, thèse de maître ès sciences (M.Sc.), Université Laval, Octobre 2004.
- Tandon, A., Gupta, S.K. and Agarwal, G.P. *Modeling of protein transmission through ultrafiltration membranes*. J. Membr. Sci., **97**, 83–90, 1994.
- Tanford. C, *The hydrphobic effect, formation of micelles and biological membranes*, Wiley, N Y., 1973. Shinoda.K *Solvant properties of surfactant solutions*, surfactant Science, Dekker, NY., 1967
- Thurman, E. and Malcolm, R. *Preparative isolation of aquatic humic substances*. Environ. Sci.Technol., **15**, 463–466. 1981.
- Tragardh.G, Jonsson,A.S, *Fundamental Principles of Ultrafiltration*. Chemical Engineering Process n° 27, 67-81, 1990.
- Tung CC, Yang YM, Chang CH and Maa JR: *Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants*. Waste. Manage.

22 (7) 695701, 2002.

- Wiesner, M., Mallevalle, J., Odendaal, P.E. *Water Treatment Membrane Processes*. McGraw-Hill, New York, pp. 5.1–5.17. 1993.
- Wijmans.J.G, Nakao,S, Van der Berg.J.W.A, Trolestra.F.R et Smolders.C.A. *Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration*.J. Membr. Sci., n°27, p 117-135, 1985.
- Yurlova.L, Kryvoruchko.A and Kornilovitch.B, *Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration*. Desalination **144** (13) 255260, 2002

