



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *Virginie Boy*

Le 7 mars 2012

Titre : *Rôle de la composition ionique sur le transfert de sucres à travers des membranes de nanofiltration*

JURY

Marie-Laure LAMELOISE, Professeur, GENIAL, Massy (Rapporteur)

Philippe MOULIN, Professeur, LM2P2, Marseille (Rapporteur)

Claude-Gilles DUSSAP, Professeur, GePEB-IP, Clermont-Ferrand (Examineur)

Maurice COMTAT, Professeur Emérite, LGC, Toulouse (Président)

Hélène ROUX-de BALMANN, Directeur de Recherche, LGC, Toulouse (Examineur)

Sylvain GALIER, Maître de Conférences, LGC, Toulouse, (Directeur de thèse)

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie Civil & Procédés*

Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique*

Directeur(s) de Thèse : *Sylvain GALIER*

Rapporteurs : *Marie-Laure LAMELOISE & Philippe MOULIN*

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, au sein du département Génie des Interfaces et des Milieux Divisés. Je remercie donc tout d'abord les deux équipes de direction successives pour m'y avoir accueillie.

Ces travaux de recherche ont été financés par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet PROMEMSEL en collaboration avec l'institut UTINAM de Besançon et l'IEM de Montpellier. Mes remerciements sont adressés à l'ensemble des personnes qui ont participé à ce projet.

Je souhaite remercier Philippe MOULIN et Marie-Laure LAMELOISE pour avoir pris le temps de rapporter ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Je remercie également Claude Gilles DUSSAP d'avoir accepté de siéger au jury de cette thèse. Je remercie chaleureusement Maurice COMTAT pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance. Pour sa gentillesse et ses encouragements, je lui suis très reconnaissante.

Ce travail n'aurait sans doute jamais vu le jour sans la présence de mon directeur de thèse Sylvain GALIER. En m'accordant ta disponibilité, ta confiance et ton soutien tu m'as permis de repousser mes limites et de surmonter les obstacles inhérents à un projet de thèse. Merci pour ton écoute, ta patience et tes conseils avisés.

Je voudrais associer Hélène ROUX-de BALMANN qui s'est fortement investie dans cette thèse. Pour l'attention, l'intérêt constant et le recul que tu as su apporter à ce projet je te remercie.

Je tiens à remercier Ernest CASADEMONT qui a grandement participé au succès de ce projet. En effet, c'est grâce à son énergie et ses petites mains que j'ai obtenu les résultats en régime de diffusion. Un grand merci pour le travail que tu as accompli.

Pour ta disponibilité ainsi que pour ton aide précieuse en cas de problèmes techniques, je tiens également à te remercier.

Je souhaite adresser mes remerciements à l'intégralité du personnel du laboratoire ainsi qu'à toutes les personnes croisées aux cours de ces trois années qui ont contribué au bon déroulement de la thèse. Je remercie plus particulièrement les « anciens » doctorants et post-doctorants qui ont partagé mon quotidien : Charlotte, Axel, Julien et Jérémie. Pensées spéciales pour Julie qui m'a « intégrée » à l'équipe ; j'en profite pour souhaiter bon courage à Alessio qui vient d'arriver. Si je m'aventure plus loin dans le couloir, je remercie également les électrochimistes pour leur bonne humeur avec une mention spéciale pour Anne-Laure. Si je sors du bâtiment, je remercie les « expats » du module : Thibault, Clélia, Bastien et Elsa. Avec une pointe de nostalgie, je remercie également Cyril et Jérôme avec qui j'ai partagé les bancs de l'université et qui m'ont montré l'exemple. Enfin, je remercie mes collègues de bureau, Deka qui a laissé sa place à Joseph, Quentin sans oublier ma binôme de TP, Aurélie. Pour tous les bons moments que l'on a partagés ensemble, merci !

La recherche étant un travail d'équipe, je tiens à remercier tous les stagiaires qui ont participé à la réalisation de ce projet : Julie, Sarah, Mélissa, Jessica et Thomas.

J'adresse mes sincères remerciements à mes amis qui, au cours de ces dernières années, se sont intéressés au transfert de sucre à travers des membranes. Une p'tite pensée à Dimitri et Céline qui était aux premières loges.

Un grand merci à toute ma famille, en particulier à mon frère et mes parents pour le soutien qu'ils m'ont apporté jusqu'à présent. Je vous suis pleinement reconnaissante pour m'avoir laissée maîtresse de mes propres choix, merci.

Je profite de ces quelques lignes pour remercier Stefano. Bien que je ne sache pas ce que l'avenir nous réserve, je suis pourtant sûre d'une chose : les moments passés ensemble seront toujours agréables.

TABLES DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1 PROBLEMATIQUE :.....	6
I.2 IDENTIFICATION DES PHENOMENES MIS EN JEU :	9
I.3 DESCRIPTION DES PHENOMENES D'HYDRATATION :.....	12
I.3.1 SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES :	12
I.3.2 SOLUTIONS SUCRE / EAU :.....	17
I.3.3 SOLUTIONS SUCRE / ELECTROLYTE :.....	20
I.4 MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE :.....	24
I.4.1 FILTRATION :	24
I.4.2 DIFFUSION :.....	34
I.5 OBJECTIFS DE L'ETUDE ET APPROCHE PROPOSEE :	38
CHAPITRE II. MISE EN PLACE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	43
II.1 SOLUTES ETUDIES & TECHNIQUES ANALYTIQUES :	43
II.2 CARACTERISATION DE L'HYDRATATION DES SUCRES :.....	47
II.3 ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE :	51
II.3.1 MEMBRANE & CONDITIONNEMENT :	51
II.3.2 SOLUTIONS :	52
II.3.3 FILTRATION :.....	54
II.3.3.1 Pilote de filtration tangentielle :	54
II.3.3.2 Protocole expérimental :.....	55
II.3.4 DIFFUSION :	60
II.3.4.1 Membrane & Cellule de diffusion :.....	60
II.3.4.2 Protocole opératoire :	64
CONCLUSION :	66
CHAPITRE III. CARACTERISATION DE L'HYDRATATION DANS LES SYSTEMES SUCRE /ELECTROLYTE	69
III.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ELECTROLYTE :.....	69
III.2 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ELECTROLYTE :	81
CONCLUSION :	89

**CHAPITRE IV. ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE EN FILTRATION ET EN
DIFFUSION 93**

IV.1 TRANSFERT EN MODE FILTRATION : 94
IV.1.1 SYSTEMES SUCRE / EAU : 94
IV.1.2 SYSTEMES ELECTROLYTE / EAU : 97
IV.1.3 SYSTEMES SUCRE / ELECTROLYTE : 98
IV.2 TRANSFERT EN MODE DIFFUSION : 112
IV.2.1 SYSTEMES SUCRE / EAU : 112
IV.2.2 SYSTEMES SUCRE / ELECTROLYTE : 116
IV.2.2.1 Influence de la nature de l'électrolyte : 116
IV.2.2.2 Influence de la concentration en électrolyte : 118
IV.2.3 DISCUSSION : 120

CONCLUSION : 127

**CHAPITRE V. RELATION ENTRE LE TRANSFERT DE SUCRES ET LEUR
HYDRATATION 131**

V.1 EVALUATION DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES : 132
V.1.1 GRANDEURS MACROSCOPIQUES : 132
V.1.2 GRANDEURS MICROSCOPIQUES : 134
V.1.2.1 Détermination du rayon de pore moyen : 134
V.1.2.2 Détermination du rayon de soluté en fonction de la composition ionique : 136
V.1.2.2.1 Filtration : 136
V.1.2.2.2 Diffusion : 138
V.2 MISE EN RELATION ENTRE LE TRANSFERT DE SUCRES ET LEUR HYDRATATION : 141

CONCLUSION : 147

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 151

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 159

NOMENCLATURE 173

ANNEXES 179

AVANT-PROPOS

AVANT-PROPOS

Depuis quelques années, une part importante des recherches menées dans le domaine du génie des procédés est consacrée à l'intensification des opérations déjà existantes. Cette intensification est motivée par des normes et des lois environnementales de plus en plus sévères, qui nécessitent l'utilisation de procédés plus performants. Les principaux secteurs industriels concernés sont aussi nombreux que variés tels que les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques, biologiques, chimiques, la production d'eau potable,...

Les techniques de séparation jouent un rôle déterminant dans l'intensification des procédés. En effet, elles permettent à la fois de diminuer les rejets et d'augmenter les niveaux de recyclage au sein même de la chaîne d'opérations unitaires. Parmi ces techniques, les techniques de séparations membranaires, en particulier la nanofiltration (NF), constitue a priori des solutions technologiques adaptées. A l'heure actuelle, les applications les plus courantes sont essentiellement l'adoucissement de l'eau, la déminéralisation du lactosérum ou encore le traitement d'effluents industriels.

Cependant, des travaux récents ont montré que les performances de la nanofiltration peuvent être sérieusement réduites lorsque les fluides à traiter contiennent en proportions variables des espèces organiques et des électrolytes. En effet, la présence d'électrolyte modifie le transfert de l'espèce neutre. Dans l'état actuel des connaissances, il est par conséquent difficile de prévoir les performances du procédé dès lors que de nouveaux usages vont être considérés.

Deux mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la modification du transfert observée. Ils reposent sur le fait que le transfert d'une espèce neutre à travers une membrane est essentiellement gouverné par des effets stériques. Ainsi, l'influence de la composition ionique peut entraîner une modification des propriétés du matériau membranaire et/ou un changement des propriétés de l'espèce organique. Des études ont en effet montré que les espèces organiques sont moins hydratées en présence d'électrolyte.

Dans ce contexte, l'objectif de l'étude que nous nous proposons de mener est d'approfondir les mécanismes qui contrôlent le transfert d'espèces neutres à travers des membranes de nanofiltration en se focalisant sur leur dépendance vis-à-vis de la composition ionique des solutions.

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1 Problématique

I.2 Identification des phénomènes mis en jeu

I.3 Description des phénomènes d'hydratation

I.3.1 Solutions électrolytiques

I.3.2 Solutions Electrolyte / Eau

I.3.3 Solutions Sucre / Electrolyte

I.4 Modélisation du transfert de matière

I.4.1 Filtration

I.4.2 Diffusion

I.5 Objectifs de l'étude et approche proposée

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans un premier temps, nous présenterons les travaux antérieurs concernant l'influence de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes, appliqués au traitement de fluides contenant en proportions variables des espèces organiques et des électrolytes.

Nous présenterons ensuite les différentes hypothèses proposées afin d'expliquer les variations observées.

D'une part, nous discuterons de l'influence de la composition ionique au contact des membranes sur leurs propriétés.

D'autre part, nous nous intéresserons à l'influence de la composition ionique sur les caractéristiques des solutés neutres en solution électrolytique.

Des travaux très récents ont souligné le rôle des phénomènes d'hydratation dans les solutions considérées. Ces phénomènes seront ainsi décrits en fonction des solutés (neutres et chargés) mis en œuvre dans cette étude.

Nous nous attacherons ensuite à présenter un modèle de transfert pour deux modes de fonctionnement (filtration et diffusion).

Ce modèle permettra de relier les densités de flux de soluté à des grandeurs caractéristiques des systèmes étudiés (Soluté neutre / Electrolyte / Membrane).

Dans une dernière partie, nous décrirons l'approche proposée dont l'objectif consiste en l'étude des mécanismes qui gouvernent le transfert d'espèces neutres à travers des membranes de nanofiltration en fonction de la composition ionique des solutions.

I.1 Problématique :

Dans le contexte de l'intensification des procédés et du développement durable, la composition des fluides à traiter évolue vers des solutions de complexité croissante contenant des espèces organiques et des électrolytes, parfois en concentration élevée. Le traitement des fluides complexes constitue un enjeu industriel crucial notamment dans le domaine de l'agroalimentaire (production d'acides organiques, industrie du sucre, produits laitiers...) et dans le domaine de l'environnement (traitement d'effluents, de lixiviats, de saumures...).

Les procédés membranaires, en particulier la nanofiltration (NF) et l'électrodialyse (ED), constituent une alternative intéressante et sont en pleine expansion depuis une dizaine d'années. Les applications les plus courantes en agroalimentaire sont la concentration et la déminéralisation de lactosérum ou de jus sucrés, la désacidification des jus d'agrumes [Aimar et al., (2004)], le fractionnement d'acides aminés [Timmer et al., (1998)], la production d'acides organiques [Bouchoux et al., (2005)]. Ces procédés sont également utilisés pour réduire l'impact sur l'environnement, pour le traitement des effluents, des eaux de rinçage ou de nettoyage [Bowen et al., (1998) ; Koyuncu et al., (2003) ; Nghiem et al., (2006)].

Cependant, le développement de ces procédés reste insuffisant pour diverses raisons. L'une d'entre elles réside dans la difficulté de prévoir les performances tant qualitatives que quantitatives, lorsque la composition des fluides à traiter varie ou que de nouveaux usages, plus exigeants, sont considérés.

En effet, des résultats récents ont montré que la présence d'électrolyte peut altérer de façon significative les performances de la nanofiltration (NF) par suite de la modification du transfert des espèces neutres. Ces effets peuvent avoir des répercussions importantes lors de la purification de solutés (fractionnement, production d'acides organiques,...) ou de l'élimination de contaminants dans une solution (désacidification, déminéralisation, traitements d'effluents,...).

Dans le cadre de l'étude de la nanofiltration (NF) comme étape de purification dans la production d'acides organiques des travaux ont montré que, bien que la séparation Glucose / Lactate de sodium soit envisageable à partir des résultats obtenus pour les solutés seuls, elle est en réalité impossible, suite à la diminution de la rétention du glucose en présence de lactate de sodium [Bouchoux et al., (2005)]. L'amélioration de la séparation a donc été recherchée en ajustant la composition ionique [Umpuch et al., (2010)]. Les résultats obtenus ont mis en évidence que l'ajout de sulfate de sodium diminue de façon plus significative la

rétenion du lactate que celle du glucose, leur séparation étant ainsi facilitée par l'ajout de cet électrolyte.

De tels effets de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres ont également été rapportés dans d'autres procédés, comme l'électrodialyse (ED), mettant en œuvre des membranes échangeuses d'ions (MEI) [Singlande, (2006) et Savignac, (2010)]. L'originalité de ces résultats réside dans le caractère transversal des phénomènes mis en évidence qui semblent communs à des systèmes mettant en œuvre des espèces, des membranes et des forces agissantes de nature différente.

Dans tous les cas, il a été montré que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte est élevée et qu'elle dépend de la nature de l'électrolyte.

Les principaux travaux disponibles dans la bibliographie, restreints au procédé de nanofiltration (NF) sont rassemblés dans le tableau [I.1].

L'influence de l'électrolyte sur le transfert d'espèce neutre a été identifiée pour les mélanges Sucre (glucose ou saccharose) / NaCl à travers une membrane organique [Wang et al., (2002)]. Ces travaux ont montré que l'impact de la présence de l'électrolyte sur le transfert de saccharose est faible. Au contraire, il a été mis en évidence que le transfert du glucose augmente, et que son augmentation est d'autant plus importante que la concentration en NaCl est élevée. Par exemple, l'augmentation maximale obtenue est de l'ordre de 20%.

Des effets similaires ont été observés avec des membranes inorganiques et organiques [Bouranene et al., (2007) et Escoda et al., (2010)]. Quelle que soit la membrane utilisée, ces travaux ont montré une augmentation maximale du transfert de Poly Ethylene Glycol (PEG) en présence d'électrolyte, de l'ordre de 30 à 70%.

Auteurs	Solutés neutres (M_w g.mol ⁻¹)	Electrolyte	Membrane	($\Delta R/R$) _{max} *
Wang et al., (2002)	Glucose (180) 1 mM	NaCl 0,01–0,1 M	NF (organiques)	23%
	Saccharose (342) 0,6 mM		Dow Chemical	6%
Bargeman et al., (2005)	Glucose (180) 0,01 M	NaCl 0,01–1 M	NF	15%
		CaCl ₂ 0,005 – 0,05 M	(organiques)	2%
		KCl 0,1 M	Dow Chemical	5%
Bouchoux et al., (2005)	Glucose (180) 0,1 M	NaCl 0,5–1 M	Desal 5 DK	32%
		NaLac 0,5–1 M	(organiques) Osmonics	50%
Bouranene et al., (2007)	PEG (600) 0,003 M	KCl 0,1-1 M	Filtanium®	35%
		LiCl 0,1-1 M	(inorganiques)	64%
		MgCl ₂ 0,1-0,5 M	Tami- Industries	71%
Mohammad et al., (2010)	Glucose (180) 0,006 M	NaCl 0,001–0,1 M	CK (organiques) Osmonics	7%
Escoda et al., (2010)	PEG (600) 0,003 M	KCl 0,1-1 M	Desal GH	50%
		LiCl 0,1-1 M	(organiques)	68%
		MgCl ₂ 0,1-0,5 M	Osmonics	52%
Umpuch et al., (2010)	Glucose (180) 0,1 M	NaCl 0-1 M	Desal 5 DK	9%
		NaLac 0-1 M	(organiques)	49%
		Na ₂ SO ₄ 0-0,25 M	Osmonics	7%
Luo et al., (2011)	Glucose (180) 0,1 M	NaCl 1,5 M	NF (organiques) Dow Chemical	20%

Tableau I.1 : Influence de l'électrolyte sur le transfert de soluté neutre à travers des membranes de NF – *augmentation maximale du transfert estimée par l'équation [I.1] :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{S,W} - R_{S,EI}}{R_{S,W}}$$

où $R_{S,W}$ est le rétention du sucre dans l'eau et $R_{S,EI}$, la rétention du sucre en présence de l'électrolyte.

Par ailleurs, certains auteurs ont montré un lien entre l'augmentation du transfert et la concentration en électrolyte dans le perméat. Plus précisément, il a été établi que, l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte dans le perméat est élevée [Bargeman et al., (2005) et Umpuch et al., (2010)].

D'autres travaux ont également mis en évidence que, pour un électrolyte donné, l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte dans l'alimentation est élevée [Bouchoux et al., (2005)]. La concentration en électrolyte dans le perméat n'a cependant pas été mesurée dans ces conditions. Grâce à ces travaux, une corrélation qualitative a été établie entre l'hydratation des ions et le transfert des espèces neutres à travers la membrane. En effet, il a été mis en évidence que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que l'ion est hydraté. Cette corrélation a été également été confirmée dans une autre étude [Bouranene et al., (2007)].

A l'issue de cette partie, nous avons mis en évidence l'influence de la présence d'électrolyte sur le transfert d'espèces organiques. Les différents travaux ont montré que la variation du transfert dépend de la concentration et de la nature de l'électrolyte.

Une corrélation a été établie entre l'augmentation du transfert et la concentration en électrolyte dans le perméat. Nous en concluons que le transfert de sucre est donc perturbé par la rétention des ions de l'électrolyte.

D'un point de vue qualitatif, une corrélation a également été établie entre l'augmentation du transfert et l'hydratation des ions. Néanmoins, à l'heure actuelle, peu d'études se sont intéressées de manière approfondie à cette corrélation.

I.2 Identification des phénomènes mis en jeu :

Le transfert d'une espèce neutre à travers une membrane est essentiellement gouverné par des effets stériques, qui ne dépendent que du rapport entre la taille de l'espèce et celle des pores de la membrane.

Ainsi, l'augmentation du transfert observée en présence d'électrolyte peut provenir d'une augmentation de la taille des pores, d'une diminution de la taille apparente de l'espèce ou, plus probablement, d'une combinaison des deux contributions.

Afin d'expliquer leurs résultats expérimentaux, certains auteurs ont suggéré l'hypothèse d'une augmentation de la taille apparente des pores, due à des effets électrostatiques, lorsque la concentration en contre-ions à l'intérieur de ceux-ci augmente.

D'une part, l'augmentation de la taille apparente des pores est expliquée par une diminution de l'épaisseur de la double couche dans les pores [Wang et al., (2002)].

D'autre part, l'augmentation des répulsions électrostatiques est susceptible de conduire à une augmentation du rayon de pores, couramment appelé gonflement de pore ou « pore swelling », en supposant une certaine élasticité de la membrane [Bargeman et al., (2005)].

Or, à ce jour, ces hypothèses n'ont toujours pas été validées.

Par ailleurs, l'hypothèse d'une modification de la taille apparente de l'espèce neutre en fonction de la composition ionique a également été évoquée [Bouchoux et al., (2005)]. Cette diminution peut résulter d'une déshydratation partielle. Les solutés neutres, moins hydratés en présence d'électrolyte, présentent une taille plus faible, ce qui favorise leur transfert à travers la membrane.

Cette hypothèse s'appuie sur des travaux qui ont montré l'influence de la composition ionique sur l'hydratation des sucres (xylose, arabinose, glucose et galactose) en présence de NaCl [Zhuo et al., (2000)]. Quel que soit le sucre étudié, les auteurs ont mis en évidence que celui-ci est moins hydraté en présence de NaCl, l'effet augmentant pour des concentrations en électrolyte croissantes.

L'ensemble de ces travaux montre que les effets observés dans différents systèmes peuvent avoir diverses origines, liées plus spécifiquement, aux caractéristiques des membranes et/ou aux propriétés des espèces neutres mises en œuvre.

Afin de quantifier la contribution des deux effets due à la présence de l'électrolyte, une procédure a été proposée [Escoda et al., (2010)]. L'idée consiste à réaliser des expériences avec des solutions de compositions identiques, systèmes PEG / Electrolyte et deux types de membranes, une inorganique, supposée insensible au gonflement et, l'autre organique, pour laquelle les deux effets sont considérés. La modélisation du transfert a permis de déterminer, à partir des résultats obtenus avec la membrane inorganique, le rayon de soluté en fonction de la composition ionique [Bouranene et al., (2007)]. Connaissant le rayon de soluté, la valeur du rayon de pore a ensuite été estimée, dans le cas de la membrane organique, pour chaque composition ionique [Escoda et al., (2010)]. Cette approche a mis en évidence que les

contributions relatives des deux effets varient selon la membrane et avec la composition de l'électrolyte. Dans certaines conditions, elles sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, bien que les auteurs ne l'aient pas constaté, il ressort de cette étude que la contribution liée à l'addition d'électrolyte est d'autant plus importante que l'hydratation des ions en solution est élevée.

Les densités de charge de la membrane dans différents électrolytes ont été également déterminées par des mesures de potentiel d'écoulement. Ces valeurs qui ont été mesurées à des concentrations en électrolytes plus faibles (0,001 et 0,01 éq.L^{-1}) que celles utilisées dans les systèmes PEG / Electrolyte (0,1 – 0,5 et 1 éq.L^{-1}) montrent que la densité de charge augmente avec la concentration en électrolyte.

Ces résultats sont concordants vis-à-vis de l'hypothèse de gonflement. Toutefois, il reste à montrer que la variation de la charge de la membrane peut conduire au phénomène de gonflement des pores.

D'autre part, un protocole expérimental spécifique a été développé afin de dissocier et de quantifier la contribution relative des deux effets au cours de la diffusion de sucres à travers des membranes échangeuses d'ions en présence d'électrolyte [Savignac, (2010)]. Il a été mis en évidence que, dans ces conditions, la contribution due à la modification des propriétés de la membrane est majoritaire devant celle due aux modifications des propriétés des sucres. De plus, il a également été constaté que la contribution due à la présence de l'électrolyte en solution, bien que minoritaire, est d'autant plus importante que les ions de l'électrolyte sont hydratés.

Les travaux présentés ci-dessus montrent l'importance de l'hydratation des espèces considérées vis-à-vis de leur transfert à travers des membranes [Bouchoux et al., (2005) ; Bouranene et al., (2007) ; Escoda et al., (2010) et Savignac, (2010)].

Cependant, à notre connaissance, la relation entre le transfert et les propriétés des espèces en solution, liées à leur hydratation, n'a pas encore été étudiée de façon systématique.

L'étude que nous nous proposons de mener consiste donc à identifier la relation entre l'hydratation des espèces neutres et leur transfert à travers des membranes de NF en se focalisant sur le rôle des ions.

I.3 Description des phénomènes d'hydratation :

I.3.1 Solutions électrolytiques :

Le phénomène d'hydratation des ions est décrit de la manière suivante. Les molécules d'eau s'orientent à proximité des ions, dans une couche appelée couche d'hydratation, de façon à former une structure de coordination où soit les molécules d'hydrogène, soit les molécules d'oxygène de la molécule d'eau pointent vers les anions ou vers les cations, respectivement. L'ensemble formé est appelé agrégat ou « cluster ».

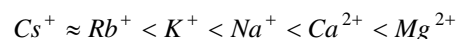
Le nombre de molécules d'eau fixées autour de l'ion et qui forment le cluster est appelé nombre d'hydratation et il caractérise le nombre de molécules d'eau perturbées par la présence de l'ion.

Le nombre d'hydratation est maximal à dilution infinie, puis diminue avec la force ionique ($FI > 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), l'encombrement stérique entre les différents clusters devenant important. Sa valeur peut être obtenue par différentes méthodes.

Le tableau [I.2] regroupe quelques valeurs du nombre d'hydratation d'ions à dilution infinie.

Les valeurs montrent que le nombre d'hydratation varie selon la méthode utilisée pour le déterminer.

Globalement, on remarque cependant que les cations peuvent être classés suivant l'ordre :



Par ailleurs, on constate que, selon la méthode utilisée, les anions ont une hydratation faible ou nulle.

L'origine de cette différence d'hydratation entre les anions et les cations s'explique par des effets électrostatiques. En effet, les cations sont mieux stabilisés par l'eau que les anions car la charge partielle négative de l'oxygène présent dans la molécule d'eau est deux fois la charge positive de chaque hydrogène [Zavitsas, (2001)].

(A)							
<i>Cations</i>							
Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Références	Méthode utilisée
-	-	0,4	1	3,1	3,6	Kawaguchi et al., (1981,1982)	Modélisation
0,03	-	0,53	0,81	5,05	4,12	Lu et al., (1993)	Modélisation
-	-	2,96	2,61	3,08	3,93	Achard et al., (1994)	Modélisation
4,3	4,7	5,1	6,5	10,4	11,7	Marcus (1997)	Conductivité
1,0	0,4	1,0	3,6	12	-	Osakai et al., (1997)	Extraction liquide/liquide
0	0	0	3	6	6	Chen et al., (1999)	Modélisation
1,8	0,6	1,8	3,9	12	13	Zavitsas (2001)	Point de gel

(B)							
<i>Anions</i>							
CH_3COO^-	I^-	Br^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Références	Méthode utilisée	
-	1,0	0,8	0,5	-	Kawaguchi et al., (1981,1982)	Modélisation	
-	2,22	1,84	1,55	0,07	Lu et al., (1993)	Modélisation	
1,1	2,8	2,8	3,9	5,3	Marcus (1997)	Conductivité	
-	-	-	-	-	Osakai et al., (1997)	Extraction liquide/liquide	
-	0	0	0	-	Chen et al., (1999)	Modélisation	
-	0	0	0	-	Zavitsas (2001)	Point de gel	

Tableau I.2 : Nombres d'hydratation des ions à dilution infinie –
(A): Cas des cations – (B) : Cas des anions – T = 25°C.

Le classement des anions peut être comparé à celui établi par Hofmeister en 1888 (Kunz et al., (2004)) à partir de l'aptitude des ions à faire précipiter une même protéine. Ces travaux considèrent que l'ion sulfate est plus hydraté que l'ion chlorure, ce qui sera par ailleurs considéré dans cette étude.

En revanche, on remarque que, quelle que soit la méthode utilisée, les nombres d'hydratation des ions chlorure, bromure et iodure sont proches.

Par ailleurs, dans certains modèles, le nombre d'hydratation d'un anion est fixé et égal à zéro.

Il est important de préciser que le nombre d'hydratation nul n'implique pas que les anions ne soient pas solvatés par l'eau, mais que les molécules d'eau qui servent à la solvation de ces anions « ne se lient pas au soluté de manière suffisamment forte ».

Nous avons vu que le nombre d'hydratation à dilution infinie renseigne sur le nombre de molécules d'eau liées à l'ion. Cependant, les valeurs rapportées montrent qu'il n'est pas sans difficulté de connaître avec certitude les nombres d'hydratation puisque les valeurs varient avec la méthode employée.

Sachant que notre objectif est de comparer des électrolytes entre eux, nous considérerons les valeurs obtenues à partir d'une même méthode, déterminées par Marcus, [Marcus et al., (1997)].

Différents modèles se sont intéressés à caractériser les interactions des espèces dans les solutions électrolytiques. Frank et al., (1940) ont été les premiers à évoquer l'influence des ions sur la structure de l'eau. Ils ont déterminé les coefficients d'activité d'électrolytes pour des forces ioniques comprises entre 0,1 et 4 mol.L⁻¹. Les valeurs ont été ensuite comparées à celles du modèle de Debye-Hückel qui décrit l'écart à l'idéalité des électrolytes en ne prenant en compte que les interactions électrostatiques (pour FI < 0,1 mol.L⁻¹).

L'écart observé entre leurs valeurs et celles obtenues par la théorie de Debye-Hückel a été expliqué par des interactions supplémentaires, appelées interactions structurales d'hydratation, engendrées par les ions sur la structure de l'eau. Ces interactions (influence sur la structure de l'eau) ont aussi été prises en compte par Gurney, (1953) pour prédire les variations des grandeurs thermodynamiques d'excès. Il prend en considération les interactions structurales d'hydratation engendrées par les espèces chargées en fonction de leur caractère hydrophile ou hydrophobe.

Ce modèle a tout d'abord été utilisé dans les systèmes Electrolyte / Eau afin de comprendre le comportement particulier des ions hydrophobes ou d'étudier le rôle des interactions structurales d'hydratation sur la variation des grandeurs thermodynamiques des halogénures alcalins en fonction de la concentration [Desnoyers et al., (1969)].

Une règle générale a été définie permettant d'identifier deux types d'interactions pour les systèmes considérés [Desnoyers et al., (1969) ; Lindenbaum et al., (1964) ; Frank, (1963)]. Selon cette règle, deux solutés sont attirés si leurs structures ou leurs tendances à orienter les molécules d'eau sont compatibles tandis qu'une incompatibilité de leurs structures ou de leurs tendances entraîne des forces de répulsion.

Une représentation du modèle est illustrée sur la figure [I.1], la région nommée « co-sphère » constituant le solvant dont la structure est modifiée par la présence de l'ion [Conway, (1981)]. Pour la plupart des ions, la co-sphère a une épaisseur de l'ordre de la taille de la molécule d'eau.

L'eau contenue dans la sphère d'hydratation peut avoir différentes structures :

- orientée et fortement polarisée
- polarisée mais pas fortement orientée
- structurée et liaisons hydrogène modifiées

Les deux premières s'apparentent à la première couche d'hydratation de l'ion et la dernière à la deuxième couche. C'est cette dernière qui rend compte des interactions structurales d'hydratation [Conway, (1981)]. De manière générale, l'eau contenue dans la co-sphère d'hydratation est appelée eau liée (structure modifiée), par opposition à l'eau de la solution, constituée d'eau libre (« bulk » water).

Les co-sphères d'hydratation des différentes espèces solvatées sont susceptibles de se recouvrir lorsque la distance entre elles diminue, suite par exemple à une augmentation de la concentration (figure [I.1]).

Des études ont notamment montré que ce recouvrement peut se produire à partir de concentrations de l'ordre de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [de Visser et al., (1977)].

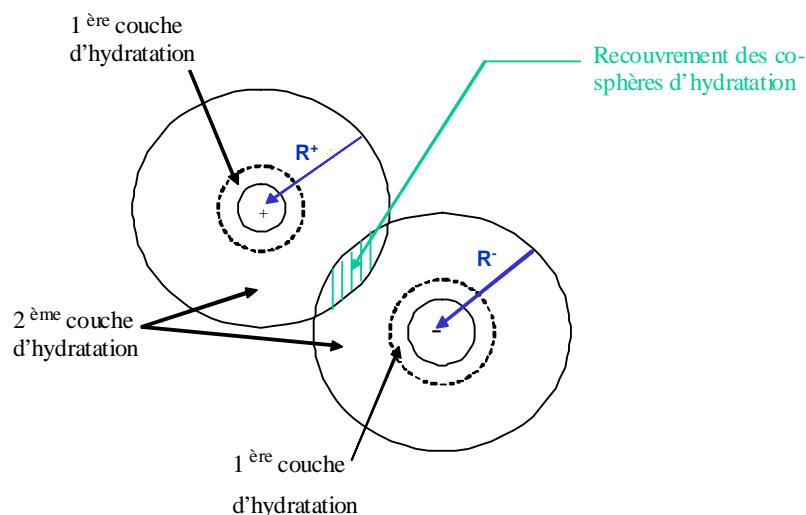


Figure I.1 : Illustration du recouvrement des co-sphères d'hydratation lors d'une interaction entre un anion (R^-) et un cation (R^+).

Quatre types d'interactions possibles ont été distinguées en présence d'électrolyte [Desnoyers et al., (1969)]. Ces interactions peuvent avoir lieu entre :

- deux ions hydrophobes
- un ion hydrophobe et un ion hydrophile
- deux ions hydrophiles de signes opposés
- deux ions hydrophiles de même signe

Pour chacune d'elles, le modèle prévoit le sens de variation des grandeurs thermodynamiques d'excès (μ^{EX} , h^{EX} , s^{EX} , v^{EX}) suivant la modification de la structure de l'eau libre. Ces quatre interactions sont détaillées en annexe A-I. A titre d'exemple, le tableau [I.3] illustre le cas de l'interaction III, entre deux espèces hydrophiles de signes opposées, pour laquelle les variations des grandeurs thermodynamiques vont être expliquées. Nous avons choisi de présenter l'interaction III car elle concerne les systèmes étudiés par la suite.

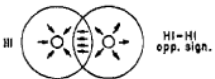
<p>Interaction III :</p> <p>2 espèces hydrophiles de signes opposés</p> 	<p>Attraction</p> <p>$\Rightarrow \mu^{\text{EX}} < 0$</p>	Augmentation de la structure de l'eau		
		v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}
		+	-	-

Tableau I.3 : Interaction Ion / Ion de signe opposé – Modification de la structure de l'eau et variation des grandeurs thermodynamiques associées.

L'interaction III, entre deux espèces hydrophiles de signes opposés, a une résultante de type attractive car il y a compatibilité entre l'orientation des molécules d'eau des co-sphères d'hydratation. Le phénomène est thermodynamiquement favorable ($\mu^{\text{EX}} < 0$).

Suivant le modèle, lorsque deux ions de signes opposés s'approchent, leurs sphères d'hydratation se recouvrent et une partie de l'eau, comprise dans la zone de recouvrement, est libérée. Cette libération modifie la structure de l'eau libre et par conséquent entraîne une variation des grandeurs thermodynamiques.

Dans le cas d'un ion hydrophile, les interactions attractives Ion / Eau sont plus faibles que les interactions Eau / Eau. Ainsi, lorsqu'une autre espèce hydrophile de signe opposé est mise en

jeu, l'attraction entre les deux espèces diminue l'effet sur la structure de l'eau libre entraînant une augmentation de la structure de l'eau en solution.

Pour relier les variations des autres grandeurs thermodynamiques d'excès à la modification de la structure de l'eau, les auteurs se sont appuyés sur le cas général de la fusion / solidification. Dans le cas de la solidification de l'eau (passage de l'état liquide à l'état solide), le changement d'état donne lieu à une augmentation de la structure de l'eau. En effet, l'eau liquide est moins structurée que l'eau solide. Cette transformation implique la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, le volume augmente, le désordre diminue et la réaction est exothermique.

Ainsi l'augmentation de la structure de l'eau libre dans le cas d'une attraction entre deux ions de signes opposés se traduit par un volume d'excès positif, une entropie et une enthalpie d'excès négatives.

Le modèle de la co-sphère permet donc de relier les variations des grandeurs thermodynamiques d'un système aux interactions structurales d'hydratation des espèces en solution.

I.3.2 Solutions Sucre / Eau :

L'hydratation du sucre est due à la polarité de chaque groupement hydroxyle ($-OH$), qui donne et accepte une liaison hydrogène, comme l'illustre la figure [I.2].

L'hydratation est également liée à la conformation de la molécule qui définit la direction et la force de la liaison hydrogène.

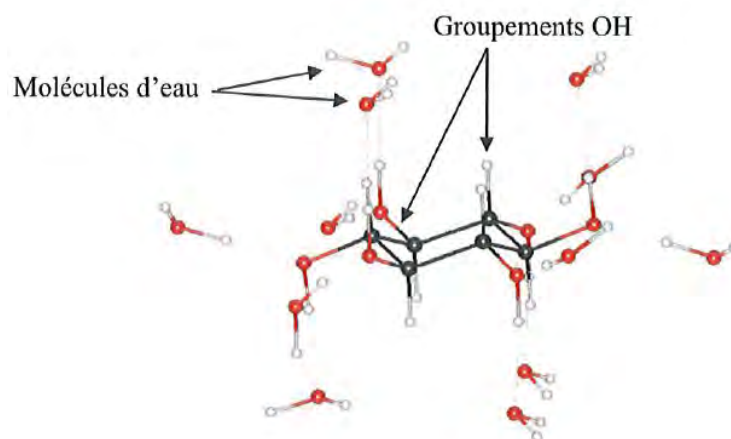


Figure I.2 : Illustration de l'hydratation des groupements hydroxyles ($-OH$) du sucre.

De nombreuses méthodes expérimentales et théoriques ont été employées afin d'améliorer la description du phénomène d'hydratation des sucres.

Le phénomène d'hydratation des sucres a été en premier lieu étudié par [Stokes et al., (1961)]. Une décennie plus tard, des travaux ont suggéré l'existence d'une relation entre l'hydratation et la conformation des molécules de sucre [Lemieux, (1971)]. Des mesures de compressibilité et de volume molaire partiel, réalisées avec des solutions diluées, ont confirmé cette hypothèse [Franks et al., (1972)]. Ces résultats ont permis d'établir un lien entre l'hydratation du sucre et le nombre de groupements (-OH) présents sur la molécule. Des mesures calorimétriques et diélectriques sont venues conforter cette relation [Franks et al., (1973)].

Des mesures de compressibilité ont par ailleurs montré l'influence de la stéréochimie sur l'hydratation [Galema et al., (1991) ; Uedaira et al., (2001)]. L'étude réalisée par Galema a par ailleurs mis en évidence que, pour une large gamme de sucres (pentoses, hexoses et disaccharides) le phénomène d'hydratation est lié à la position des groupements (-OH).

Des méthodes associant la dynamique moléculaire avec des techniques expérimentales, RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ou spectroscopie Raman, ont permis d'étudier les nombres d'hydratations du sucre dans l'eau [Engelsen et al., (2001) ; Lerbret et al., (2005)].

Le tableau [I.4] regroupe quelques valeurs du nombre d'hydratation à dilution infinie issues de la littérature, pour les sucres considérés dans ce travail.

De la même façon que pour les ions, on observe qu'il est difficile de quantifier le nombre d'hydratation du sucre étant donné que celui-ci dépend de la méthode employée. Les valeurs indiquent que peu de méthodes concernent les trois sucres étudiés.

<i>Sucres</i>				
Xylose	Glucose	Saccharose	Références	Méthodes utilisées
	5-6		Franks et al., (1973)	Relaxation diélectrique et magnétique
	3,7	6,6	Suggett (1976)	Relaxation diélectrique et magnétique
6,8	8,4	13,9	Galema et al., (1991)	Mesures acoustiques et ultrasonores
	3,26	6,14	Hutteau et al., (1998)	Mesure de viscosité
	3,01	6,14	Mathlouthi et al., (1999)	Mesure de viscosité
		11,2	Branca et al., (2001)	Mesure de viscosité
		13,8		Mesures acoustiques et ultrasonores
		11,7	Ekdawi-Sever et al., (2001)	Simulation moléculaire
		7,8-27,5	Engelsen et al., (2001)	Simulation moléculaire
		6,8		

Tableau I.4 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie issus de la littérature – T = 25°C.

Cependant, pour une même méthode, les valeurs de Galema et al., (1991) montrent que le nombre d'hydratation augmente avec le nombre de groupements (-OH) présents sur la molécule, Xylose (4 -OH) < Glucose (5-OH) < Saccharose (8-OH).

Dans cette partie, les nombres d'hydratation des sucres issus de la bibliographie ont été reportés.

D'après les valeurs tabulées, on ne dispose que de quelques références pour une même méthode appliquée à différents sucres. De plus, peu de résultats concernent les trois sucres étudiés.

Afin de minimiser l'erreur sur la détermination du nombre d'hydratation, les valeurs considérées par la suite seront celles de Galema car elles concernent les trois sucres étudiés à partir d'une même méthode, [Galema et al., (1991)].

I.3.3 Solutions Sucre / Electrolyte :

De nombreux travaux ont étudié les interactions dans les systèmes Sucre / Electrolyte et, plus particulièrement, les phénomènes d'hydratation.

De nos jours, la compréhension des mécanismes qui caractérisent l'hydratation des sucres ainsi que leurs interactions dans les solutions électrolytiques présente un grand intérêt dans le domaine de la biologie, la médecine, la catalyse et l'environnement. Par exemple, il est connu que, dans les milieux biologiques, les sucres jouent le rôle d'agents stabilisants, i.e. qu'ils améliorent la structure de l'eau, en présence de protéines. L'étude des systèmes Sucre / Electrolyte est donc utile pour caractériser les interactions des sucres avec les électrolytes mais également pour approfondir la connaissance des mécanismes d'action régissant leurs activités biologiques [Banipal et al., (2000) ; Zhuo et al., (2008)].

Ainsi, différentes méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer les propriétés caractéristiques du sucre pour diverses compositions d'électrolytes. Elles sont reportées dans le tableau [I.5].

Méthode	Grandeur caractéristique	Références
Electrochimique	γ, μ, h, s	Zhuo et al., (2000, 2008)
Calorimétrique	Capacité calorifique molaire apparente, $C_{p\phi S}$	Banipal et al., (2000, 2002)
Viscosimétrique	Coefficient de Jones-Doyle, B	Banipal et al., (2010b, 2011)
Acoustique et Ultrasonore	Compressibilité molaire apparente isentrope, K_S	Galema et al., (1991)
Densitométrique	Volume molaire apparent, $V_{\phi S}$	Zhuo et al., (2002) Banipal et al., (2000)

Tableau I.5 : Méthodes de caractérisation ainsi que leurs grandeurs thermodynamiques associées.

Chaque méthode permet de déterminer une (ou des) grandeur(s) caractéristique(s) associée(s) et, de ce fait, de caractériser, pour une composition ionique donnée, l'hydratation du sucre dans le système considéré.

Par exemple, la variation des volumes molaires apparents du saccharose en présence de NaCl et KCl a été attribuée à la déshydratation du sucre par l'électrolyte [Sangster et al., (1976)]. Ces travaux ont été confirmés par d'autres auteurs [Zhuo et al., (2000) et Banipal et al., (2002)].

Quelle que soit la méthode employée, les résultats ont été interprétés selon le modèle d'interactions structurales [Gurney, (1953)]. Le cas général présenté auparavant se réduit aux trois interactions suivantes :

- (i) : groupement hydrophile / cation : entre la partie hydrophile du sucre (-OH, -C=O, et -O-) et le cation de l'électrolyte
- (ii) : groupement hydrophile / anion : entre le groupement hydrophile de la molécule de sucre (-OH, -C=O, et -O-) et l'anion de l'électrolyte
- (iii) : groupement hydrophobe / ion : entre le groupement hydrophobe de la molécule de sucre (radical -CH, -CH₂, -CH₃) et les ions de l'électrolyte.

Dans cette étude, on ne s'intéresse qu'aux propriétés volumiques, et plus particulièrement aux volumes de transfert obtenus à partir de la détermination des volumes molaires apparents. Ces grandeurs ainsi que la méthode employée pour les déterminer seront détaillées dans le chapitre suivant.

D'une manière générale, les volumes de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$, rendent compte des interactions liées à l'ajout de l'électrolyte dans les systèmes Sucre / Electrolyte. Ces grandeurs sont assimilées aux volumes d'excès, v^{EX} , présentées précédemment pour les solutions d'électrolytes (partie I.3.1).

D'après le modèle des interactions structurales d'hydratation, une valeur positive du volume de transfert indique que les interactions attractives hydrophile / cation sont dominantes. A l'inverse, les interactions répulsives hydrophile / anion et hydrophobe / ion conduisent à une valeur négative. L'ensemble des études réalisées avec des systèmes Sucre / Electrolyte a montré que, quel que soit le système considéré, le volume de transfert est systématiquement positif, ce qui montre que les interactions hydrophile / cation sont dominantes. De plus, la valeur augmente avec la concentration en électrolyte, indiquant que la force des interactions hydrophile / cation augmente [Banipal et al., (2009)].

Par ailleurs, une expression du volume molaire partiel standard du sucre, équation [I.2], a été proposée par Shahidi, et al., (1976) :

$$V_S^\circ = V_{\text{int}} - V_{\text{rétrécissement}} \quad \text{I.2}$$

$$= V_{\text{int}} - n \cdot \sigma_S \quad \text{I.3}$$

Avec :

- V_{int} : volume intrinsèque du sucre
- σ_S : rétrécissement dû aux interactions Sucre / Eau
- n : nombre de sites à liaisons hydrogène sur la molécule de sucre

Ces auteurs supposent que les valeurs de V_{int} sont identiques dans l'eau et dans l'électrolyte. Ainsi, les variations du volume molaire partiel standard des sucres induites par la présence de l'électrolyte sont liées aux phénomènes d'hydratation, et plus particulièrement à un rétrécissement (ou contraction). L'augmentation du volume molaire partiel standard, V_S° , observé en présence d'électrolyte s'explique alors par une diminution du nombre de sites à liaisons hydrogène disponibles sur la molécule de sucre, qui par conséquent induit une plus faible hydratation.

De nombreuses études se sont intéressées aux phénomènes d'hydratation des sucres à partir de la détermination des propriétés volumiques dans les systèmes Sucre / Electrolyte afin d'étudier l'influence de la stéréochimie des sucres sur les interactions en présence d'électrolyte.

Les travaux de Zhuo ont systématiquement été menés pour le xylose, glucose, arabinose et galactose [Zhuo et al., (2000, 2001 et 2005)] tandis que ceux de Banipal ont été effectués pour une gamme de sucres plus étendue, mono-, di-, et trisaccharides, [Banipal et al., (2000, 2002, 2009, 2010a et 2010b)].

Il est intéressant de souligner que ces études n'ont pas été réalisées pour une même gamme de molalité en soluté. Les études réalisées par Banipal et al. ont été effectuées pour des faibles molalité en sucres (0,04-0,35 mol.kg⁻¹) et des molalités en électrolytes comprises entre et 0,5 et 3,0 mol.kg⁻¹, tandis que les travaux réalisées par Zhuo et al. ont été effectués sur une

gamme de molalité en sucre plus étendue (0,2-1,2 mol.kg⁻¹) pour des molalités en électrolyte comprises entre et 0,15 et 1 mol.kg⁻¹.

Néanmoins, les résultats obtenus ont montré des tendances similaires indépendamment de la gamme de molalité.

Il semble que la position des groupements hydroxyles du sucre intervient sur la modification de la structure de l'eau. Cependant, les auteurs montrent quelques exceptions qui mettent en évidence que la relation entre l'hydratation des sucres et leur conformation dans les solutions Sucre / Electrolyte n'est pas clairement établie.

Par ailleurs, pour les systèmes Sucre / Electrolyte, ces études ont montré que le volume de transfert est toujours positif et qu'il augmente pour des concentrations en électrolyte croissantes.

Nous rappelons que le signe des volumes de transfert indique que ce sont les interactions entre le groupement hydrophile du sucre et le cation de l'électrolyte qui sont dominantes.

Quelques études se sont également intéressées à l'influence de la nature de l'électrolyte sur la déshydratation du sucre.

Les volumes de transfert des sucres ont été déterminés pour différents électrolytes NaCl, KCl et MgCl₂ comportant un anion commun (Cl⁻) [Banipal et al., (2002, 2009 et 2010a)]. L'intérêt de cette étude est qu'elle compare deux familles d'électrolytes, ce qui est rarement le cas.

Les valeurs ont par ailleurs montré que les électrolytes 2:1 ont plus d'influence sur les volumes de transfert que les électrolytes 1:1 (NaCl et KCl), ce qui indique que les sucres ont de plus fortes interactions avec les cations divalents (Mg²⁺) qu'avec les monovalents (Na⁺ et K⁺).

Les volumes de transfert ont également été déterminés pour divers électrolytes comportant un cation commun (Na⁺). L'influence de NaCl, NaBr et NaI sur la déshydratation du sucre a été étudiée par Zhuo et al., (2000), (2001) et (2005), tandis que Banipal et al., (2002), (2010b) ont comparé les effets de NaCl et NaCH₃COO.

L'ensemble de ces travaux montrent que l'ordre suivant lequel les électrolytes déshydratent le sucre est différent selon le sucre considéré. Il est donc difficile de dégager une tendance concernant l'influence de la nature de l'anion.

Par ailleurs, il est important de remarquer qu'aucune étude n'a été effectuée avec des anions divalents.

En résumé, ces travaux ont été essentiellement focalisés sur la relation entre les interactions Sucre / Electrolyte en fonction de la conformation des sucres.

Cependant, nous avons souligné que peu de résultats portent sur l'influence de la nature de l'électrolyte, les études présentées n'ayant pas vraiment dégagé de tendance claire.

Les études concernent essentiellement des électrolytes comportant des ions monovalents. Il serait intéressant d'étudier l'influence des ions divalents (cations et anions) sur la déshydratation du sucre.

I.4 Modélisation du transfert de matière :

De nombreux modèles, reposant sur des considérations et hypothèses différentes, ont été proposés et sont encore développés à l'heure actuelle.

Les modèles permettent de décrire le transfert de solutés à travers des membranes et ils sont également utilisés pour relier le flux de soluté à la force agissante.

Notre choix s'est porté sur le modèle hydrodynamique car il permet une description des phénomènes de transport grâce à la détermination de paramètres caractéristiques des systèmes étudiés tels que les rayons de pore et de soluté qui présentent l'avantage d'avoir une dimension physique.

I.4.1 Filtration :

Dans un premier temps, nous présentons le modèle de filtration, puis le modèle de diffusion, qui est un cas particulier de la filtration.

L'approche hydrodynamique telle qu'elle est présentée dans la bibliographie permet de décrire le transport d'une molécule neutre au sein d'un milieu poreux [Deen, (1987)].

Les hypothèses sont les suivantes :

- la membrane est constituée d'un réseau de pores droits et parallèles de géométrie cylindrique,
- les rayons du pore et de l'espèce neutre sont très grands devant celui du solvant, alors considéré comme un milieu continu,

- la longueur du pore L est très supérieure à son rayon r_p (ce qui permet de négliger les effets de bord)
- le support de la membrane n'est pas sélectif vis-à-vis de l'espèce neutre (celui-ci ne sera donc pas pris en compte dans le modèle).

Toutes les grandeurs (flux, vitesse, concentration), définies par le modèle, sont moyennées radialement. Les équations sont par la suite présentées en détail.

Sur la base de ces hypothèses, le mécanisme de transfert d'une espèce est modélisé par une succession d'étapes :

- transfert dans la couche de polarisation
- « partage » à l'interface solution d'alimentation-membrane
- transfert dans la membrane décrit selon le mode de fonctionnement
- « partage » à l'interface membrane-perméat

Par ailleurs, la sélectivité d'une membrane envers une espèce, i.e. sa capacité à retenir l'espèce, est caractérisée par un paramètre, R , appelé rétention, qui relie les concentrations de part et d'autre de la membrane. On parle de « rétention observée », R_{obs} , lorsque la concentration dans l'alimentation est prise égale à la concentration hors couche de polarisation et de « rétention intrinsèque », R_{int} , lorsqu'il s'agit de la concentration à la membrane. Dans tous les cas, R_{obs} est donc plus faible que R_{int} .

Rétention observée, R_{obs} :

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_0} \quad \text{I.4}$$

Rétention intrinsèque, R_{int} :

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad \text{I.5}$$

Avec :

- c_p : concentration dans le perméat

Dans nos conditions expérimentales, nous négligerons le transfert dans la couche de polarisation. La concentration à la membrane, c_m , est donc considérée égale à la concentration d'alimentation, c_0 . Cette hypothèse sera justifiée par la suite (voir le chapitre II). Ainsi les valeurs de R_{int} et de R_{obs} sont identiques.

Sachant que les effets de bord sont négligés à l'entrée ($x = 0$) et à la sortie du pore ($x = L$), on peut considérer que les solutions à l'extérieur du pore sont en équilibre avec les solutions adjacentes à l'intérieur des pores. Cet équilibre, établi de façon infiniment rapide devant les autres phénomènes de transfert, se traduit par des coefficients de partage, Φ , en entrée (côté alimentation) et en sortie du pore (côté perméat) :

$$\Phi_{entrée} = \frac{\overline{c_{(x=0)}}}{c_m} \quad \text{et} \quad \Phi_{sortie} = \frac{\overline{c_{(x=L)}}}{c_p} \quad \text{I.6}$$

Avec :

- \overline{c} : concentration dans le pore

Le coefficient de partage s'exprime de façon simple dans le cas de molécules neutres retenues par effet stérique seul [Ferry, (1935)]. Le coefficient de partage tel qu'il est introduit par Ferry définit l'exclusion des espèces d'une région annulaire d'épaisseur égale à leur rayon. L'aire accessible au soluté est donc inférieure à celle du pore.

Φ est indépendant de la concentration et des conditions opératoires. Il est identique de part et d'autre du pore et ne dépend que du rapport. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\Phi_{entrée} = \Phi_{sortie} = \Phi = \left[1 - \frac{r_s}{r_p} \right]^2 = (1 - \lambda)^2 \quad \text{I.7}$$

L'équation de Nernst-Planck étendue est à la base des modèles de transport actuels [Anderson et al., (1974) ; Deen et al., (1980)]. Il s'agit de l'équation classique du transport d'une espèce en solution diluée établie en filtration et corrigée par des coefficients hydrodynamiques K_c et K_d . Dans l'équation [I-8], K_d rend compte de la gêne occasionnée par le pore sur le flux

diffusif (diminution du degré de liberté de l'espèce entre la solution et le pore). K_c représente quant à lui l'effet des forces de friction dues au pore sur le flux convectif.

Ces deux coefficients dépendent à la fois du rapport $\lambda = r_s/r_p$ et de la position radiale à l'intérieur du pore.

Le flux de soluté dans la membrane s'exprime alors :

$$\overline{J_S} = -K_d \cdot D_\infty \cdot \frac{d\bar{c}}{dx} + K_c \cdot \bar{c} \cdot V \quad \text{I.8}$$

Avec :

- $\overline{J_S}$: flux molaire de soluté dans la membrane
- V : vitesse du fluide dans le pore

Il a été établi que l'effet de la taille finie des pores sur la diffusion et la convection peut-être estimé raisonnablement en ne considérant que les valeurs de K_d et K_c au centre des pores [Deen, (1987) ; Bowen et al., (1997)].

Ces deux coefficients peuvent être déterminés numériquement à partir de nombreuses expressions analytiques disponibles dans la bibliographie.

Nous avons choisi les expressions valables pour des valeurs de λ comprises entre 0,05 et 0,95 [Deen, (1987)] :

$$K_d = 1 - 2,3 \cdot \lambda + 1,154 \cdot \lambda^2 + 0,224 \cdot \lambda^3 \quad \text{I.9}$$

$$K_c = (2 - \Phi) \cdot (1 + 0,054 \cdot \lambda - 0,988 \cdot \lambda^2 + 0,441 \cdot \lambda^3) \quad \text{I.10}$$

L'intégration de [I.8] (équ. de Nernst-Planck étendue) sur la longueur du pore conduit à l'expression du flux de soluté dans la membrane :

$$\overline{J_S} = K_c \cdot \Phi \cdot V \cdot \frac{c_p - c_m \cdot \exp(Pe_p)}{1 - \exp(Pe_p)} \quad \text{I.11}$$

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

$$Pe_p = \frac{K_c \cdot V \cdot L}{K_d \cdot D_\infty} \quad \text{I.12}$$

L'équation de continuité permet de relier le flux de soluté dans la solution d'alimentation au flux de soluté à travers la membrane par l'intermédiaire de la porosité membranaire ε :

$$\overline{J_S} = \frac{J_S}{\varepsilon} \quad \text{I.13}$$

Avec $J_v = \varepsilon \times V$, le flux de soluté à la sortie du pore devient :

$$J_S = K_c \cdot \Phi \cdot J_v \cdot \frac{c_p - c_m \cdot \exp(Pe_p)}{1 - \exp(Pe_p)} \quad \text{I.14}$$

En utilisant les relations, $J_S = J_v \times C_p$ et $R_{\text{int}} = 1 - \frac{c_p}{c_m}$, l'équation [I.14] devient :

$$R_{\text{int}} = \frac{R_\infty [1 - \exp(Pe_p)]}{R_\infty - \exp(Pe_p)} \quad \text{I.15}$$

La modélisation globale de la rétention d'une espèce neutre à travers la membrane est décrite par l'équation [I-15] qui fait intervenir deux paramètres :

- la rétention infinie, R_∞ :

$$R_\infty = 1 - \Phi \cdot K_c \quad \text{I.16}$$

- le nombre de Peclet dans le pore, Pe_p :

$$Pe_p = \frac{J_v}{k_p} \quad \text{I.17}$$

Avec :

- k_p : coefficient de transfert

La modélisation peut se faire à une échelle plus microscopique en faisant apparaître les coefficients K_d et K_c . Le nombre de Peclet dans le pore s'écrit alors :

$$Pe_p = \frac{K_c}{K_d \cdot D_\infty} \cdot \frac{L}{\varepsilon} \cdot J_v \quad \text{I.18}$$

Compte tenu des expressions de K_c , K_d et Φ , la rétention intrinsèque d'un soluté neutre, déterminée en fonction du flux de perméation dépend donc :

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

Il est possible de s'affranchir d'un paramètre, L/ε , difficile à déterminer expérimentalement, en supposant que l'écoulement suit une loi de type Poiseuille à l'intérieur du pore [Rosa et al., (1994) ; Bowen et al., (2002) et Bandini et al., (2003)].

La vitesse dans le pore s'exprime de la façon suivante :

$$V = \frac{\Delta P \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu_w \cdot L} \quad \text{I.19}$$

Avec :

- ΔP : pression transmembranaire
- μ_w : viscosité du solvant, ici l'eau

En remplaçant la vitesse V par son expression dans l'équation $J_v = \varepsilon \times V$, on obtient :

$$J_v = \frac{\varepsilon}{L} \cdot \frac{\Delta P \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu_w} \quad \text{I.20}$$

Par ailleurs, la résistance de la membrane, R_m , est définie selon la loi de Darcy, par l'équation:

$$J_v = Lp \times \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot R_m} \quad \text{I.21}$$

Avec :

- Lp : perméabilité hydraulique de la membrane

L'identification entre les deux équations [I-20] et [I-21] donne l'expression de la résistance membranaire en fonction du paramètre L/ε :

$$R_m = \frac{L}{\varepsilon} \cdot \frac{8}{r_p^2} \quad \text{I.22}$$

Afin d'éliminer l'inconnue L/ε , on remplace son expression dans l'équation [I-18] par celle donnée dans l'équation [I-22].

Le nombre de Peclet dans le pore est alors calculé à partir de la résistance membranaire :

$$Pe_p = \frac{K_c \cdot r_p^2}{8 \cdot K_d \cdot D_\infty} \cdot R_m \cdot J_v \quad \text{I.23}$$

Le tableau [I.6] récapitule les différentes équations du modèle qui permettent de décrire le transfert d'une espèce neutre à travers la membrane.

Modélisation Macroscopique	
▪ <u>Equations</u> :	$R_{\text{int}} = \frac{R_{\infty} [1 - \exp(-Pe_p)]}{R_{\infty} - \exp(-Pe_p)} \quad [\text{I.15}]$
	$\text{Avec } Pe_p = \frac{J_v}{k_p} \quad [\text{I.17}]$
▪ <u>Paramètres Opératoires</u> : - données : J_v, R_{int} - paramètres ajustables : k_p, R_{∞}	
Modélisation Microscopique	
▪ <u>Equations</u> :	$Pe_p = \frac{K_c \cdot r_p^2}{8 \cdot K_d \cdot D_{\infty}} \cdot R_m \cdot J_v \quad [\text{I.23}]$
	$K_c = (2 - \Phi) \cdot (1 + 0,054 \cdot \lambda - 0,988 \cdot \lambda^2 + 0,441 \cdot \lambda^3) \quad [\text{I.9}]$
	$K_d = 1 - 2,3 \cdot \lambda + 1,154 \cdot \lambda^2 + 0,224 \cdot \lambda^3 \quad [\text{I.10}]$
	$\Phi = (1 - \lambda)^2 \quad [\text{I.7}]$
	$R_m = \frac{L}{\varepsilon} \cdot \frac{8}{r_p^2} \quad [\text{I.22}]$
▪ <u>Paramètres Opératoires</u> : - données : $J_v, R_{\text{int}}, R_m, D_{\infty}, r_p$ ou r_s - paramètre ajustable : $\lambda = r_s / r_p$	

Tableau I.6 : Récapitulatif des équations du modèle établies en filtration pour une modélisation à deux échelles.

Dans un premier temps, la modélisation macroscopique du transfert de l'espèce neutre à travers la membrane va être utilisée pour lisser les courbes expérimentales R en fonction de J_v et, de ce fait, tester la robustesse du modèle. Ces résultats seront présentés dans le chapitre IV.

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes étudiés, la modélisation microscopique sera effectuée en considérant les expressions des coefficients hydrodynamiques K_c et K_d . Cette modélisation permet de simuler les grandeurs microscopiques, i.e. les variations de la taille du soluté et du pore (r_s et r_p), qui seraient à l'origine de l'augmentation du transfert en présence d'électrolyte. Ainsi, les résultats ne seront plus interprétés par les modifications des

grandeurs macroscopiques des systèmes étudiés mais plutôt en termes de variations liées plus spécifiquement à la taille apparente du soluté (r_s) ou à celle du pore de la membrane (r_p).

L'évaluation des rayons à partir des grandeurs sera réalisée dans le chapitre V.

Dans la bibliographie, on dispose de différentes valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie, D_∞ . On peut ainsi calculer les rayons de soluté, r_s , à partir de l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_s = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \Pi \cdot \mu_w \cdot D_\infty} \quad \text{I.24}$$

Avec :

- k_B : constante de Boltzmann
- T : température

Ces valeurs sont reportées dans le tableau [I.7]. Il faut souligner que peu de références concernent simultanément les trois espèces considérées dans cette étude.

Références	Xylose		Glucose		Saccharose	
	$D_\infty \times 10^{-10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$r_s \times 10^{-10}$ (m)	$D_\infty \times 10^{-10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$r_s \times 10^{-10}$ (m)	$D_\infty \times 10^{-10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$r_s \times 10^{-10}$ (m)
McLaughlin, (1969)	-	-	-	-	5,20	4,71
Uedaira et al., (1969)	7,50	3,27	-	-	-	-
Nakao et al., (1981)	-	-	6,91	3,55	5,19	4,72
Shibusawa, (1987)	7,50*	3,27*	7,38	3,32	5,69	4,31
Lide, (2003)	-	-	6,70	3,66	5,19	4,72
Nghiem et al., (2004)	8,45	2,90	-	-	-	-
Sjöman et al., (2007)	7,50*	3,27*	6,72	3,65	-	-
Mogi et al., (2007)	7,68	3,19	6,75	3,63	5,46	4,49

Tableau I.7 : Coefficient de diffusion en solution et rayon des sucres –
T = 25°C - *Uedaira et al. (1969).

On constate que les valeurs diffèrent suivant les auteurs. Les rayons de sucre considérés dans nos travaux sont ceux déterminés par Mogi et al., (2007). En effet, ce sont les seules valeurs évaluées pour les trois sucres à partir d'une même méthode.

On constate que, pour un sucre donné, une variation de 10% est observée entre la valeur la plus faible et la plus élevée. Selon la valeur prise en compte dans le calcul, on obtiendra des rétentions différentes.

Nous nous intéressons maintenant à évaluer la sensibilité de la rétention vis-à-vis du paramètre λ , défini par le rapport entre le rayon de soluté sur le rayon de pore.

Les rétentions calculées par le modèle (équation [I.15]) sont tracées en fonction de λ , sur la figure [I.3], pour une valeur donnée du nombre Pe_p , de façon à ne conserver qu'une variable.

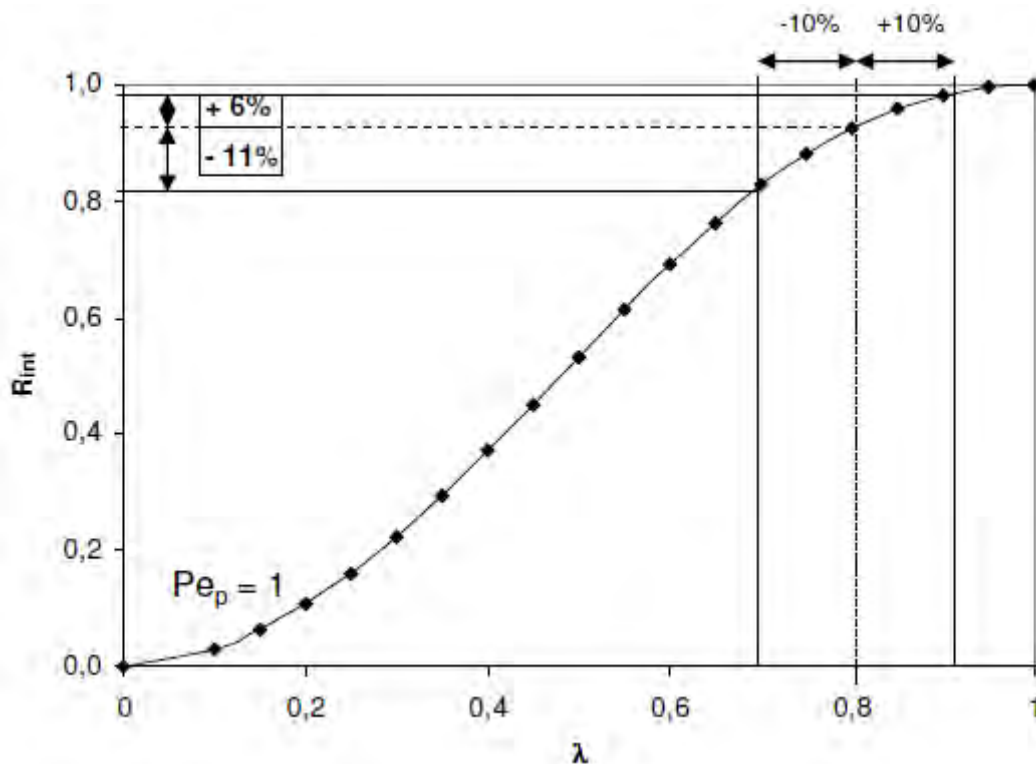


Figure I.3 : Valeurs calculées de R_{int} en fonction de λ pour un nombre de Peclet fixé ($Pe_p=1$) à partir des équations [I.10], [I.15] et [I.16].

Notre domaine expérimental, correspondant à des valeurs de λ comprises entre $0,71 < \lambda < 0,92$, est représenté sur la figure.

Pour une valeur de λ de 0,8, on observe qu'une variation de $\pm 10\%$ entraîne une variation de R_{int} de l'ordre de $\pm 10\%$.

Nous pouvons d'ores et déjà comparer l'ordre de grandeur des valeurs calculées avec celles déterminées dans la bibliographie (tableau [I.1] partie I.1). Nous avons montré que les effets observés en présence d'électrolyte entraînent une diminution de rétention de l'ordre de 15-30% [Bargeman et al., (2005) ; Bouchoux et al., (2005)].

On constate que, dans nos conditions, l'amplitude minimale de variation de la rétention est de l'ordre de grandeur de sa sensibilité vis-à-vis du paramètre λ .

Ainsi, afin d'optimiser la précision sur la variation de la rétention, il est nécessaire de prendre en compte dans le modèle des valeurs initiales de r_s ou r_p les plus fiables possibles.

I.4.2 Diffusion :

Nous avons montré que le flux de soluté en filtration est donné par l'équation [I.14] rappelée ci-dessous :

$$J_S = K_c \cdot \Phi \cdot J_v \cdot \frac{c_p - c_m \cdot \exp(Pe_p)}{1 - \exp(Pe_p)}$$

En faisant les hypothèses suivantes :

- le régime de diffusion est une condition limite de la filtration, pour laquelle $J_v \rightarrow 0$ ($Pe_p \ll 1$ et $\exp(Pe_p) \approx 1 + Pe_p$)
- le transfert dans la couche de polarisation est négligeable, le gradient de concentration est constant quelles que soient les conditions expérimentales, soit $\Delta C = c_m - c_p$.

L'expression du flux de soluté à la sortie du pore devient :

$$J_S = \frac{\Phi \cdot K_d \cdot D_\infty \cdot \varepsilon}{L} \cdot \Delta C \quad \text{I.25}$$

Le coefficient hydrodynamique, K_d , est calculé à partir de l'équation [I.9] qui est rappelée ci-dessous :

$$K_d = 1 - 2,3 \cdot \lambda + 1,154 \cdot \lambda^2 + 0,224 \cdot \lambda^3$$

Le flux de soluté s'exprime également à partir d'une équation plus générale faisant intervenir un coefficient de transfert dans les pores, k_{app} , qui est le rapport entre le coefficient de diffusion apparent, D_{app} et la longueur du pore, L :

$$J_S = k_{app} \times \Delta C = \frac{D_{app}}{L} \cdot \Delta C \quad \text{I.26}$$

Le coefficient de diffusion apparent décrit la diffusion à travers l'espace poreux. Il est macroscopique puisqu'il ne prend pas en compte les pores individuels mais l'espace poreux dans son ensemble.

L'identification entre les équations [I.25] et [I.26] donne l'expression du coefficient de transfert dans les pores et du coefficient de diffusion apparent :

$$k_{app} = \frac{\Phi \cdot K_d \cdot D_\infty \cdot \varepsilon}{L} \quad \text{I.27}$$

$$D_{app} = \Phi \cdot K_d \cdot \varepsilon \cdot D_\infty \quad \text{I.28}$$

Le rapport entre le coefficient de diffusion apparent, D_{app} , et le coefficient de diffusion en solution, D_∞ , est calculé à partir de l'équation :

$$\frac{D_{app}}{D_\infty} = \Phi \cdot K_d \cdot \varepsilon \quad \text{I.29}$$

Le tableau [I.8] rappelle les équations du modèle de diffusion afin de décrire le transfert d'une espèce neutre à travers une membrane.

Modélisation Macroscopique	
▪ <u>Equations</u> :	$J_S = k_{app} \times \Delta C = \frac{D_{app}}{L} \cdot \Delta C$ [I.26]
▪ <u>Paramètres Opératoires</u> :	
- données :	$J_S, \Delta C, L$
- paramètre ajustable :	D_{app}
Modélisation Microscopique	
▪ <u>Equations</u> :	$J_S = \frac{\Phi \cdot K_d \cdot D_\infty \cdot \varepsilon}{L} \cdot \Delta C$ [I.27]
	$K_d = 1 - 2,3 \cdot \lambda + 1,154 \cdot \lambda^2 + 0,224 \cdot \lambda^3$ [I.9]
	$\Phi = (1 - \lambda)^2$ [I.7]
▪ <u>Paramètres Opératoires</u> :	
- données :	$J_S, \Delta C, D_\infty, r_p$ ou r_s
- paramètre ajustable :	$\lambda = r_s / r_p$

Tableau I.8 : Récapitulatif des équations du modèle établies en diffusion pour une modélisation à deux échelles.

La modélisation macroscopique permet de déterminer le coefficient de transfert, k_{app} , et le coefficient de diffusion apparent, D_{app} , qui décrivent le transfert du soluté à travers la membrane. Ces résultats seront discutés dans le chapitre V.

Puis, nous évaluerons les tailles du soluté à partir d'une modélisation à l'échelle microscopique. Le rayon de soluté sera déterminé dans le chapitre V pour les conditions étudiées.

Dans la partie suivante, nous nous intéressons à la sensibilité du paramètre λ , rapport du rayon de soluté sur le rayon de pore, sur la variation du rapport de coefficient de diffusion D_{app}/D_∞ .

La figure [I.4] montre les variations du rapport D_{app}/D_∞ en fonction de λ , calculées pour une porosité donnée, égale à 0,05, qui correspond à la valeur moyenne de la porosité d'une membrane de NF.

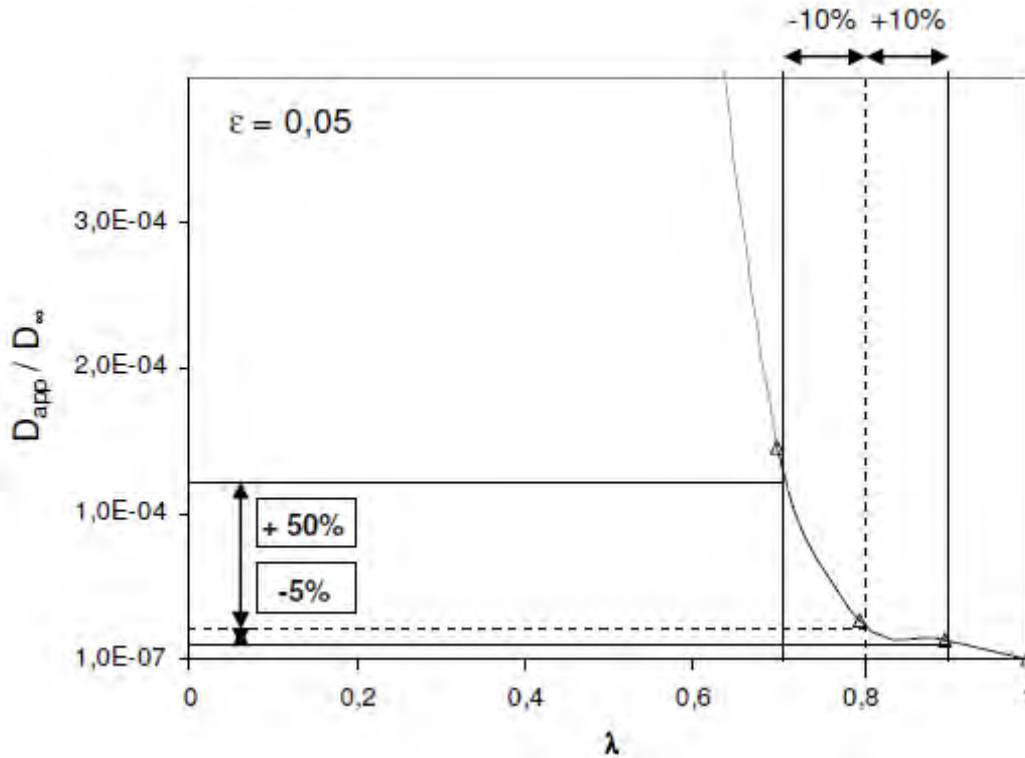


Figure I.4 : Valeurs calculées de D_{app} / D_{∞} en fonction de λ pour une porosité fixée ($\epsilon=0,05$) à partir des équations [I.9] et [I.29].

Pour un rapport de λ de 0,8, on remarque qu'une variation de $\pm 10\%$, entraîne une variation du rapport D_{app} / D_{∞} comprise entre 5 et 50%. Ces valeurs montrent que, pour un λ compris entre 0,71 et 0,92, la valeur du rapport des coefficients de diffusion est très sensible à la variation de λ , et donc à celle de r_p ou de r_s .

Les calculs qui précèdent montrent donc que, dans notre domaine de travail, le coefficient de diffusion est beaucoup plus sensible (5-50%) à une variation de λ que la rétention obtenue en filtration ($\pm 10\%$). Ainsi, pour une même variation des propriétés des solutés, variation de leur rayon en fonction de l'hydratation par exemple, l'amplitude de la variation du transfert correspondante sera plus importante en régime de diffusion qu'en régime de filtration.

I.5 Objectifs de l'étude et approche proposée :

Dans les procédés de nanofiltration (NF), différentes études ont mis en évidence ces dernières années une modification du transfert en présence d'électrolyte. Ces travaux ont par ailleurs montré que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte est élevée et qu'elle dépend de la nature de l'électrolyte.

Plusieurs hypothèses ont été proposées afin d'expliquer l'augmentation du transfert d'un soluté organique neutre lors de l'addition d'électrolyte.

La première consiste à considérer une augmentation de la taille des pores de la membrane. Elle s'appuie sur des études qui ont permis de montrer l'influence de la composition ionique sur la charge de la membrane. Il reste cependant à vérifier qu'une augmentation de la charge de la membrane peut effectivement conduire à un gonflement des pores.

La seconde réside dans une diminution de la taille apparente des solutés. Elle s'appuie sur des travaux qui ont mis en évidence que l'hydratation, et donc la taille des sucres, diminue en présence d'électrolyte.

A l'heure actuelle, il demeure difficile de dissocier l'impact de chaque phénomène sur le transfert global.

L'étude des systèmes PEG / Electrolyte réalisée avec deux membranes différentes, l'une inorganique et l'autre organique, a permis de montrer que la contribution relative des deux effets dépend de la composition de l'électrolyte [Escoda et al., (2010)]. Cette étude a également mis en évidence que, dans certaines conditions, les deux contributions sont du même ordre de grandeur.

Des résultats récents montrent que, avec des membranes échangeuses d'ions, la contribution due à la modification des propriétés de la membrane est majoritaire [Savignac, (2010)]. Néanmoins, ces résultats mettent en évidence que la contribution due à la présence de l'électrolyte en solution, bien que minoritaire, varie selon l'hydratation des ions de l'électrolyte.

Ainsi, différents travaux, réalisés avec des systèmes Soluté neutre / Electrolyte / Membrane différents, ont montré sans ambiguïté que la composition ionique affecte le transfert des solutés à travers les membranes, et que la variation de l'hydratation des espèces est, au moins pour partie, responsable des effets observés.

Cependant, à notre connaissance, la relation entre le transfert et les propriétés des espèces neutres, i.e. leur hydratation en présence d'électrolyte, n'a jamais été étudiée de façon systématique.

L'objectif de ce travail consiste donc à étudier les mécanismes qui contrôlent le transfert d'espèces organiques neutres à travers des membranes de NF, en se focalisant sur leur dépendance vis-à-vis de la composition ionique des solutions.

L'étude proposée s'articule de la manière suivante.

Dans le chapitre II, nous présenterons l'approche expérimentale adoptée (solutions, techniques analytiques, matériel,...). La méthode retenue pour caractériser l'hydratation des sucres et la méthodologie expérimentale développée, afin de dissocier les deux contributions sur le transfert global, en régime de filtration ou de diffusion y seront également détaillées.

L'étude des propriétés volumiques dans les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte sera présentée dans le chapitre III. La caractérisation de l'état d'hydratation des sucres en présence d'électrolyte sera effectuée. L'influence de la concentration et de la nature de l'électrolyte sur la modification de l'hydratation des sucres sera mise en évidence.

Les résultats seront interprétés sur la base des interactions Sucre / Electrolyte à partir du modèle des interactions structurales d'hydratation.

L'étude expérimentale du transfert fera l'objet du chapitre IV. Les grandeurs de transfert déterminées dans les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte seront présentées et discutées pour deux modes de fonctionnement (filtration et diffusion). Les résultats expérimentaux obtenus permettront, en premier lieu, de quantifier l'influence de la présence de l'électrolyte sur le transfert de sucre.

Nous chercherons ensuite à évaluer, plus particulièrement, l'impact dû à l'ajout de l'électrolyte sur les variations du transfert pour chaque mode considéré.

Nous comparerons également l'impact de l'électrolyte sur le transfert de sucre pour les deux modes, filtration et diffusion.

Dans le dernier chapitre, les grandeurs caractéristiques de la membrane (r_p) et des solutés (D_{app} , r_s) seront estimées à partir des résultats expérimentaux en utilisant le modèle

hydrodynamique. Les systèmes Sucre / Eau, considérés comme état de référence, seront utilisés pour déterminer le rayon de pore de la membrane, r_p . Les rayons de solutés seront ensuite déterminés dans les divers systèmes Sucre / Electrolyte.

Enfin, nous chercherons à établir une relation entre l'augmentation du transfert en présence d'électrolyte liée à la modification des propriétés du sucre et leur hydratation en solution, caractérisée de façon indépendante. Nous pourrions ainsi évaluer dans quelle mesure la diminution de la taille apparente des sucres, consécutive à leur déshydratation, peut effectivement expliquer l'augmentation de leur transfert.

Dans un dernier temps, nous présenterons les principales avancées de ce travail afin d'en dégager les perspectives.

Chapitre II. Mise en place de l'étude expérimentale

II.1 Solutés étudiés & Techniques analytiques

II.2 Caractérisation de l'hydratation des sucres

II.3 Etude du transfert de matière

II.3.1 Membrane & Conditionnement

II.3.2 Solutions

II.3.3 Filtration

II.3.3.1 Pilote de filtration tangentielle

II.3.3.2 Protocole expérimental

II.3.4 Diffusion

II.3.4.1 Membrane & Cellule de diffusion

II.3.4.2 Protocole opératoire

CHAPITRE II. MISE EN PLACE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériel et les méthodes utilisés au cours de cette étude.

Dans un premier temps, nous décrirons les solutés (sucre et électrolyte) ainsi que les méthodes analytiques développées pour déterminer leurs concentrations dans les systèmes considérés.

Dans un second temps, nous présenterons la méthode permettant de caractériser l'hydratation des sucres, la méthode densitométrique, basée sur la détermination des propriétés volumiques à partir de la mesure de la masse volumique.

Enfin, dans une dernière partie, nous mettrons en place l'étude concernant le transfert de matière à travers des membranes de nanofiltration pour deux modes de fonctionnement, filtration et diffusion. Dans chaque cas, nous décrirons les caractéristiques du dispositif expérimental (pilote de filtration et cellule de diffusion) ainsi que les différents protocoles opératoires mis en œuvre.

II.1 Solutés étudiés & Techniques analytiques :

Les solutés étudiés sont des sucres de tailles différentes. Les électrolytes ont été choisis en fonction de l'hydratation des ions qui les composent. En effet, l'étude bibliographique a montré que cette propriété joue un rôle important sur le transfert des espèces neutres.

Les différents sucres utilisés ainsi que leurs principales propriétés sont listés dans le tableau [II.1].

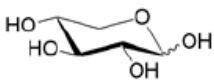
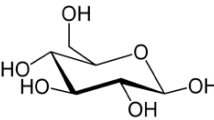
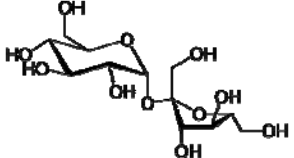
Nom	Formule brute	Formule développée	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Coefficient de diffusion D _∞ (m ² .s ⁻¹)*	Rayon de Stokes r _s (m)
Xylose	C ₅ H ₁₀ O ₆		150,13	7,68·10 ⁻¹⁰	3,19·10 ⁻¹⁰
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆		180,16	6,75·10 ⁻¹⁰	3,63·10 ⁻¹⁰
Saccharose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		342,29	5,46·10 ⁻¹⁰	4,49·10 ⁻¹⁰

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des solutés neutres étudiés - *Mogi et al., (2007) – T=25°C.

Dans cette étude, les coefficients de diffusion à dilution infinie déterminés par Mogi et al., (2007) sont considérés. En effet, ce sont les seules valeurs disponibles ayant été déterminées pour les trois sucres à partir d'une même méthode (tableau [I.7] du chapitre I). La technique utilisée est la méthode de dispersion de Taylor mise en œuvre à l'aide d'un réfractomètre (modèle L-7490, Hitachi, Japon).

A partir de l'équation de Stokes-Einstein (équation [I-24] rappelée ici), on peut calculer le rayon de soluté correspondant, également appelé rayon de Stokes, r_s :

$$r_s = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu_w \cdot D_\infty}$$

Avec :

- k_B : constante de Boltzmann
- μ_w : viscosité de l'eau
- D_∞ : coefficient de diffusion à dilution infinie
- T : température

Communément, ce rayon est assimilé au rayon hydraté apparent de la molécule puisqu'il provient de la mesure de la diffusivité en milieu aqueux.

Les différents électrolytes utilisés ainsi que leurs principales propriétés sont présentés dans le tableau [II.2].

Nom et abréviation		Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Nombre d'hydratation *		r _{hydraté} * (nm)	
			cation	anion	cation	anion
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	6,5	3,9	0,097	0,180
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	142,04	6,5	5,3	0,097	0,242
Chlorure de calcium	CaCl ₂ , 2H ₂ O	147,02	10,4	3,9	0,103	0,180
Chlorure de magnésium	MgCl ₂ , 6H ₂ O	203,31	11,7	3,9	0,070	0,180

Tableau II.2 : Principales caractéristiques des électrolytes étudiés - *Marcus, (1997) – T = 25°C.

Les nombres d'hydratation considérés sont ceux donnés par Marcus et al., (1997) car ils concernent tous les ions de notre étude déterminés à partir d'une même méthode, comme indiqué dans le tableau [I.2] du chapitre I.

Les solutions ont été préparées à partir de ces composés purs, (pureté ≈99%) fournis par Acros Organics (France), et d'eau ultrapure produite au laboratoire (Milli-Q RG, Millipore).

Pour les expériences de filtration, les concentrations en sucre dans les systèmes Sucre / Eau ont été déterminées par réfractométrie (réfractomètre Atago RX-5000).

Pour toutes les autres expériences, quel que soit le mode de fonctionnement (filtration ou diffusion), les concentrations en sucre dans les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte sont suivies par chromatographie liquide à l'aide d'une chaîne Dionex ICS 3000 (France). Les caractéristiques de cette chaîne et les conditions permettant une analyse optimale des composés sont réunies dans le tableau [II.3].

Chaîne HPLC – Dosage des sucres	
Colonne	CarboPac™ PA1
Pré-colonne	CarboPac
Température	30°C
Eluant	NaOH 150 mM à 1mL.min ⁻¹
Pompe	GP40
Détecteur ampérométrique	ED40
Passeur d'échantillons	AS500
Volume injection	25 µL

Tableau II.3 : Conditions pour l'analyse des sucres par chromatographie liquide.

La concentration des ions est également analysée en filtration par chromatographie liquide dans les systèmes Electrolyte / Eau et Sucre / Electrolyte. Les caractéristiques de la chaîne de chromatographie permettant le dosage des anions, sont données dans le tableau [II.4].

Chaîne HPLC – Dosage des ions	
Type d'ion	Anions
Colonne	IonPac™ AS11
Pré-colonne	IonPac
Température	30°C
Eluant	Composition : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Analyse Cl⁻ : NaOH 5mM ▪ Analyse SO₄²⁻ : <ul style="list-style-type: none"> - NaOH 5 mM -90% - NaOH 100 mM -10% Débit : 1 mL.min ⁻¹
Pompe	GP40
Suppresseur	ASRS
Détecteur conductimétrique	CD20
Passeur d'échantillons	AS500
Volume injection	25 µL

Tableau II.4 : Conditions pour le dosage des ions par chromatographie.

II.2 Caractérisation de l'hydratation des sucres :

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, de nombreux travaux ont été menés pour étudier les interactions dans les systèmes Sucre / Electrolyte et tout particulièrement les phénomènes d'hydratation.

Dans cette étude, nous avons choisi de mettre en place la méthode densitométrique.

La méthode consiste à déterminer les volumes molaires apparents des sucres à partir de la mesure de la masse volumique de différentes solutions de compositions variables, Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte.

Le volume molaire apparent du sucre dans le système Sucre / Electrolyte est déterminé à partir de l'expression :

$$V_{\phi S}(m_S, m_E) = \frac{M_S}{\rho} - \frac{(1000 + m_E \cdot M_E) \cdot (\rho - \rho_E)}{m_S \cdot \rho \cdot \rho_E} \quad \text{II.1}$$

Avec :

- M_E et M_S : masses molaires de l'électrolyte et du sucre
- m_E et m_S : molalités de l'électrolyte et du sucre
- ρ , ρ_E : masses volumiques des solutions Sucre / Electrolyte et Electrolyte / Eau, respectivement.

Pour le système Sucre / Eau, i.e. pour une molalité en électrolyte nulle, le cas ci-dessus se simplifie et l'équation [II-1] devient :

$$V_{\phi S}(m_S) = \frac{M_S}{\rho_S} - \frac{1000 \cdot (\rho_S - \rho_0)}{m_S \cdot \rho_S \cdot \rho_0} \quad \text{II.2}$$

Avec :

- ρ_S , ρ_0 : masses volumiques du système Sucre / Eau et de l'eau pure, respectivement.

Le détail du calcul qui permet d'établir les équations du volume molaire apparent des sucres dans les solutions Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte figure à l'annexe A-II.

Le volume molaire apparent du sucre est relié à la molalité selon l'équation de Masson [Hedwig (1988) ; Zielenkiewicz et al., (1996)] :

$$V_{\phi S} = V_{\phi S}^{\circ} + S_S^* \cdot m_S \quad \text{II.3}$$

Le volume molaire apparent à dilution infinie, $V_{\phi S}^{\circ}$, est égal au volume molaire partiel standard, V_S° , qui caractérise les interactions entre le sucre et le solvant.

S_S^* est la pente expérimentale, qui caractérise les interactions Sucre / Sucre [Sangster et al., (1976)].

Nous avons vu que les interactions dans les systèmes Electrolyte / Electrolyte sont caractérisées par le volume d'excès, v^{EX} (chapitre I partie I.3.1).

Dans les systèmes Sucre / Electrolyte, les interactions liées à l'ajout d'électrolyte dans la solution aqueuse de sucre sont caractérisées par le volume de transfert qui s'exprime selon la relation [Perron et al., (1978)] :

$$\Delta_t V_{\phi S} = V_{\phi S}(m_S, m_E) - V_{\phi S}(m_S) \quad \text{II.4}$$

Ces grandeurs seront interprétées par la suite en termes d'hydratation sur la base du modèle des interactions structurales d'hydratation.

Par ailleurs, la théorie de MacMillan-Mayer permet d'exprimer le volume de transfert en fonction de paramètres d'interaction de paires, triplets, ..., de la façon suivante [de Visser et al., (1977) ; Perron et al., (1978)] :

$$\begin{aligned} \Delta_t V_{\phi S} &= V_{\phi S}(m_S, m_E) - V_{\phi S}(m_S) \\ &= 2 \cdot \nu \cdot v_{ES} \cdot m_E + 3 \cdot \nu^2 \cdot v_{EES} \cdot m_E^2 + 3 \cdot \nu \cdot v_{ESS} \cdot m_E \cdot m_S + \dots \end{aligned} \quad \text{II.5}$$

Avec :

- ν : nombre d'ions dissociés de l'électrolyte
- v_{ES} : paramètre d'interaction de paires (Sucre / Electrolyte)
- v_{EES}, v_{ESS} : paramètre d'interaction de triplets (Electrolyte / Electrolyte / Sucre), (Electrolyte / Sucre / Sucre)

La valeur des paramètres d'interaction de paires de soluté, v_{ES} , donne une indication sur l'importance des interactions Sucre / Electrolyte, comme nous le discuterons dans le chapitre III.

Les solutions sont préparées sur la base de la molalité définie par le nombre de moles de soluté par kilogramme d'eau pure. La gamme de molalité pour les sucres et les électrolytes est comprise entre 0 et 2 mol.kg⁻¹ afin de correspondre aux travaux menés sur la détermination des grandeurs de transfert à travers des membranes.

Le mode de préparation des solutions est également un point clé, étant donnée la précision des mesures de masse volumique recherchée. Pour les systèmes contenant NaCl, les solutions ont été directement préparées du soluté dilué dans la quantité nécessaire d'eau. Par contre, pour les électrolytes contenant des ions très hygroscopiques, comme Na₂SO₄, CaCl₂ et MgCl₂, une méthode plus adaptée a dû être mise en place. Ainsi les solutions ont été préparées par dilution d'une solution mère en électrolyte ($C_{Na_2SO_4} = 0,18$; $C_{CaCl_2} = 0,15$ et $C_{MgCl_2} = 0,09$ g d'électrolyte / g solution) dans l'eau.

De cette façon, les erreurs sur la molalité sont évaluées $\pm 0,01\%$ pour les sucres et à $\pm 0,04\%$ pour tous les électrolytes.

La masse volumique des solutions est mesurée à l'aide d'un densimètre à tube en U oscillant (Model DMA 5000, Anton Paar, Autriche). Son mode de fonctionnement est basé sur une corrélation entre la fréquence de vibration du tube et la masse volumique de la solution contenue dans celui-ci.

La température de la cellule est fixée à 25°C et, elle est maintenue constante à $\pm 0,001^\circ\text{C}$.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, l'étalonnage de l'appareil est vérifié quotidiennement par la détermination des masses volumiques respectives de l'air et de l'eau mesurées à 20°C. Les valeurs obtenues doivent être de 0,001189 g.cm⁻³ pour l'air et de 0,998203 g.cm⁻³ pour l'eau (à $P_{\text{atm}} = 1013$ hPa). Les constantes d'étalonnage de l'instrument sont ajustées à partir de ces deux mesures lorsqu'une déviation supérieure à l'erreur de mesure, estimée à $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ g.cm⁻³, est observée.

Pour chaque solution, la mesure de la masse volumique est effectuée trois fois, en remplaçant la solution à chaque mesure. La valeur retenue est la moyenne des trois valeurs obtenues (écart maximum à la moyenne $\pm 3 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$).

Les mesures sont effectuées par séries de solutions, chaque série correspond à une molalité en électrolyte donnée pour des molalités de sucre croissantes.

A la fin de chaque série de mesures, le tube du densimètre est nettoyé à l'eau, à l'éthanol, puis séché à l'air. Une dernière vérification de la masse volumique de l'air et de l'eau est ensuite effectuée.

Afin de s'assurer de la précision des valeurs déterminées, un calcul d'incertitude est effectué sur le volume molaire apparent du sucre dans les solutions Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte.

Les détails du calcul sont présentés à l'annexe A-III. Les incertitudes sont calculées à partir des équations suivantes :

Solutions Sucre / Eau :

$$\Delta V_{\Phi S}(m_S) = \left[M_S + \frac{1000}{m_S} \right] \times \frac{\Delta \rho_S}{\rho_S^2} + \left[1000 \cdot \left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_S} \right) \right] \times \frac{\Delta m_S}{m_S^2}$$

Solutions Sucre / Electrolyte :

$$\begin{aligned} \Delta V_{\Phi S}(m_S, m_E) = & \left[M_S + \left(\frac{1000 + m_E \cdot M_E}{m_S} \right) \right] \times \frac{\Delta \rho}{\rho^2} \\ & + \left[\left(\frac{1000 + m_E \cdot M_E}{m_S} \right) \right] \times \frac{\Delta \rho_E}{\rho_E^2} \\ & + \left(\frac{(1000 + m_E \cdot M_E) \cdot (\rho + \rho_E)}{\rho_E \cdot \rho} \right) \times \frac{\Delta m_S}{m_S^2} \end{aligned}$$

Les incertitudes sur les volumes molaires apparents calculées en fonction de ces équations seront discutées dans le chapitre III.

II.3 Etude du transfert de matière :

II.3.1 Membrane & Conditionnement :

La membrane Filmtec™ NF commercialisée par la société Dow Chemical Compagny (« Dow ») a été utilisée.

Les quelques caractéristiques disponibles auprès du fournisseur sont consignées dans le tableau [II.5].

Membrane Filmtec™ NF	
Seuil de coupure	200 g.mol ⁻¹
Perméabilité hydraulique à 25°C	$2 \cdot 10^{-11}$ m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ ($R_m = 3,5 \cdot 10^{13}$ m ⁻¹)
Gamme de pH à 25°C	3-10 (1-12 en nettoyage)

Tableau II.5 : Membrane Filmtec™ NF : données fournisseur.

La membrane Filmtec NF est une membrane composite asymétrique constituée d'un support macroporeux en polysulfone et d'une couche active en polyamide. La structure de la membrane est illustrée sur la figure [II.1].

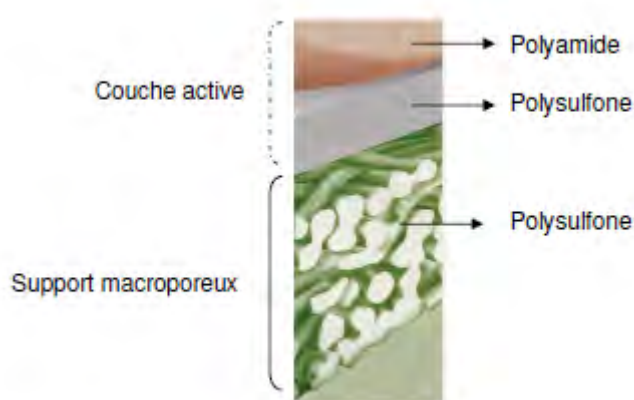


Figure II.1 : Structure membrane composite - Filmtec™ NF.

L'épaisseur totale de la membrane a été évaluée à 155 µm [Güell, 2009].

Le point isoélectrique de cette membrane (égal à pI=5,1) a été estimé par des mesures de potentiel d'écoulement [Tanninen et al., (2006) ; Hesampour et al., (2010)].

Le pH des solutions est voisin de 6 et par conséquent la membrane est chargée négativement dans nos conditions.

Quel que soit le mode considéré, filtration ou diffusion, une procédure expérimentale a été développée afin de dissocier l'influence de l'électrolyte sur le transfert de sucre liée à une modification des propriétés du sucre d'une part et des propriétés de la membrane d'autre part. Nous avons vu dans le chapitre I, que certains auteurs ont suggéré que l'addition d'un électrolyte peut entraîner une augmentation de la taille des pores suite à une augmentation de la charge de la membrane. Par ailleurs, des études ont montré que la charge de la membrane est principalement fixée par la dissociation des fonctions acido-basiques (fonctions carboxylique et amide en bout de chaîne polyamide) et à l'adsorption d'anions sur les sites hydrophobes [Bandini et al., (2005) ; Déon et al., (2011)]. Ainsi, pour une membrane chargée négativement, l'influence de l'électrolyte sur les propriétés de la membrane dépend de l'anion, qui fixe la charge de la membrane, aussi bien que de la nature du cation, le contre-ion de la membrane.

Afin d'obtenir un état stable de la membrane pour un électrolyte donné, il est nécessaire de la conditionner avec ce même électrolyte.

Ainsi, pour chaque électrolyte, la membrane est donc conditionnée par circulation puis par trempage dans la solution électrolytique à 1 éq.L^{-1} pendant 12 heures au minimum. La quantité d'ions en solution (2 éq) étant significativement plus élevée que la capacité d'échange de la membrane, de l'ordre de $0,3 \text{ méq.g}^{-1}$, soit environ $0,8 \text{ méq}$ par échantillon. On peut considérer que ce conditionnement permet d'atteindre un état stable, dès lors que la nature de l'électrolyte n'est pas modifiée [Schaep et al., (2001) ; Afonso et al., (2006)].

II.3.2 Solutions :

Les compositions des solutions étudiées, en filtration et en diffusion, sont regroupées dans les tableaux [II.6] et [II.7], respectivement.

La concentration en sucre est fixée à 1M pour les expériences en diffusion. Pour la filtration, la concentration en sucre est de 0,1 M, les pressions à utiliser étant trop élevées pour des concentrations supérieures, en particulier en présence d'électrolyte.

<i>Filtration</i>	
Solution	Composition
Sucre / Eau	Xylose (0,1 M) Glucose (0,1 M)
Electrolyte / Eau	NaCl (0,1 – 0,25 – 0,5 – 1 M) Na ₂ SO ₄ (0,05 – 0,125 – 0,25 – 0,5 M)
Sucre / Electrolyte	Xylose (0,1 M) + NaCl (0,1 – 1 M) Glucose (0,1 M) + NaCl (0,1 – 1 M) Glucose (0,1 M) + Na ₂ SO ₄ (0,125 et 0,25M)

Tableau II.6 : Compositions des solutions étudiées en filtration.

<i>Diffusion</i>	
Solution	Composition
Sucre / Eau	Xylose (1 M) Glucose (1 M) Saccharose (1 M)
Sucre / NaCl	Xylose (1 M) + NaCl (1 M) Glucose (1 M) + NaCl (1 M) Saccharose (1 M) + NaCl (1 M)
Sucre / Na ₂ SO ₄	Xylose (1 M) + Na ₂ SO ₄ (0,25 – 0,5 – 1 M) Glucose (1 M) + Na ₂ SO ₄ (0,25 – 0,5 M) Saccharose (1 M) + Na ₂ SO ₄ (0,25 – 0,5 M)
Sucre / CaCl ₂	Xylose (1 M) + CaCl ₂ (0,5 M) Glucose (1 M) + CaCl ₂ (0,5 M) Saccharose (1 M) + CaCl ₂ (0,5 M)
Sucre / MgCl ₂	Xylose (1 M) + MgCl ₂ (0,5 M) Glucose (1 M) + MgCl ₂ (0,5 M) Saccharose (1 M) + MgCl ₂ (0,5 M)

Tableau II.7 : Compositions des solutions étudiées en diffusion.

II.3.3 Filtration :

Dans cette partie, il s'agit de mettre en place l'étude concernant la filtration de sucres. Dans un premier temps, le pilote de filtration est présenté. Une deuxième partie est ensuite consacrée à la description du protocole opératoire qui permet de déterminer les densités de flux de soluté à partir des valeurs de la rétention des sucres dans les systèmes étudiés.

II.3.3.1 *Pilote de filtration tangentielle :*

La cellule de filtration utilisée est une cellule Sepa CF II, conçue par la société GE Osmonics. Cette cellule permet de reproduire, sur des surfaces membranaires faibles (surface utile 138 cm²), les conditions d'écoulement propres aux modules de filtration spiralés communément utilisés dans l'industrie. Une description du pilote a été précédemment présentée dans les travaux de Bouchoux, (2004).

La figure [II.2] donne le schéma de principe du pilote de filtration tangentielle.

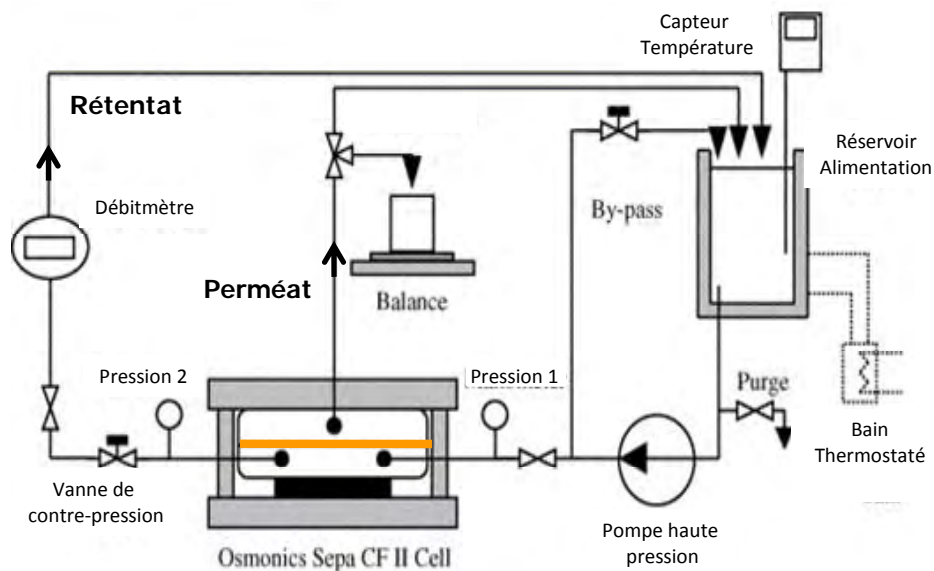


Figure II.2 : Schéma simplifié du pilote de filtration tangentielle.

Un réservoir double enveloppe de 5 litres, thermorégulé à 25°C et relié à une pompe haute pression, permet d'alimenter la cellule.

La pression transmembranaire est ajustée à l'aide d'une vanne à pointeau située en sortie de cellule. Deux capteurs de pression P_1 et P_2 , reliés à des indicateurs numériques, indiquent les pressions d'entrée et de sortie. La pression transmembranaire ΔP est calculée par la relation [II.6] :

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad \text{II.6}$$

Afin de travailler à une concentration d'alimentation constante, perméat et rétentat sont tous les deux recyclés dans le réservoir. Une vanne trois voies équipe la ligne perméat pour effectuer des prises d'échantillon et mesurer le débit de perméation par pesée d'un échantillon de perméat dans un intervalle de temps donné. Ces prises d'échantillon sont effectuées en tenant compte du volume mort du circuit perméat. Ce dernier a été estimé à 20 mL, au cours d'une étude précédente, par suivi de la conductivité du perméat lors de la filtration d'une solution saline [Bouchoux, (2004)].

Un débitmètre électromagnétique est disposé en sortie de cellule sur la ligne rétentat. Un régulateur permet d'asservir la pompe à une valeur de consigne du débit de rétentat. Ce dispositif permet ainsi de travailler à vitesse tangentielle constante à la membrane, notamment pour contrôler le phénomène de polarisation de concentration.

II.3.3.2 Protocole expérimental :

Le prétraitement de la membrane et la procédure de rinçage sont des étapes cruciales pour obtenir des résultats répétables. Dans cette étude, la membrane neuve est pré-compactée par circulation d'eau ultra-pure sous 20 bars, jusqu'à ce que le flux de perméation soit constant (J_v). Cette opération dure environ 30 minutes. A la fin de chaque manipulation, la membrane est nettoyée par circulation d'eau osmosée (2 x 2 Litres) et d'eau ultra-pure jusqu'à obtenir une conductivité de l'eau dans le réservoir d'alimentation inférieure à $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les conditions opératoires de la procédure de rinçage sont les suivantes : $T=25^\circ\text{C}$, 10 bars et $275 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

La perméabilité hydraulique de la membrane, L_p , est déterminée avant chaque expérience. Elle est calculée à partir de la pente de la droite correspondant à la variation du flux de

perméation de l'eau pure en fonction de la pression, suivant la loi de Darcy $J_v=f(\Delta P)$, présentée dans le chapitre I (équation [I.21]) et qui est rappelée ici :

$$J_v = L_p \times \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot R_m}$$

L'historique de la membrane utilisée dans cette étude est répertorié dans un tableau présenté à l'annexe A-IV. La perméabilité hydraulique varie entre $2,26 \times 10^{-11}$ et $3,11 \times 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la valeur moyenne est de $2,74 \times 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, le coefficient de régression linéaire est toujours supérieur à 0,991 et sa valeur moyenne est estimée à 0,996.

La perméabilité hydraulique calculée au début de chaque expérience est représentée en fonction du nombre d'expériences sur la figure [II.3].

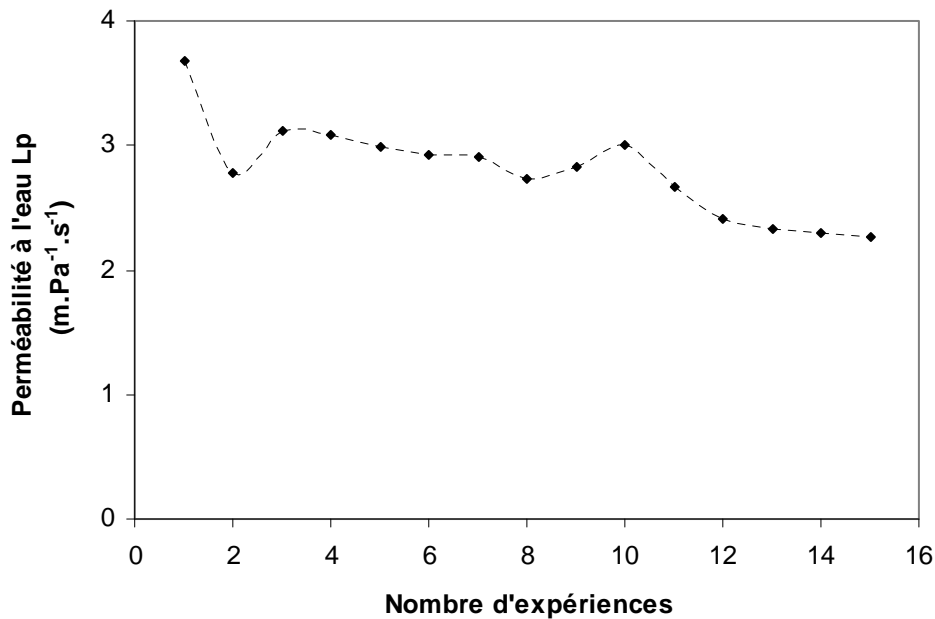


Figure II.3 : Perméabilité à l'eau L_p de la membrane utilisée – variation en fonction du nombre d'utilisation – $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure [II.3] montre l'évolution de la perméabilité hydraulique déterminée avant chaque expérience au cours de cette étude. On constate que la perméabilité varie de façon importante lors des deux premières utilisations. L'expérience correspondante étant celle du glucose dans l'eau, c'est pourquoi les rétentions obtenues pour cette expérience ne seront pas considérées dans la suite.

On remarque que pour les expériences suivantes, la perméabilité décroît régulièrement entre deux expériences, et que la variation est de l'ordre de 4%. La variation entre la 2^{ème} et la dernière expérience n'excède pas 20%.

Par ailleurs, aucun lien n'a pu être établi entre la diminution de la perméabilité de la membrane et les solutions utilisées. Ce phénomène semble donc lié à un « vieillissement » du matériau membranaire au cours de son utilisation. D'une manière générale, les variations peu élevées observées sur la perméabilité à l'eau confirment que la membrane employée est dans des conditions de perméabilité identiques pour chaque expérience. Ces résultats mettent en évidence la répétabilité des expériences effectuées sur une même membrane.

La perméabilité à l'eau moyenne obtenue ($2,74 \times 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est comparée à celle trouvée dans une étude précédente [Bargeman et al., (2005)]. On constate que la valeur issue de la bibliographie est plus faible ($1,42 \times 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cette différence est sans doute liée à la procédure de pré-traitement qui a été effectuée à une pression deux fois plus élevée par rapport à celle utilisée dans cette étude.

Afin de vérifier les caractéristiques de la membrane, la solution Sucre / Eau est systématiquement étudiée après l'étape de pré-traitement. Ce système constitue donc la référence.

La rétention des solutés dans les solutions Sucre / Eau et Electrolyte / Eau et Sucre / Electrolyte est ensuite déterminée. Pour cela, on fait circuler 2 L de la solution à un débit de 400 L.h^{-1} pour des pressions appliquées comprises entre 2 et 20 bars. Pour chaque pression, une quantité suffisante de perméat est prélevée en sortie de cellule. La masse recueillie, w , permet de calculer le flux de perméation, J_v , comme indiqué par l'équation [II.8] :

$$J_v = \frac{w}{\Delta t \cdot \rho \cdot S_m} \quad \text{II.8}$$

Où Δt est le temps de prélèvement, S_m la surface membranaire et, ρ la masse volumique du perméat. Les masses volumiques des solutions sont considérées égales à celle de l'eau à la même température (25°C).

Les concentrations c_p en solutés dans le perméat et dans le rétentat ont été déterminées en utilisant les différentes techniques analytiques présentées précédemment. Les rétentions observées aux différents flux ont ensuite été calculées à partir de c_p et c_0 suivant l'équation [I.4] rappelée ci-dessous :

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_0}$$

La rétention observée, R_{obs} , est la rétention directement mesurable. Elle rend compte du transfert de soluté dans la couche de polarisation et dans la membrane, elle dépend donc des conditions de polarisation.

A contrario, la rétention intrinsèque, R_{int} , est indépendante des conditions de polarisation et correspond au paramètre caractéristique d'un couple « membrane-soluté » en termes de sélectivité. Elle n'est cependant pas accessible directement par l'expérience.

Elle peut être calculée par la méthode « Velocity Variation Method », VVM, qui repose sur l'expression issue du modèle du film, reliant rétention intrinsèque et rétention observée :

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{int}}{R_{int}}\right) + \frac{J_v}{k_{cl}} \quad \text{II.9}$$

Où k_{cl} est le coefficient de transfert dans la couche limite.

La méthode VVM peut être appliquée de deux manières différentes.

La première consiste à faire varier la vitesse tangentielle, v_t , qui est sans doute le moyen le plus rigoureux pour déterminer R_{int} . Le calcul a été réalisé dans des conditions expérimentales identiques à celles de nos travaux [Bouchoux, (2004)].

La deuxième repose sur la détermination du coefficient de transfert, k_{cl} , qui peut être relié aux conditions hydrodynamiques et aux propriétés du soluté par l'intermédiaire d'une corrélation entre nombres adimensionnels :

$$Sh = \frac{k_{cl} \cdot d_h}{D_\infty} = p \cdot Re^q \cdot Sc^r \quad \text{II.10}$$

Avec :

- Re : nombre de Reynolds, $Re = \rho \cdot v_t \cdot d_h / \mu_w$
- Sc : nombre de Schmidt, $Sc = \mu_w / \rho \cdot D_\infty$
- L : longueur du module ou de la cellule de filtration
- v_t : vitesse du fluide tangentielle à la membrane

Les coefficients p, q et r sont des paramètres ajustables qui dépendent du type d'écoulement (laminaire – turbulent) et de sa géométrie. Or, des travaux précédents ont mis en évidence que la corrélation la plus adaptée à nos conditions expérimentales est celle établie par [Schock et al., (1987)]. Ainsi, les valeurs retenues sont $p = 0,065$; $q = 0,875$ et $r = 0,25$.

La figure [II.4] présente la rétention du glucose en fonction du flux de perméation, pour trois débits différents, 100 ; 200 et 400 L.h⁻¹. Les rétentions intrinsèques, calculées par l'équation [II.10], sont également ajoutées pour comparaison.

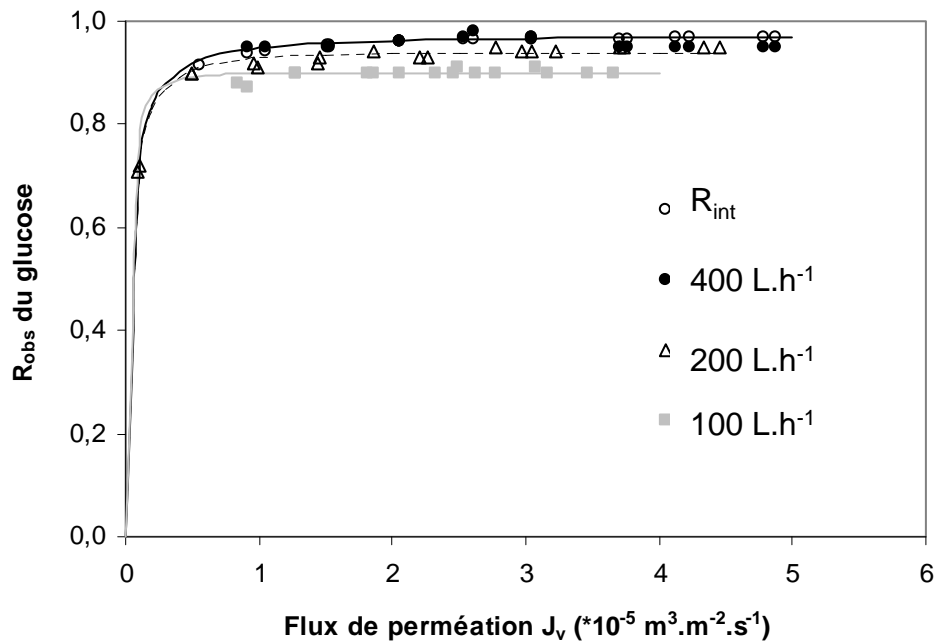


Figure II.4 : Rétentions observées et intrinsèque du glucose dans l'eau en fonction du flux de perméation – influence du débit de circulation – [Glucose] = 0,1 mol.L⁻¹.

Comme attendu, la rétention augmente avec le débit, et tend vers la valeur de la rétention intrinsèque lorsque le débit est de 400 L.h⁻¹. L'écart maximal observé entre R_{int} et R_{obs} pour un débit de 400 L.h⁻¹ n'excède pas 2%.

Ainsi, les expériences de filtration sont réalisées pour un débit de circulation constant et égal à 400 L.h^{-1} . En effet, dans ces conditions, les rétentions observées peuvent être assimilées aux rétentions intrinsèques.

II.3.4 Diffusion :

Dans cette partie, il s'agit de mettre en place l'étude concernant la diffusion de sucres à travers les membranes. Dans un premier temps, la membrane et la cellule de diffusion employées sont décrites. Ensuite, nous nous attachons à présenter le protocole opératoire qui permet de déterminer les densités de flux de soluté dans les systèmes considérés à partir de mesures expérimentales.

II.3.4.1 Membrane & Cellule de diffusion :

Le transfert de sucres est également étudié en diffusion. En effet, nous avons vu dans le chapitre I qu'a priori ce mode présente une amplitude de variation du transfert plus importante que celle observée en filtration.

Le dispositif expérimental mis en œuvre est décrit sur la figure [II.5].

Les expériences de diffusion ont été réalisées avec une membrane Filmtec™ NF identique à celle utilisée en filtration. La cellule de diffusion est un empilement de trois motifs élémentaires constitués de 2 compartiments, alimentation et éluat. La surface membranaire totale mise en œuvre est de 120 cm^2 (soit 3 membranes de 40 cm^2).

Deux pompes péristaltiques (Ismatec SA, Glattbrugg-Zürich, Suisse) assurent la circulation des solutions des réservoirs alimentation et éluat vers les compartiments correspondants. Les débits de circulation sont identiques dans chacun des circuits, alimentation et éluat. Ils sont fixés à 12 L.h^{-1} soit 4 L.h^{-1} dans chaque compartiment.

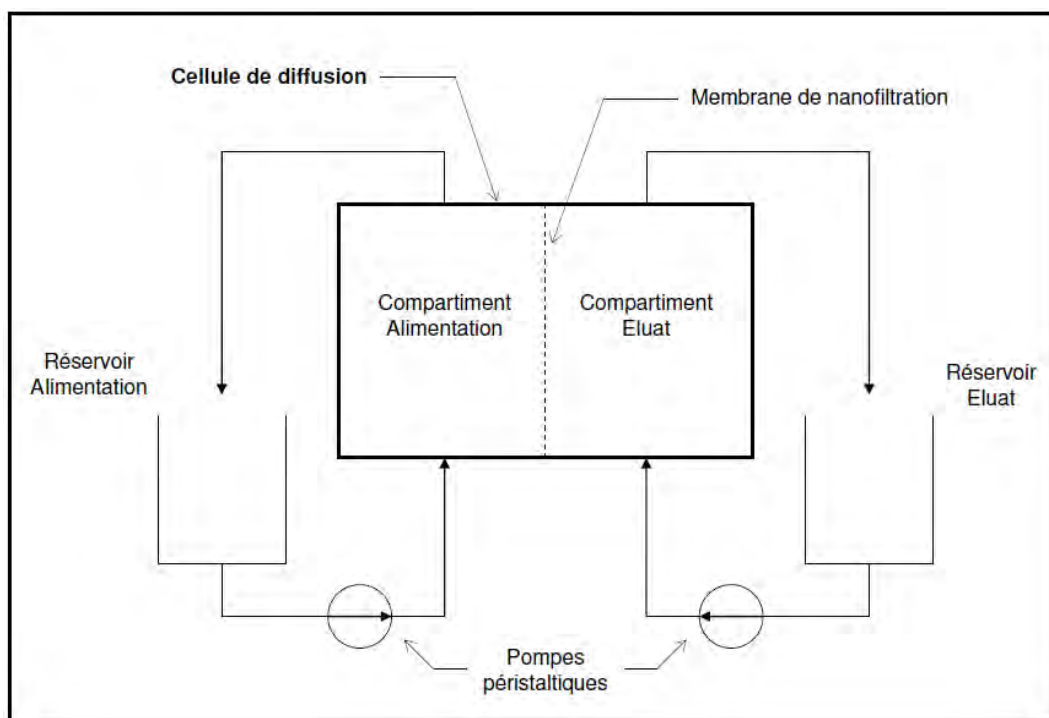


Figure II.5 : Schéma du dispositif expérimental pour les expériences de diffusion.

Le réservoir d'alimentation est initialement rempli avec une solution d'électrolyte (ou d'eau ultra-pure) contenant le sucre à la concentration choisie. Le réservoir d'éluat est rempli avec une solution de même composition ionique (électrolyte ou eau) exempte de sucre. Les volumes initiaux des solutions dans les réservoirs alimentation et éluat sont de 0,5 L. Etant donné la différence de concentration en sucre de part et d'autre des membranes, un flux diffusif de sucre s'établit dans le sens des concentrations décroissantes, i.e. du compartiment alimentation vers le compartiment éluat. Ce flux de sucre s'accompagne d'un flux osmotique qui s'établit simultanément dans le sens des concentrations croissantes. Néanmoins, aucune variation du volume des réservoirs n'a été observée au cours des expériences ce qui indique que le flux osmotique est négligeable dans nos conditions.

Les expériences, d'une durée de 4 heures, sont réalisées en mode batch, c'est-à-dire en recirculant chacun des fluides dans les réservoirs d'alimentation et d'éluat.

Les réservoirs sont thermostatés à l'aide d'un cryothermostat pour maintenir une température constante de 25°C.

Afin de s'assurer du bon déroulement des expériences, la conductivité et le pH sont contrôlés toutes les 30 minutes.

Des échantillons sont prélevés dans les réservoirs alimentation et éluat afin de déterminer les concentrations des différentes espèces en utilisant les méthodes décrites précédemment.

Les densités de flux de diffusion sont déterminées à partir de la variation de la masse de sucre transférée dans le réservoir éluat, égale au produit du volume du réservoir éluat et de la concentration en sucre dans celui-ci (la concentration initiale étant égale à zéro), par unité de surface de membrane, au cours du temps.

Des exemples sont donnés sur la figure [II.6] pour le système Sucre / Eau et sur la figure [II.7] pour le système Sucre / Electrolyte.

Pour la totalité des expériences, ces variations sont toujours linéaires (coefficient de régression compris entre 0,99 et 1), ce qui confirme que le gradient de concentration est constant sur la durée de l'expérience.

La valeur de la densité de flux molaire, J_s , est ensuite déterminée à partir de la densité de flux massique de sucre, j_s , obtenue directement par détermination de la pente de la droite $m=f(t)$ dans le réservoir éluat et de la masse molaire du sucre. Pour l'ensemble des résultats, l'écart entre les masses expérimentales par unité de surface à la droite calculée n'excède pas 12%.

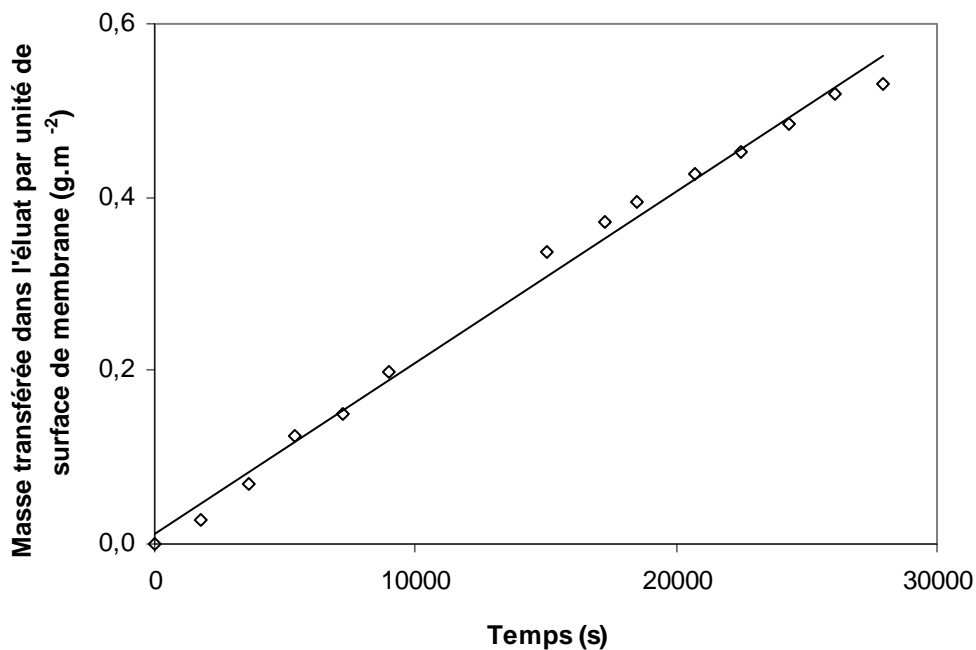


Figure II.6 : Evolution de la masse de saccharose par unité de surface de membrane dans le réservoir éluat au cours du temps – détermination de la densité de flux de sucre dans la solution Saccharose / Eau pour une membrane conditionnée Na_2SO_4 – $[\text{Saccharose}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

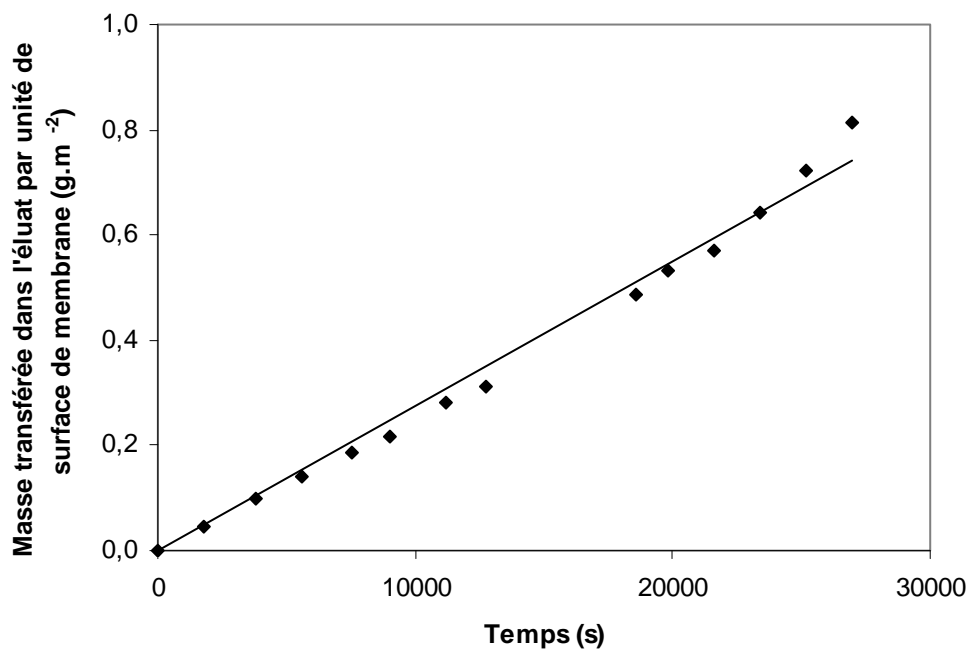


Figure II.7 : Evolution de la masse de glucose par unité de surface de membrane dans le réservoir éluat au cours du temps – détermination de la densité de flux de sucre dans la solution Glucose / CaCl_2 – $[\text{Glucose}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{CaCl}_2] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.3.4.2 Protocole opératoire :

Comme décrit dans le chapitre I, deux mécanismes peuvent être à l'origine de l'influence de la présence de l'électrolyte sur le transfert de sucre : la modification des propriétés de la membrane et/ou la modification des propriétés du soluté. Par conséquent, un protocole opératoire spécifique a été développé afin de dissocier et de quantifier la contribution de chacun des deux phénomènes sur la densité de flux de soluté.

Dans un premier temps, la membrane est conditionnée avec un électrolyte donné, de manière identique à ce qui est effectué en filtration (partie II.3.1). Nous rappelons les conditions opératoires de la procédure de conditionnement : $C_{EI} = 1 \text{ éq.L}^{-1}$; Temps de contact = 12 heures minimum. Le pilote est ensuite rincé à l'eau ultrapure pendant une dizaine de minutes. Une fois la membrane conditionnée, les densités de flux de sucre sont déterminées avec des solutions Sucre / Eau d'une part, et Sucre / Electrolyte d'autre part. Cette procédure est répétée pour chaque électrolyte étudié.

Pour les solutions Sucre / Eau, la variation de la conductivité dans le compartiment alimentation est mesurée et elle est dans tous les cas inférieure à $5 \mu\text{S.cm}^{-1}$, ce qui signifie que le conditionnement de la membrane n'est pas modifié sur la durée de l'expérience, conformément à ce qui a été supposé (partie II.3.1).

La figure [II.8] illustre les différents systèmes mis en œuvre dans nos conditions.

Les expériences réalisées avec les systèmes Sucre / Eau permettent d'étudier l'influence de l'électrolyte sur les propriétés du matériau membranaire. Le réservoir d'éluat, quant à lui, est initialement rempli avec de l'eau ultra-pure. Nous observons donc le transfert de sucre à travers des membranes dont seul le conditionnement est modifié. Les densités de flux de sucre correspondantes sont notées $J_{S,w}$.

Ensuite, pour étudier l'influence globale de l'électrolyte sur le transfert de sucre, les solutions préparées sont des mélanges Sucre / Electrolyte pour l'alimentation et des solutions d'électrolyte pour l'éluat. Les densités de flux de sucres sont notées $J_{S,EI}$.

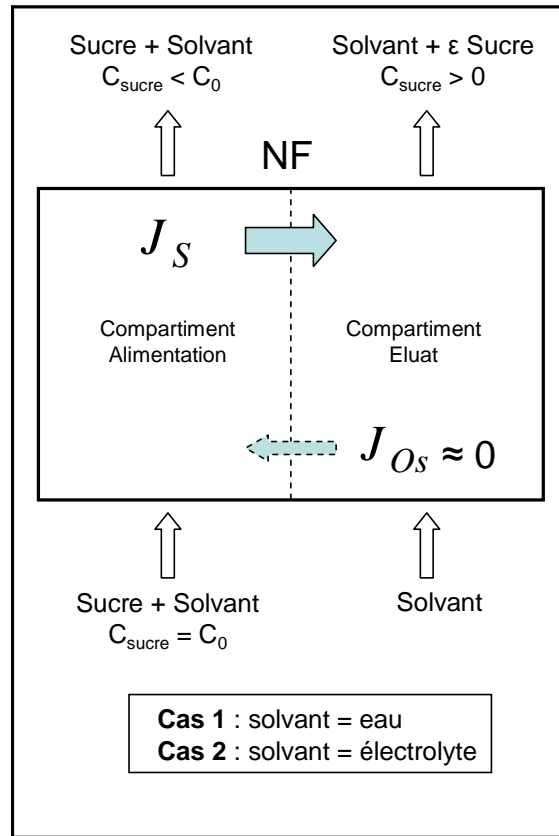


Figure II.8 : Expériences de diffusion : systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte.

Ainsi, l'impact de l'électrolyte sur le transfert due à une modification des propriétés du sucre peut être évalué en comparant les flux obtenus avec les systèmes Sucre / Electrolyte et Sucre / Eau. Le flux additionnel, noté ΔJ , est donc défini par l'équation [II.11] :

$$\Delta J = J_{S,El} - J_{S,W} \quad \text{II.11}$$

Afin de comparer les deux modes de transfert, filtration et diffusion, le flux additionnel normalisé, ΔJ^* , est calculé par le rapport entre le flux additionnel et la densité de flux dans l'électrolyte, comme suit :

$$\Delta J^* = \frac{\Delta J}{J_{S,El}} \frac{J_{S,El} - J_{S,W}}{J_{S,El}} \quad \text{II.12}$$

Ainsi, le flux additionnel normalisé, ΔJ^* , permet d'évaluer la contribution due à la présence de l'électrolyte sur la variation du transfert de sucre.

Conclusion :

Les solutés (sucres et électrolytes) ainsi que les méthodes analytiques employées ont été présentés.

L'étude expérimentale concernant la détermination des propriétés volumiques à partir de la mesure de la masse volumique des solutions a été détaillée.

Les équations qui permettent de caractériser les interactions Sucre / Electrolyte dans les systèmes étudiés ont été établies.

Au vu de la précision recherchée sur la mesure de la masse volumique, nous nous sommes intéressé à adapter le mode de préparation des solutions en fonction de la nature de l'électrolyte, notamment en présence de CaCl_2 et MgCl_2 , où les solutions ont été préparées à partir d'une solution mère.

L'étude du transfert de sucres à travers des membranes de NF menée pour deux modes de fonctionnement, filtration et diffusion, a également été mise en place.

Quel que soit le mode considéré, nous avons développé une procédure expérimentale afin de dissocier l'influence de l'électrolyte sur la variation du transfert de sucre due à un changement des propriétés de la membrane d'une part et à une modification liée, plus particulièrement, aux propriétés du soluté, d'autre part.

Chapitre III. Caractérisation de l'hydratation dans les systèmes Sucre / Electrolyte

III.1 Influence de la concentration en électrolyte

III.2 Influence de la nature de l'électrolyte

CONCLUSION

CHAPITRE III. CARACTERISATION DE L'HYDRATATION DANS LES SYSTEMES SUCRE /ELECTROLYTE

La méthode expérimentale pour caractériser l'hydratation des sucres en présence d'électrolyte, basée sur la mesure de masses volumiques pour déterminer le volume molaire apparent, a été détaillée dans le chapitre II.

Dans un premier temps, nous nous proposons d'une part de présenter les variations des propriétés volumiques dues à la présence de l'électrolyte et d'autre part de déterminer l'impact de la composition ionique sur l'amplitude de ces variations.

Dans un second temps, ces variations seront interprétées en termes d'interactions Sucre / Electrolyte sur la base du modèle des interactions structurales d'hydratation.

L'influence de la concentration et de la nature de l'électrolyte sur l'hydratation des sucres sera ainsi évaluée et discutée en comparant les résultats obtenus pour les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte considérés.

III.1 Influence de la concentration en électrolyte :

Comme cela a été présenté dans le chapitre II, les systèmes étudiés sont composés de sucres (xylose, glucose et saccharose) en présence de divers électrolytes, choisis en fonction de l'hydratation des ions qui les composent, NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et MgCl₂ [Marcus, (1997)].

Les valeurs expérimentales obtenues dans ce travail pour les trois sucres en présence de NaCl sont présentées sur la figure [III.1] sur laquelle la variation du volume molaire apparent du sucre en fonction de sa molalité est reportée pour les systèmes Sucre / Eau et Sucre / NaCl à différentes molalités de NaCl.

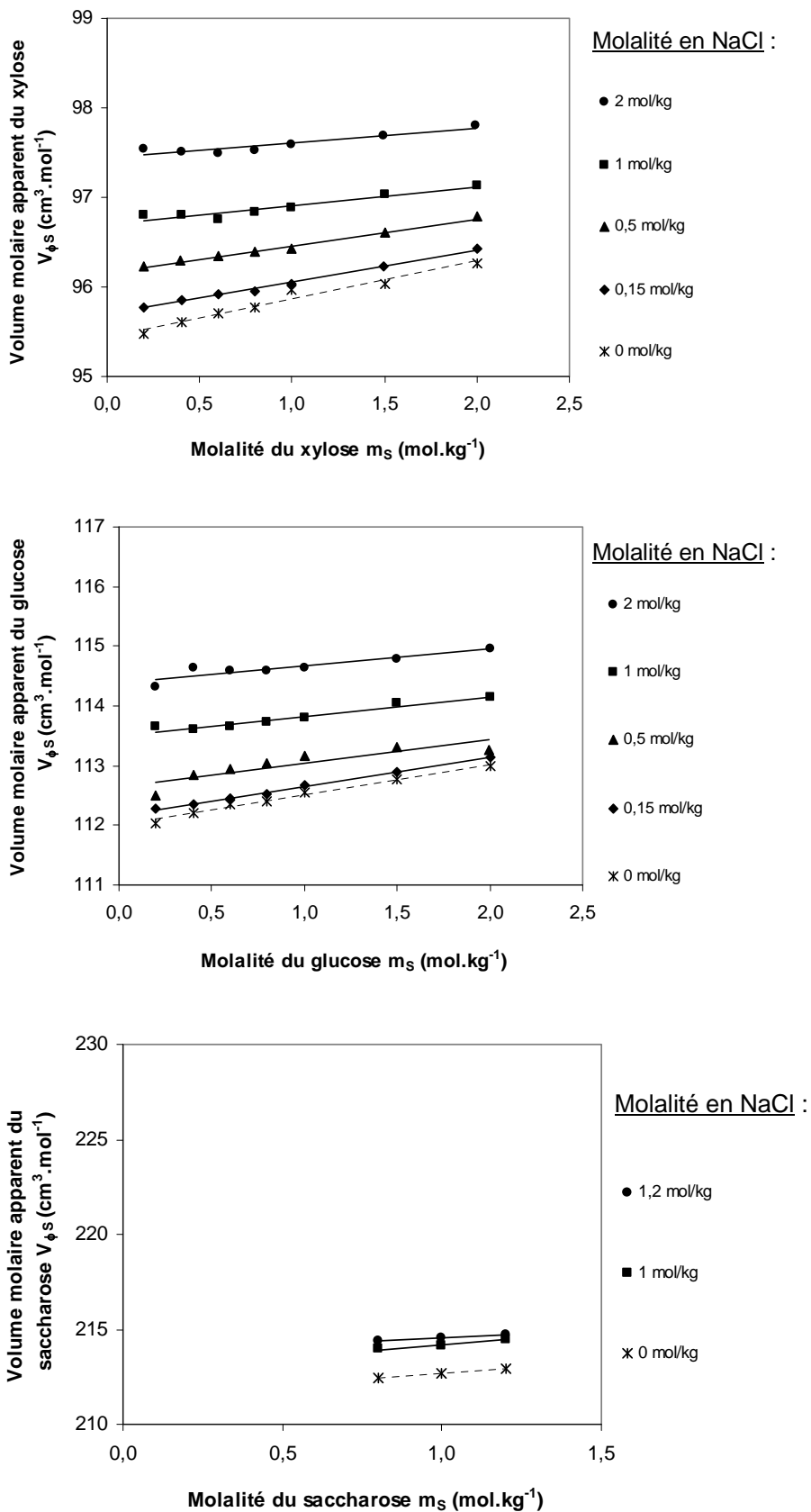


Figure III.1 : Variation du volume molaire apparent du sucre en fonction de sa molalité pour les sucres en présence de NaCl à différentes molalités – T = 25°C.

Quel que soit le sucre considéré, on constate que le volume molaire apparent augmente de façon linéaire avec sa molalité et il est d'autant plus important que la molalité en NaCl est élevée.

Ces résultats sont supportés par l'équation de Masson, équation [II.3], qui est valable dans notre gamme de molalité, [Hedwig (1988) ; Zielenkiewicz et al., (1996)] :

$$V_{\phi S} = V_{\phi S}^{\circ} + S_S^* \cdot m_S$$

Avec :

- $V_{\phi S}^{\circ}$: volume molaire apparent à dilution infinie du sucre
- S_S^* : pente expérimentale

En effet, cette équation indique que le volume molaire apparent est une fonction linéaire de la molalité en sucre, dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer le volume molaire apparent à dilution infinie, $V_{\phi S}^{\circ}$.

Pour les faibles molalités en sucre (xylose et glucose $m_S = 0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$), il semble cependant que les résultats s'écartent de la linéarité. Ceci peut provenir d'une plus grande imprécision sur la mesure.

Les incertitudes sur les volumes molaires apparents, présentées dans le chapitre II (voir détail des calculs à l'annexe III), montrent que les valeurs calculées à faibles molalités en sucre sont les moins précises. A titre d'exemple, l'incertitude sur le volume molaire apparent varie entre 0,11 et 0,01 $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ pour les systèmes Sucre / Eau et entre 0,05 et 0,01 mol.kg^{-1} pour les systèmes Sucre / Electrolyte pour des molalités en sucre comprises entre 0,2 et 2 mol.kg^{-1} .

Les propriétés volumiques des sucres en présence de NaCl à différentes molalités ont également été déterminées dans des études antérieures [Zhuo et al., (2000) ; Banipal et al., (2002)]. Nous comparons dans le tableau tableau [III.1] nos résultats et ceux de la bibliographie.

Sucre / NaCl	Présent travail	Banipal et al., (2002)	Zhuo et al., (2000)	Valeur moyenne \pm écart moyen
$m_{\text{NaCl}} = 0 \text{ mol.kg}^{-1}$		$V_{\phi_S}^{\circ} (\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$		
Xylose	95,44	95,68	95,82	$95,65 \pm 0,14$
Glucose	112,00	111,91	111,99	$111,97 \pm 0,04$
Saccharose	211,39	211,92	-	$211,66 \pm 0,27$
$m_{\text{NaCl}} = 0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$		$V_{\phi_S}^{\circ} (\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$		
Xylose	96,16	-	96,09	$96,13 \pm 0,04$
Glucose	112,71	-	112,77	$112,74 \pm 0,03$
$m_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$		$V_{\phi_S}^{\circ} (\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$		
Xylose	96,62	96,37	96,37	$96,57 \pm 0,14$
Glucose	113,52	112,70	113,56	$113,26 \pm 0,37$
Saccharose	212,94	213,70	-	$213,32 \pm 0,50$

Tableau III.1 : Volume molaire apparent à dilution infinie, $V_{\phi_S}^{\circ}$, dans les systèmes Sucre /Eau et Sucre / NaCl – comparaison avec les valeurs publiées – T = 25°C.

Bien que les mesures de volume molaire apparent aient été réalisées dans des gammes de molalités en sucre différentes ($m_S < 0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour les travaux de Banipal par exemple), les valeurs de volumes molaires apparents à dilution infinie sont très proches.

En effet, les écarts moyens sont très faibles.

Afin de mettre en évidence l'influence de la concentration en électrolyte, les volumes molaires apparents des sucres ont été déterminés dans les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte à différentes molalités en électrolytes.

Les figures [III.2] à [III.4] montrent la variation du volume molaire apparent des sucres en fonction de leurs molalités, pour les systèmes Sucre / Electrolyte à différentes molalités en électrolytes. Les résultats pour les systèmes Sucre / NaCl ont été précédemment présentés (figure [III.1]).

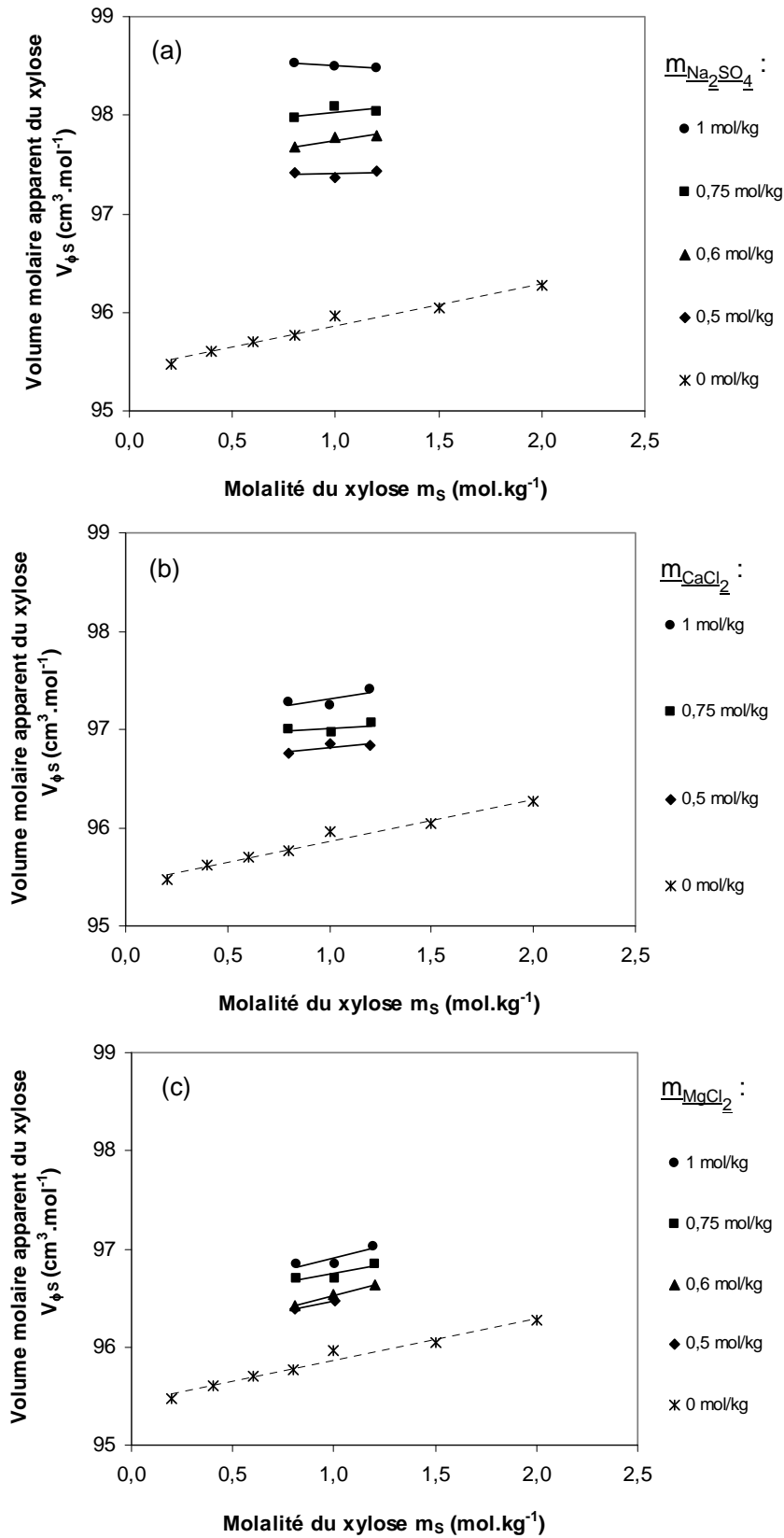


Figure III.2 : Volume molaire apparent du xylose en fonction de sa molalité en présence de divers électrolytes : (a) Na_2SO_4 , (b) CaCl_2 et (c) MgCl_2 – influence de la molalité en électrolyte – $T = 25^\circ\text{C}$.

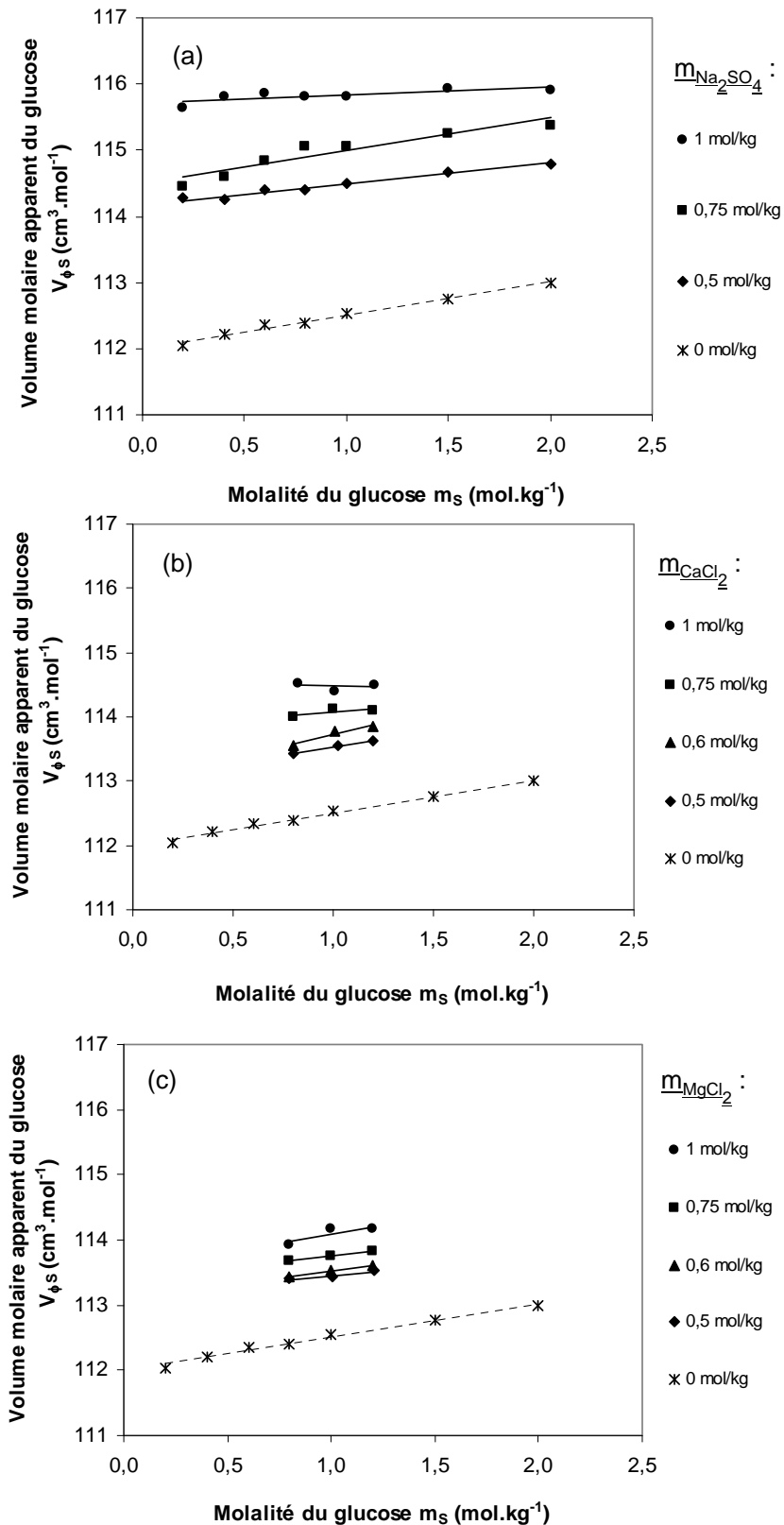


Figure III.3 : Volume molaire apparent du glucose en fonction de sa molalité en présence de divers électrolytes : (a) Na_2SO_4 , (b) CaCl_2 et (c) MgCl_2 – influence de la molalité en électrolyte – $T = 25^\circ\text{C}$.

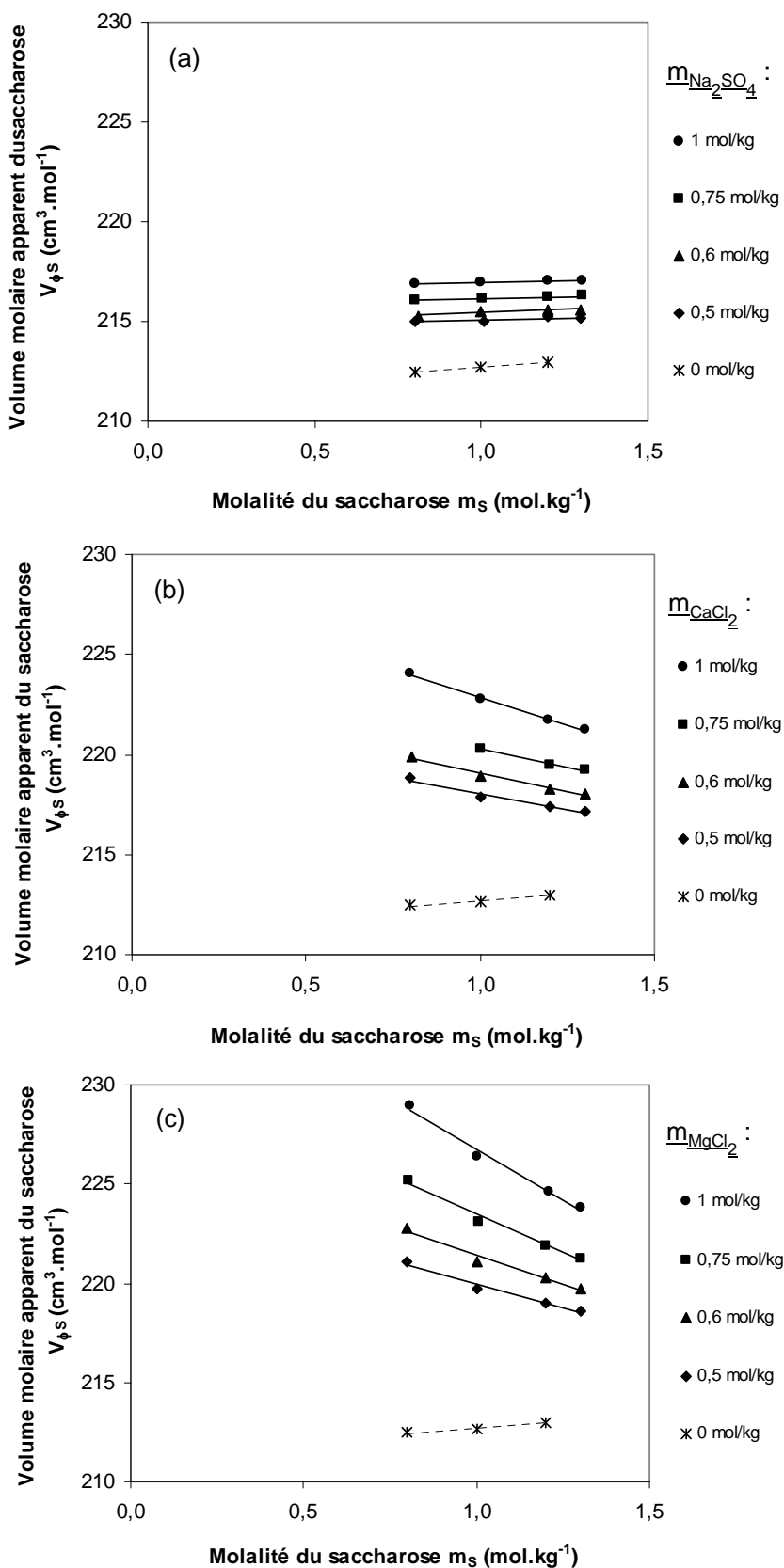


Figure III.4 : Volume molaire apparent du saccharose en fonction de sa molalité en présence de divers électrolytes : (a) Na_2SO_4 , (b) CaCl_2 et (c) MgCl_2 – influence de la molalité en électrolyte – $T = 25^\circ\text{C}$.

Quel que soit le sucre, on observe que, pour une molalité en sucre fixée, le volume molaire apparent dans l'électrolyte est toujours supérieur à celui dans l'eau et que l'augmentation est d'autant plus importante que la molalité en électrolyte est élevée.

Par ailleurs, pour une molalité en électrolyte donnée, le volume molaire apparent du sucre, $V_{\phi S}$, varie linéairement avec sa molalité. On remarque que la pente de la droite diminue avec la molalité en électrolyte.

Dans la plupart des cas, le volume molaire apparent augmente avec la molalité en sucre excepté pour le saccharose où il diminue. Cette diminution est d'autant plus marquée que le volume molaire apparent est élevé. Des pentes négatives sont d'ailleurs obtenues dans le cas du saccharose en présence de cations divalents pour lequel de plus fortes variations de volume molaire ont été obtenues.

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux publiés par Sangster et al., (1976). Pour le saccharose, il a en effet montré que les pentes diminuent pour des molalités croissantes en NaCl, KCl et urée.

Des pentes négatives ont également été observées pour des molalités en urée élevées (0,7 et 1,4 mol.kg⁻¹).

Dans le chapitre II, nous avons vu que la pente de la droite représentant la variation du volume molaire apparent en fonction de la molalité en sucre caractérise les interactions Sucre / Sucre.

Ainsi, ces résultats montrent que, dans les systèmes considérés, les interactions Sucre / Sucre sont de moins en moins importantes au fur et à mesure que la molalité en électrolyte augmente.

Par ailleurs, la variation du volume molaire apparent lors de l'ajout d'électrolyte peut être interprétée sur la base du modèle, présenté dans le chapitre I, qui décrit les interactions structurales d'hydratation à partir de la modification de la structure de l'eau [Gurney, (1953)]. D'après ce modèle, l'influence générale d'une espèce sur la structure de l'eau est représentée par sa sphère d'hydratation. Lorsque les concentrations augmentent, les sphères d'hydratation de deux espèces voisines sont susceptibles de se recouvrir, déplaçant les molécules d'eau vers la solution et entraînant une variation des propriétés volumiques.

La variation du volume molaire apparent des sucres est caractérisée par le volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$, défini dans le chapitre II par l'équation [II-4] suivante :

$$\Delta_t V_{\phi S} = V_{\phi S}(m_S, m_E) - V_{\phi S}(m_S)$$

Avec :

- $V_{\phi S}(m_S)$: volume molaire apparent du sucre dans Sucre / Eau
- $V_{\phi S}(m_S, m_E)$: volume molaire apparent du sucre dans Sucre / Electrolyte

Les volumes de transfert, calculés à partir des résultats présentés, sont tracés sur la figure [III.5] en fonction de la molalité en électrolyte pour les trois sucres à une molalité donnée ($m_S = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$).

Ces résultats indiquent que, pour une molalité en sucre donnée, le volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$, est positif, quel que soit le système considéré et qu'il augmente avec la molalité en électrolyte.

Pour CaCl_2 et MgCl_2 , on remarque que le volume de transfert varie linéairement avec la molalité en électrolyte.

Par contre, pour NaCl et Na_2SO_4 , les variations obtenues s'écartent de la linéarité pour des molalités élevées (au-delà de 1 mol.kg^{-1} pour NaCl et $0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour Na_2SO_4).

L'équation [II.5], obtenue à partir de la théorie de McMillan-Mayer et présentée dans le chapitre I, permet de relier le volume de transfert aux molalités de sucre et d'électrolyte, grâce aux paramètres d'interaction [de Visser et al., (1977) ; Perron et al., (1978)] :

$$\begin{aligned} \Delta_t V_{\phi S} &= V_{\phi S}(m_S, m_E) - V_{\phi S}(m_S) \\ &= 2 \cdot \nu \cdot v_{ES} \cdot m_E + 3 \cdot \nu^2 \cdot v_{EES} \cdot m_E^2 + 3 \cdot \nu \cdot v_{ESS} \cdot m_E \cdot m_S + \dots \end{aligned}$$

Avec :

- ν : nombre d'ions dissociés de l'électrolyte
- v_{ES} : paramètre d'interaction de paires (Sucre / Electrolyte)
- v_{EES}, v_{ESS} : paramètre d'interaction de triplets (Electrolyte / Electrolyte / Sucre), (Electrolyte / Sucre / Sucre).

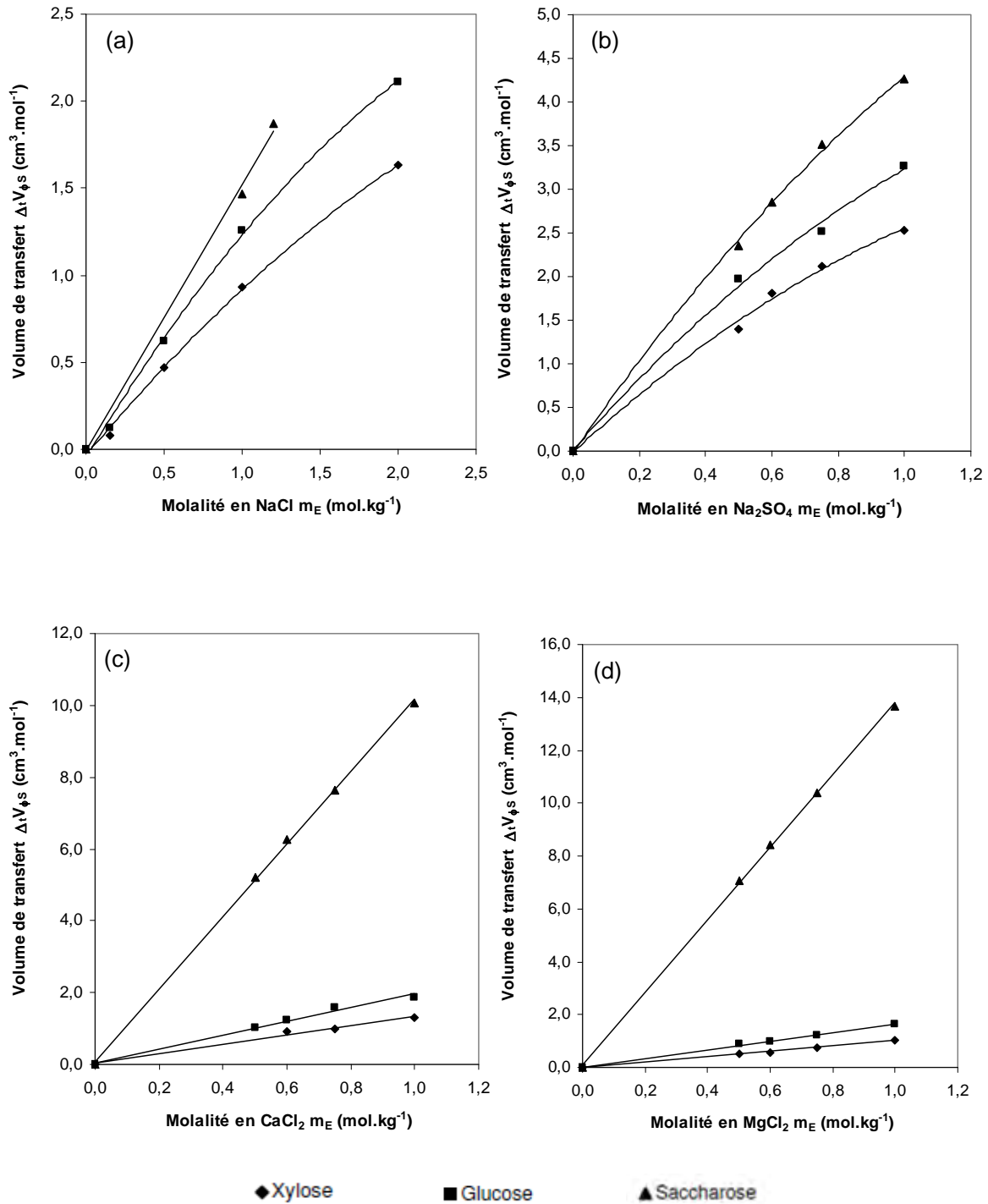


Figure III.5 : Volume de transfert des sucres en fonction de la molalité en électrolyte, pour une molalité en sucre donnée, en présence de différents électrolytes : (a) NaCl, (b) Na_2SO_4 , (c) CaCl_2 et (d) MgCl_2 – $m_S = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ – $T = 25^\circ\text{C}$.

Selon l'équation [II.5] les variations $\Delta_t V_{\phi S} = f(m_E)$ sont linéaires lorsque les termes de contribution d'interactions de paires, v_{ES} , sont majoritaires devant les paramètres d'interactions de triplet, v_{EES} ou v_{ESS} . En revanche, la courbe s'écarte de la linéarité lorsque les termes d'interactions de triplets deviennent du même ordre que les termes d'interactions de paires.

Ainsi, les résultats présentés sur la figure [III.5] indiquent que quel que soit le sucre considéré en présence de CaCl_2 et MgCl_2 , les termes d'interactions de paires Sucre / Electrolyte, v_{ES} , sont majoritaires devant les termes d'interactions de triplet.

Par contre, avec NaCl et Na_2SO_4 , les termes d'interactions de triplet, v_{EES} ou v_{ESS} , ne sont plus négligeables.

Dans le chapitre I, nous avons vu que plusieurs études se sont intéressées à déterminer le volume molaire apparent des sucres dans les systèmes Sucre / Electrolyte. Par exemple, le volume molaire apparent du saccharose dans des solutions aqueuses de NaCl , KCl et d'urée a été déterminé [Sangster et al., (1976)]. Ces auteurs ont été les premiers à attribuer l'augmentation du volume molaire apparent du saccharose à une modification de l'hydratation du sucre et, plus particulièrement à sa déshydratation. Par la suite, de nombreux auteurs ont repris cette explication pour des systèmes identiques [Zhuo et al., (2000); Banipal et al., (2002)].

D'après le modèle des interactions structurales d'hydratation, les volumes de transfert positifs suggèrent que les interactions attractives entre les groupements hydrophiles du sucre et le cation de l'électrolyte sont prédominantes devant les interactions répulsives. De plus, l'augmentation systématique des volumes molaires de transfert avec la molalité en électrolyte indique que ces interactions dominantes, groupement hydrophile / cation, sont d'autant plus importantes que la quantité d'électrolyte est élevée.

La figure [III.5] montre également que, le volume de transfert peut se classer de la façon suivante :

$$\Delta_t V_\phi(\text{xylose}) < \Delta_t V_\phi(\text{glucose}) < \Delta_t V_\phi(\text{saccharose})$$

On peut remarquer que ce classement est en relation directe avec l'échelle d'hydratation des sucres qui, comme nous l'avons présenté au chapitre I, est intimement liée au nombre de groupement hydroxyle (-OH). En effet, le xylose et le glucose qui contiennent (4 - OH et 1 - O⁻) et (5 - OH et 1 - O⁻) ont des nombres d'hydratation dans l'eau de 6,8 et 8,4 respectivement alors que le saccharose, constitué de (8 - OH et 3 - O⁻) a un nombre d'hydratation de 13,9. Ainsi, on peut supposer que le saccharose qui dispose d'un nombre de groupements (-OH) plus important est capable de former plus de liaisons hydrogène avec le cation de l'électrolyte, la quantité d'eau issue du recouvrement des co-sphères d'hydratation est alors plus importante, ce qui peut conduire à un volume de transfert plus élevé, c'est-à-dire à une plus forte déshydratation.

Dans cette partie, les volumes molaires apparents des sucres dans les systèmes Sucre / Electrolyte à différentes molalités en électrolyte ont été déterminés et, leurs variations ont été interprétées à partir des volumes de transfert sur la base d'un modèle en termes d'interactions structurales d'hydratation. Selon ce modèle, il a été mis en évidence que les interactions dominantes, pour les systèmes Sucre / Electrolyte, sont les interactions attractives entre la partie hydrophile de la molécule du sucre, les groupements (-OH) et, le cation de l'électrolyte. Ces interactions ont été expliquées dans la bibliographie par une déshydratation du sucre en présence de l'électrolyte [Sangster et al., (1976) ; Zhuo et al., (2000) ; Banipal et al., (2002)]. Par ailleurs, l'amplitude de ces interactions a été comparée, pour les trois sucres à une molalité en sucre fixée. Il a été établi que ces interactions sont d'autant plus importantes que la molalité en électrolyte est élevée et, que le nombre de groupement (-OH) présents sur la molécule de sucre est élevé.

III.2 Influence de la nature de l'électrolyte :

Dans la partie précédente, nous avons montré que les interactions dominantes dans les systèmes Sucre / Electrolyte sont les interactions entre la partie hydrophile de la molécule de sucre et le cation de l'électrolyte.

Afin de dégager l'influence de la nature de l'électrolyte sur la variation du volume molaire apparent du sucre, nous comparons donc les valeurs obtenues avec divers électrolytes à une molalité en cation donnée.

L'influence de la nature de l'électrolyte sur les volumes molaires apparents des sucres, pour une molalité en cation donnée, $m_{\text{Cation}} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$, est représentée sur la figure [III.6], pour les trois sucres.

Conformément aux résultats présentés précédemment, on observe que, quel que soit le système Sucre / Electrolyte, le volume molaire apparent du sucre dans l'électrolyte est supérieur à celui dans l'eau, pour une molalité en cation fixée.

Par ailleurs, sur l'ensemble des résultats, on remarque que les pentes sont proches en présence de NaCl et Na₂SO₄. Ceci indique que, quel que soit le sucre étudié, les interactions Sucre / Sucre sont similaires, pour un cation donné, Na⁺.

Pour le xylose et le glucose, les résultats montrent un comportement proche pour tous les électrolytes. En effet, les valeurs en présence de CaCl₂ sont proches de celles avec Na₂SO₄. De même, les résultats avec MgCl₂ sont proches de ceux obtenus avec NaCl.

En revanche, dans le cas du saccharose, les résultats présentent une tendance particulière.

D'une part, on observe que l'addition de CaCl₂ ou MgCl₂ entraîne une augmentation plus significative du volume molaire apparent comparé à Na₂SO₄ et NaCl.

D'autre part, l'ordre suivant lequel les électrolytes peuvent être classés n'est pas identique à celui obtenu pour le xylose et le glucose.

En effet, pour le saccharose, l'impact de l'ajout de MgCl₂ est proche de celui obtenu avec CaCl₂, de même que l'effet de Na₂SO₄ avec NaCl.

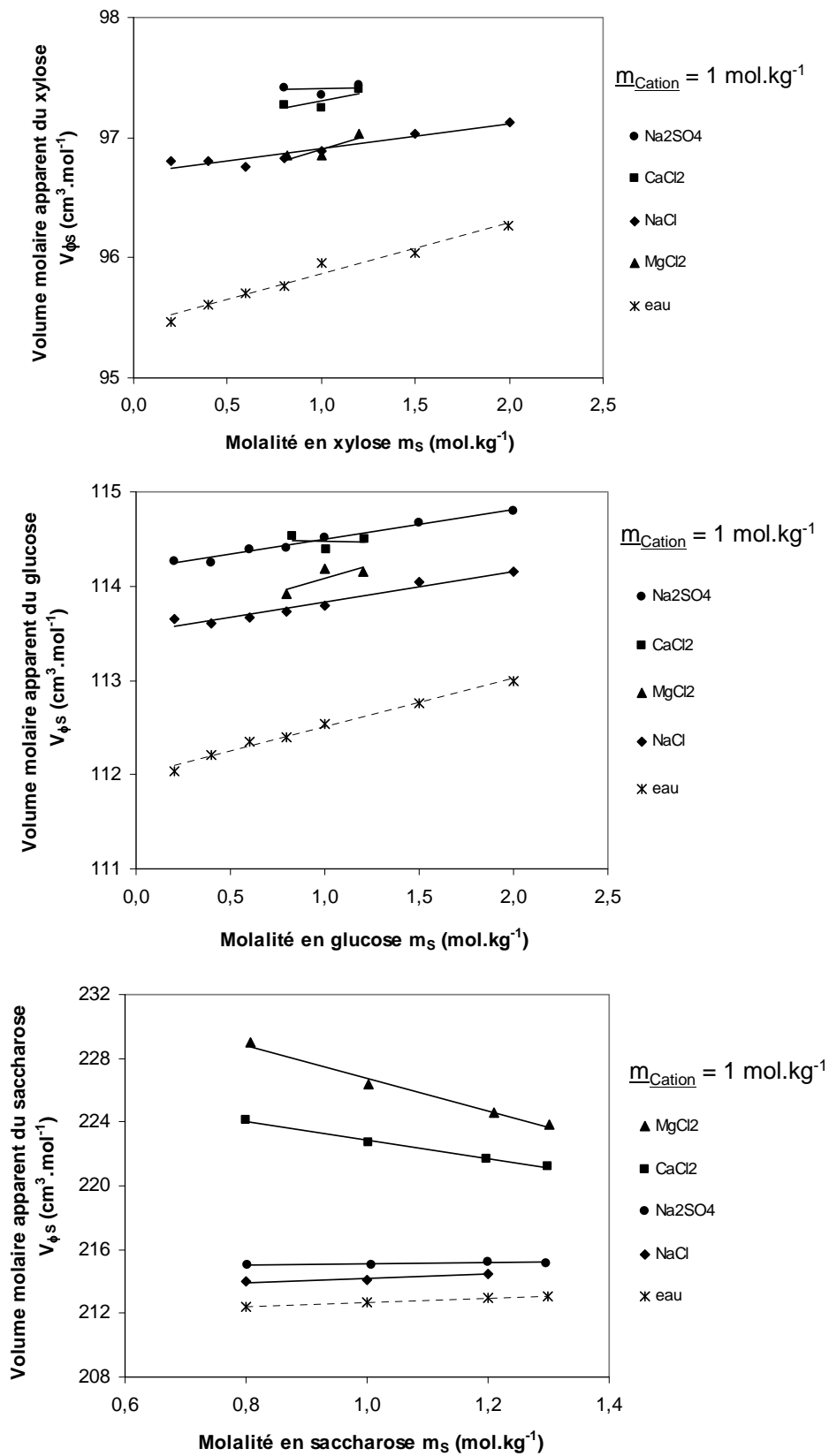


Figure III.6 : Volume molaire apparent du sucre en fonction de sa molalité - systèmes Sucre / Electrolyte à une molalité en cation donnée, $m_{\text{Cation}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ – influence de la nature de l'électrolyte – $T = 25^\circ\text{C}$.

Afin de comparer les résultats obtenus pour les différents sucres, on peut déterminer le volume de transfert normalisé, $\Delta_t V^*$, défini par le rapport entre le volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi_S}$, et le volume molaire apparent dans l'eau, $V_{\phi_S}(m_S)$, donné par la relation suivante :

$$\Delta_t V^* = \frac{V_{\phi_S}(m_S, m_E) - V_{\phi_S}(m_S)}{V_{\phi_S}(m_S)} = \frac{\Delta_t V_{\phi_S}}{V_{\phi_S}(m_S)} \quad \text{III.1}$$

La figure [III.7] présente les valeurs du volume de transfert normalisé, $\Delta_t V^*$, en fonction de la nature de l'électrolyte à des molalités en sucre et en cation données, pour les trois sucres.

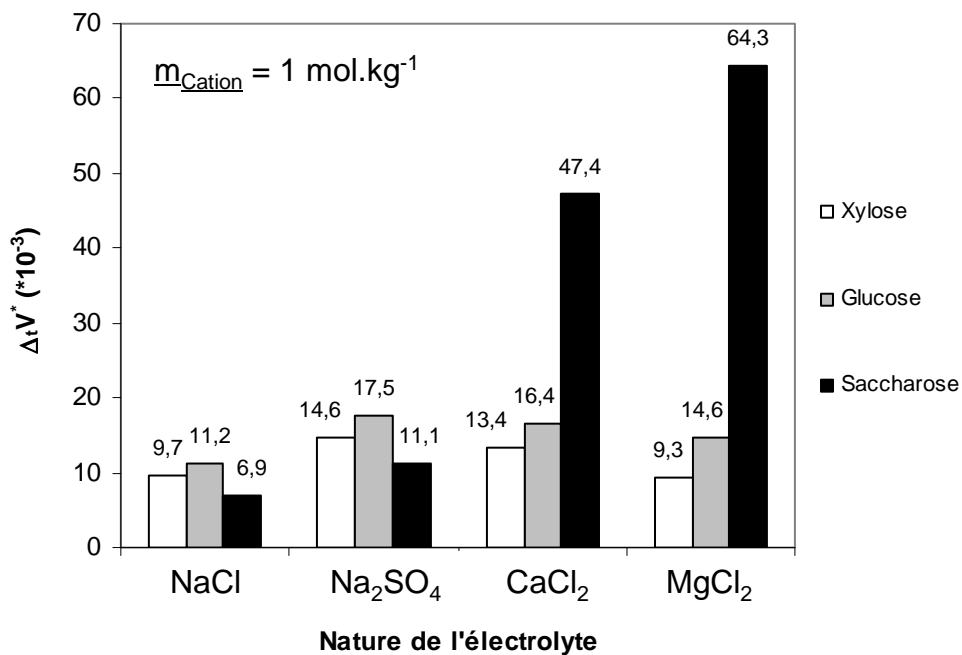


Figure III.7 : Volume de transfert normalisé en présence de divers électrolytes, pour une molalité en cation donnée, $m_{\text{Cation}} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ – $m_S = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ – $T = 25^\circ\text{C}$.

Dans tous les cas, les valeurs en présence de NaCl sont systématiquement plus faibles comparées à celles obtenues avec Na₂SO₄, CaCl₂ et MgCl₂, qui ont un effet comparable.

Pour le xylose et le glucose, les électrolytes peuvent être classés suivant l'ordre :

Pour un cation donné, Na^+ $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$

Pour un anion donné, Cl^- $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 \approx \text{MgCl}_2$

Les résultats obtenus pour le xylose indiquent que le volume de transfert normalisé est plus faible en présence de MgCl_2 comparé à NaCl .

Ceci peut s'expliquer à partir des incertitudes déterminées sur les volumes molaires apparents qui mettent en évidence que les résultats obtenus pour le xylose sont moins précis car les amplitudes de variations sont peu élevées (voir la partie III.1).

Ainsi, l'écart observé pour le xylose en présence de MgCl_2 et NaCl (inférieur à 5%), n'est donc pas significatif et il est tout à fait probable que le volume de transfert normalisé pour ces électrolytes soit inversé.

Dans le cas du saccharose, l'ordre des électrolytes est le même à la différence près qu'en présence de CaCl_2 et MgCl_2 on observe d'importantes variations qui traduisent de fortes interactions entre ces solutés.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec le nombre de groupements (-OH) du sucre qui sont impliqués dans les interactions Sucre / Electrolyte.

En effet, comme nous l'avons vu, le saccharose est le sucre étudié qui comporte le plus de groupements (-OH), donnant lieu à plus d'interactions avec le cation de l'électrolyte et de ce fait sa déshydratation sera accrue.

De plus, le saccharose est constitué d'une molécule de fructose et de glucose liées entre elles par une liaison glycosidique. Et il est par ailleurs connu que le fructose forme des complexes avec les ions calcium ce qui n'est pas le cas du glucose.

Cette propriété est d'ailleurs utilisée lors de la séparation Glucose / Fructose, des sucres de tailles identiques, sur des résines échangeuses de cations conditionnée sous la forme calcium [Pedruzzi et al., (2008) ; Nobre et al., (2009)].

Ainsi, on peut s'attendre à ce que les interactions Sucre / Electrolyte soient plus élevées pour le saccharose que pour les deux autres sucres.

Nos résultats ont montré que la déshydratation des sucres dépend de la nature du cation et de l'anion de l'électrolyte.

Comme mentionné dans le chapitre I, l'influence de la nature de l'électrolyte sur la déshydratation du sucre semble liée aux phénomènes d'hydratation des espèces en solution. Le volume de transfert normalisé permet par ailleurs de caractériser la variation de l'hydratation d'une espèce en fonction de l'électrolyte, quel que soit la nature du sucre. Par conséquent, dans la partie suivante nous cherchons à corréler les volumes de transfert normalisés, $\Delta_t V^*$ et les nombres d'hydratation des ions.

Les valeurs de la bibliographie étant données à dilution infinie, les volumes de transfert normalisés sont également calculés à dilution infinie, $\Delta_t V^{**}$.

L'influence de la nature du cation est mise en évidence pour un anion commun, Cl^- . De la même manière, celle de l'anion est étudiée à partir d'un cation commun, Na^+ .

Les valeurs expérimentales ainsi que les résultats issus de la littérature sont présentés dans le tableau [III.2], les nombres d'hydratation étant ceux publiés par Marcus, (1997).

(A)	Cations	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	Nombre d'hydratation	5,1	6,5	10,4	11,7
	Présent travail		$\Delta_t V^* (\times 10^{-3})$		
	Xylose	-	9,7	13,4	9,3
	Glucose	-	11,2	16,4	14,6
	Saccharose	-	6,9	47,4	64,3
	Banipal et al., (2002, 2009, 2010a)		$\Delta_t V^{\circ*} (\times 10^{-3})$		
	Xylose	5,3	11,0	-	85,9
	Glucose	37,0	7,1	-	108,3
	Saccharose	35,8	5,4	-	64,6

(B)	Anions	CH ₃ COO ⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	Nombre d'hydratation	1,1	2,8	3,4	3,9	5,3
	Présent travail		$\Delta_t V^* (\times 10^{-3})$			
	Xylose	-	-	-	9,7	14,6
	Glucose	-	-	-	11,2	17,5
	Saccharose	-	-	-	6,9	11,1
	Zhuo et al., (2000, 2001 et 2005)		$\Delta_t V^{\circ*} (\times 10^{-3})$			
	Xylose	-	6,4	9,7	5,7	-
	Glucose	-	9,7	10,3	11,5	-
	Banipal et al., (2002, 2010b)		$\Delta_t V^{\circ*} (\times 10^{-3})$			
	Xylose	5,2	-	-	11,0	-
	Glucose	9,0	-	-	7,1	-
	Saccharose	6,4	-	-	5,4	-

Tableau III.2 : Volumes de transfert normalisés et nombres d'hydratation des ions – (A) : influence du cation en présence de Cl⁻ et (B) : influence de l'anion en présence de Na⁺ – comparaison avec les valeurs de la littérature – $m_S = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$; $m_E = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ – T = 25°C.

Dans un premier temps, les résultats peuvent être comparés avec ceux de la littérature pour des systèmes communs.

Quelle que soit le sucre, les valeurs obtenues en présence de Na^+ et Cl^- sont globalement du même ordre de grandeur, en revanche, celles obtenues en présence de Mg^{2+} sont très différentes. En effet, pour le xylose et le glucose, les valeurs de Banipal et al., (2010a) sont très élevées comparées à celles obtenues dans cette étude. A ce jour nous n'avons pas d'explications pour justifier cet écart hormis, comme nous l'avons précisé précédemment que la détermination des volumes molaires apparents a été effectuée pour des gammes de molalité en sucre différentes.

Pour le glucose et le saccharose, on observe de fortes interactions en présence de K^+ comparé au xylose, dans des conditions identiques.

Dans une moindre mesure, ceci est également observé, pour les mêmes sucres, en présence de CH_3COO^- .

Les résultats obtenus en présence de KCl et NaCl montrent une diminution du volume de transfert normalisé pour le glucose et le saccharose lorsque l'hydratation du cation augmente tandis que l'on observe une augmentation avec le xylose.

En présence de cations divalents, Ca^{2+} et Mg^{2+} , le volume de transfert normalisé augmente avec l'hydratation du cation dans le cas du saccharose alors que la tendance inverse est observée pour le xylose et le glucose.

Ainsi, il est difficile d'établir une corrélation directe entre la déshydratation des sucres, représentée par le volume de transfert normalisé, et le nombre d'hydratation des ions de même valence.

Cependant, pour tous les sucres, le volume de transfert normalisé est toujours plus élevé en présence de cations divalents qui sont plus hydratés que les monovalents.

Les mêmes conclusions sont obtenues en comparant l'impact des électrolytes sur la déshydratation des sucres en fonction de la nature de l'anion pour un cation fixé. En effet, il n'existe pas de relation directe entre l'augmentation du volume de transfert normalisé et l'hydratation des anions de même valence, tandis que quel que soit le sucre, les anions divalents, plus hydratés, ont toujours un impact plus important que les monovalents.

En résumé, ces résultats indiquent qu'on ne peut pas corréler directement la déshydratation du sucre aux nombres d'hydratation des ions. En effet, les valeurs ont montré qu'il est difficile de distinguer les ions dont l'hydratation est proche.

Cependant, dès lors que les ions ont un nombre d'hydratation éloigné, comme par exemple entre des ions monovalents et divalents, nous avons établi que le sucre est d'autant plus déshydraté que l'ion de l'électrolyte (cation et anion) est hydraté.

L'influence de la nature de l'anion sur l'hydratation du sucre a souligné que, bien que les interactions répulsives, i.e. groupement hydrophile / anion et groupement hydrophobe / anion, ne soient pas majoritaires dans les systèmes Sucre / Electrolyte, elles interviennent, dans une moindre mesure, lors de la déshydratation du sucre. A l'heure actuelle, le mécanisme qui gouverne ces interactions n'est pas connu. Nos travaux ont mis en évidence que ces interactions semblent liées aux propriétés des anions, en particulier la valence et le nombre d'hydratation, qui semblent dépendre des systèmes étudiés.

L'ensemble de ces résultats permettent de conclure à une éventuelle influence de la nature de l'anion sur les interactions dominantes entre la partie hydrophile du sucre et le cation de l'électrolyte. Il semble, en effet tout à fait vraisemblable que les interactions dominantes soient modulées par l'anion qui en fonction de sa nature peut augmenter les interactions attractives et / ou diminuer les interactions répulsives.

Conclusion :

Dans ce chapitre, l'étude des propriétés volumiques a été menée, pour des solutions contenant en proportions variables des sucres en présence de divers électrolytes, afin de caractériser l'hydratation des sucres en solution électrolytique.

La méthode expérimentale qui consiste à déterminer les volumes molaires apparents à partir de la mesure de la masse volumique dans les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte a été validée en comparant les volumes molaires apparents à dilution infinie des sucres, $V_{\phi S}^{\circ}$ avec des valeurs issues de la littérature.

Nous en avons conclu que les différents résultats sont en accord.

Les volumes molaires apparents des sucres ont été interprétés à partir du modèle qui décrit les interactions structurales d'hydratation en termes d'interactions Sucre / Electrolyte. Selon ce modèle, lorsque les concentrations augmentent, les sphères d'hydratation des espèces (sucre et électrolyte) se recouvrent, la quantité d'eau ainsi libérée, conduit à une modification des propriétés volumiques.

Nous avons montré que, quel que soit le système Sucre / Electrolyte, le volume molaire apparent du sucre est dans tous les cas supérieur à celui dans l'eau. Cette variation indique que les interactions entre la partie hydrophile du sucre, les groupements (-OH), et le cation de l'électrolyte sont dominantes.

De plus, la variation du volume molaire apparent est donnée à partir du volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$, qui permet de quantifier la déshydratation du sucre en présence d'électrolyte.

D'une part, l'influence de la concentration en électrolyte a été étudiée. Les résultats ont montré que la déshydratation du sucre augmente avec la molalité en électrolyte, ce qui signifie que les interactions dominantes sont de plus en plus élevées sur la gamme de molalité étudiée.

Concernant la nature de l'électrolyte, nous avons observé que pour un anion donné, Cl^- , le sucre est moins hydraté en présence de CaCl_2 et MgCl_2 qu'en présence de NaCl . Ce résultat peut s'expliquer par la différence d'hydratation des cations. En effet, les cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont plus hydratés que les monovalents (Na^+) d'où une quantité d'eau libérée

issue de leur recouvrement plus élevée qui, par conséquent, induit une diminution de l'hydratation du sucre plus importante.

L'influence de l'anion a également été mise en évidence car même si les interactions répulsives ne sont pas dominantes dans nos systèmes, elles interviennent indirectement sur l'hydratation du sucre. Nos résultats expérimentaux ont souligné que, dans les systèmes considérés, l'influence de l'anion sur l'hydratation du sucre dépend de sa valence et de son hydratation.

En effet, nous avons montré que le sucre est d'autant moins hydraté en présence de SO_4^{2-} que de Cl^- , l'ion sulfate étant plus hydraté que l'ion chlorure.

Ainsi, le sucre est d'autant plus déshydraté que l'anion de l'électrolyte est hydraté.

A l'heure actuelle, le mécanisme qui régit les interactions répulsives n'est pas connu. Cependant, nous avons montré que les interactions dominantes dans les systèmes considérés sont modulées par la présence de l'anion qui en fonction de sa nature peut augmenter les interactions attractives et / ou diminuer les interactions répulsives.

Chapitre IV. Etude du transfert de matière en filtration et en diffusion

IV.1 Transfert en mode filtration

IV.1.1 Systèmes Sucre / Eau

IV.1.2 Systèmes Electrolyte / Eau

IV.1.3 Systèmes Sucre / Electrolyte

IV.2 Transfert en mode diffusion

IV.2.1 Systèmes Sucre /Eau

IV.2.2 Systèmes Sucre / Electrolyte

IV.2.2.1 Influence de la nature de l'électrolyte

IV.2.2.2 Influence de la concentration en électrolyte

IV.2.3 Discussion

CONCLUSION

CHAPITRE IV. ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE EN FILTRATION ET EN DIFFUSION

Des auteurs ont observé une augmentation du transfert d'espèces neutres à travers des membranes en présence d'électrolyte par rapport à leur transfert lorsqu'ils sont seuls en solution [Bouchoux, et al., (2005) ; Bargeman et al., (2005) ; Bouranene et al., (2007) ; Escoda et al., (2010) ; Umpuch et al., (2010)].

L'objectif de ce chapitre est d'effectuer une approche plus systématique du transfert en considérant des systèmes (sucres, électrolytes) caractérisés par ailleurs dans le chapitre précédent afin de constituer une base de données.

Nous étudierons l'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre à travers une membrane de NF.

Dans un premier temps, cette étude sera réalisée à partir des expériences de filtration. Ces résultats seront comparés, lorsque cela est possible, à ceux rapportés dans la littérature.

Dans un deuxième temps, nous effectuerons des expériences en régime de diffusion. En effet, l'étude bibliographique a mis en évidence que pour une même variation des propriétés des solutés et/ou des membranes, variation de leur rayon par exemple, l'amplitude de la variation du transfert qui en résulte est plus importante en diffusion qu'en filtration. Nous avons vu également que la gamme de conditions d'étude (concentration et nature de l'électrolyte) est plus large en diffusion qu'en filtration.

IV.1 Transfert en mode filtration :

Dans cette partie, les résultats expérimentaux concernant la filtration des espèces dans les systèmes considérés vont être présentés, sous la forme communément admise qui représente la variation de la rétention en fonction du flux de perméation, $R=f(J_v)$.

L'étude est restreinte au xylose et au glucose, les raisons seront données par la suite. Les systèmes étudiés sont les suivants : Sucre / Eau, Electrolyte / Eau et Sucre / Electrolyte.

Dans un premier temps, nous déterminerons l'influence de l'électrolyte sur la variation de la rétention du sucre en fonction du flux de perméation, J_v .

Nous évaluerons ensuite les densités de flux correspondantes, qui caractérisent le transfert de sucre à travers la membrane.

IV.1.1 Systèmes Sucre / Eau :

Dans le chapitre II (partie II.3.3.2) il a été montré que, dans nos conditions, la rétention observée, R_{obs} , est une bonne approximation de la rétention intrinsèque, R_{int} . Par conséquent, seules les rétentions observées vont être déterminées et présentées par la suite.

Les valeurs obtenues pour les systèmes Xylose / Eau et Glucose / Eau sont tracées ci-dessous en fonction du flux de perméation, J_v .

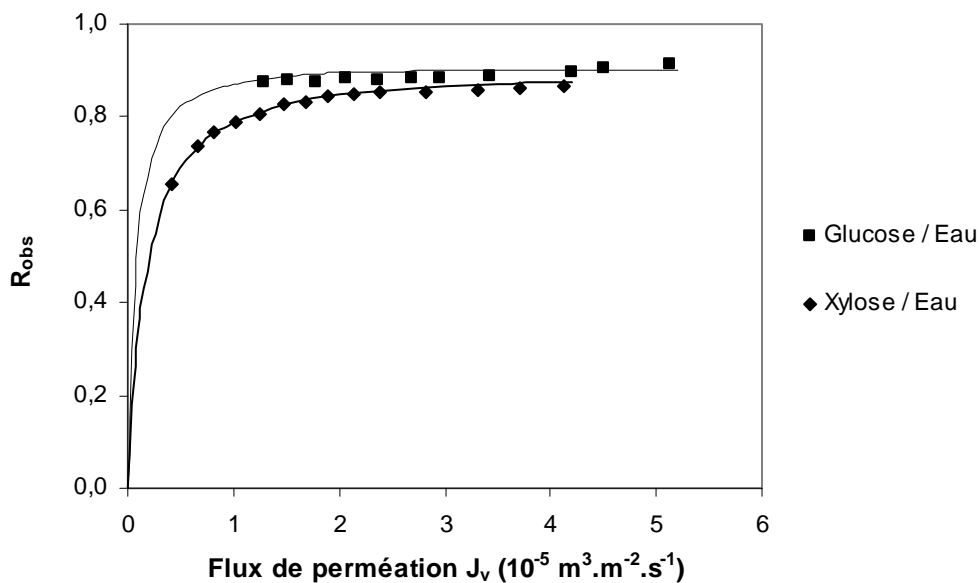


Figure IV.1 : Rétentions observées pour les systèmes Xylose / Eau et Glucose / Eau en fonction du flux de perméation – $[\text{Sucre}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\Delta P = 2 - 20 \text{ bars}$.

Dans les deux cas, on constate que, la rétention du sucre augmente avec le flux de perméation, pour tendre vers une valeur plateau, qui représente la rétention à flux infini, R_∞ (définie au chapitre I).

Les rétentions obtenues pour les deux solutés sont élevées. Les valeurs déterminées au plateau sont de 0,85 et 0,90 respectivement pour le xylose et le glucose. On constate que la rétention augmente avec la taille du soluté, conformément aux tendances prévues par le modèle (présenté au chapitre I), selon lequel la sélectivité d'une membrane vis-à-vis d'une espèce neutre est essentiellement gouvernée par des effets stériques ne dépendant que du rapport entre la taille du soluté et celle de la membrane.

Le saccharose, dont la taille est plus importante que le glucose, n'a pas été étudié. Des travaux antérieurs ont en effet montré que pour une membrane identique, la rétention du saccharose au plateau est proche de 0,95 [Wang et al., (2002)].

Nous pouvons par ailleurs comparer nos valeurs de la rétention au plateau du glucose avec celles disponibles dans la littérature, pour une même membrane. On constate que les valeurs sont proches, les rétentions précédemment déterminées étant respectivement de 0,83 ; 0,95 et 0,98 [Wang et al., (2002) ; Bargeman et al., (2005) et Luo et al., (2011)].

A partir de la rétention et du flux de perméation, la densité de flux de soluté, J_S , peut être déterminée :

$$J_S = c_p \times J_v = c_0 \times (1 - R_{obs}) \times J_v \quad \text{IV.1}$$

Les variations sont présentées en fonction du flux de perméation sur la figure [IV.2].

Les résultats montrent que, dans les deux cas, la densité de flux de soluté, $J_{S,w}$, augmente avec le flux de perméation. Comme attendu, le flux de xylose est plus élevé que celui du glucose.

Sur la figure [IV.1] précédente, on a montré que la rétention du sucre augmente avec le flux de perméation pour tendre vers une valeur plateau.

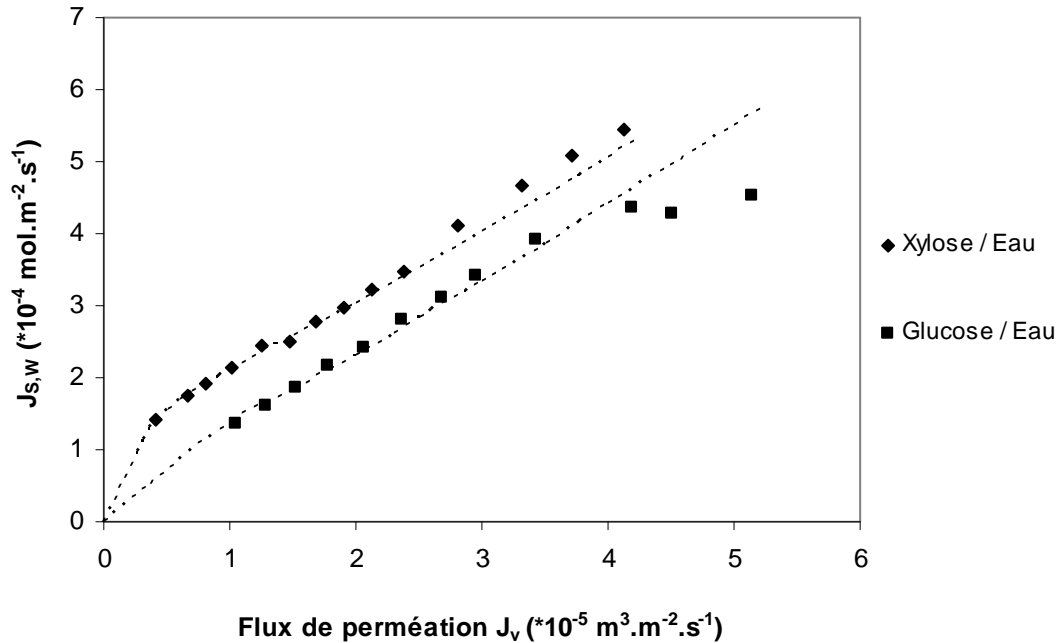


Figure IV.2 : Densités de flux de soluté dans l'eau, $J_{s,w}$, pour le xylose et le glucose, en fonction du flux de perméation – $[\text{Sucre}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\Delta P = 2\text{-}20 \text{ bars}$.

Or, la densité de flux de soluté augmente de manière continue, y compris pour des flux de perméation au-delà du plateau de rétention. Ces variations sont cohérentes avec les rétentions. En effet, comme l'indique l'équation [IV.1], pour une rétention constante, la densité de flux de soluté augmente avec le flux de perméation.

Pour l'étude que nous nous proposons de faire, la densité de flux présente l'avantage de caractériser le transfert du sucre, et surtout de permettre la comparaison avec les résultats obtenus en diffusion.

Ainsi, les résultats seront par la suite discutés en termes de densité de flux de soluté.

IV.1.2 Systèmes Electrolyte / Eau :

Dans cette partie, les rétentions des ions dans les systèmes Electrolyte / Eau vont être présentées. Les mécanismes qui gouvernent la rétention des ions seront rappelés.

Les variations de la rétention des ions sulfate et chlorure en fonction du flux, pour des solutions de Na_2SO_4 et NaCl à différentes concentrations, sont présentées sur la figure [IV.3]. Quel que soit l'ion considéré, les résultats indiquent que la rétention augmente avec le flux de perméation puis se stabilise pour les flux de perméation élevés et que la rétention diminue lorsque la concentration en ion augmente. La rétention du sulfate est plus élevée que celle du chlorure.

On constate que l'influence de la concentration sur la diminution de la rétention est continue et plus marquée pour le chlorure comparé au sulfate.

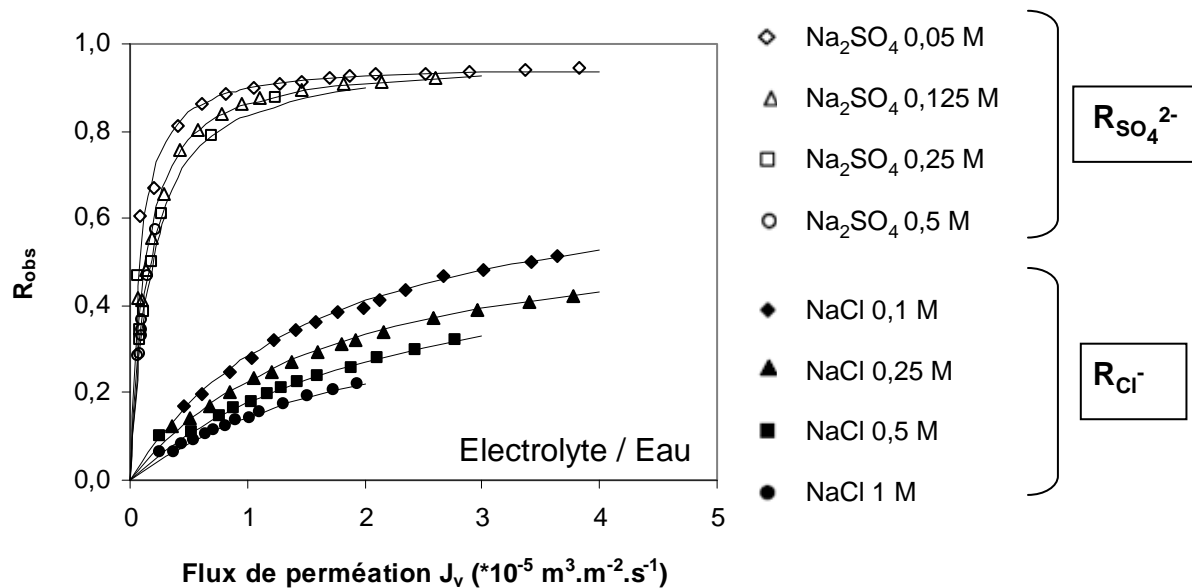


Figure IV.3 : Rétentions des ions sulfate et chlorure en fonction du flux de perméation – influence de la concentration en électrolyte pour les systèmes Electrolyte / Eau.

Contrairement aux espèces neutres, la rétention d'un ion est fixée par une combinaison entre des effets stériques et des interactions électrostatiques. Ainsi, pour une concentration faible devant la charge de la membrane, les interactions électrostatiques sont importantes et les rétentions observées sont élevées. L'augmentation de la concentration en électrolyte conduit à

un phénomène d'écrantage de charges, i.e. une réduction des interactions électrostatiques. Lorsque ces interactions sont totalement écrantées, la rétention des ions est alors principalement fixée par des effets stériques. C'est ce que l'on observe avec NaCl, pour lequel la rétention diminue de façon continue lorsque la concentration augmente. En revanche, on constate que la rétention du sulfate, qui est plus élevée que celle du chlorure, ne dépend que légèrement de sa concentration. Dans nos conditions, la rétention du sulfate est donc principalement contrôlée par les effets stériques. Si l'on considère la taille des anions, on constate que le rayon du sulfate ($r_{\text{hydraté}} = 0,242 \text{ nm}$) est plus élevé que celui du chlorure ($r_{\text{hydraté}} = 0,180 \text{ nm}$), les effets stériques sont donc plus importants (voir tableau [II.2] du chapitre II).

IV.1.3 Systèmes Sucre / Electrolyte :

La rétention des espèces dans les systèmes Sucre / Electrolyte va être présentée. L'influence de la composition ionique sur la rétention du sucre sera discutée.

La figure [IV.4] montre la variation de la rétention du sucre et de l'ion chlorure en fonction du flux de perméation pour les systèmes Xylose / NaCl et Glucose / NaCl à différentes concentrations en NaCl.

On constate que dans tous les cas, la rétention du sucre diminue en présence de NaCl et, que sa diminution est d'autant plus marquée que la concentration en électrolyte augmente.

Néanmoins, la présence de l'électrolyte a une influence moindre sur la rétention du glucose que sur celle du xylose.

Comme prévu, la rétention du chlorure diminue avec sa concentration et les valeurs sont comparables à celles obtenues dans l'eau. Ainsi, la rétention du chlorure n'est pas influencée par la présence du sucre.

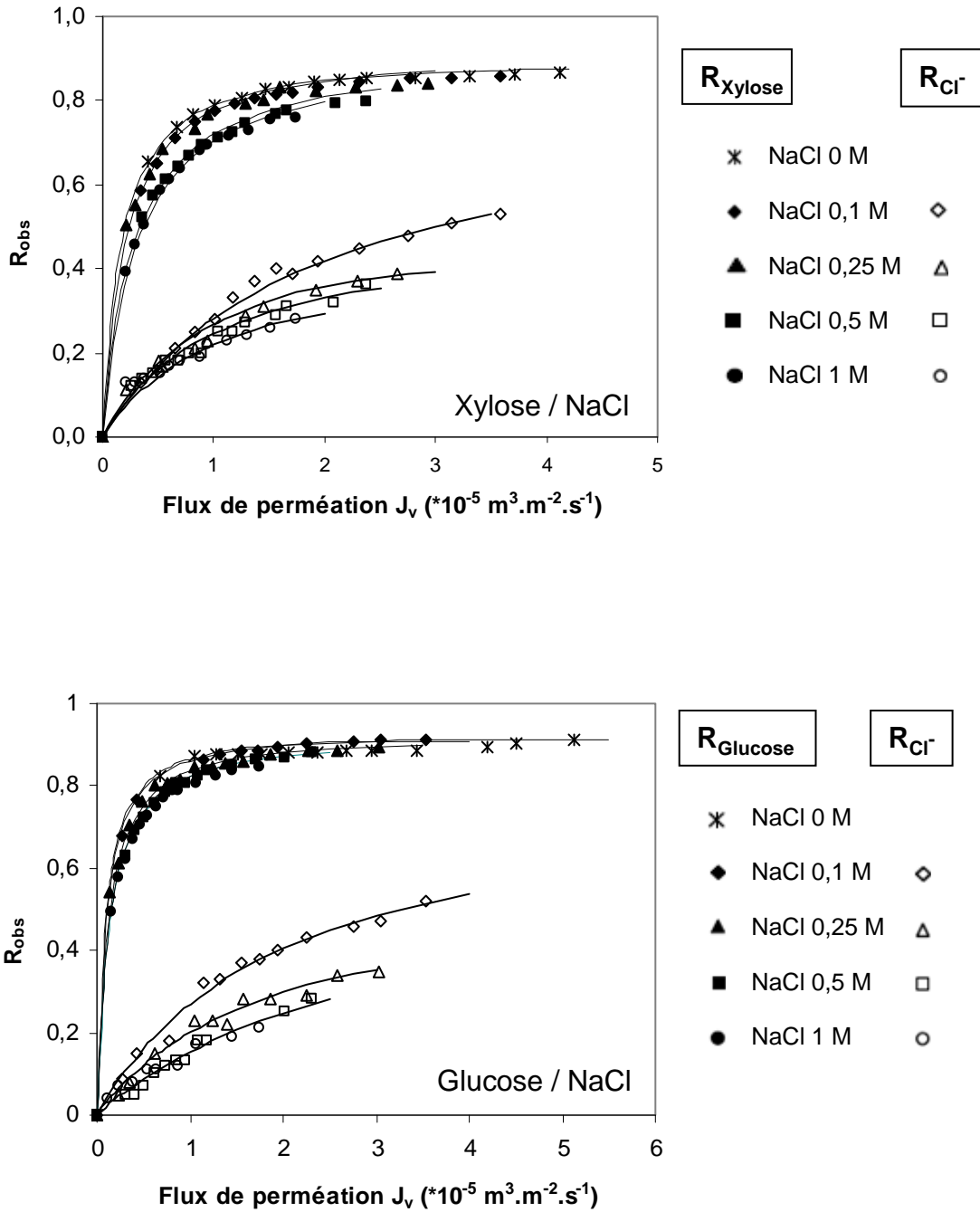


Figure IV.4 : Rétentions du sucre et du chlorure en fonction du flux de perméation – influence de la concentration en NaCl pour les systèmes Xylose / NaCl et Glucose / NaCl – $[\text{Sucre}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Afin d'évaluer l'influence de la nature de l'électrolyte, la rétention du sucre en présence de Na_2SO_4 a également été étudiée. La figure [IV.5] présente la variation de la rétention du glucose et celle du sulfate, pour le système Glucose / Na_2SO_4 à différentes concentrations en Na_2SO_4 .

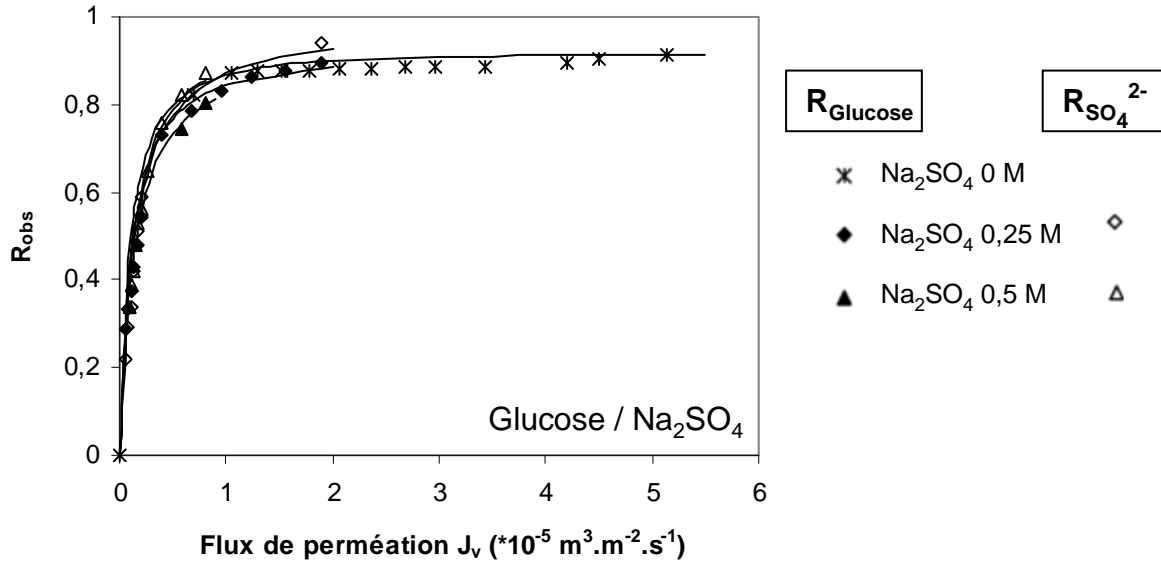


Figure IV.5 : Réentions du glucose et du sulfate en fonction du flux de perméation – influence de la concentration en Na_2SO_4 pour le système Glucose / Na_2SO_4 – $[\text{Sucre}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On constate que la rétention du glucose est également affectée par la présence du sulfate et que sa diminution est d'autant plus importante que la concentration en Na_2SO_4 est élevée. Par ailleurs, la rétention du sulfate est peu dépendante de sa concentration et les valeurs sont très proches de celles obtenues dans l'eau (figure [IV.3]), l'écart n'excédant pas 2%.

L'influence de l'addition de l'électrolyte sur la diminution de la rétention du sucre peut être évaluée à partir du paramètre, $\Delta R / R$, qui est donné par la relation [I.1], rappelée ici :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{S,W} - R_{S,El}}{R_{S,W}}$$

Avec :

- $R_{S,W}$: rétention du sucre dans l'eau
- $R_{S,El}$: rétention du sucre dans l'électrolyte

La référence considérée dans nos travaux est le système Sucre / Eau sauf pour le glucose où l'on prend la valeur dans le NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qui est proche de celle de l'eau.

Les valeurs maximales de $\Delta R / R$, en présence de NaCl à 1 mol.L^{-1} , sont de 20% et 15% pour le xylose et le glucose, respectivement.

Ces résultats peuvent être comparés à d'autres issus de la littérature (tableau [I.1] du chapitre I) pour le glucose uniquement, aucune valeur n'étant disponible pour le xylose.

Pour le système Glucose / NaCl à une concentration en NaCl de 1 mol.L^{-1} , les valeurs maximales de $\Delta R / R$ de la littérature sont comprises entre 9 et 32% [Wang et al., (2002) ; Bargeman et al., (2005) ; Bouchoux et al., (2005) ; Umpuch et al., (2010) et Luo et al., (2011)].

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les valeurs de densités de flux de sucre obtenues pour différentes concentrations en électrolyte afin de mieux distinguer l'influence de l'addition de l'électrolyte sur le transfert de sucre. Par ailleurs, ces valeurs pourront par la suite être comparées avec celles obtenues en diffusion.

Expérimentalement, la rétention du sucre est obtenue pour un flux de perméation fixé.

Or, les flux de perméation obtenus sont différents selon les systèmes considérés.

Ainsi, afin de comparer les rétentions d'un système à l'autre pour une même valeur de flux, les courbes expérimentales sont modélisées en utilisant le modèle présenté dans le chapitre I, dont les équations sont rappelées ci-dessous :

$$R = \frac{R_{\infty} \cdot [1 - \exp(-Pe_p)]}{R_{\infty} - \exp(-Pe_p)}$$

$$\text{et } Pe_p = \frac{J_v}{k_p}$$

Avec :

- Pe_p : nombre de Peclet dans les pores
- k_p : coefficient de transfert dans les pores

Les points expérimentaux ainsi que les courbes vont être présentés dans un premier temps. Une fois la modélisation validée, seules les courbes modélisées seront utilisées par la suite.

La variation de la densité de flux de sucre en fonction du flux de perméation est portée sur la figure [IV.6] en présence de NaCl à différentes concentrations.

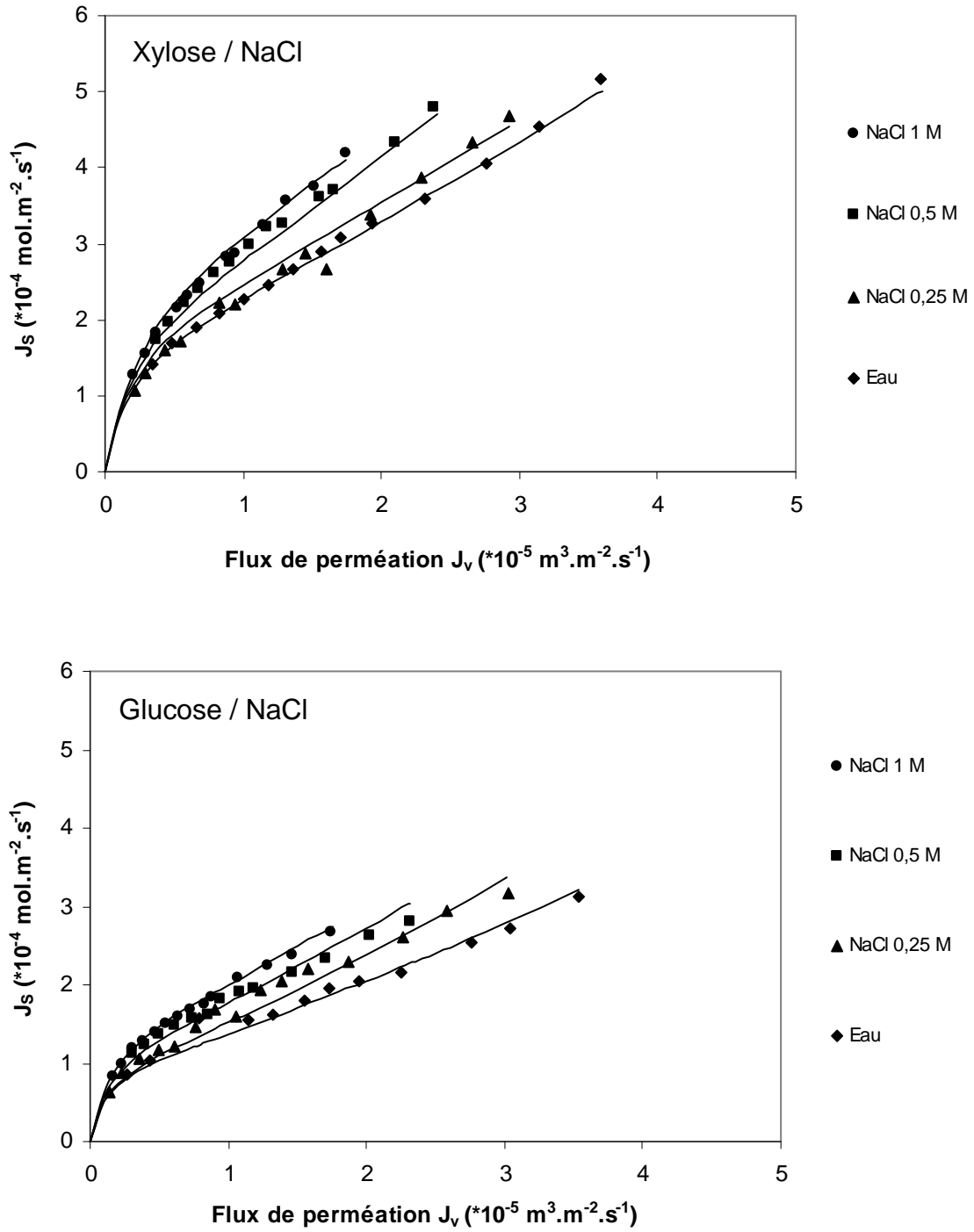


Figure IV.6 : Densités de flux de soluté en fonction du flux de perméation - influence de la concentration en électrolyte pour les systèmes Sucre / NaCl – [Sucre] = 0,1 mol.L $^{-1}$.

Dans les conditions étudiées, l'écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle est faible (écart maximum 2%).

Les résultats montrent que, quelle que soit la concentration en NaCl, la densité de flux de sucre augmente de manière continue avec le flux de perméation.

On observe que, quel que soit le sucre étudié, le flux de sucre augmente en présence d'électrolyte et qu'il est d'autant plus important que la concentration en NaCl est élevée. De plus, on observe que la densité de flux du xylose est plus élevée que celui du glucose.

En effet, pour une concentration en NaCl de 1 mol.L^{-1} et un flux de perméation de $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, le flux de soluté est de 3×10^{-4} pour le xylose et de $2 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le glucose.

La figure [IV.7] montre la variation de la densité de flux de glucose en présence de Na_2SO_4 à différentes concentrations.

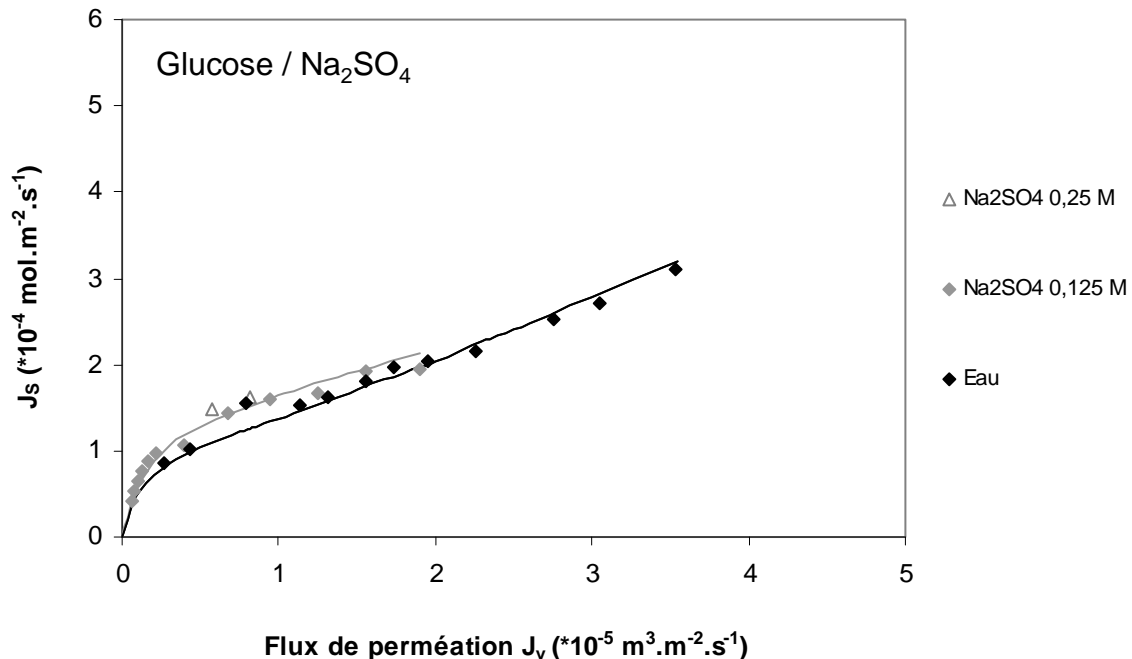


Figure IV.7 : Densités de flux de glucose en fonction du flux de perméation - influence de la concentration en électrolyte pour le système Glucose / Na_2SO_4 - [Sucre] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

De la même manière qu'avec NaCl, les résultats montrent qu'en présence de Na₂SO₄ la densité de flux de glucose augmente avec le flux de perméation. Néanmoins, pour des flux de perméation supérieurs à $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, l'écart entre le flux de glucose dans Na₂SO₄ et dans l'eau diminue.

Contrairement au système Glucose / NaCl, la concentration en Na₂SO₄ a très peu d'influence sur le flux de glucose. Par conséquent, seuls les résultats obtenus à une concentration en Na₂SO₄ de $0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ seront considérés par la suite.

La figure [IV.8] présente la variation de la densité de flux de soluté, en présence de NaCl, en fonction de la concentration en électrolyte dans le perméat, car comme nous l'avons discuté dans le chapitre I, des travaux antérieurs ont proposé de relier la diminution de la rétention du sucre à la concentration en électrolyte dans le perméat.

Seules les courbes modélisées sont présentées sur ces figures. Pour mémoire, le domaine expérimental correspond dans tous les cas à des flux supérieurs à $0,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

On observe que, pour un sucre et un flux de perméation donnés, la densité de flux de soluté augmente avec la concentration en NaCl dans le perméat.

Les résultats montrent également que, pour une concentration en électrolyte dans le perméat donnée, la densité de flux de sucre augmente avec le flux de perméation. Ainsi, la seule concentration en électrolyte dans le perméat ne permet pas de prédire le flux de sucre.

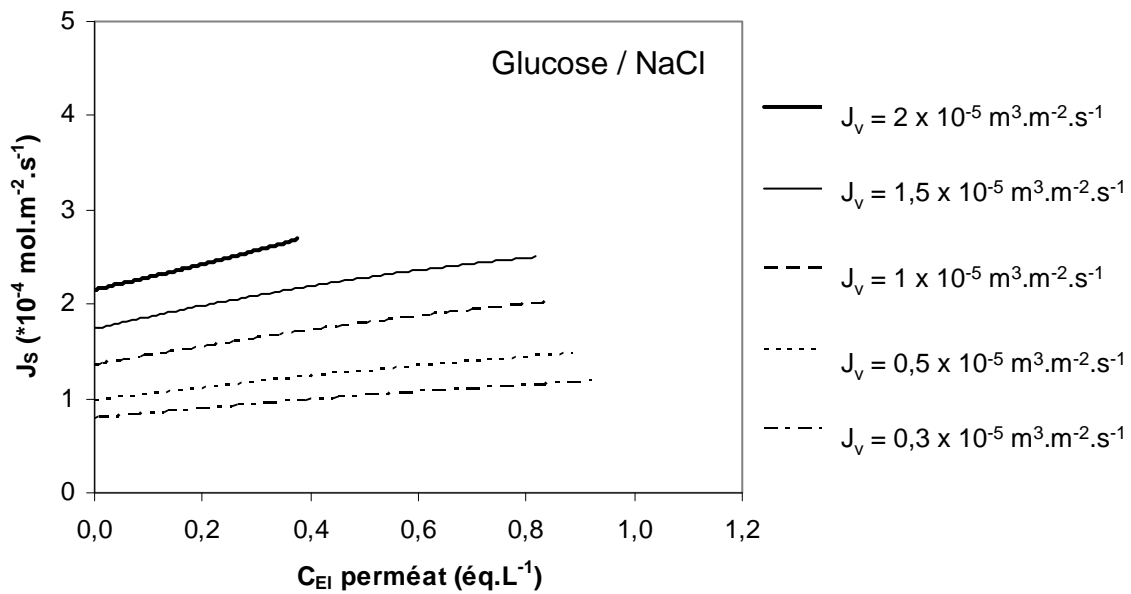
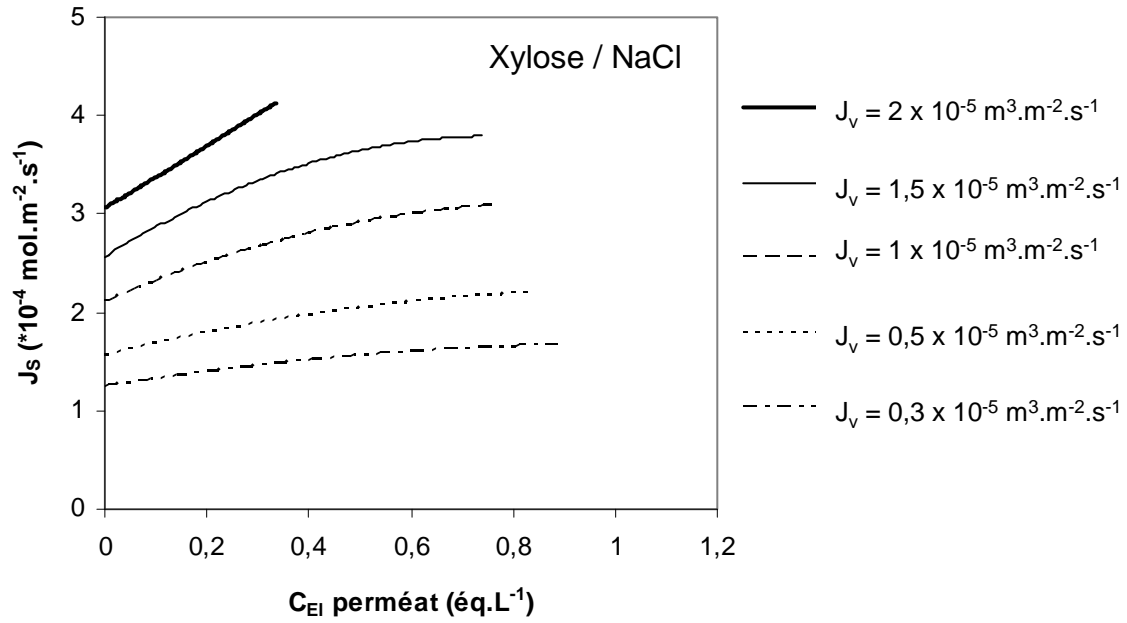


Figure IV.8 : Densités de flux de glucose en fonction de la concentration en NaCl dans le perméat - influence du flux de perméation - [Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹ ; [NaCl] = 0,1 - 0,25 - 0,5 - 1 mol.L⁻¹.

De la même façon la figure [IV.9] montre les résultats obtenus avec le système Glucose / Na₂SO₄. Les résultats obtenus en présence de NaCl sont également rappelés pour comparaison.

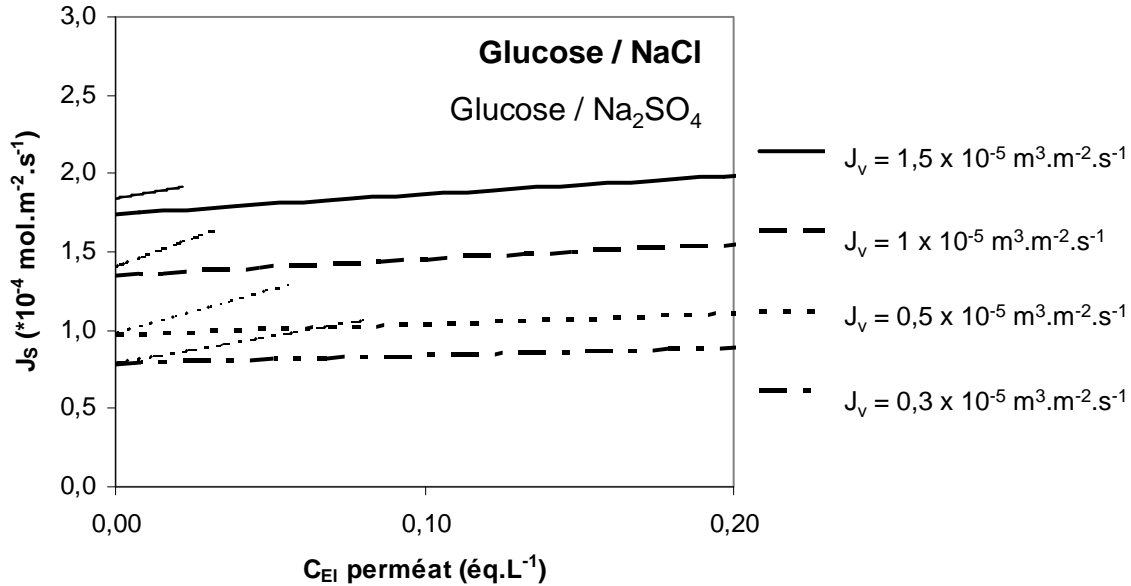


Figure IV.9 : Densités de flux de glucose en fonction de la concentration en électrolyte dans le perméat – influence de la nature de l'électrolyte : NaCl (traits épais) et Na₂SO₄ (traits fins)
 – [Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹ ; [NaCl] = 0 – 0,1 – 0,25 – 0,5 – 1 mol.L⁻¹ ; [Na₂SO₄] = 0 – 0,125 mol.L⁻¹.

On remarque également que l'augmentation du transfert de glucose est plus importante avec Na₂SO₄ qu'avec NaCl.

Ces résultats peuvent être comparés à des résultats précédents bien que ceux de la littérature soient interprétés en termes de rétention des sucres pour un flux de perméation donné.

Bargeman et al., (2005) ont en effet établi une relation entre la diminution de la rétention du glucose, ou l'augmentation du transfert, et la concentration de l'anion dans le perméat (Cl⁻), pour des électrolytes contenant différents cations. L'impact de NaCl, CaCl₂ et KCl a ainsi été comparé à un flux de perméation donné, $J_v = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Plus précisément, il a été établi que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte dans le perméat est élevée.

Cependant, il faut souligner que cette étude ne permet pas d'établir un lien avec la nature de l'électrolyte en raison des très faibles variations de la rétention du glucose, de l'ordre de quelques pourcents seulement.

Une relation identique a également été établie par Umpuch et al. (2010) qui a étudié l'influence de l'addition de NaLac, NaCl et Na₂SO₄ sur la rétention du glucose. Ils ont également établi une relation entre l'augmentation du transfert et la concentration en anions dans le perméat, pour un cation commun, Na⁺. Ainsi, l'addition de Na₂SO₄, totalement retenu par la membrane, n'affecte pas la rétention du glucose contrairement à l'ajout de NaCl et NaLac.

Cette étude est réalisée pour deux modes de transfert, filtration et diffusion. Ainsi, afin d'évaluer et de comparer l'impact de l'électrolyte sur le transfert de sucre en fonction du mode, nous utilisons le flux additionnel normalisé, ΔJ^* , qui représente la contribution de la présence d'électrolyte en solution sur la modification du transfert, calculé grâce à l'équation présentée au chapitre II (équation [II.12]) :

$$\Delta J^* = \frac{\Delta J}{J_{S,El}} = \frac{J_{S,El} - J_{S,W}}{J_{S,El}}$$

Avec :

- $J_{S,W}$: densité de flux de sucre dans l'eau
- $J_{S,El}$: densité de flux de sucre dans l'électrolyte

Les figures [IV.10] et [IV.11] présentent, pour le xylose et le glucose respectivement, la variation du flux additionnel normalisé en fonction du flux de perméation en présence d'électrolyte à différentes concentrations.

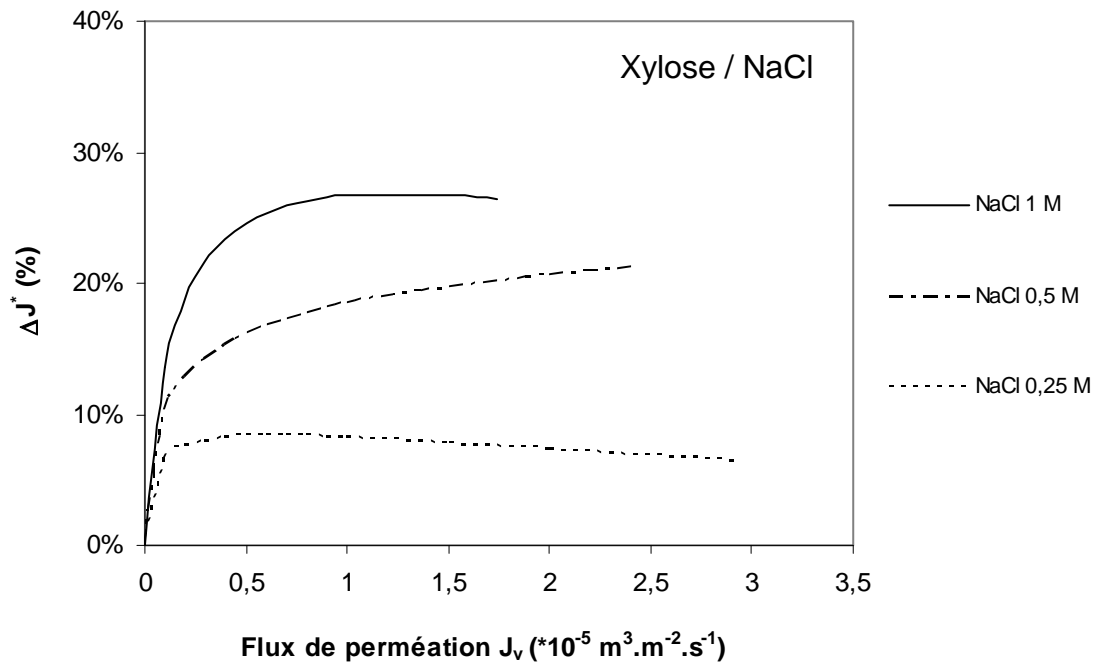


Figure IV.10 : Flux additionnels normalisés du xylose en fonction du flux de perméation – influence de la concentration en électrolyte pour le système Xylose / NaCl – [Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹.

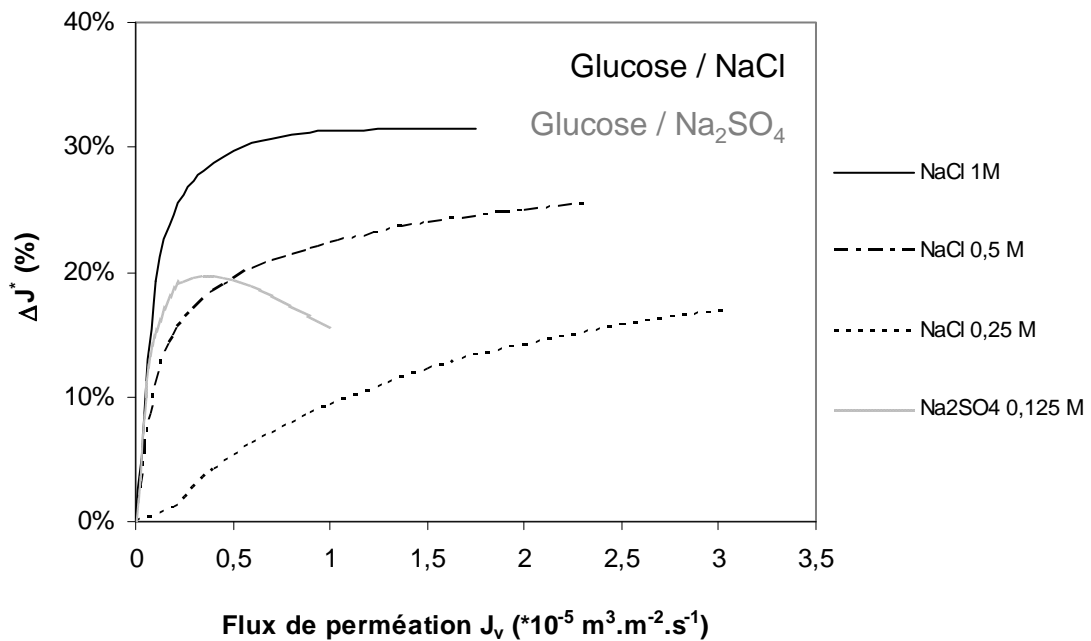


Figure IV.11 : Flux additionnels normalisés du glucose en fonction du flux de perméation – influence de la nature de l'électrolyte : NaCl et Na₂SO₄ – [Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹.

Ces figures montrent que, dans le cas de l'ajout de NaCl, le flux additionnel normalisé augmente avec le flux de perméation jusqu'à atteindre une valeur plateau.

Comme attendu, pour un flux de perméation donné, le transfert est d'autant plus augmenté que la concentration en électrolyte dans l'alimentation est élevée.

Par exemple, lorsque la concentration en NaCl varie de 0,25 à 1 mol.L⁻¹, les valeurs du flux additionnel normalisé au plateau varient de 8 à 27 % et de 18 à 32 % pour le xylose et le glucose, respectivement. Ces résultats montrent également que, pour une concentration en NaCl fixée, la contribution de la présence d'électrolyte sur le transfert de sucre est toujours plus importante pour le glucose que pour le xylose.

La variation du flux additionnel normalisé en présence de Na₂SO₄ est différente. En effet, le flux additionnel normalisé passe par un maximum pour un flux de perméation de l'ordre de $0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur maximale obtenue pour le glucose en présence de Na₂SO₄ à 0,125 mol.L⁻¹ est de 20%.

Par ailleurs, ces résultats montrent également l'influence de la nature de l'électrolyte même si des concentrations en électrolyte différentes ont été utilisées. On constate que l'addition de Na₂SO₄ à 0,125 mol.L⁻¹ et de NaCl à 1 mol.L⁻¹ ont un impact similaire sur le transfert de glucose pour des faibles flux de perméation.

Afin de mieux distinguer l'influence de la nature de l'électrolyte, nous reportons le flux additionnel normalisé en présence de NaCl et Na₂SO₄ en fonction de la concentration en électrolyte dans le perméat sur la figure [IV.12].

On observe une tendance identique pour NaCl et Na₂SO₄. Le flux additionnel normalisé augmente avec la concentration en électrolyte dans le perméat.

Pour une concentration en électrolyte dans le perméat donnée, la variation du transfert de sucre augmente avec le flux de perméation.

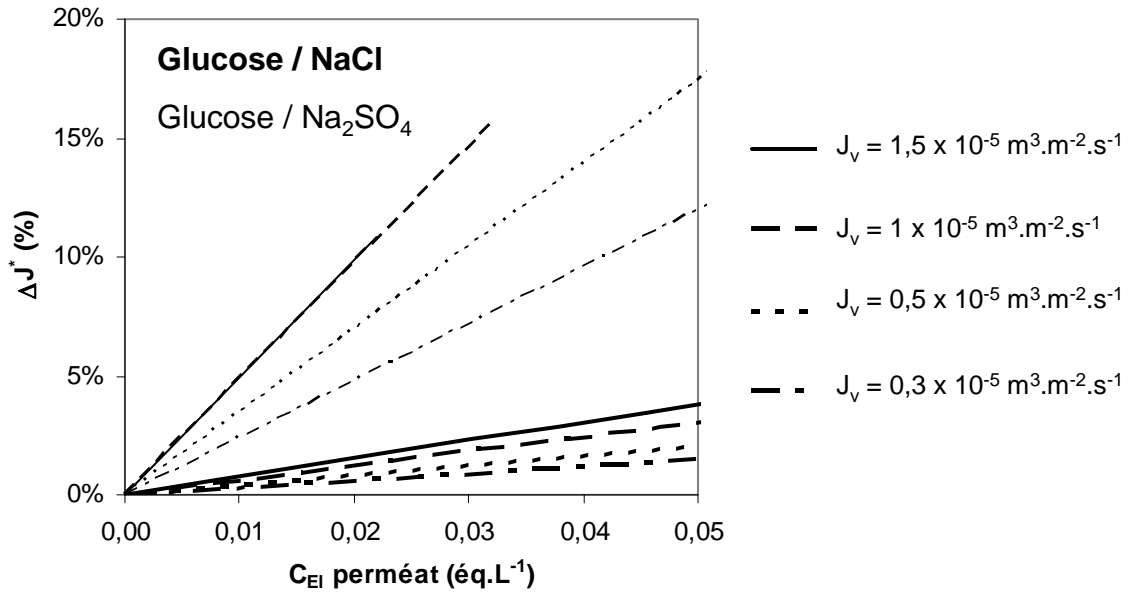


Figure IV.12 : Flux additionnels normalisés du glucose en fonction de la concentration en électrolyte dans le perméat – influence de la nature de l'électrolyte : NaCl (traits épais) et Na₂SO₄ (traits fins) – [Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹ ; [NaCl] = 0,25 – 0,5 – 1 mol.L⁻¹ ; [Na₂SO₄] = 0,125 mol.L⁻¹.

Quelle que soit la concentration en électrolyte dans le perméat, la contribution de la présence d'électrolyte sur le transfert de sucre est plus importante avec Na₂SO₄ qu'en présence de NaCl.

Par ailleurs, on constate que les effets de Na₂SO₄ sur le transfert se stabilisent à partir d'un flux de perméation de $0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque ce flux est atteint, la variation du transfert du sucre devient indépendante du flux de perméation, les droites sont en effet confondues. De plus, la concentration dans le perméat diminue en raison de l'augmentation de la rétention des ions sulfates avec le flux de perméation (voir figures [IV-3] et [IV-5]). Ainsi, l'apparition d'un maximum en présence de Na₂SO₄ sur la courbe représentant la variation du flux additionnel en fonction du flux de perméation (voir figure [IV-11]) s'explique par la diminution de la concentration des ions sulfates dans le perméat due à leur rétention élevée (> 80 %) pour des flux de perméation supérieurs à $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour résumer, l'étude en mode filtration a montré que, quels que soient les systèmes étudiés, le transfert de sucre dépend de la concentration en électrolyte dans le perméat.

Plus précisément, nous avons montré que l'impact de l'électrolyte sur l'augmentation du flux de sucre est d'autant plus élevé que la concentration en électrolyte dans le perméat est importante.

Nos résultats ont également permis de quantifier l'influence de la nature de l'électrolyte sur l'augmentation du transfert de sucre pour des flux de perméation faibles. En effet, l'addition de Na_2SO_4 a plus d'impact sur le transfert de glucose que l'ajout de NaCl .

Pour un électrolyte donné, nous avons également montré que la contribution due à la présence d'électrolyte sur l'augmentation transfert de sucre est plus importante pour le glucose que pour le xylose.

Cependant, les résultats mettent en évidence des restrictions inhérentes au mode de transfert étudié, la filtration.

En effet, la rétention des ions varie d'un électrolyte à l'autre. Par ailleurs, nous avons montré que l'impact de l'électrolyte sur le transfert de sucre est d'autant plus important que la concentration en ion dans le perméat est élevée. Il peut par conséquent s'avérer difficile d'obtenir des effets significatifs dès lors que la rétention des ions est importante.

Ainsi, pour s'affranchir de la rétention des ions de l'électrolyte et permettre d'étudier un plus grand nombre d'électrolytes dans une plus large gamme de concentration, le transfert de sucres va être étudié en régime de diffusion. Nous avons vu également que les variations du transfert sont plus sensibles dans ce mode qu'en mode filtration.

IV.2 Transfert en mode diffusion :

L'étude du transfert de matière en diffusion est réalisée pour les trois sucres : xylose, glucose et saccharose.

Les densités de flux de sucre seront déterminées dans les systèmes Sucre / Eau, avec une membrane conditionnée dans les divers électrolytes d'une part, et dans les systèmes Sucre / Electrolyte d'autre part. L'influence de la présence de l'électrolyte sur le transfert de sucre sera alors quantifiée.

IV.2.1 Systèmes Sucre / Eau :

La figure [IV.13] montre les résultats obtenus pour le transfert de sucre avec une membrane préalablement conditionnée dans les divers électrolytes.

Les variations de la masse de sucre transférée par unité de surface de membrane sont tracées en fonction du temps pour les systèmes Sucre / Eau.

Les résultats montrent que, dans les conditions étudiées, ces variations sont linéaires, l'écart à la linéarité n'excédant pas, sur l'ensemble des expériences, 10%.

On peut donc déterminer, pour chaque condition, la densité de flux correspondante, qui est égale à la pente de la droite. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau [IV.1].

En considérant que le transfert de sucre à travers une membrane est principalement gouverné par des effets stériques, nous nous attendons, pour un conditionnement donné, à obtenir des densités de flux décroissantes lorsque la masse molaire augmente. Ceci est confirmé par les valeurs données dans le tableau [IV.1], excepté pour le saccharose lorsque la membrane est conditionnée avec un électrolyte contenant des cations divalents (CaCl_2 , MgCl_2). Dans ce cas en effet, les flux de saccharose sont plus importants que ceux obtenus pour le glucose et le xylose, qui ont une taille plus petite. Dans ces conditions, le transfert n'est donc pas gouverné par des effets stériques. Ces résultats sont probablement dus à l'existence d'interactions entre le saccharose et la membrane conditionnée avec ces cations divalents. En effet, de telles interactions ont été mises en évidence lors de la détermination du volume de transfert du saccharose en présence de ces mêmes électrolytes (voir le chapitre III).

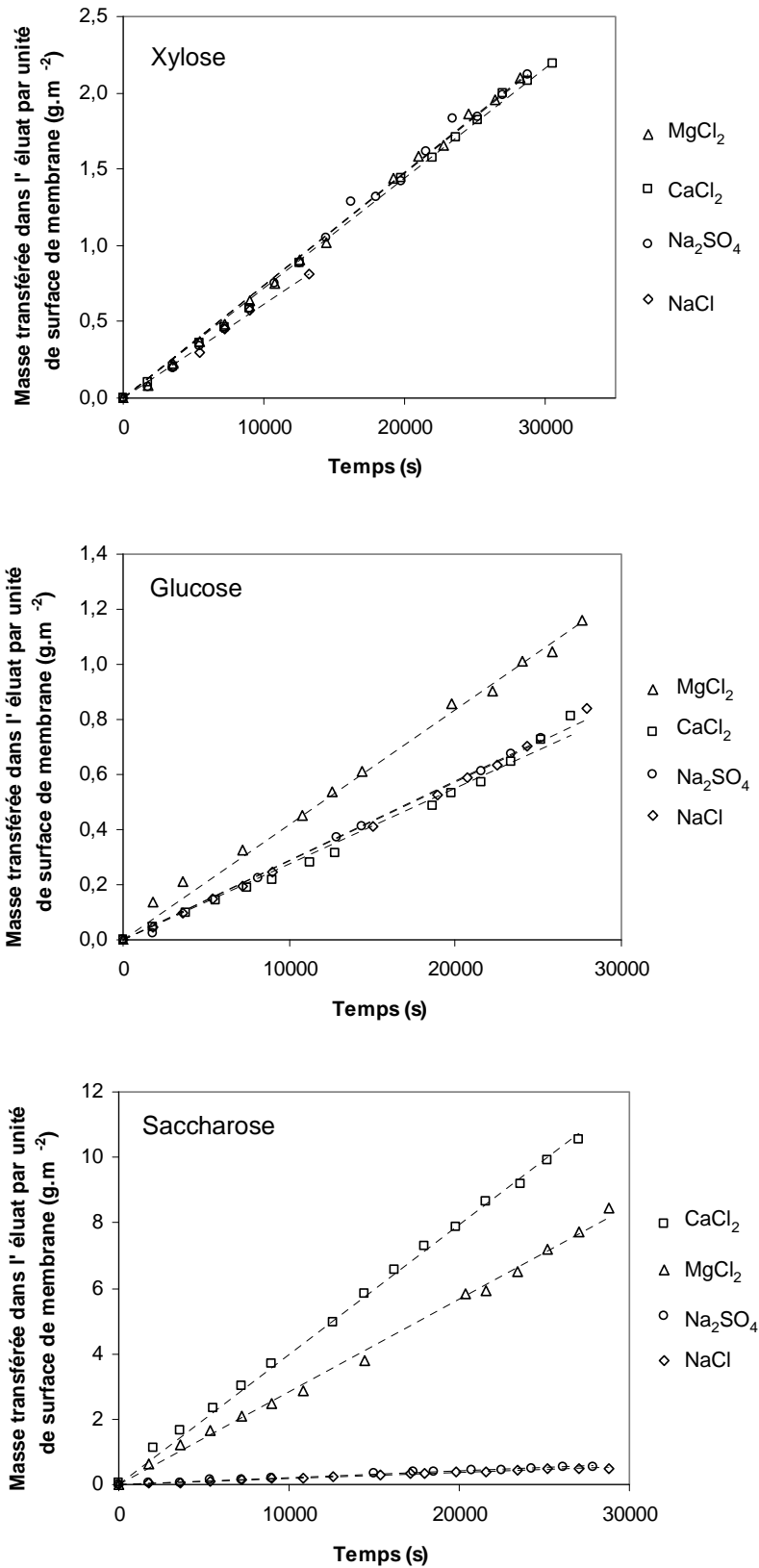


Figure IV.13 : Variation de la masse de sucre transférée dans l'éluat par unité de surface de la membrane en fonction du temps, pour les systèmes Sucre / Eau, et différents conditionnements – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

Sucre / Eau		
Sucre	Conditionnement	$J_{s,w}$ ($10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
Xylose	NaCl	4,3
	Na ₂ SO ₄	5,1
	CaCl ₂	4,9
	MgCl ₂	5,1
Glucose	NaCl	1,6
	Na ₂ SO ₄	1,6
	CaCl ₂	1,6
	MgCl ₂	2,2
Saccharose	NaCl	0,5
	Na ₂ SO ₄	0,6
	CaCl ₂	11,3
	MgCl ₂	8,3

Tableau IV.1 : Densités de flux de sucres dans l'eau pour les différents conditionnements –
[Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

L'influence de la nature de l'électrolyte est évaluée à partir de la densité de flux normalisée, donnée par le rapport entre la densité de flux pour un conditionnement fixé et un conditionnement avec Na_2SO_4 (figure [IV.14]).

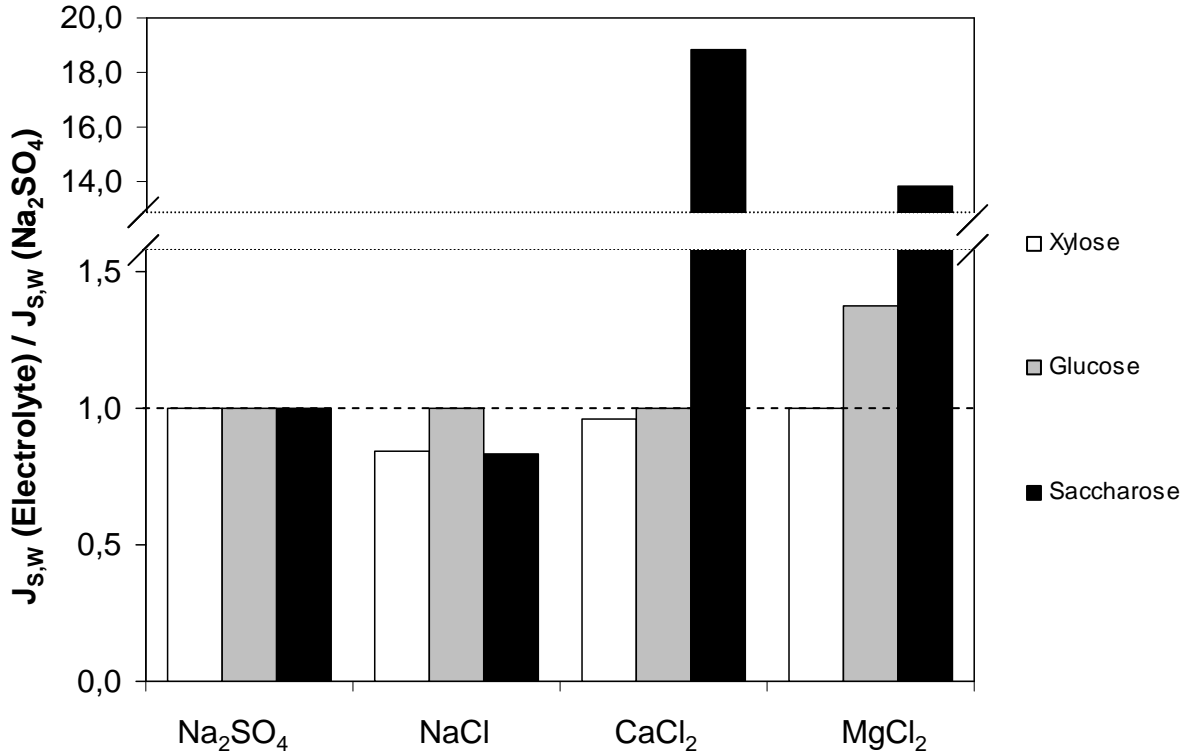


Figure IV.14 : Densités de flux normalisées, $J_{s,w}(\text{Electrolyte})/J_{s,w}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ dans les systèmes Sucre / Eau – influence de l'électrolyte utilisé pour le conditionnement – conditions opératoires : $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ – $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure [IV.14] montre que la densité de flux normalisée est proche de $(1,0 \pm 0,2)$, excepté dans le cas du saccharose lorsque la membrane est conditionnée par des électrolytes contenant des cations divalents (CaCl_2 , MgCl_2) et dans une moindre mesure dans le cas du glucose en présence de MgCl_2 .

Ainsi, dans les systèmes Sucre / Eau, les résultats montrent que le transfert de sucre est très peu influencé par la nature de l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane. Par conséquent, dans les conditions étudiées, l'impact de la modification des propriétés de la membrane, et plus particulièrement une modification de sa charge, sur le transfert de sucre est négligeable, excepté lorsqu'il y a de fortes interactions comme celles observées entre le saccharose et les cations divalents.

IV.2.2 Systèmes Sucre / Electrolyte :

IV.2.2.1 Influence de la nature de l'électrolyte :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la nature de l'électrolyte sur la variation du transfert du sucre.

Comme précédemment, les densités de flux de sucre ont été déterminées à partir de la pente de la droite correspondant à la masse transférée par unité de surface de membrane en fonction du temps. Les figures sont données en annexe A-V pour les trois sucres où les valeurs pour les systèmes Sucre / Eau ont également été reportées pour comparaison.

De la même manière que pour les systèmes Sucre / Eau, ces résultats montrent que dans nos conditions les variations sont linéaires (écart maximum de 12%).

Les densités de flux correspondantes sont reportées dans le tableau [IV.2] et représentées sur la figure [IV.15].

		Sucre / Eau	Sucre / Electrolyte
Sucre	Electrolyte	$J_{S,W}$ ($10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$J_{S,El}$ ($10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
Xylose	NaCl	4,3	7,5
	Na ₂ SO ₄	5,1	15,3
	CaCl ₂	4,9	11,6
	MgCl ₂	5,1	13,2
Glucose	NaCl	1,6	4,6
	Na ₂ SO ₄	1,6	12,1
	CaCl ₂	1,6	12,1
	MgCl ₂	2,2	14,4
Saccharose	NaCl	0,5	0,7
	Na ₂ SO ₄	0,6	6,3
	CaCl ₂	11,3	22,8
	MgCl ₂	8,3	18,3

Tableau IV.2 : Densités de flux de sucre pour les systèmes Sucre / Electrolyte – influence de la nature de l'électrolyte – comparaison avec les systèmes Sucre / Eau – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹ ; [Electrolyte] = 1 éq.L⁻¹.

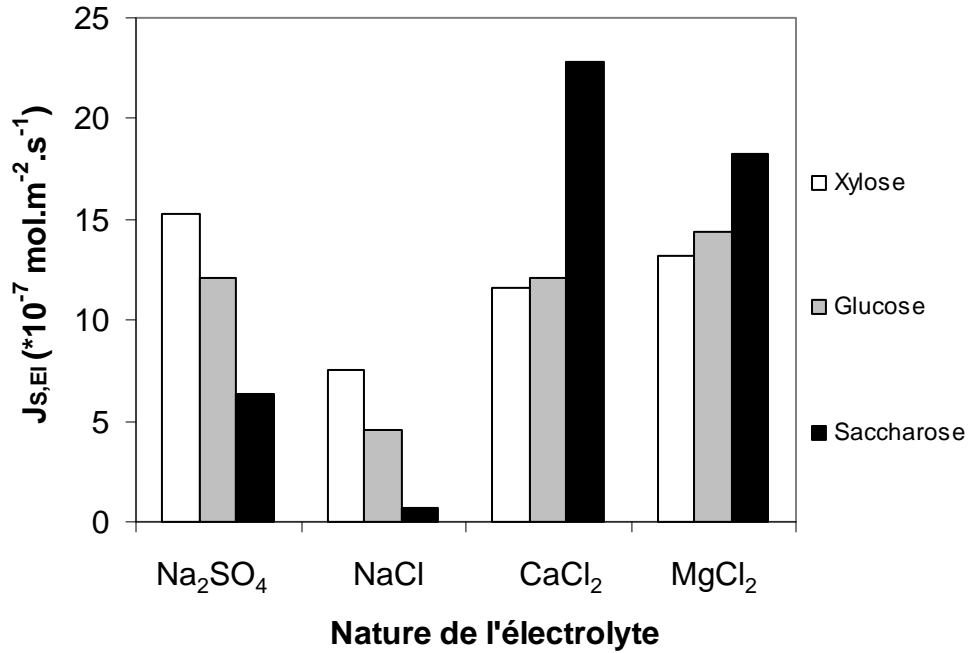


Figure IV.15 : Densités de flux de sucre dans les systèmes Sucre / Electrolyte – influence de la nature de l'électrolyte – $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Electrolyte}] = 1 \text{ éq.L}^{-1}$.

On constate que, pour un électrolyte donné, la densité de flux de sucre dans l'électrolyte est systématiquement plus élevée que celle dans l'eau (multipliée par un facteur 1,5 à 10,5).

A titre d'exemple, la densité de flux moyenne du xylose dans l'eau est de $4,9 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ tandis qu'elle est comprise entre 7,5 et $13,2 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans les systèmes Xylose / Electrolyte.

Pour un électrolyte donné, les densités de flux de soluté sont du même ordre de grandeur pour le xylose et le glucose. Elles sont systématiquement plus faibles pour NaCl comparé aux autres électrolytes.

En revanche, les valeurs sont très différentes pour le saccharose. Elles sont nettement plus élevées en présence de CaCl_2 et MgCl_2 .

Le rapport $J_{S,El}/J_{S,W}$ est déterminé afin de quantifier la variation de la densité de flux de sucre dans l'électrolyte comparée à sa valeur dans l'eau pour un même électrolyte de conditionnement. La figure [IV.16] présente les valeurs obtenues dans les systèmes considérés.

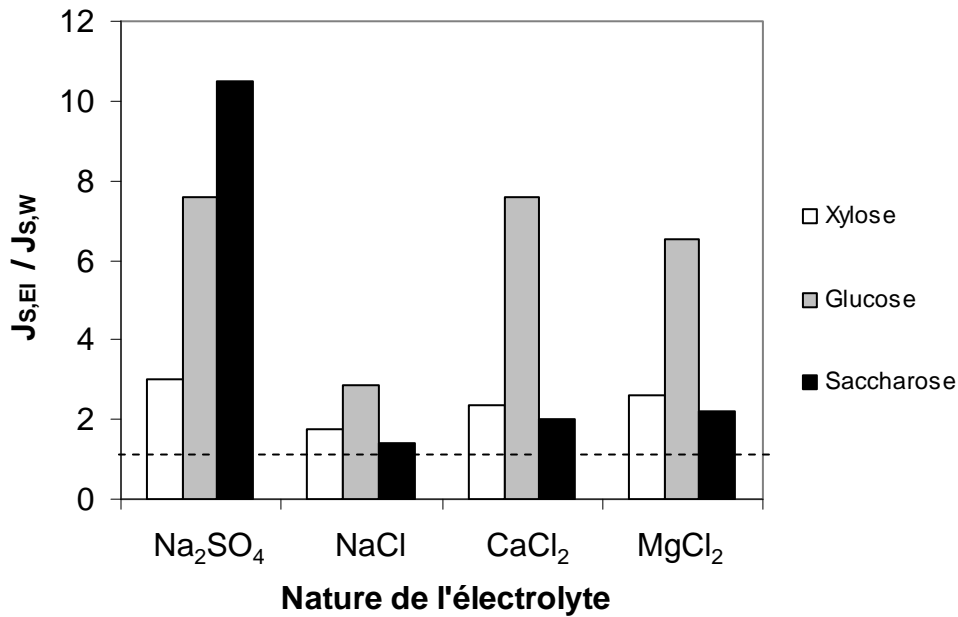


Figure IV.16 : Rapports entre la densité de flux de sucre dans l'électrolyte et celle dans l'eau pour un même conditionnement – influence de la nature de l'électrolyte –
 $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Electrolyte}] = 1 \text{ éq.L}^{-1}$.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence d'électrolyte augmente systématiquement la densité de flux de sucre. En effet, quel que soit le système considéré, le rapport est supérieur à 1. On observe que cette augmentation dépend de la nature de l'électrolyte. Ainsi, pour le xylose et le glucose, les rapports de densités de flux, $J_{S,EI} / J_{S,W}$, varient suivant l'ordre suivant :

$$\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 \approx \text{MgCl}_2 < \text{Na}_2\text{SO}_4$$

IV.2.2.2 Influence de la concentration en électrolyte :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la concentration de l'électrolyte, en l'occurrence Na₂SO₄, sur le transfert de sucre.

Les densités de flux de sucre ont été déterminées à partir de la pente de la droite représentant la masse transférée de sucre par unité de surface de membrane en fonction du temps. Les figures sont données en annexe A-V pour les trois sucres. Les valeurs mesurées pour les systèmes Sucre / Eau pour une membrane conditionnée Na₂SO₄ sont également reportées pour comparaison.

Ces résultats montrent que dans nos conditions les variations mesurées sont linéaires. L'écart à la linéarité n'excède pas 8%.

Les valeurs correspondantes sont données dans le tableau [IV.3].

Sucre / Electrolyte		
Sucre	Na₂SO₄ (mol.L⁻¹)	<i>J_{S,El}</i> (10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹)
Xylose	0	5,1
	0,25	7,5
	0,5	15,3
	1	25,0
Glucose	0	1,6
	0,25	5,0
	0,5	12,1
Saccharose	0	0,6
	0,25	2,6
	0,5	6,3

Tableau IV.3 : Densités de flux de sucre dans les systèmes dans Na₂SO₄ et dans l'eau – influence de la concentration en électrolyte – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

Pour un sucre donné, les valeurs indiquent que la densité de flux augmente systématiquement pour des concentrations croissantes en Na₂SO₄.

Par ailleurs, le rapport entre la densité de flux en présence de Na₂SO₄ et celle dans l'eau pour un même conditionnement est présenté sur la figure [IV.17].

Comme précédemment pour l'influence de la nature de l'électrolyte, on constate que, pour un sucre donné, le rapport est dans tous les cas, supérieur à 1.

Par ailleurs, on observe que l'influence de la concentration en Na₂SO₄ varie selon le sucre considéré. Pour une concentration en Na₂SO₄ donnée, le rapport des densités de flux, c'est-à-dire l'augmentation due à la présence de Na₂SO₄, est d'autant plus grand que la taille du sucre est élevée.

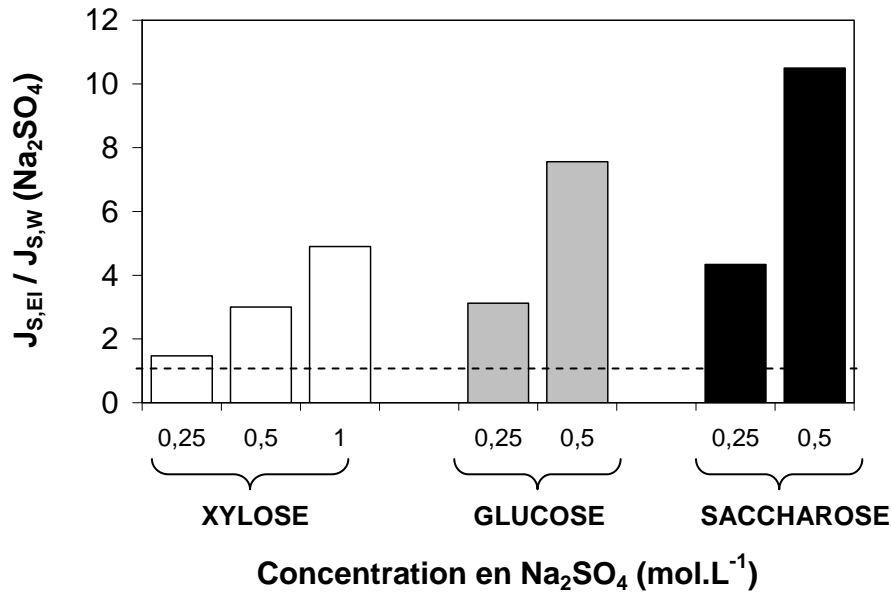


Figure IV.17 : Rapports entre la densité de flux de sucre dans Na_2SO_4 et celle dans l'eau pour un conditionnement avec Na_2SO_4 - influence de la concentration en électrolyte – $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.2.3 Discussion :

L'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre a été étudiée en diffusion.

Nos résultats ont montré que l'impact lié à la modification des propriétés de la membrane sur la densité de flux de sucre est négligeable devant celui dû à la présence de l'électrolyte en solution. Ainsi, nous avons établi que la variation du transfert de sucre à travers la membrane est principalement due à une modification de ses propriétés en fonction de la composition de l'électrolyte.

Par ailleurs, nous avons montré que, quel que soit le système considéré, le transfert de sucre augmente en présence d'électrolyte, que cette augmentation dépend de la nature de l'électrolyte et qu'elle est d'autant plus importante que sa concentration est élevée.

Nous rappelons que le flux de sucre dans l'électrolyte, $J_{S,El}$, caractérise la variation globale du transfert en présence d'électrolyte résultant du couplage entre les deux contributions (propriétés de la membrane et du sucre), tandis que le flux additionnel, défini par l'équation [II.11], caractérise l'augmentation du transfert liée à la modification des propriétés du sucre induite par l'électrolyte.

$$\Delta J = J_{S,El} - J_{S,W}$$

Les valeurs du flux additionnel, ΔJ , sont présentées dans les tableaux [IV.4] et [IV.5]. Les densités de flux de sucre dans l'eau et dans l'électrolyte sont également reportées.

Sucre	Electrolyte	Sucre / Eau	Sucre / Electrolyte	ΔJ
		$J_{S,W}$ ($\times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$J_{S,El}$ ($\times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	
Xylose	NaCl	4,3	7,5	3,2
	Na ₂ SO ₄	5,1	15,3	10,2
	CaCl ₂	4,9	11,6	6,7
	MgCl ₂	5,1	13,2	8,1
Glucose	NaCl	1,6	4,6	3,0
	Na ₂ SO ₄	1,6	12,1	10,5
	CaCl ₂	1,6	12,1	10,5
	MgCl ₂	2,2	14,4	12,2
Saccharose	NaCl	0,5	0,7	0,2
	Na ₂ SO ₄	0,6	6,3	5,7
	CaCl ₂	11,3	22,8	11,5
	MgCl ₂	8,3	18,3	10,0

Tableau IV.4 : Valeurs du flux additionnel, ΔJ , des flux de sucre dans l'eau, $J_{S,W}$, et dans l'électrolyte, $J_{S,El}$, pour les systèmes considérés – influence de la nature de l'électrolyte –
[Sucre] = 1 mol.L⁻¹ ; [Electrolyte] = 1 éq.L⁻¹.

Sucre	[Na ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹)	J _{S,El} (×10 ⁻⁷ mol.m ⁻² .s ⁻¹)	ΔJ (×10 ⁻⁷ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
Xylose	0	5,1	-
	0,25	7,5	2,4
	0,5	15,3	10,2
	1	25,0	19,9
Glucose	0	1,6	-
	0,25	5,0	3,4
	0,5	12,1	10,5
Saccharose	0	0,6	-
	0,25	2,6	2,0
	0,5	6,3	5,7

Tableau IV.5 : Valeurs du flux additionnel, ΔJ, des flux de sucres dans l'eau, J_{S,W}, et dans l'électrolyte, J_{S,El}, pour les systèmes considérés – influence de la concentration en électrolyte – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

D'après les valeurs, on remarque que, pour un électrolyte fixé, les flux additionnels sont similaires pour le xylose et le glucose. Les valeurs obtenues pour le saccharose sont plus faibles, notamment en présence de NaCl et Na₂SO₄.

Pour un sucre donné, on observe des valeurs plus faibles en présence de NaCl comparé aux autres électrolytes.

De plus, quel que soit le sucre, le transfert augmente avec la concentration en Na₂SO₄.

Nous pouvons classer les flux additionnels, pour un sucre donné, en fonction de l'électrolyte, de la façon suivante :

pour un cation donné, Na⁺, $\Delta J_{S,NaCl} < \Delta J_{S,Na_2SO_4}$

pour un anion donné, Cl⁻, $\Delta J_{S,NaCl} < \Delta J_{S,CaCl_2} < \Delta J_{S,MgCl_2}$

Or, nous avons vu, dans le chapitre I, que les ions peuvent être classés selon leur hydratation [Marcus, (1997)] comme suit :

anions Cl⁻ < SO₄²⁻
cations Na⁺ < Ca²⁺ < Mg²⁺

On constate ainsi que l'augmentation du transfert de sucre en présence d'électrolyte est d'autant plus importante que les ions contenus dans l'électrolyte sont hydratés. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus dans une étude précédente, réalisée avec des systèmes Sucre / Electrolyte identiques et une membrane échangeuse de cation, CMX [Savignac, (2010)]. Cette étude a montré que pour la membrane CMX, l'impact dû à la présence d'électrolyte en solution sur le flux de sucre est toujours plus faible que celui dû à la modification des propriétés de la membrane. A contrario, avec la membrane de NF utilisée dans notre étude, nous avons montré que l'impact de la présence d'électrolyte en solution est majoritaire.

Cependant, avec les deux types de membrane, on constate que, pour un même anion, Cl^- , l'impact dû à la présence de l'électrolyte augmente avec l'hydratation du cation de l'électrolyte : $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$.

Dans le chapitre III, nous avons caractérisé l'état d'hydratation des sucres pour différentes compositions ioniques. Nous avons montré que des ions plus hydratés ou des concentrations croissantes en électrolyte induisent une déshydratation plus importante des sucres.

Par conséquent, l'ensemble de ces résultats montre clairement que la variation du transfert de sucre en fonction de la composition ionique est, d'un point de vue qualitatif, en accord avec l'hypothèse de la déshydratation des sucres en présence d'électrolyte.

Comme pour le mode filtration, la contribution due à la présence de l'électrolyte sur le transfert de sucre est évaluée à partir du flux additionnel normalisé, $\Delta J^* = \Delta J / J_{S,El}$, afin de discuter de l'influence de la nature du sucre d'une part, et de comparer les résultats obtenus en diffusion et en filtration d'autre part.

Les flux additionnels normalisés des sucres, qui représentent la contribution de la présence de l'électrolyte sur le transfert, sont reportés sur la figure [IV.18] en fonction de la nature de l'électrolyte.

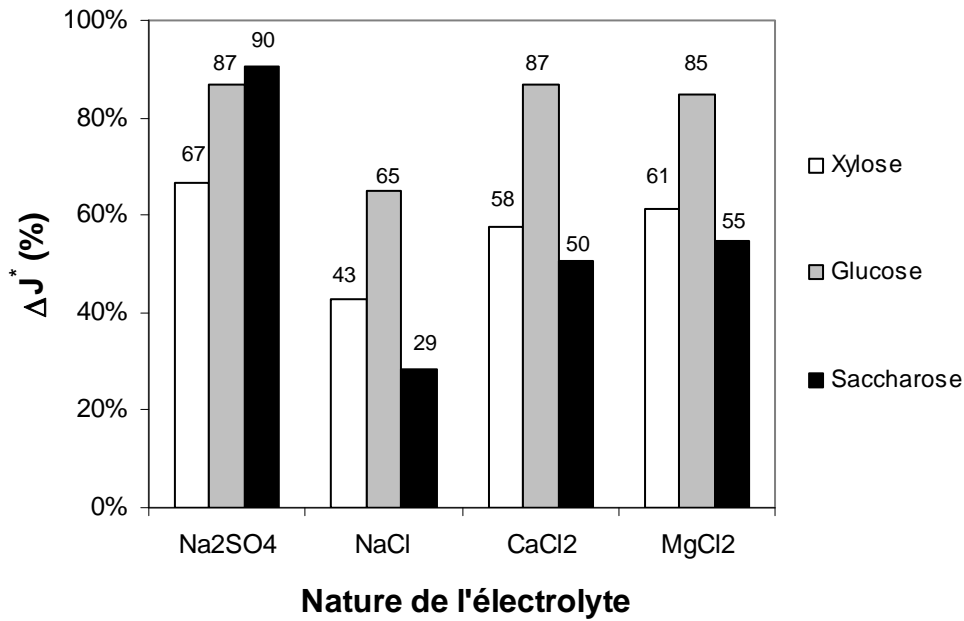


Figure IV.18 : Flux additionnels normalisés des sucres– influence de la nature de l'électrolyte – $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Electrolyte}] = 1 \text{ éq.L}^{-1}$.

Quelque soit l'électrolyte considéré, les flux additionnels normalisés sont systématiquement plus faibles pour le xylose par rapport au glucose.

Ces résultats montrent que le transfert de glucose est plus sensible à une modification de la composition ionique de la solution que celui du xylose.

En revanche, il est plus difficile de conclure dans le cas du saccharose compte-tenu des faibles variations observées en présence de NaCl d'une part (voir figure [IV-15]), et de l'augmentation très importante du transfert de saccharose dans l'eau pour un conditionnement effectué avec des cations divalents d'autre part (voir figure [IV-14]).

La contribution de la présence de l'électrolyte sur le transfert en fonction de la concentration en Na₂SO₄ pour les différents sucres étudiés est représentée sur la figure [IV.19].

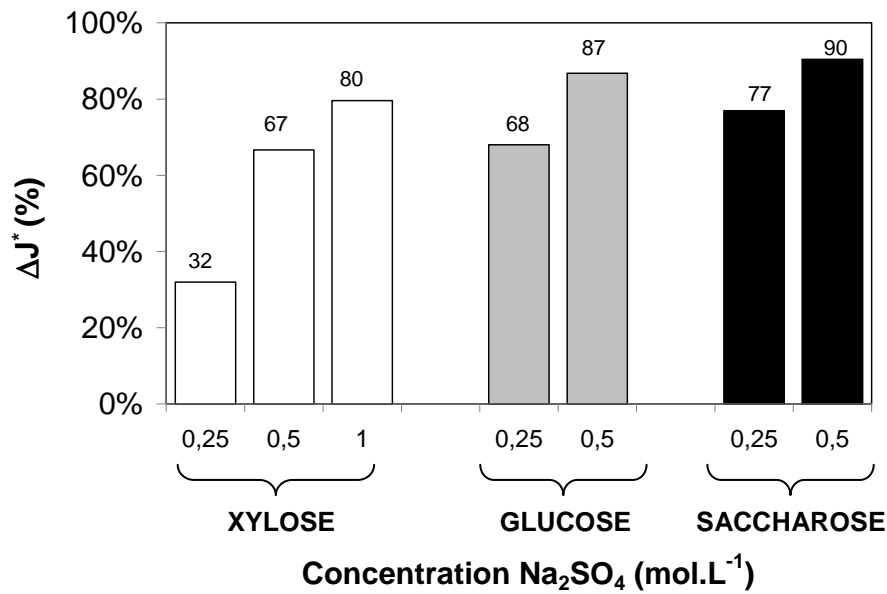


Figure IV.19 : Flux additionnels normalisés des sucres – influence de la concentration en Na₂SO₄ – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

Les résultats obtenus à différentes concentrations en Na₂SO₄ montrent que la contribution augmente avec la concentration en électrolyte.

Pour une concentration donnée, la contribution due à la présence de Na₂SO₄ augmente avec la taille du sucre. Par exemple, on observe une augmentation de 67, 87 et 90%, pour le xylose, glucose et saccharose lors de l'addition de Na₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹.

L'ensemble de ces résultats, influence de la nature et de la concentration en électrolyte, sont également à mettre en parallèle avec le phénomène de déshydratation. En effet, comme nous l'avons précédemment discuté dans le chapitre III, la déshydratation est d'autant plus importante les interactions attractives entre les groupements (-OH) du sucre et le cation sont dominantes. Ainsi, la variation de la contribution due à la présence d'électrolyte sur le transfert de sucre est en accord avec le nombre de groupements (-OH) des molécules de sucre, Xylose (4 -OH) < Glucose (5-OH) < Saccharose (8-OH), excepté dans le cas du saccharose en présence de cations divalents.

Ces résultats sont également à comparer à ceux obtenus en filtration.

Pour les deux modes, nous avons montré que le transfert de sucre augmente avec l'hydratation des ions de l'électrolyte en solution et qu'il augmente avec la concentration en

électrolyte De plus, quel que soit le mode étudié, la contribution due à la présence d'électrolyte augmente avec la taille et le nombre de groupement (-OH) de la molécule de sucre. Pour des conditions communes aux deux modes, il est intéressant de comparer les effets observés.

En filtration, l'augmentation maximale du transfert est de 27% et 31% pour le xylose et le glucose en présence de NaCl à 1 mol.L^{-1} tandis qu'en diffusion elle est de 43% et 65%, respectivement.

Ces résultats confirment que, dans nos conditions, les effets observés ont un impact plus grand sur le transfert en diffusion qu'en filtration.

De plus, comme nous l'avons précédemment discuté, l'étude réalisée en diffusion permet d'étudier l'influence d'un plus grand nombre d'électrolytes sur une plus large gamme de concentration en s'affranchissant de la rétention des électrolytes.

Conclusion :

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre avec une même membrane pour deux modes de transfert, filtration et diffusion.

Dans toutes les conditions considérées, nous avons observé que la présence d'électrolyte conduit systématiquement à une augmentation du transfert de sucre à travers la membrane.

Dans le cas de la filtration, nous avons montré que cette augmentation est liée à la concentration en électrolyte dans le perméat et qu'elle est d'autant plus importante que les flux de perméation sont élevés. Par conséquent, il est très difficile d'obtenir des variations significatives lorsque les ions de l'électrolyte ont des rétentions élevées. L'étude en régime de diffusion permet de s'affranchir de la rétention des ions et donc de balayer des domaines opératoires plus larges.

Nos travaux indiquent que malgré les spécificités liées aux modes de transfert étudiés, les conclusions établies en filtration et en diffusion sont identiques quant à la nature des phénomènes mis en jeu.

Quel que soit le mode considéré et pour tous les systèmes Sucre / Electrolyte, nous avons observé que le transfert de sucre en présence de l'électrolyte augmente avec l'hydratation des ions de l'électrolyte, et que cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte est élevée.

La mise en parallèle de ces résultats avec l'étude de l'hydratation des sucres en présence d'électrolyte, effectuée au chapitre III, a permis d'établir clairement une relation qualitative entre l'augmentation du transfert de sucre et la diminution de son hydratation en présence d'électrolyte.

Chapitre V. Relation entre le transfert de sucres et leur hydratation

V.1 Evaluation des grandeurs caractéristiques

V.1.1 Grandeurs macroscopiques

V.1.2 Grandeurs microscopiques

V.1.2.1 Détermination du rayon de pore moyen

V.1.2.2 Détermination du rayon de soluté en fonction de la composition ionique

V.1.2.2.1 Filtration

V.1.2.2.2 Diffusion

V.2 Mise en relation entre le transfert de sucres et leur hydratation

CONCLUSION

CHAPITRE V. RELATION ENTRE LE TRANSFERT DE SUCRES ET LEUR HYDRATATION

Dans le chapitre précédent, l'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre a été étudiée dans deux modes de mise en œuvre, filtration et diffusion.

Nous avons établi une relation qualitative entre l'augmentation du transfert de sucre et l'hydratation des ions de l'électrolyte. En effet, il a été montré que le transfert de sucre est d'autant plus important que les ions sont hydratés.

Dans le chapitre III, l'hydratation des sucres a été caractérisée pour différentes compositions d'électrolytes. Nous avons montré que plus l'ion de l'électrolyte est hydraté plus le sucre est déshydraté.

Ainsi, ces résultats laissent envisager que l'augmentation du transfert de sucre peut être liée à la déshydratation du sucre, i.e. à la diminution de sa taille apparente, en présence d'électrolyte.

Dans un premier temps, nous nous appuyerons sur les valeurs de densités de flux afin de déterminer, grâce aux modèles présentés dans le chapitre I, les grandeurs caractéristiques du transfert dans les systèmes étudiés, selon deux échelles.

A l'échelle macroscopique, nous évaluerons le coefficient de transfert dans les pores, k_{app} , et le coefficient de diffusion apparent, D_{app} . Ces grandeurs seront comparées avec les valeurs de la littérature.

A l'échelle microscopique, nous nous intéresserons, plus particulièrement, aux propriétés de la membrane (rayon de pore) et à celles du soluté (rayon de soluté). Nous discuterons de l'amplitude des variations.

Dans un deuxième temps, nous chercherons à mettre en parallèle l'augmentation du transfert induite par l'électrolyte et la modification de l'hydratation du sucre, caractérisée par la variation de sa taille apparente, afin d'évaluer la possibilité de mettre en évidence une relation quantitative.

V.1 Evaluation des grandeurs caractéristiques :

V.1.1 Grandeurs macroscopiques :

A partir du flux de soluté, J_s , déterminé en diffusion (voir le chapitre IV), le coefficient de transfert dans les pores, k_{app} , et le coefficient de diffusion apparent, D_{app} , peuvent être calculés par l'équation [I.26], rappelée ici :

$$J_s = k_{app} \times \Delta C = \frac{D_{app}}{L} \times \Delta C$$

Avec :

- ΔC : gradient de concentration
- L : longueur du pore (ou plus exactement distance parcourue par le soluté)

La valeur du coefficient de transfert dans les pores, k_{app} , est déterminée afin de comparer les résultats avec d'autres études.

Le coefficient de diffusion apparent, D_{app} , peut être comparé, pour chaque sucre, au coefficient de diffusion à dilution infinie, D_∞ (valeurs reportées dans le tableau [I.7] du chapitre I).

La valeur utilisée pour l'épaisseur de la membrane est égale à 155 μm , comme indiqué dans le chapitre II (partie II.3.1) [Güell, (2009)].

Par ailleurs, dans nos conditions, nous avons montré que l'influence de la nature de l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane sur le transfert de sucre est négligeable (voir le chapitre IV partie IV.2.1). Les grandeurs macroscopiques pour les systèmes Sucre / Eau vont donc être évaluées pour une densité de flux de sucre moyenne, quel que soit l'électrolyte de conditionnement.

Les valeurs obtenues du coefficient de transfert, k_{app} , et du rapport, D_{app} / D_∞ , sont reportées dans le tableau [V.1], pour les systèmes considérés.

Sucre	Solution	[Electrolyte]	k_{app}	$\frac{D_{app}}{D_{\infty}}$
		(mol.L ⁻¹)	($\times 10^{-10} m.s^{-1}$)	($\times 10^{-5}$)
Xylose	Eau	0	4,9	6,4
	NaCl	1	7,5	9,8
	Na ₂ SO ₄	0,25	7,5	9,8
		0,5	15,3	19,9
		1	25,0	32,5
	CaCl ₂	0,5	11,6	15,1
	MgCl ₂	0,5	13,2	17,2
Glucose	Eau	0	1,8	2,7
	NaCl	1	4,6	6,8
	Na ₂ SO ₄	0,25	5,0	7,4
		0,5	12,1	17,9
	CaCl ₂	0,5	12,1	17,9
	MgCl ₂	0,5	14,4	21,3
	Saccharose	Eau	0	0,6
NaCl		1	0,7	1,3
Na ₂ SO ₄		0,25	2,6	4,8
Na ₂ SO ₄		0,5	6,3	11,5
CaCl ₂		0,5	11,3	32,1
MgCl ₂		0,5	8,3	23,6

Tableau V.1 : Grandeurs macroscopiques caractéristiques du transfert de sucre (k_{app} et D_{app} / D_{∞}) dans les systèmes étudiés – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

Les coefficients de transfert peuvent être comparés à ceux obtenus dans une étude précédente, réalisée avec des systèmes Sucre / Electrolyte identiques et une membrane échangeuse de cation, CMX, utilisée en électrodialyse [Savignac, (2010)]. Quel que soit l'électrolyte, les coefficients de transfert moyens sont de $140 \times 10^{-10} m.s^{-1}$ pour le xylose, $70 \times 10^{-10} m.s^{-1}$ pour le glucose et de $13 \times 10^{-10} m.s^{-1}$ pour le saccharose. Ainsi nos valeurs, obtenues avec une membrane de NF, sont de 20 à 70 fois plus faibles que celles obtenues avec une membrane échangeuse de cations.

De manière identique, le coefficient de diffusion apparent est de $0,4 \times 10^5$ à $32,5 \times 10^5$ fois plus faible que le coefficient de diffusion à dilution infinie. Les rapports étant très faibles, ces résultats indiquent que, dans nos conditions, la restriction du transfert induite par la présence de la membrane a un impact important sur la diffusion du sucre.

V.1.2 Grandeurs microscopiques :

V.1.2.1 Détermination du rayon de pore moyen :

Les rétentions obtenues en filtration dans les systèmes Sucre / Eau permettent d'évaluer le rayon de pore moyen de la membrane, r_p .

Par ailleurs, ce rayon a également été déterminé à partir des résultats de diffusion.

Afin de calculer le rayon de pore moyen de la membrane, la variation de la rétention en fonction du flux est modélisée en utilisant les équations du modèle, présentées dans le chapitre I (équations [I.15], [I.16] et [I.23]), et rappelées ci-dessous :

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

Avec :

- la rétention infinie :

$$R_{\infty} = 1 - \Phi \cdot K_c$$

- le nombre de Peclet dans le pore :

$$Pe_p = \frac{K_c \cdot r_p^2}{8 \cdot K_d \cdot D_{\infty}} \cdot R_m \cdot J_v$$

Les différentes étapes du calcul sont présentées à l'annexe A-VI. Connaissant les variations de la rétention en fonction du flux et la valeur de r_s , le modèle permet de déterminer la valeur du rayon de pore r_p .

Les valeurs de r_p obtenues sont rapportées dans le tableau [V.2] où sont également rapportées les valeurs de r_s , issues de la littérature, utilisées pour le calcul.

Sucre / Eau		
Sucre	r_s^* (nm)	r_p (nm)
Xylose	0,319	0,45
Glucose	0,363	0,50

Tableau V.2 : Rayons de pore, r_p , calculés à partir des équations du modèle établies en filtration dans les systèmes considérés – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹ – *Mogi et al., (2007).

Bien qu'il n'existe que peu de résultats dans la littérature, nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment avec une même membrane et une solution de glucose à une concentration de 0,01 mol.L⁻¹ [Bargeman et al., (2005) et Luo et al., (2010)].

Pour les deux études, le rayon de glucose considéré est de 0,360 et 0,365 nm, soit un écart de 2%. Le rayon de pore calculé est identique, égal à 0,43 nm. On peut remarquer que cette valeur est proche de la valeur obtenue dans ce travail ($r_p = 0,50$ nm).

Par ailleurs, on constate que dans nos conditions, des valeurs de rayons de pore différentes sont obtenues pour les deux espèces, de 0,45 nm pour le xylose et de 0,50 nm pour le glucose. Cette tendance a également été soulignée dans des travaux antérieurs, dans lesquels le rayon de pore a été estimé, à partir de résultats obtenus lors de la filtration de trois sucres à travers une membrane de NF (membrane CK, Osmonics) [Mohammad et al., (2010)].

En effet, différentes valeurs ont été obtenues, respectivement de 0,49 ; 0,54 et 0,67 nm pour le glucose (180 g.mol⁻¹), le saccharose (342 g.mol⁻¹) et le raffinose (504 g.mol⁻¹). De la même façon que pour nos résultats, on observe que la valeur du rayon de pore obtenue à partir du modèle augmente avec la taille du sucre.

Afin d'évaluer la sensibilité du rayon de soluté vis-à-vis de celle du rayon de pore, le rayon de pore déterminé pour le xylose a été considéré pour le glucose et inversement. Pour le xylose, un rayon de pore pris égal à 0,50 nm, i.e. une variation de 10% par rapport à la valeur calculée ($r_p = 0,45$ nm), entraîne une variation du rayon de soluté de 8%. De la même manière, pour le glucose, un rayon de pore égal à 0,45 nm induit une modification du rayon de soluté de 8%.

Un calcul identique est effectué à partir d'un rayon de pore moyen déterminé pour les deux sucres ($r_p = 0,475$ nm). Dans ce cas, les rayons de soluté varient de 4%, quel que soit le sucre étudié.

Ces calculs indiquent que, quel que soit le rayon de pore considéré, ceci entraîne une variation sur le rayon de soluté d'un même ordre de grandeur (au maximum de 10%).

L'objectif de notre travail est de caractériser les variations induites par l'électrolyte sur le transfert de sucre en termes de modification de la taille de l'espèce.

En vue de ces résultats, nous prendrons pour le rayon de pore, la valeur obtenue pour chaque sucre, plutôt qu'une valeur moyenne.

V.1.2.2 Détermination du rayon de soluté en fonction de la composition ionique :

La densité de flux de soluté en présence d'électrolyte permet de caractériser l'impact de l'addition de l'électrolyte sur le transfert de sucre si l'on considère, comme nous l'avons montré, que l'effet du conditionnement est négligeable. Le rayon de pore est par conséquent considéré constant et indépendamment de la composition d'électrolyte.

Ainsi, le rayon de sucre peut être évalué en fonction de la composition ionique pour les deux modes de transfert étudiés, filtration et diffusion.

V.1.2.2.1 Filtration :

Dans le chapitre précédent, nous avons établi que le transfert de sucre augmente en présence d'électrolyte et que cette augmentation est liée à une modification des propriétés du sucre. Cette modification peut être attribuée à une diminution de la taille apparente du soluté, i.e. de son rayon, r_s . Celui-ci va donc être estimé à partir du modèle, en considérant un rayon de pore constant, égal à celui déterminé pour les systèmes Sucre / Eau, pour un sucre donné.

A partir du rayon du soluté, r_s , on peut également déterminer la variation du rayon normalisée, $\Delta r_s / r_s$, qui caractérise l'influence de l'électrolyte sur la diminution du rayon de soluté, définie de la manière suivante :

$$\frac{\Delta r_s}{r_s} = \frac{r_{S,W} - r_{S,El}}{r_{S,W}} \quad \text{V.1}$$

Avec :

- $r_{S,W}$: rayon du sucre dans l'eau
- $r_{S,El}$: rayon du sucre dans l'électrolyte

Le tableau [V.3] présente les valeurs de r_s obtenues par identification entre les rétentions expérimentales et celles calculées par le modèle, pour les systèmes Sucre / NaCl et Sucre / Na₂SO₄. Les variations correspondantes, $\Delta r_s / r_s$ sont également reportées.

Système	Xylose		Glucose	
	r_s (nm)	$\Delta r_s / r_s$ (%)	r_s (nm)	$\Delta r_s / r_s$ (%)
Eau	0,319	0	0,363	0
NaCl 0,25 M	0,317	0,6	0,360	0,8
NaCl 0,5 M	0,309	3,1	0,355	2,2
NaCl 1 M	0,308	3,4	0,352	3,0
Na ₂ SO ₄ 0,125 M	-	-	0,356	1,9

Tableau V.3 : Valeurs de r_s et $\Delta r_s / r_s$, dans les systèmes Sucre / NaCl et Sucre / Na₂SO₄ calculées en filtration – [Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹.

A titre d'exemple, le rayon de sucre, pour le xylose et le glucose, est évalué à 0,308 nm et 0,352 nm, respectivement, pour une concentration en NaCl de 1 mol.L⁻¹. Ces valeurs correspondent respectivement à une variation de rayon de 3,4 et 3,0% pour les deux sucres comparée à leur rayon dans l'eau.

Une approche similaire a été utilisée lors d'une précédente étude réalisée avec une membrane inorganique et une solution de PEG [Bouranene et al., (2007)]. Le rayon du PEG a été calculé en présence de différents électrolytes en considérant un rayon de pore indépendant de la composition d'électrolytes, dont la valeur est obtenue à partir de la valeur dans l'eau ($r_p = 1,14$ nm). La variation du rayon de PEG a été évaluée à 9, 22 et 26% en présence de KCl, LiCl et MgCl₂ respectivement, pour une concentration en électrolyte donnée de 1 mol.L⁻¹.

On constate que les variations obtenues sont plus importantes que celles obtenues dans notre travail.

L'écart observé provient des systèmes Soluté Neutre / Electrolyte / Membrane étudiés.

En effet, le rayon de pore moyen de la membrane inorganique utilisée est plus élevé ($r_p = 1,14$ nm) que celui de la membrane utilisée dans notre étude (proche de 0,50 nm). Par conséquent, les ions des électrolytes sont moins retenus par la membrane, et la concentration en électrolyte dans le perméat est plus élevée. Or, nous avons montré dans le chapitre IV que l'impact de l'électrolyte sur la variation du transfert de sucre augmente avec la concentration en électrolyte dans le perméat.

Ainsi, le fait que les ions soient moins retenus, i.e. que la concentration en électrolyte dans le perméat soit plus élevée entraîne une variation du transfert plus importante.

V.1.2.2.2 Diffusion :

Comme nous l'avons montré dans le chapitre I, le modèle établi en diffusion permet, à partir de la densité de flux de sucre et connaissant le rayon de pore de la membrane, d'estimer le rayon de soluté, dans les systèmes considérés.

L'équation de la densité de flux de sucre correspondante (équation [I.24]) est rappelée ci-dessous :

$$J_S = \frac{\Phi \cdot K_d \cdot D_\infty \cdot \varepsilon}{L} \times \Delta C$$

En explicitant les différents paramètres en fonction de λ , rapport entre le rayon de soluté et le rayon de pore (relations [I.7] et [I.9]), la densité de flux de sucre dans l'eau est exprimée selon l'expression suivante :

$$J_{S,W} = \frac{\left(1 - \frac{r_{s,w}}{r_{p,w}}\right)^2 \cdot \left(1 - 2,3 \cdot \frac{r_{s,w}}{r_{p,w}} + 1,154 \cdot \left(\frac{r_{s,w}}{r_{p,w}}\right)^2 + 0,224 \cdot \left(\frac{r_{s,w}}{r_{p,w}}\right)^3\right) \cdot D_\infty \cdot \varepsilon}{L} \times \Delta C \quad \text{V.2}$$

On considère par ailleurs que le rayon de pore est constant pour un sucre donné et qu'il est indépendant de la composition ionique de la solution. Nous prendrons comme valeur celle déterminée en régime de filtration, $r_p = 0,45$ nm et $0,50$ nm, respectivement, pour le xylose et le glucose. Le rayon de pore, dans le cas du saccharose, sera supposé égal à $r_p = 0,54$ nm, qui est la valeur calculée par Mohammad et al., (2010), qui a par ailleurs obtenu pour le glucose une valeur de rayon de pore de $0,49$ nm, proche de celle obtenue dans notre étude.

Ainsi, la densité de flux de sucre dans le système Sucre / Electrolyte s'écrit :

$$J_{S,El} = \frac{\left(1 - \frac{r_{s,El}}{r_{p,w}}\right)^2 \cdot \left(1 - 2,3 \cdot \frac{r_{s,El}}{r_{p,w}} + 1,154 \cdot \left(\frac{r_{s,El}}{r_{p,w}}\right)^2 + 0,224 \cdot \left(\frac{r_{s,El}}{r_{p,w}}\right)^3\right) \cdot D_\infty \cdot \varepsilon}{L} \times \Delta C \quad \text{V.3}$$

Pour un sucre donné, le rapport entre la densité de flux de sucre dans l'électrolyte et celle dans l'eau est alors donné par l'équation [V.4] :

$$\frac{J_{S,El}}{J_{S,W}} = \frac{\left(1 - \frac{r_{s,El}}{r_{p,w}}\right)^2 \cdot \left(1 - 2,3 \cdot \frac{r_{s,El}}{r_{p,w}} + 1,154 \cdot \left(\frac{r_{s,El}}{r_{p,w}}\right)^2 + 0,224 \cdot \left(\frac{r_{s,El}}{r_{p,w}}\right)^3\right)}{\left(1 - \frac{r_{s,w}}{r_{p,w}}\right)^2 \cdot \left(1 - 2,3 \cdot \frac{r_{s,w}}{r_{p,w}} + 1,154 \cdot \left(\frac{r_{s,w}}{r_{p,w}}\right)^2 + 0,224 \cdot \left(\frac{r_{s,w}}{r_{p,w}}\right)^3\right)} \quad \text{V.4}$$

Le rayon de sucre dans l'électrolyte, $r_{s,El}$, est estimé en minimisant l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées du rapport ($J_{S,El} / J_{S,W}$).

Les valeurs obtenues en présence de l'électrolyte ainsi que les variations normalisées correspondantes sont présentées dans le tableau [V.4].

(A) Sucre / Electrolyte				(B) Sucre / Na ₂ SO ₄		
Sucre	Electrolyte	r_s	$\frac{\Delta r_s}{r_s}$	[Na ₂ SO ₄]	r_s	$\frac{\Delta r_s}{r_s}$
	(1 éq.L ⁻¹)	(nm)	(%)	(mol.L ⁻¹)	(nm)	(%)
Xylose	Eau	0,319	0	0	0,319	0
	NaCl	0,309	3	0,25	0,309	3
	Na ₂ SO ₄	0,288	10	0,5	0,288	10
	CaCl ₂	0,296	7	1	0,273	14
	MgCl ₂	0,293	8			
Glucose	Eau	0,363	0	0	0,363	0
	NaCl	0,333	8	0,25	0,330	9
	Na ₂ SO ₄	0,299	18	0,5	0,299	18
	CaCl ₂	0,320	12			
	MgCl ₂	0,315	13			
Saccharose	Eau	0,449	0	0	0,449	0
	NaCl	0,429	4	0,25	0,388	14
	Na ₂ SO ₄	0,360	20	0,5	0,360	20
	CaCl ₂	0,311	31			
	MgCl ₂	0,320	29			

Tableau V.4 : Valeurs de r_s et $\Delta r_s / r_s$ dans les systèmes Sucre / Eau et Sucre / Electrolyte calculées en diffusion – (A) : influence de la nature de l'électrolyte – (B) : influence de la concentration en Na₂SO₄ – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

L'évaluation de la diminution de la taille du sucre induite par la présence de l'électrolyte, $\Delta r_s / r_s$, est intéressante car elle permet d'évaluer le sens physique de la déshydratation des sucres pour expliquer l'augmentation du transfert observée en présence d'électrolyte.

Quel que soit le sucre considéré, on observe que, les variations sont comprises entre 3 et 20%, en sachant que les variations calculées pour les systèmes Saccharose / CaCl_2 et Saccharose / MgCl_2 ne peuvent pas être commentés puisqu'une partie de ces variations est liée aux modifications des propriétés de la membrane.

D'après les rayons de soluté, on constate une diminution maximale de la taille du sucre de 0,046 ; 0,064 et 0,089 nm, pour le xylose, le glucose et le saccharose. L'ordre de grandeur semble physiquement réaliste vis-à-vis du phénomène de déshydratation. En effet, ces variations sont de l'ordre d'une fraction de molécule d'eau dont le rayon communément admis est de 0,15 nm.

Par ailleurs, les rayons de sucre dans les solutions d'électrolytes ont été calculés à partir des résultats obtenus pour les deux modes de transfert. Nous pouvons donc comparer les valeurs obtenues pour les conditions communes.

Pour le système Xylose / NaCl à 1 mol.L^{-1} , on obtient des variations de rayon identiques, quel que soit le mode de transfert considéré, de l'ordre de 3%. En revanche, pour le système Glucose / NaCl 1 mol.L^{-1} , la diminution du rayon est proche de 4% en filtration alors qu'elle est de l'ordre de 8% en diffusion.

Un calcul identique est effectué à partir d'un rayon de pore moyen déterminé pour les deux sucres ($r_p = 0,475 \text{ nm}$). Dans ce cas, les rayons de soluté varient de 4%, quel que soit le sucre étudié.

De plus, ces variations montrent que, pour des conditions communes, i.e. pour une concentration en NaCl à 1 mol.L^{-1} , l'influence de la présence de l'électrolyte sur la diminution de la taille du sucre est dans tous les cas plus importante pour le glucose que pour le xylose. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus dans le chapitre III où nous avons montré que l'augmentation de la déshydratation est liée à la taille et au nombre de groupement (-OH) de la molécule de sucre.

Dans la dernière partie, nous chercherons à établir une relation quantitative entre la déshydratation du sucre et l'augmentation de son transfert qui serait la conséquence de sa déshydratation en présence de l'électrolyte.

V.2 Mise en relation entre le transfert de sucres et leur hydratation :

L'étude de l'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre (chapitre IV) a montré que le flux additionnel, ΔJ , qui caractérise l'impact de l'électrolyte lié à la modification des propriétés du sucre est en accord avec l'hypothèse de la déshydratation.

L'influence de la composition ionique sur l'hydratation du sucre a été quantifiée par le volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$, qui est défini par la différence entre le volume molaire apparent du sucre dans l'électrolyte, $V_{\phi S}(m_S, m_E)$ et dans l'eau, $V_{\phi S}(m_S)$.

Comme mentionné ci-dessus, nous chercherons d'une part à établir la relation entre ces deux grandeurs, ΔJ et $\Delta_t V_{\phi S}$, pour un électrolyte donné, Na_2SO_4 et NaCl , pour les deux modes de transfert, diffusion et filtration, respectivement.

Toutefois, les résultats pour les deux modes ne peuvent pas être directement comparés car ils n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions. En effet, la concentration initiale en sucre est différente, elle est dix fois plus faible en filtration ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) qu'en diffusion (1 mol.L^{-1}). En ce qui concerne la filtration, les valeurs $\Delta_t V_{\phi S}$ sont calculées pour la concentration en électrolyte dans le perméat puisque nous avons montré que la variation du transfert de sucre dépend de la concentration en électrolyte dans le perméat. De plus, les valeurs de flux additionnels, ΔJ , sont déterminées à un flux de perméation donné, $J_v = 0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

D'autre part, nous chercherons à évaluer la relation entre ΔJ et $\Delta_t V_{\phi S}$ pour les différents électrolytes étudiés. Dans ce cas, seuls les résultats obtenus en diffusion seront considérés car, pour ce mode, un nombre plus important d'électrolytes a été étudié.

Ainsi, pour l'ensemble de ces résultats, les valeurs de flux additionnel et les propriétés volumiques correspondantes sont reportées dans les tableaux [V.5] à [V.7].

<i>Diffusion</i>				
Sucre	[Na ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹)	ΔJ ($\times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$V_{\phi S}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\Delta_t V_{\phi S}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
Xylose	0	0	95,96	0
	0,25	2,4	96,08	0,12
	0,5	10,2	97,36	1,40
	1	19,9	98,49	2,53
Glucose	0	0	112,54	0
	0,25	3,4	113,82	1,28
	0,5	10,5	114,51	1,97
Saccharose	0	0	212,67	0
	0,25	2,0	214,16	1,49
	0,5	5,7	215,03	2,36

Tableau V.5 : Flux additionnel de sucre, ΔJ , et propriétés volumiques correspondantes : $V_{\phi S}$, $\Delta_t V_{\phi S}$, pour les résultats obtenus en diffusion – influence de la concentration en Na₂SO₄ – T = 25°C.

<i>Filtration</i>				
Sucre	C _{NaCl perméat} (éq.L ⁻¹)	ΔJ ($\times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$V_{\phi S}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\Delta_t V_{\phi S}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
Xylose	0	0	95,96	0
	0,21	0,2	96,04	0,08
	0,42	0,3	96,23	0,27
	0,84	0,5	96,63	0,67
Glucose	0	0	112,54	0
	0,22	0,05	112,61	0,07
	0,46	0,3	113,54	1,00
	0,89	0,4	114,33	1,79

Tableau V.6 : Flux additionnel de sucre, ΔJ , et propriétés volumiques correspondantes : $V_{\phi S}$, $\Delta_t V_{\phi S}$, pour les résultats obtenus en filtration ($J_v = 0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) – influence de la concentration en NaCl – T = 25°C.

<i>Diffusion</i>				
Sucre	Solution	ΔJ $(\times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$	$V_{\phi S}$ $(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	$\Delta_t V_{\phi S}$ $(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$
Xylose	eau	-	95,96	-
	NaCl	3,2	96,89	0,93
	Na ₂ SO ₄	10,2	97,36	1,40
	CaCl ₂	6,7	96,86	0,90
	MgCl ₂	8,1	96,47	0,51
Glucose	eau	-	112,54	-
	NaCl	3,0	113,80	1,26
	Na ₂ SO ₄	10,5	114,51	1,97
	CaCl ₂	10,5	113,55	1,01
	MgCl ₂	12,2	113,43	0,89
Saccharose	eau	-	212,67	-
	NaCl	0,2	214,14	1,47
	Na ₂ SO ₄	5,2	215,03	2,36
	CaCl ₂	22,2*	217,88	5,2
	MgCl ₂	17,7*	219,74	7,1

Tableau V.7 : Flux additionnel de sucre, ΔJ , et propriétés volumiques correspondantes : $V_{\phi S}$, $\Delta_t V_{\phi S}$, pour les résultats obtenus en diffusion – influence de la nature de l'électrolyte – T = 25°C – *(voir la note en bas de page).

Les figures [V.1] et [V.2] présentent le flux additionnel, ΔJ , en fonction du volume de transfert du sucre, $\Delta_t V_{\phi S}$, pour un électrolyte donné, Na₂SO₄ et NaCl, à différentes concentrations, pour les deux modes de transfert, diffusion et filtration.

* Les valeurs pour les électrolytes contenant des cations divalents sont calculées en considérant le flux de saccharose dans l'eau pour une membrane conditionnée Na₂SO₄.

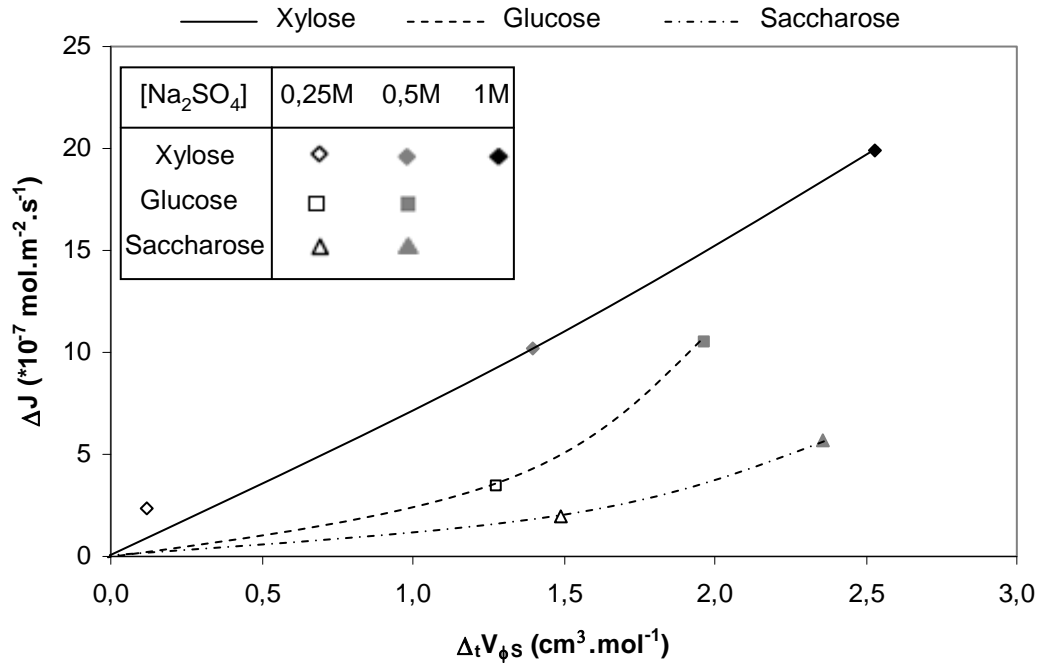


Figure [V.1] : Variation du flux additionnel, ΔJ , en fonction du volume de transfert, $\Delta t V_{\phi S}$, résultats obtenus en diffusion – influence de la concentration en Na_2SO_4 – conditions opératoires : $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ – $T = 25^\circ\text{C}$.

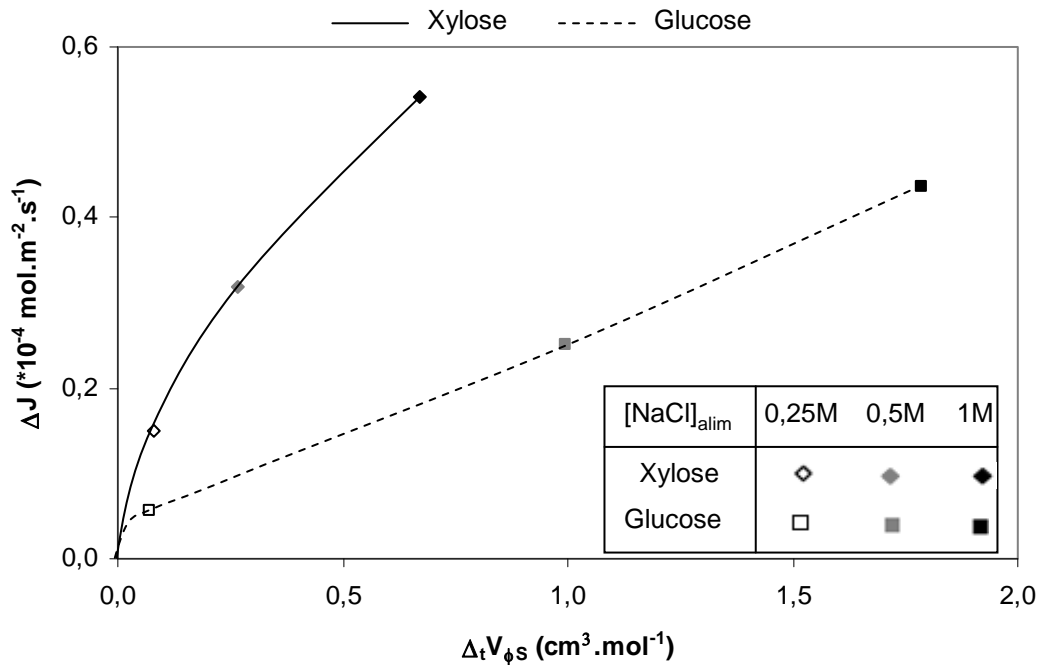


Figure [V.2] : Variation du flux additionnel, ΔJ , en fonction du volume de transfert, $\Delta t V_{\phi S}$, résultats obtenus en filtration ($J_v = 0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) – influence de la concentration en NaCl – conditions opératoires : $[\text{Sucre}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ – $T = 25^\circ\text{C}$.

On constate que, dans le cas de la filtration comme de la diffusion, pour un sucre et un électrolyte donnés, le flux additionnel augmente de façon continue avec le volume de transfert.

Ainsi, pour un électrolyte donné, Na_2SO_4 et NaCl , les résultats montrent l'existence d'une relation quantitative entre l'augmentation du transfert de sucre et sa déshydratation en fonction de la concentration en électrolyte. Les résultats montrent par ailleurs que pour un même volume de transfert, le flux additionnel augmente lorsque la taille du sucre diminue.

Les résultats obtenus en diffusion semblent indiquer l'existence d'une valeur seuil de $\Delta V_{\phi S}$, au-delà de laquelle le transfert de sucre augmente.

Cette valeur seuil varie avec la taille du sucre et le nombre de groupements (-OH). Elle semble augmenter avec la taille du sucre ce qui signifierait qu'un sucre de taille plus élevée nécessite une déshydratation plus importante pour voir augmenter son transfert à travers la membrane.

La figure [V.3] présente les variations du flux additionnel en fonction du volume de transfert obtenues en diffusion pour les trois sucres étudiés et différents électrolytes. Les valeurs présentées précédemment pour les différentes concentrations en Na_2SO_4 sont également reportées pour comparaison.

Les résultats montrent qu'il est difficile de dégager une tendance commune pour les trois sucres concernant la nature de l'électrolyte.

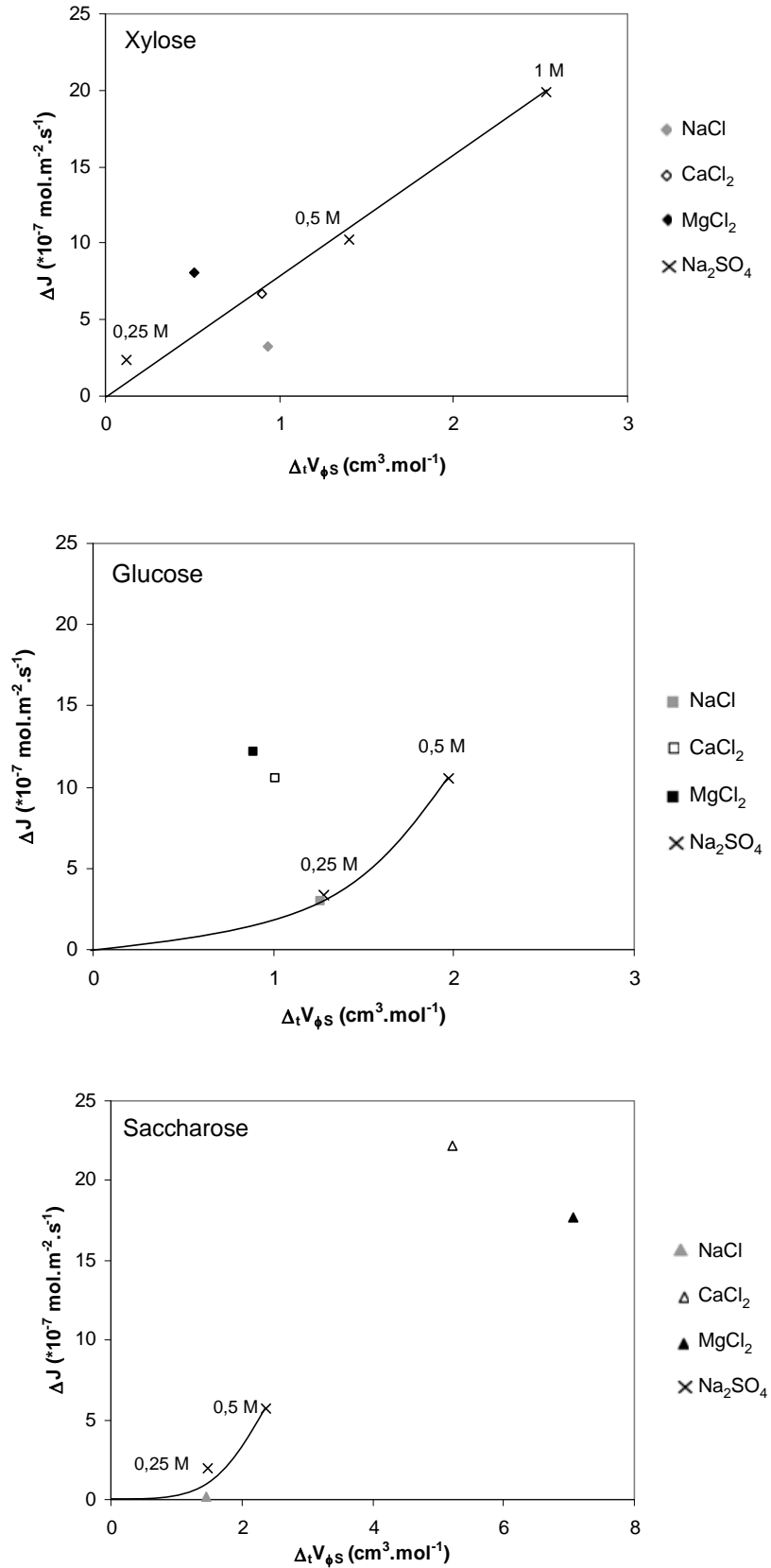


Figure [V.3] : Variation du flux additionnel, ΔJ , en fonction du volume de transfert, $\Delta t V_{\phi s}$, pour les résultats obtenus en diffusion – influence de la nature de l'électrolyte – conditions opératoires : [Sucre] = 1 mol.L⁻¹ ; [Electrolyte] = 1 éq.L⁻¹ – T = 25°C.

Conclusion :

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la détermination des grandeurs caractéristiques du transfert de soluté dans les systèmes étudiés.

Les rayons de pore ont été calculés en utilisant un modèle à partir des résultats expérimentaux obtenus dans les systèmes Sucre / Eau.

A partir de ces valeurs et en considérant que le rayon de pore est indépendant de la composition de l'électrolyte, les rayons de soluté ont ensuite été déterminés, suivant la même méthode, dans les systèmes Sucre / Electrolyte.

Ces résultats ont montré que la diminution du rayon de soluté est de l'ordre 3 à 20 % en fonction du sucre et de la composition ionique. Cet ordre de grandeur, correspondant à une fraction de molécule d'eau, semble a priori réaliste vis-à-vis de l'hypothèse d'une déshydratation du sucre en présence d'électrolyte.

L'objectif de la deuxième partie de ce chapitre a été d'établir une relation quantitative entre l'augmentation du transfert de sucre caractérisée par le flux additionnel, ΔJ , et sa déshydratation en présence d'électrolyte, caractérisée par le volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$.

Pour un électrolyte donné, Na_2SO_4 et NaCl , les résultats ont montré l'existence d'une telle relation entre le flux additionnel et la concentration en électrolyte, quel que soit le mode considéré, filtration ou diffusion.

Cette première approche permet de conclure que l'augmentation du transfert de sucre induite par l'électrolyte provient de sa déshydratation.

Par contre, il est plus difficile de dégager une tendance commune pour les différents électrolytes.

Il est donc nécessaire pour aller plus loin de compléter les données obtenues en élargissant les gammes de concentrations étudiées et en considérant éventuellement d'autres électrolytes.

Par ailleurs, afin de comparer l'influence de l'électrolyte sur la variation du transfert en filtration et en diffusion, il conviendrait de définir des conditions opératoires communes aux deux modes.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette étude était d'approfondir la compréhension des mécanismes qui gouvernent le transfert de sucres à travers des membranes de NF en se focalisant sur le rôle des ions.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons dans un premier temps effectué une étude bibliographique concernant l'influence de la présence d'électrolyte sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes de NF.

Cette étude a permis de montrer que l'addition d'un électrolyte conduit à une augmentation du transfert des espèces organiques neutres.

Différentes hypothèses ont été proposées afin d'expliquer ce phénomène.

Cette augmentation peut, en effet, résulter d'une augmentation de la taille moyenne des pores et / ou d'une diminution de la taille apparente des espèces neutres par suite de leur déshydratation.

A l'heure actuelle, il demeure difficile de dissocier l'impact de chaque contribution sur le transfert global.

Des résultats récents ont mis en évidence que la contribution due à la présence de l'électrolyte en solution varie selon l'hydratation des ions de l'électrolyte.

Cependant, l'étude bibliographique a montré que la relation entre le transfert et les propriétés de l'espèce neutre, i.e. leur hydratation en présence d'électrolyte, n'avait pas été étudiée de façon systématique. C'est ce que nous avons donc entrepris de faire.

Une méthodologie a été proposée. Elle consiste à caractériser d'une part, l'hydratation des espèces neutres en présence d'électrolyte à partir de la détermination de leurs propriétés volumiques, et d'étudier leur transfert à travers la membrane dans des solutions de compositions ioniques variables, d'autre part.

Nous avons par ailleurs choisi d'étudier le transfert dans deux modes distincts, filtration et diffusion. Un modèle a été développé afin de relier, dans chaque cas, les grandeurs de transfert (densité de flux de soluté) aux propriétés caractéristiques de la membrane et de l'espèce neutre (rayon de pore et de soluté).

L'étude expérimentale a été effectuée avec des solutions contenant, en proportions variables, des sucres de différentes masses molaires en présence ou non d'électrolytes choisis en fonction de leurs nombres d'hydratation.

Dans un premier temps, la détermination des propriétés volumiques a permis de caractériser l'hydratation des sucres en solution électrolytique. Les résultats ont été interprétés à partir du modèle qui décrit les interactions structurales d'hydratation en termes d'interaction Sucre / Electrolyte. Selon le modèle, lorsque les concentrations augmentent, les sphères d'hydratation des espèces (sucre et électrolyte) se recouvrent et libèrent la quantité d'eau issue de leur recouvrement, conduisant ainsi à une modification des propriétés volumiques.

Quel que soit le système Sucre / Electrolyte considéré, les résultats ont montré que les interactions dominantes sont celles entre le groupement (-OH) du sucre et le cation de l'électrolyte. De plus, ces interactions ont été quantifiées à partir du volume de transfert, $\Delta_t V_{\phi S}$, qui caractérise la déshydratation du sucre en présence d'électrolyte.

Nos résultats ont mis en évidence que la déshydratation du sucre augmente avec la molalité en électrolyte, ce qui signifie que les interactions sont de plus en plus élevées sur la gamme de molalité étudiée.

Concernant la nature de l'électrolyte, nous avons montré que, pour un anion donné, Cl^- , le sucre est moins hydraté en présence de cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) qu'en présence de monovalents (Na^+). Ceci s'explique par le fait que les cations divalents sont plus hydratés que les monovalents d'où une quantité d'eau libérée issue de leur recouvrement plus élevée qui par conséquent induit une diminution de l'hydratation du sucre.

Bien que les interactions répulsives ne soient pas dominantes dans nos systèmes, l'influence de l'anion sur l'hydratation du sucre a également été mise en évidence. Les résultats ont montré que le sucre est moins hydraté en présence de SO_4^{2-} qu'avec Cl^- . Ceci indique que l'hydratation du sucre diminue lorsque l'hydratation de l'anion de l'électrolyte augmente.

Par ailleurs, pour l'ensemble des résultats, il a été montré que le phénomène de déshydratation augmente avec la taille et le nombre de groupements (-OH) du sucre.

La caractérisation de l'hydratation en présence d'électrolyte est un des points importants de ce travail car peu d'études ont été jusqu'alors rapportées notamment pour les ions divalents.

Par ailleurs, l'influence de l'anion ouvre de nouvelles pistes de réflexion et constitue des perspectives intéressantes à explorer.

Dans un deuxième temps, l'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre a été étudiée avec une même membrane pour deux modes de transfert, filtration et diffusion.

En filtration, nous avons observé, conformément aux résultats obtenus dans des travaux antérieurs, que la rétention diminue en présence d'électrolyte, mais que dans nos conditions, ces variations sont faibles (de l'ordre de quelques pourcents). Les résultats ont montré que l'augmentation du transfert de sucre augmente avec la concentration de l'électrolyte dans le perméat et qu'elle est d'autant plus importante que les flux de perméation sont élevés. Par conséquent, il est difficile d'obtenir des variations significatives dès lors que les ions de l'électrolyte ont des rétentions élevées.

L'étude de la diffusion permet de s'affranchir de la rétention des ions et donc de balayer des domaines opératoires plus larges.

Nos travaux montrent que, malgré la spécificité liée aux deux modes de transfert, les phénomènes mis en évidence en filtration et en diffusion sont identiques.

Dans tous les cas en effet, le transfert de sucre en présence d'électrolyte augmente avec l'hydratation des ions de l'électrolyte et il est d'autant plus important que la concentration en électrolyte est élevée.

De plus, la mise en parallèle avec les résultats concernant l'hydratation des sucres met clairement en évidence qu'une relation qualitative existe entre l'augmentation du transfert de sucres et la diminution de leur hydratation en présence d'électrolyte.

Dans une dernière partie, nous avons évalué l'augmentation du transfert induite par l'électrolyte en termes de modifications des grandeurs microscopiques dans les systèmes étudiés (rayon de pore et de soluté). Les valeurs de rayon de sucre correspondant à l'augmentation de flux ont été déterminées en utilisant le modèle, en supposant que cette augmentation provient des seuls effets stériques. Les variations obtenues, de l'ordre de grandeur d'une fraction de molécule d'eau, mettent en évidence que l'hypothèse de la modification de la couche d'hydratation du sucre, et donc de la taille de l'espèce hydratée, est cohérente.

Dans un dernier temps, nous avons cherché à établir une relation plus quantitative entre la diminution de l'hydratation du sucre et l'augmentation de son transfert qui serait la conséquence de sa déshydratation en présence d'électrolyte.

Pour un électrolyte donné, Na_2SO_4 et NaCl , les résultats ont montré qu'une relation quantitative est établie, pour différentes concentrations en électrolyte, quel que soit le mode

étudié. Ce résultat confirme que l'augmentation du transfert de sucres provient de leur déshydratation en présence d'électrolyte.

Cependant, il s'est avéré plus difficile de dégager une tendance concernant la nature de l'électrolyte. Il aurait été nécessaire d'élargir les gammes de conditions considérées, en termes de concentration d'électrolyte par exemple.

Ainsi, bien que l'amplitude de variation des effets observés soit faible, et donc difficile à mesurer, les résultats obtenus moyennant la mise en place d'une méthodologie expérimentale rigoureuse sont très prometteurs.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, différents points de vue peuvent être abordés.

Du point de vue fondamental, l'originalité de notre travail repose sur une approche indépendante qui a été proposée et validée afin de caractériser à l'échelle macroscopique l'hydratation des sucres dans les solutions électrolytiques. La méthode mise en place qui consiste à déterminer les volumes molaires apparents à partir de la mesure de la masse volumique des solutions, s'est avérée parfaitement pertinente vis-à-vis des objectifs. Il serait intéressant de confronter nos valeurs expérimentales à d'autres résultats déterminés par des méthodes de caractérisation différentes. L'hydratation des sucres en présence d'électrolyte peut en effet être caractérisée par l'activité de l'eau. Au plan expérimental, l'activité de l'eau dans des solutions électrolytiques de compositions variables peut être mesurée. Par ailleurs, on peut envisager de la calculer en développant une modélisation thermodynamique, basée sur une méthode de contribution de groupes. Il faut cependant signaler que de tels modèles, relativement opérationnels pour les composés apolaires nécessitent des évolutions significatives pour permettre leur utilisation dans des systèmes comportant des espèces polaires, dans lesquels les interactions électrostatiques et les phénomènes d'hydratation sont déterminants.

Cependant, comme nous l'avons vu, une approche à l'échelle macroscopique peut s'avérer insuffisante pour caractériser l'hydratation du sucre dès lors que l'on souhaite corréler cette hydratation au transfert à travers une membrane par des modèles faisant appel à des grandeurs microscopiques.

Ainsi, il serait particulièrement intéressant de développer une approche de modélisation quantique pour décrire les interactions à l'échelle moléculaire dans les systèmes Sucre / Electrolyte en fonction de la composition ionique des solutions.

D'une part, il s'agira d'intégrer dans ces modèles les propriétés obtenues grâce aux approches expérimentales et théoriques développées par ailleurs.

D'autre part, il s'agira d'établir des relations aux différentes échelles considérées entre les paramètres caractérisant les propriétés des solutions (eau et solutés) et les grandeurs caractérisant le transfert des espèces dans les systèmes étudiés.

Dans ce travail, les phénomènes ont été étudiés pour deux modes de transfert, filtration et diffusion. Nous avons montré que les tendances obtenues pour les deux modes sont identiques. Cependant il est difficile de les comparer de façon plus précise sachant que les domaines de conditions opératoires communes sont restreints.

Il serait donc nécessaire, afin de pousser la comparaison, de réaliser des expériences de diffusion à des concentrations en sucre plus faibles, de l'ordre de $0,2 - 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Du point de vue du développement du procédé de nanofiltration, nous avons vu que la principale difficulté réside dans l'impossibilité d'en prévoir les performances, en particulier lorsque la composition ionique varie.

Dans ce cadre, il serait intéressant d'étudier l'influence de l'électrolyte pour des solutions contenant des mélanges de sucres. En effet, le problème de la purification de jus sucrés, souvent dans des matrices ioniques complexes, est une des perspectives de développement du procédé de NF. Pour les systèmes Sucre / Electrolyte, nous avons montré que l'ajout d'électrolyte modifie le transfert de sucre et que cette modification dépend du sucre et de la composition (nature et concentration) de l'électrolyte.

Ainsi, dans le cas d'un mélange de sucres, la modification de la composition ionique peut affecter de façon différente chaque constituant du mélange et donc la sélectivité du procédé. Il serait intéressant d'étudier, dans un nombre restreint de systèmes « modèles » (sucres, électrolytes), voire avec des fluides réels, la variation des performances en fonction de la composition du fluide et des conditions opératoires. Au-delà de cette problématique de purification de sucres, les phénomènes que nous étudions interviennent, et peuvent constituer un verrou, dès lors qu'il s'agit de contrôler le transfert de molécules organiques (sucres, acides organiques, acides aminés, dérivés phénoliques, micropolluants...) à travers des membranes (poreuses mais également denses).

A plus ou moins long terme, nos travaux serviront donc vraisemblablement de référence pour promouvoir l'intégration et améliorer le fonctionnement des procédés étudiés dans les domaines de l'agroalimentaire et de l'environnement, où les enjeux économiques et sociétaux sont très importants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Afonso, M.D., Surface charge on loose nanofiltration membranes, Desalination 191, 262-272, (2006).

Aimar, P., Daufin, G., Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire, Techniques de l'Ingénieur « Procédés chimie-bio-agro » (F3250), (2004).

Achard, C., Dussap, C.-G., Gros, J-B., Prediction of pH in a complex aqueous mixtures using a group-contribution method, AIChE Journal 40, 1210-1222, (1994).

Anderson, J.L., Quinn, J.A., Restricted transport in small pores – A model for steric exclusion and hindered particle motion, Biophysical Journal 14, 130-150, (1974).

Bandini, S., Vezzani, D., Nanofiltration modelling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, Chemical Engineering Science 58, 3303-3326, (2003).

Bandini, S., Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: theory and application, Journal of Membrane Science 264, 75-86, (2005).

Banipal, P.K., Banipal, T.S., Ahluwalia, J.C., Partial molar heat capacities and volumes of transfer of some saccharides from water to aqueous urea solutions at $T = 298.15$ K, Journal of Chemical Thermodynamics 32, 1409-1432, (2000).

Banipal, P.K., Banipal, T.S., Ahluwalia, J.C., Partial molar heat capacities and volumes of transfer of some saccharides from water to aqueous sodium chloride solutions at $T = 298.15$ K, Journal of Chemical Thermodynamics 34, 1825-1846, (2002).

Banipal, P.K., Chahal, A.K., Banipal, T.S., Studies on volumetric properties of some saccharides in aqueous potassium chloride solutions over temperature range (288.15 to 318.15) K, Journal of Chemical Thermodynamics 41, 452-483, (2009).

Banipal, P.K., Chahal, A.K., Banipal, T.S., Effect of magnesium chloride (2:1 electrolyte) on the aqueous solution behaviour of some saccharides over the temperature range of 288.15-318.15 K: a volumetric approach, Carbohydrate Research 345, 2262-2271, (2010a).

Banipal, P.K., Singh, V., Banipal, T.S., Effet of sodium acetate on the volumetric behaviour of some mono-, di-, and tri-saccharides in aqueous solutions over temperature range (288.15 to 318.15) K, Journal of Chemical Thermodynamics 42, 90-103, (2010b).

Bargeman, G., Vollenbroek, J.M., Straatsma, J., Schroën, C.G.P.H., Boom, R.M., Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, Journal of Membrane Science 247, 11-20, (2005).

Ben Gaïda, L., Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces, Thèse de l'Université Blaise Pascal, Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique Clermont-Ferrand, (2007).

Bouchoux, A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique Toulouse, (2004).

Bouchoux, A., Roux-de Balmann, H., Lutin F., Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: Variation of retention between single- and mixed-solute solutions, Journal of Membrane Science 258, 123-132, (2005).

Bouranene, S., Szymczyk, A., Fievet, P., Vidonne A., Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, Journal of Membrane Science 290, 216-221, (2007).

Bowen, W.R., Sharif, A.O., Transport through microfiltration membranes-particle hydrodynamics and flux reduction, Journal of Colloid and Interface Science 168, 414-421, (1994).

Bowen, W.R., Mohammad, A.W., Hilal, N., Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes – use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, Journal of Membrane Science 126, 91-105, (1997).

Bowen, W.R., Mohammad, A.W., A theoretical basis for specifying nanofiltration membranes – Dye / salt / water streams, Desalination 117, 257-264, (1998).

Bowen, W.R., Welfoot, J.S., Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development, Chemical Engineering Science 57, 1121-1137, (2002).

Branca, C., Magazu, S., Maisano, G., Migliardo, F., Migliardo, P., Romeo, G., α,α -trehalose / water solutions. 5. Hydration and viscosity in dilute and semidilute disaccharide solutions, Journal of Physical Chemistry B 105, 10140-10145, (2001).

Chen, C.C., Mathias, P.M., Orbey, H., Use of hydration and dissociation chemistries with the electrolyte – NRTL model, AIChE Journal 45, 1576-1586, (1999).

Chipot, C., Pohorille, A., Folding and tranlocation of the undecamer of poly-L-leucine across the water-hexane interface – A molecular dynamics study, Journal of the American Chemical Society 120, 11912-11924, (1998).

Conway, B.E., “Ionic hydration in chemistry and biophysics”, Elsevier Scientific Publishing Compagny, Amsterdam, The Netherlands, (1981).

Da Costa, A.R., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Franken, A.C.M., Optimal channel spacer design for ultrafiltration, Journal of Membrane Science 62, 275-291, (1991).

Deen, W.M., Satvat, B., Theoretical model for glomerular filtration of charged solutes, American Journal of Physiology 238, 126-139, (1980).

Deen, W.M., Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, AIChE Journal 33, 1409-1425, (1987).

Déon, S., Escoda, A., Fievet, P., A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, Chemical Engineering Science 66, 2823-2832, (2011).

Desnoyers, J.E., Arel M., Perron, G., Jolicoeur, C., Apparent molar volumes of alkali halides in water at 25°C. Influence of structural hydration interactions on the concentration dependence, Journal of Physical Chemistry 76, 3346-3351, (1969).

Ekdawi-Sever, N.C., Conrad, P.B., de Pablo, J.J., Molecular simulation of sucrose solutions near the glass transition temperature, Journal of Physical Chemistry A 105, 734-742, (2001).

Engelsen, S.B., Monteiro, C., Henri de Penhoat, C., Pérez, S., The diluted aqueous solvation of carbohydrates as inferred from molecular dynamics simulations and NMR spectroscopy, Biophysical Chemistry 93, 103-127, (2001).

Escoda, A., Fievet, P., Lakard, S., Szymczyk A., Déon S., Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by a NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects, Journal of Membrane Science 347, 174-182, (2010).

Ferry, J.D., Ultrafilter membranes and ultrafiltration, Chemical Reviews 18, 373-455, (1935).

Frank, H.S., Robinson, R.L., The entropy of dilution of strong electrolytes in aqueous solutions, Journal of Physical Chemistry 8, 933-938, (1940).

Frank, H.S., Single ion activities and ion-solvent interaction in dilute aqueous solutions, Journal of Physical Chemistry 68, 1554-1558, (1963).

Franks F., Ravenhill, J.R., Reid, D.S., Thermodynamics studies of dilute aqueous solutions of cyclic ethers and simple carbohydrates, Journal of Solution Chemistry 1, 3-16, (1972).

Franks F., Reid, D.S., Suggett A., Conformation and hydration of sugars and related compounds in dilute aqueous solution, Journal of Solution Chemistry 2, 99-118, (1973).

Galema, S.A., Høiland, H., Stereochemical aspects of hydration of carbohydrates in aqueous solutions. 3. Density and ultrasound measurements, Journal of Physical Chemistry 95, 5321-5326, (1991).

Güell, C., Ferrando, M., López, F., “Monitoring and visualizing membrane-based processes”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009).

Gurney, R.W., “Ionic processes in solution”, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N.Y., (1954).

Hedwig, G.R., Thermodynamic properties of peptide solutions. Part. 3: Partial volumes and partial molar heat capacities of some tripeptides in aqueous solution, Journal of Solution Chemistry 17, 383-397, (1988).

Hesampour, M., Tanninen, J., Reinikainen, S.-P., Platt, S., Nyström, M., Nanofiltration of single and mixed salt solutions: Analysis of results using principal component analysis (PCA), Chemical Engineering Research and Design 88, 1569-1579, (2010).

Hutteau, F., Mathlouthi, M., Physicochemical properties of sweeteners in artificial saliva and determination of a hydrophobicity scale for some sweeteners, Food Chemistry 63, 199-206, (1998).

Kawaguchi, Y., Kanai, H., Kajiwara, H., Arai Y., Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model, Journal of Chemical Engineering of Japan 14, 243-246, (1981).

Kawaguchi, Y., Kanai, H., Kajiwara, H., Arai Y., Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model (supplement material), Journal of Chemical Engineering of Japan 15, 62-63, (1982).

Koyuncu, I., Topacik, D., Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures, Separation and Purification Technology 33, 283-294, (2003).

Kunz, W., Henle, J., Ninham, B.W., Zur lehre von der wirkung der salze (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers, Current Opinion in Colloid & Interface Science 9, 19-37, (2004).

Lemieux, R.U., Effects of unshared pairs of electrons and their solvation and conformational equilibria, Pure and Applied Chemistry 25, 527-548, (1971).

Lerbret, A., Bordat, P., Affouard, F., Guinet, Y., Hédoux, A., Paccou, L., Prévost, D., Descamps, M., Influence of homologous disaccharides on the hydrogen-bond network of water: complementary Raman scattering experiments and molecular dynamics simulations, Carbohydrate Research 340, 881-887, (2005).

Lide, D.R., Handbook of chemistry and physics, 84th Edition, CRC Press, Chemical Rubber Publishing Compagny, Boca Raton, USA (2003).

Lindenbaum, S., Boyd, G.E., Osmotic and activity coefficients for the symmetrical tetraalkyl ammonium halides in aqueous solution at 25°C, Journal of Physical Chemistry 68, 911-917, (1964).

Lu, X., Maurer G., Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions, AIChE Journal 39, 1527-1538, (1993).

Luo, J., Wan, Y., Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes, Journal of Membrane Science 372, 145-153, (2011).

Marcus, Y., « Ion properties », Copyright by Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y., (1997).

Mathlouthi, M., Hutteau, F., Sweet-bitter interactions and the solution properties of chlorinated sugars, Food Chemistry 64, 77-82, (1999).

McLaughlin, E., Diffusion in a mixed dense fluid, The Journal of Chemical Physics 50, 1254-1262, (1969).

Mogi, N., Sugai, E., Fuse, Y., Funazukuri, T., Infinite dilution binary diffusion coefficients for six sugars at 0.1 MPa and temperatures from (273.2 to 353.2) K, Journal of Chemical Engineering Data 52, 40-43, (2007).

Mohammad, A.W., Basha, R.K., Leo, C.P., Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention, Journal of Food Engineering 97, 510-518, (2010).

Morel, J.P., Lhermet, C., Morel-Desrosiers, N., Interactions between cations and sugars. II. Enthalpies, heat capacities, and volumes of aqueous solutions of Ca^{2+} -D-ribose and Ca^{2+} -D-arabinose at 25°C, Canadian Journal Chemistry 64, 996-1001, (1986).

Nakao, S.-I., Kimura, S., Analysis of solutes rejection in ultrafiltration, Journal of Chemical Engineering of Japan 14, 32-37, (1981).

Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M., Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modelling, and mechanisms, Environmental Science & Technology 38, 1888-1896, (2004).

Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M., Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane, Journal of Membrane Science 286, 52-59, (2006).

Nobre, C., Santos, M.J., Dominguez, A., Torres, D., Rocha, O., Peres, A.M., Rocha, I., Ferreira, E.C., Teixeira, J.A., Rodriguez, L.R., Comparison of adsorption equilibrium of fructose, glucose and sucrose on potassium gel-type and macroporous sodium ion-exchange resins, Analytica Chimica Acta 654, 71-76, (2009).

Osakai, T., Ogata, A., Ebina, K., Hydration of ions in organic solvent and its significance in the Gibbs energy of ion transfer between two immiscible liquids, Journal of Physical Chemistry B 101, 8341-8348, (1997).

Pedruzzi, I., Borges da Silva, E.A., Rodrigues, A.E., Selection of resins, equilibrium and sorption kinetics of lactobionic acid, fructose, lactose and sorbitol, Separation and Purification Technology 63, 600-611, (2008).

Perron, G., Joly, D., Desnoyers, J.E., Avédikian, L., Morel, J.P., Thermodynamics of the salting effect: free energies, enthalpies, entropies, heat capacities, and volumes of the ternary systems electrolyte-alcohol-water at 25°C, Canadian Journal Chemistry 56, 552-559, (1978).

Rosa, M.J., de Pinho, M.N., Separation of organic solutes by membrane pressure-driven processes, Journal of Membrane Science 89, 235-243, (1994).

Sangster, J., Teng, T.-T., Lenzi, F., Molal volumes of sucrose in aqueous solutions of NaCl, KCl, or urea at 25°C, Journal of Solution Chemistry 5, 575-585, (1976).

Savignac, J., Impact des interactions membrane / électrolyte sur la diffusion de sucres à travers des membranes échangeuses d'ions, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique Toulouse, (2010).

Schaep, J., Vandecasteele, C., Evaluating of charge of nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 188, 129-136, (2001).

Schock, G., Miquel, A., Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, Desalination 64, 339-352, (1987).

Shahidi, F., Farrell, P.G., Edward J.T., Partial molar volumes of organic compounds in water. III. Carbohydrates, Journal of Solution Chemistry 5, 807-816, (1976).

Shibusawa, T., Relation between molecular size and diffusivity for acid dyes, disperse dyes and their model compounds in aqueous solution, Sen'I Gakkaishi 43, 401-415, (1987).

Singlande, E., Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : Influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique Toulouse, (2006).

Sjöman, E., Mänttari, M., Nyström, M., Koivikko, H., Heikkilä, H., Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions, Journal of Membrane Science 292, 106-115, (2007).

Stokes, R.H., Robinson, R.A., Interactions in aqueous non electrolyte solutions. 1. Solute-solvent equilibria, Journal of Physical Chemistry 70, 2126-2131, (1966).

Straatsma J., Bargeman, G., Van der Horst, H.C. Wesselingh J.A., Can nanofiltration be fully predicted by a model ?, Journal of Membrane Science 198, 273-284, (2002).

Suggett, A., Molecular motion and interactions in aqueous carbohydrate solutions. III. A combined nuclear magnetic and dielectric – relaxation strategy, Journal of Solution Chemistry 5, 33-46, (1976).

Tanninen, J., Mänttari, M., Nyström, M., Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, Journal of Membrane Science 283, 57-64, (2006).

Timmer, J.M.K., Speelmans, M.P.J., Van der Horst, H.C., Separation of amino acids by nanofiltration and ultrafiltration membranes, Separation and Purification Technology 14, 133-144, (1998).

Uedaira, H., Uedaira, H., Diffusion coefficients of xylose and maltose in aqueous solution, Bulletin of the Chemical Society of Japan 42, 2140-2142, (1969).

Uedaira, H., Uedaira, H., Role of hydration of polyhydroxy compounds in biological systems, Cellular and Molecular Biology 47, 823-829, (2001).

Umpuch, C., Séparation et purification d'un acide organique par nanofiltration, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique Toulouse, (2010).

Umpuch, C., Galier S., Kanchanatawee, S., Roux-de Balmann H., Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt, Process Biochemistry 45, 1763-1768, (2010).

de Visser, C., Perron G., Desnoyers, G.E., Volumes and heat capacities of ternary aqueous systems at 25°C. Mixtures of urea, tert-butyl alcohol, dimethylformamide, and water, Journal of the American Chemical Society 99, 5894-5900, (1977).

Wang, X.-L., Zhang, C., Ouyang, P., The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, Journal of Membrane Science 204, 271-281, (2002).

Wijmans, J.G., Baker, R.W., The solution - diffusion model: a review, Journal of Membrane Science 107, 1-21, (1995).

Xu, T., Fu, R., Determination of effective diffusion coefficient and interfacial mass transfer coefficient of bovine serum albumin (BSA) adsorption into porous polyethylene membrane by microscope FTIR-mapping study, Chemical Engineering Science 59, 4569-4574, (2004).

Zavitsas, A.A., Properties of water solutions of electrolytes and nonelectrolytes, Journal of Physical Chemistry B 105, 7805-7817, (2001).

Zhuo, K., Wang, J., Wang, H., Volumetric properties for the monosaccharide (D-xylose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose) – NaCl – water systems at 298.15 K, Carbohydrate Research 328, 383-391, (2000).

Zhuo, K., Wang, J., Wang, H., Yue, Y., Densities, apparent molar volumes, and interaction parameters for the monosaccharide (D-xylose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose) – NaBr – water systems at 298.15 K, Zeitschrift für Physikalische Chemie 215, 561-573, (2001).

Zhuo, K., Wang, J., Zheng, H., Xuan, X., Zhao, Y., Volumetric parameters of interaction of monosaccharides (D-xylose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose) with NaI in water at 298.15 K, Journal of Solution Chemistry 34, 155-170, (2005).

Zhuo, K., Liu, H., Zhang, H., Liu, Y., Wang, J., Activity coefficients of CaCl₂ in (maltose + water) and (lactose + water) mixtures at 298.15 K, Journal of Chemical Thermodynamics 40, 889-896, (2008).

Zielenkiewicz, W., Perlovich, G.L., Nikitina, G.E., Semeykin, A.S., Volumetric properties of tetraphenylporphine, their metallo-complexes and some substituted tetraphenylporphines in benzene solution, Journal of Solution Chemistry 25, 135-153, (1996).

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

B	Coefficient de Jones-Doyle	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
\bar{c}	Concentration dans le pore	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_0	Concentration à l'alimentation	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_m	Concentration à la surface de la membrane	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_p	Concentration dans le perméat	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C	Concentration molaire volumique	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
ΔC	Gradient de concentration	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{p\phi S}$	Capacité calorifique molaire apparente	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
d_h	Diamètre hydraulique équivalent	m
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent à travers la membrane	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_∞	Coefficient de diffusion en solution à dilution infinie	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
h	Enthalpie molaire partielle	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
h^{EX}	Enthalpie molaire partielle d'excès	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
j_s	Densité de flux massique de soluté	$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
J_s	Densité de flux molaire de soluté	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
ΔJ	Flux additionnel	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
ΔJ^*	Flux additionnel normalisé, défini par $\Delta J^* = \frac{J_{S,El} - J_{S,W}}{J_{S,El}}$	-
\bar{J}_s	Densité de flux molaire de soluté dans la membrane	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
J_v	Flux volumique de perméat	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{app}	Coefficient de transfert apparent	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{cl}	Coefficient de transfert dans la couche limite	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_p	Coefficient de transfert dans le pore	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann - $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
K_c	Coefficient de gêne stérique -convectif	-
K_d	Coefficient de gêne stérique -diffusif	-
$K_2(s)$	Compressibilité molaire apparente isentrope	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
L	Longueur du pore	m
L_p	Perméabilité hydraulique	$\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
m	molalité	moles soluté / kg d'eau pure

Δm	Incertitude sur la molalité	mol.kg^{-1}
M_w	masse molaire	g.mol^{-1}
n	Nombre de sites à liaisons hydrogène	-
p, q, r	Coefficients intervenants dans la relation de Lévêque $Sh = p \cdot Re^q \cdot Sc^r$	-
ΔP	Pression transmembranaire	Pa
Pe_p	Nombre de Peclet dans le pore	-
$\Delta \rho$	Incertitude sur la masse volumique	g.cm^{-3}
r_s	Rayon de Stokes	m
$\Delta r_s / r_s$	Variation du rayon de Stokes	-
r_p	Rayon moyen de pore	m
R	Rétention	-
$\Delta R / R$	Variation de la rétention normalisée	-
Re	Nombre de Reynolds	-
R_{int}	Rétention intrinsèque	-
R_m	Résistance membranaire	m^{-1}
R_{obs}	Rétention observée	-
R_{∞}	Rétention à flux infini	-
s	Entropie molaire partielle	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
s^{EX}	Entropie molaire partielle d'excès	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Sc	Nombre de Schmidt	-
Sh	Nombre de Sherwood	-
S_m	Surface membranaire	m^2
S_S^*	Pente expérimentale	$\text{cm}^3.\text{kg}.\text{mol}^{-2}$
T	Température	K
Δt	Intervalle de temps	s
$V_{ES},$ (V_{EES}, V_{ESS})	Paramètre d'interaction de paire, (de triplet)	$\text{cm}^3.\text{kg}.\text{mol}^{-2}$ ($\text{cm}^3.\text{kg}^2.\text{mol}^{-3}$)
V^{EX}	Volume molaire partiel d'excès	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
v_t	Vitesse tangentielle à la membrane	m.s^{-1}
V	Vitesse du solvant au sein du pore	m.s^{-1}
$\Delta_t V^*$	Volume de transfert normalisé, défini par $\Delta_t V^* = \frac{V_{\phi S}(m_S, m_E) - V_{\phi S}(m_S)}{V_{\phi S}(m_S)}$	-

$\Delta_t V_{\phi S}$	Volume de transfert	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_{int}	Volume intrinsèque	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_{\text{rétrécissement}}$	Volume de rétrécissement	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_S°	Volume molaire partiel standard	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_{\phi S}^\circ$	Volume molaire apparent à dilution infinie	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_{\phi S} (m_S)$	Volume molaire apparent dans le système Sucre / Eau	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta V_{\phi S} (m_S)$	Incertitude sur le volume molaire apparent	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_{\phi S} (m_S, m_E)$	Volume molaire apparent dans le système Sucre / Electrolyte	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta V_{\phi S} (m_S, m_E)$	Incertitude sur le volume molaire apparent	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
w	Masse	kg
x	Distance axiale par rapport à l'entrée du pore	m

Lettres grecques

ε	Porosité surfacique	-
Φ	Coefficient de partage	-
γ	Coefficient d'activité	-
λ	Rapport entre rayon de soluté et rayon de pore	-
μ	Energie libre	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
μ^{EX}	Energie libre molaire partielle d'excès	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
μ_w	Viscosité de l'eau - $\mu_w = 0,89 \times 10^{-3}$	Pa.s
ρ	Masse volumique de la solution Sucre / Electrolyte	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_0	Masse volumique de l'eau pure	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_E	Masse volumique de la solution Electrolyte / Eau	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_S	Masse volumique de la solution Sucre / Eau	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
σ_S	Rétrécissement dû aux liaisons hydrogène	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
υ	Nombre d'ions dissociés de l'électrolyte	-

Indices

E	Electrolyte
S	Soluté ou Sucre
W	Eau
S,EI	Sucre / Electrolyte
S,W	Sucre / Eau

Abréviations

Ac	Acétate
éq	Equivalent de charge
ED	Electrodialyse
FI	Force Ionique
MEI	Membrane Echangeuse d'Ions
NF	Nanofiltration
P_{atm}	Pression atmosphérique
PEG	Poly Ethylène Glycol
pI	Point Isoélectrique
VVM	Variation Velocity Method

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A-I – page 181

Interactions structurales d'hydratation

Annexe A-II – page 183

Expressions du volume molaire apparent

Annexe A-III – page 187

Calcul d'incertitude sur le volume molaire apparent

Annexe A-IV – page 191

Historique de la membrane Filmtec NF

Annexe A-V – page 193

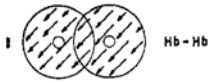
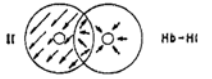
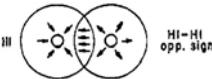
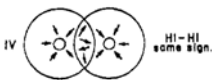
Evolution de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps

Annexe A-VI – page 195

Détermination de r_p – modèle hydrodynamique

Annexe A-I : Interactions structurales d'hydratation

Le tableau ci-dessous présente les quatre types d'interactions structurales possibles lors de la présence d'électrolytes en solution aqueuse. Pour chacune d'elles, le modèle prévoit le sens de variation des grandeurs thermodynamiques d'excès (μ^{EX} , h^{EX} , s^{EX} , v^{EX}) en fonction de l'effet des interactions sur la structure de l'eau.

<i>Situation rencontrée :</i>	<i>Force résultante</i>	<i>Structure de l'eau / Grandeurs thermo.</i>								
Interaction I : 2 espèces hydrophobes 	Attraction $\Rightarrow \mu^{\text{EX}} < 0$	Diminution de la structure de l'eau <table border="1" data-bbox="831 801 1358 882"> <thead> <tr> <th>v^{EX}</th> <th>s^{EX}</th> <th>h^{EX}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>+</td> <td>+</td> </tr> </tbody> </table>			v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}	-	+	+
v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}								
-	+	+								
Interaction II : 1 espèce hydrophobe – 1 espèce hydrophile 	Répulsion $\Rightarrow \mu^{\text{EX}} > 0$	Diminution de la structure de l'eau <table border="1" data-bbox="831 1066 1358 1146"> <thead> <tr> <th>v^{EX}</th> <th>s^{EX}</th> <th>h^{EX}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>+</td> <td>+</td> </tr> </tbody> </table>			v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}	-	+	+
v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}								
-	+	+								
Interaction III : 2 espèces hydrophiles de signes opposés 	Attraction $\Rightarrow \mu^{\text{EX}} < 0$	Augmentation de la structure de l'eau <table border="1" data-bbox="831 1355 1358 1435"> <thead> <tr> <th>v^{EX}</th> <th>s^{EX}</th> <th>h^{EX}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>+</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>			v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}	+	-	-
v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}								
+	-	-								
Interaction IV : 2 espèces hydrophiles de même signe 	Répulsion $\Rightarrow \mu^{\text{EX}} > 0$	Diminution de la structure de l'eau <table border="1" data-bbox="831 1664 1358 1744"> <thead> <tr> <th>v^{EX}</th> <th>s^{EX}</th> <th>h^{EX}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>+</td> <td>+</td> </tr> </tbody> </table>			v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}	-	+	+
v^{EX}	s^{EX}	h^{EX}								
-	+	+								

Quatre types d'interactions possibles en présence d'électrolytes.

L'interaction I, entre deux espèces hydrophobes s'explique de la manière suivante. La présence d'un ion hydrophobe dans de l'eau structure les molécules de solvant autour de l'ion, cet ion est bien hydraté d'où la notion d'« hydratation hydrophobe ». Ce phénomène n'est pas spontané, l'énergie libre d'excès est positive ($\mu^{\text{EX}} > 0$).

Lorsqu'un autre ion hydrophobe est mis en jeu, la force résultante entre les deux ions est de type attractive, l'influence des ions sur la structure de l'eau est diminuée, ils vont donc moins structurer l'eau.

A concentration élevée, le recouvrement des co-sphères amoindrit l'hydratation de chaque ion et également l'hydratation hydrophobe générale. L'énergie libre d'excès est alors négative ($\mu^{\text{EX}} < 0$).

Pour les interactions II et IV l'incompatibilité entre les co-sphères engendre une force de type répulsives entre les deux ions ($\mu^{\text{EX}} > 0$). Ce phénomène augmente l'effet sur la structure de l'eau, ils vont donc moins structurer l'eau.

D'après les signes observés pour tous les cas présentés, l'entropie d'excès est toujours du même signe que l'enthalpie d'excès et de signe opposé au volume d'excès.

Annexe A-II : Expression des volumes molaires apparents

- Solution Binaire : Solvant (1) / Soluté (2)

Dans une solution renfermant n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté, le volume total s'exprime en fonction des volumes molaires partiels V_1 et V_2 par la relation d'Euler :

$$V = n_1 \cdot V_1 + n_2 \cdot V_2 \quad \text{A-II-1}$$

Avec :

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad \text{et} \quad V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad \text{A-II-2}$$

On pourrait déterminer les volumes molaires partiels en mesurant le volume total V en fonction de la composition. La méthode est difficile à mettre en œuvre, la variation du volume total étant relativement faible. On préfère déterminer le volume molaire apparent du soluté V_{ϕ_2} qui varie avec la composition. V_{ϕ_2} est défini par la relation :

$$V = n_1 \cdot V_0 + n_2 \cdot V_{\phi_2} \quad \text{A-II-3}$$

Avec V_0 le volume molaire de solvant pur, donné par la relation $V_0 = \frac{M_1}{\rho_0}$ avec ρ_0 , la masse volumique du solvant pur et M_1 , sa masse molaire.

On obtient alors :

$$V_2 = V_{\phi_2} + n_2 \cdot \left(\frac{\partial V_{\phi_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad \text{A-II-4}$$

Et V_1 :

$$V_1 = \frac{V - n_2 \cdot V_2}{n_1} = \frac{1}{n_1} \times \left[n_1 \cdot V_0 - n_2^2 \cdot \left(\frac{\partial V_{\phi_2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \right] \quad \text{A-II-5}$$

- Expressions du volume molaire apparent, $V_{\phi 2}$:

Le volume d'une solution s'exprime également à partir de la relation :

$$V = \frac{w_1 + w_2}{\rho} \quad \text{A-II-6}$$

Avec w_1 et w_2 , les masses de solvant et de soluté

et ρ , la masse volumique de la solution

Considérons 1 kg de solvant, ainsi le nombre de moles de soluté n_2 est directement donné par la molalité m_2 : $n_2 = m_2$

soit $w_2 = m_2 \times M_2$

avec M_2 , la masse molaire du soluté

Le volume de solution s'exprime alors suivant la relation :

$$V = \frac{1000 + m_2 \cdot M_2}{\rho} \quad \text{A-II-7}$$

Pour, 1 kg de solvant, le produit ($n_1 \times V_0$) devient :

$$n_1 \times V_0 = \frac{1000}{M_1} \times \frac{M_1}{\rho_0} = \frac{1000}{\rho_0} \quad \text{A-II-8}$$

Ainsi, la combinaison des équations (A-II-3), (A-II-7) et (A-II-8) permet d'obtenir l'expression de volume molaire apparent suivant :

$$V_{\phi 2} = \frac{M_2}{\rho} - \frac{1000 \cdot (\rho - \rho_0)}{m_1 \cdot \rho \cdot \rho_0} \quad \text{A-II-9}$$

- Solutions Ternaires : Solvant (1) / Soluté (2) / Co-soluté (3)

Avec m_3 et M_3 la molalité et la masse molaire du co-soluté

et ρ_3 la masse volumique de la solution Solvant / Co-soluté à la molalité m_3

Or le volume de solution dans le système considéré s'exprime suivant la relation :

$$V = \frac{w_1 + w_2 + w_3}{\rho} \quad \text{A-II-10}$$

Avec ρ , la masse volumique de la solution Solvant / Soluté (m_2) / Co-soluté (m_3)

soit, pour 1 kg de solvant :

$$V = \frac{1000 + m_2 \cdot M_2 + m_3 \cdot M_3}{\rho} \quad \text{A-II-11}$$

L'expression du volume molaire apparent du soluté dans le système ternaire est alors donnée par la combinaison des équations (A-II-9) et (A-II-11) après arrangement suivant :

$$V_{\phi_3} = \frac{M_3}{\rho} - \frac{(1000 + m_2 \cdot M_2) \cdot (\rho - \rho_2)}{m_3 \cdot \rho \cdot \rho_2} \quad \text{A-II-12}$$

Annexe A-III : Calcul d'incertitude sur le volume molaire apparent

o Solution Sucre / Eau :

Le volume molaire apparent est calculé à partir des mesures de masse volumique en utilisant la relation [II-2] rappelée ci-dessous :

$$V_{\Phi S}(m_S) = \frac{M_S}{\rho_S} - \frac{1000 \cdot (\rho_S - \rho_0)}{m_S \cdot \rho_S \cdot \rho_0}$$

$$V_{\Phi S}(m_S) = \frac{M_S}{\rho_S} - \frac{1000 \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_S \cdot \rho_0} + \frac{1000 \cdot \rho_0}{m_S \cdot \rho_S \cdot \rho_0}$$

$$V_{\Phi S}(m_S) = \frac{M_S}{\rho_S} + \frac{1000}{m_S \cdot \rho_0} - \frac{1000}{m_S \cdot \rho_S}$$

L'incertitude sur le volume molaire apparent est donnée par :

$$\Delta V_{\Phi S}(m_S) = \Delta V_{\Phi S}(\rho_S) + \Delta V_{\Phi S}(m_S) \quad \text{A-III-1}$$

$$\Delta V_{\Phi S}(m_S) = \left(\frac{\Delta V_{\Phi S}}{\Delta \rho_S} \right) \times \Delta \rho_S + \left(\frac{\Delta V_{\Phi S}}{\Delta m_S} \right) \times \Delta m_S \quad \text{A-III-2}$$

$$\Delta V_{\Phi S} = \left(M_S + \frac{1000}{m_S} \right) \times \frac{\Delta \rho_S}{\rho_S^2} + \left(\frac{1000}{\rho_0} + \frac{1000}{\rho_S} \right) \times \frac{\Delta m_S}{m_S^2} \quad \text{A-III-3}$$

Soit,

$$\Delta V_{\Phi S} = \left(M_S + \frac{1000}{m_S} \right) \times \frac{\Delta \rho_S}{\rho_S^2} + 1000 \cdot \left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_S} \right) \times \frac{\Delta m_S}{m_S^2} \quad \text{A-III-4}$$

Les calculs sont effectués en considérant une incertitude sur la masse volumique, $\Delta \rho$, de $5 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$; celle sur la molalité, Δm_S , dans une gamme de $9,5 \times 10^{-5}$ à $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ en fonction de la molalité.

○ Solutions Sucre / Electrolyte :

Le volume molaire apparent du sucre est donné par la relation [II-1] qui est rappelée ici :

$$V_{\Phi S}(m_S, m_E) = \frac{M_S}{\rho} - \frac{(1000 + m_E \cdot M_E) \cdot (\rho - \rho_E)}{m_S \cdot \rho \cdot \rho_E}$$

$$V_{\Phi S}(m_S, m_E) = \frac{M_S}{\rho} - \frac{1000 \cdot \rho}{m_S \cdot \rho \cdot \rho_E} - \frac{m_E \cdot M_E}{m_S \cdot \rho_E} + \frac{1000}{m_S \cdot \rho} + \frac{m_E \cdot M_E}{m_S \cdot \rho}$$

$$V_{\Phi S}(m_S, m_E) = \frac{M_S}{\rho} - \frac{1000}{m_S \cdot \rho_E} - \frac{m_E \cdot M_E}{m_S \cdot \rho_E} + \frac{1000}{m_S \cdot \rho} + \frac{m_E \cdot M_E}{m_S \cdot \rho} \quad \text{A-III-5}$$

De la même manière que précédemment, l'incertitude sur le volume molaire apparent est donnée par :

$$\Delta V_{\Phi S}(m_S, m_E) = \Delta V_{\Phi S}(\rho) + \Delta V_{\Phi S}(\rho_E) + \Delta V_{\Phi S}(m_S) + \Delta V_{\Phi S}(m_E) \quad \text{A-III-6}$$

$$\Delta V_{\Phi S}(m_S, m_E) = \left(\frac{\Delta V_{\Phi S}}{\Delta \rho} \right) \times \Delta \rho + \left(\frac{\Delta V_{\Phi S}}{\Delta \rho_E} \right) \times \Delta \rho_E + \left(\frac{\Delta V_{\Phi S}}{\Delta m_S} \right) \times \Delta m_S + \left(\frac{\Delta V_{\Phi S}}{\Delta m_E} \right) \times \Delta m_E \quad \text{A-III-7}$$

$$\Delta V_{\Phi S}(m_S, m_E) = \left(M_S + \frac{1000}{m_S} + \frac{m_E \cdot M_E}{m_S} \right) \times \frac{\Delta \rho}{\rho^2}$$

$$+ \left(\frac{1000}{m_S} + \frac{m_E \cdot M_E}{m_S} \right) \times \frac{\Delta \rho_E}{\rho_E^2}$$

$$+ \left(1000 \cdot \left(\frac{1}{\rho_E} + \frac{1}{\rho} \right) + m_E \cdot M_E \cdot \left(\frac{1}{\rho_E} + \frac{1}{\rho} \right) \right) \times \frac{\Delta m_S}{m_S^2}$$

$$+ \left(\frac{M_E}{m_S} \cdot \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_E} \right) \right) \times \Delta m_E \quad \text{A-III-8}$$

Soit,

$$\begin{aligned} \Delta V_{\phi_S}(m_S, m_E) = & \left(M_S + \frac{1000 + m_E \cdot M_E}{m_S} \right) \times \frac{\Delta \rho}{\rho^2} \\ & + \left(\frac{1000 + m_E \cdot M_E}{m_S} \right) \times \frac{\Delta \rho_E}{\rho_E^2} \\ & + \left(\frac{(1000 + m_E \cdot M_E) \cdot (\rho + \rho_E)}{\rho_E \cdot \rho} \right) \times \frac{\Delta m_S}{m_S^2} \\ & + \left(\frac{M_E \cdot (\rho_E + \rho)}{m_S \cdot \rho \cdot \rho_E} \right) \times \Delta m_E \end{aligned} \quad \text{A-III-9}$$

Les calculs ont été réalisés en considérant une incertitude sur la masse volumique, $\Delta \rho$, de $5 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ qui est identique à celle prise en compte dans les solutions Sucre / Eau. L'incertitude sur la molalité en sucre, Δm_S , a été calculée dans une gamme de $1,2 \times 10^{-5}$ à $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$ en fonction de la molalité. De même, que celle sur la molalité en électrolyte, Δm_E , est comprise entre $4,6 \times 10^{-5}$ et $6,65 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$ selon la molalité.

Globalement, les calculs ont été effectués uniquement pour les trois premiers termes de l'équation [A-III-9], le dernier étant négligeable devant les autres termes.

Annexe A-IV : Historique de la membrane Filmtec NF

Le tableau ci-dessous récapitule les perméabilités à l'eau, L_p , qui ont été déterminées au début de chaque expérience sur toute la durée de vie de la membrane employée. Nous rappelons que toutes les expériences ont été réalisées à une concentration en sucre constante et égale à 0,1 M.

Nombre d'expériences	Composition de la solution	Perméabilité à l'eau L_p ($\times 10^{-11}$ m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	Coefficient de régression linéaire R^2
1	Glucose / Eau	3,68	0,994
2	Xylose / Eau	2,78	0,998
3	Xylose / NaCl (0,1 – 0,25 M)	3,11	0,991
4	Xylose / NaCl (0,5 – 1 M)	3,09	0,998
5	Glucose / NaCl (0,5 M – 1 M)	2,98	0,998
6	Xylose / Glucose / NaCl (0,5 – 1M)	2,93	0,998
7	Glucose / NaCl (0,1 – 0,25 M)	2,91	0,993
8	NaCl (0,1 – 0,25 M)	2,73	0,999
9	NaCl (0,5 – 1 M)	2,83	0,993
10	Xylose / NaCl (0,1 – 0,25 M)	3,00	0,992
11	Xylose / Eau	2,66	0,998
12	Na ₂ SO ₄ (0,05 – 0,125 M)	2,41	0,992
13	Na ₂ SO ₄ (0,25 – 0,5 M)	2,33	0,999
14	Glucose / Na ₂ SO ₄ (0,125 M)	2,29	0,999
15	Glucose / Na ₂ SO ₄ (0,25 M)	2,26	0,997
Moyenne		2,74	0,996

Perméabilités à l'eau déterminées avant chaque manipulation.

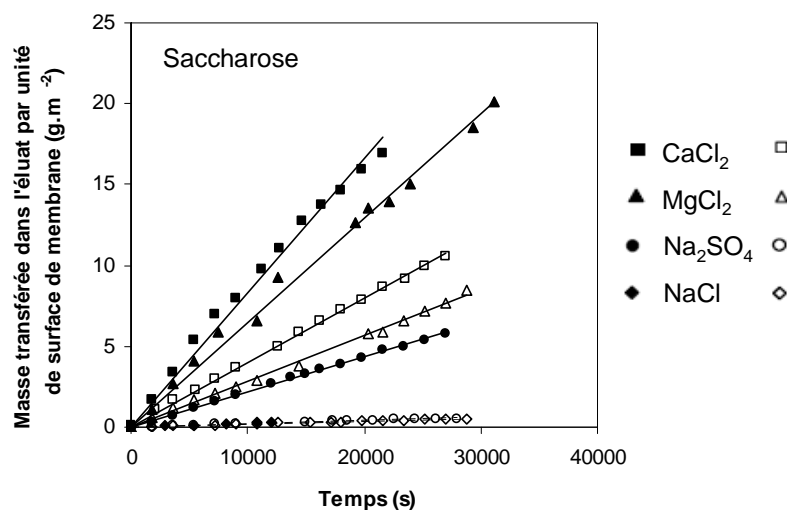
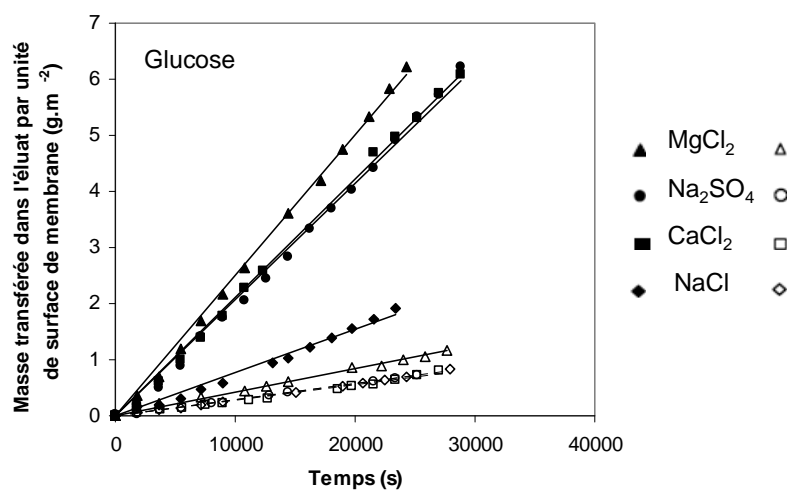
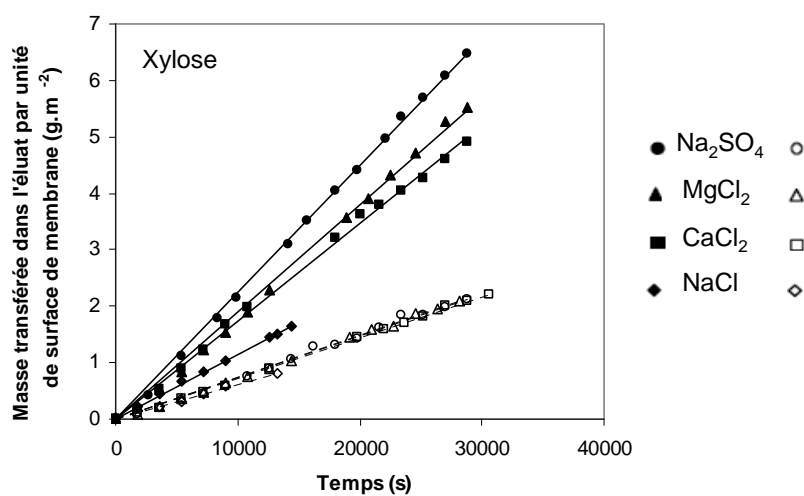
La valeur de la perméabilité déterminée pour le système Glucose / Eau est trop élevée comparée aux autres.

En effet, on constate un écart important entre les deux expériences consécutives alors que sur l'ensemble des expériences l'écart n'excède pas 12%.

Ainsi, les rétentions obtenues pour le système Glucose / Eau ne seront pas exploitées dans ce rapport.

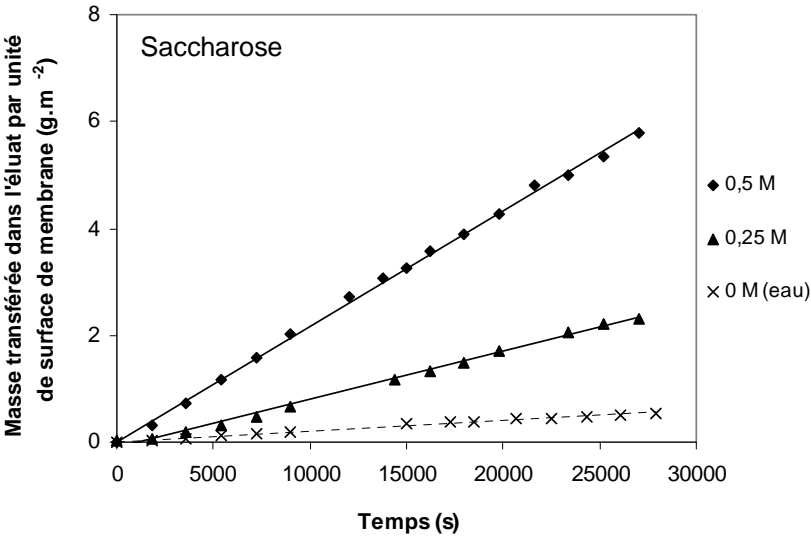
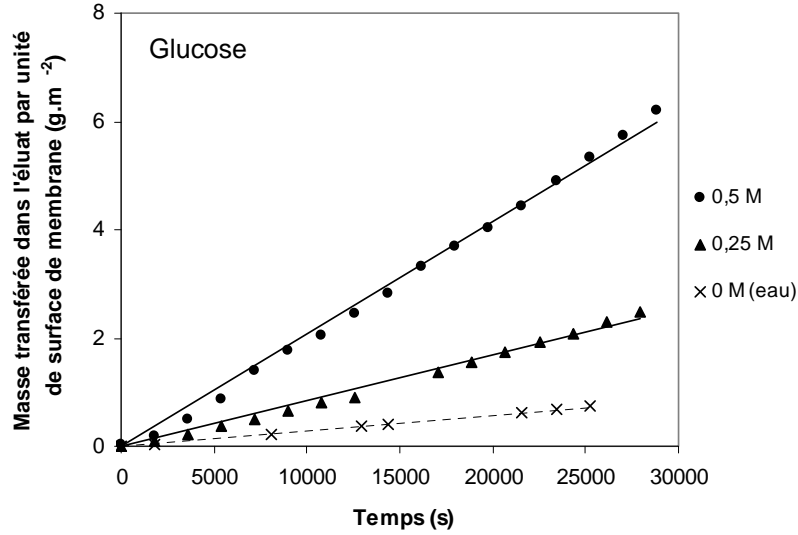
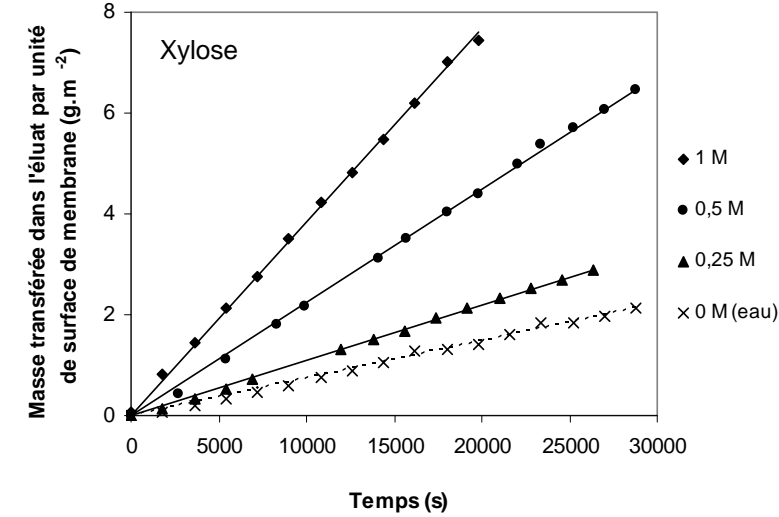
Annexe A-V : Evolution de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps

○ Système Sucre / Electrolyte :



Variation de la masse de sucre transférée dans l'éluat par unité de surface de membrane au cours du temps - systèmes Sucre / Electrolyte (symboles pleins) – comparaison avec les systèmes Sucre / Eau (symboles vides) – $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Electrolyte}] = 1 \text{ éq.L}^{-1}$.

○ Système Sucre / Na₂SO₄ :



Variation de la masse transférée de sucre dans l'éluat par unité de surface de la membrane au cours du temps pour les systèmes Sucre / Na₂SO₄ (symboles pleins) – comparaison avec les systèmes Sucre / Eau (symboles croix) – [Sucre] = 1 mol.L⁻¹.

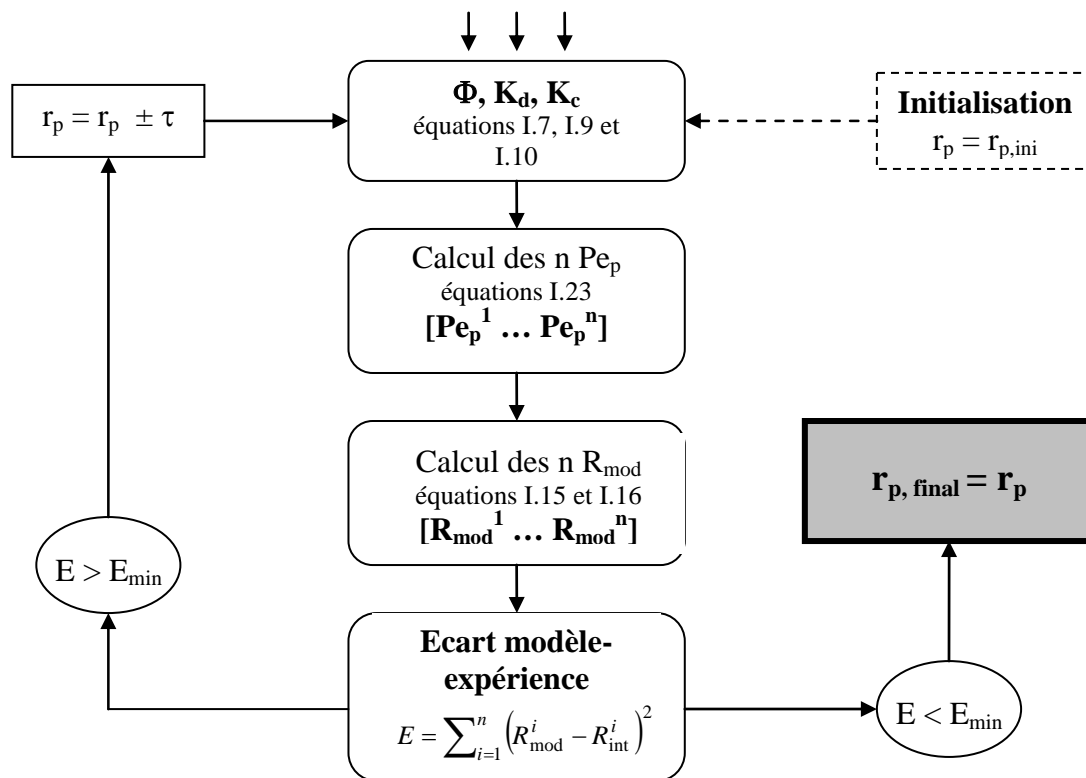
Annexe A-VI : Détermination de r_p – modèle hydrodynamique

- Principe :

Calcul du rayon moyen de pore r_p de la membrane à partir de la rétention d'un soluté neutre à différents flux de perméation. Les données utilisées sont les suivantes :

<p>Littérature</p> <ul style="list-style-type: none"> - Coefficient de diffusion, D_∞ - Rayon de Stokes, r_s 	<p>Equations</p> $R_{int} = \frac{R_\infty [1 - \exp(-Pe_p)]}{R_\infty - \exp(-Pe_p)} \quad \text{I.15}$ <p>Avec $R_\infty = 1 - \Phi \cdot K_c \quad \text{I.16}$</p> $Pe_p = \frac{K_c \cdot r_p^2}{8 \cdot K_d \cdot D_\infty} \cdot R_m \cdot J_v \quad \text{I.23}$ <p>Et $\Phi = (1 - \lambda)^2 = \left[1 - \frac{r_s}{r_p}\right]^2 \quad \text{I.7}$</p> $K_d = 1 - 2,3 \cdot \lambda + 1,154 \cdot \lambda^2 + 0,224 \cdot \lambda^3 \quad \text{I.9}$ $K_c = (2 - \Phi) \cdot (1 + 0,054 \cdot \lambda - 0,988 \cdot \lambda^2 + 0,441 \cdot \lambda^3) \quad \text{I.10}$
<p>Expérimental</p> <ul style="list-style-type: none"> - Flux à l'eau à $\neq \Delta P \rightarrow R_m$ - R_{obs} à $\neq \Delta P \rightarrow \begin{pmatrix} R_{int}^1 (J_v^1) \\ \dots \\ R_{int}^n (J_v^n) \end{pmatrix}$ 	

- Organigramme de calcul :



On cherche $E = E_{min}$ à 10^{-3} près

Rôle de la composition ionique sur le transfert de sucres à travers des membranes de nanofiltration

Le traitement de fluides contenant des solutés neutres et des électrolytes constitue un problème d'importance cruciale car la présence d'électrolyte réduit les performances des procédés. Ainsi, des études ont montré que l'addition d'électrolyte modifie le transfert des solutés neutres à travers des membranes de nanofiltration. Des travaux ont mis en évidence que la modification du transfert des solutés neutres varie avec l'hydratation des ions. Nous présentons ici les résultats obtenus pour des solutions contenant des sucres de masses molaires croissantes (xylose, glucose et saccharose) et des électrolytes à différents états d'hydratations (NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et MgCl₂). Le transfert de sucre est étudié selon deux modes, filtration et diffusion. L'objectif est d'approfondir la compréhension des mécanismes qui gouvernent le transfert de sucres à travers des membranes de nanofiltration en se focalisant sur le rôle des ions. Il s'agit de caractériser l'hydratation des sucres à partir de la détermination des volumes molaires apparents et d'étudier le transfert de sucres à travers la membrane. Pour un électrolyte donné à différentes concentrations, une relation quantitative est établie entre la modification du transfert du sucre et son hydratation. Ces résultats sont prometteurs puisqu'ils permettent de valider l'hypothèse selon laquelle la variation du transfert du sucre provient de la modification de son hydratation. Des travaux complémentaires devraient permettre d'améliorer l'aspect prédictif vis-à-vis des performances des procédés de nanofiltration pour le traitement de fluides contenant en proportion variable des solutés organiques et des ions minéraux.

Mots-clés : Sucre, Electrolyte, Hydratation, Transfert de matière, Nanofiltration

Role of the ionic composition on the sugar transfer through nanofiltration membrane

The treatment of fluids containing both neutral solutes and electrolytes is a crucial issue because the presence of electrolyte decreases the process performances. Then, studies have shown that the addition of electrolyte modifies the mass transfer of the neutral solutes through nanofiltration membranes. Some works have pointed out that the neutral solutes transfer varies according to the hydration of ion. We present here the results obtained with solutions containing saccharides of increasing molecular weights (xylose, glucose and sucrose) and electrolytes of various hydrations (NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ and MgCl₂). The saccharide transfer is investigated in both filtration and diffusion regime. The purpose is to go further through the understanding of the mechanisms governing the mass transfer of saccharide through nanofiltration membranes with the focus on the role of ions. The saccharide hydration is characterized from the determination of its apparent molar volume and the saccharide transfer through the membrane is investigated. For a given electrolyte at different concentrations, a quantitative relationship is established between the saccharide transfer modification and its hydration. These results are promising since they enable to validate the assumption according to which the saccharide transfer variation arises from its hydration modification. Further work will be devoted to improve the predictive aspect in relation with the performances of the nanofiltration processes applied to the treatment of solutions of different compositions containing both organic and mineral solutes.

Keywords: Saccharide, Electrolyte, Hydration, Mass transfer, Nanofiltration