

Sélectivité de membranes de nanofiltration : effet du pH, de la nature et de la concentration des solutions

R Jeantet, JL Maubois

*Laboratoire de recherches de technologie laitière, INRA, 65, rue de St-Brieuc,
35042 Rennes Cedex, France*

(Reçu le 24 avril 1995 ; accepté le 1^{er} septembre 1995)

Résumé — À l'aide de solutions de sels de sodium et de calcium, les mécanismes de sélectivité de 2 membranes commerciales de nanofiltration (NF) ont été étudiés. Bien que de capacités d'échange identiques ($7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2}$) et de pl apparents voisins ($4,2 \pm 0,2$), ces 2 membranes présentaient des différences de sélectivité liées à la présence dans l'une d'elles d'une proportion notable (10%) de groupes A-NH₂. Le pH, la nature et la concentration des ions en solution ont un effet prépondérant sur la sélectivité des membranes de NF testées. Aux pH supérieurs à 5, du fait de l'ionisation des groupements R-COO⁻ des membranes, ce sont les anions, co-ions de la membrane, qui gouvernent la rétention R des ions. Celle-ci est inversement proportionnelle à leur mobilité ionique U et à la valence du contre-ion (cation de la solution) : $R(\text{Cl}^-) = 60\%$ pour NaCl et 40% pour CaCl₂ (membrane A). Aux pH compris entre 4 et 5, la charge nette des membranes étant voisine de zéro, la transmission des ions est régie essentiellement par l'exclusion stérique. Aux pH inférieurs à 4, les ions divalents sont fortement retenus, $R(\text{Ca}^{2+}) \geq 90\%$, ce qui induit une rétention négative des co-ions monovalents pour compenser le déséquilibre de charges créé entre la solution et la membrane. L'augmentation de la concentration des solutions induit une baisse de rétention de tous les ions monovalents du fait de l'écrantage des groupements présents sur les membranes: $R(\text{NaCl}) = 85\%$ pour une force ionique $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ et 30% pour $I = 200 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Excepté dans la zone de pH proche du point isoélectrique des membranes, les mécanismes de sélectivité de la nanofiltration sur membrane apparaissent régis dans une large mesure par effet Donnan.

nanofiltration / sélectivité / effet Donnan

Summary — **Selectivity of nanofiltration membranes: effect of pH, nature and concentration of solutions.** *Selectivity mechanisms of 2 nanofiltration (NF) membranes were studied with sodium and calcium salt solutions. In spite of similar ion exchange capacity ($7.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2}$) and apparent isoelectric points (4.2 ± 0.2), both membranes showed differences in selectivity originating from a significant proportion (10% for membrane B) of A-NH₂ groups. pH, nature and concentration of solutions strongly affect the NF membrane selectivity. For pH higher than 5, anions of the solution, ie co-ions of*

the membrane, govern the global salt retention because of the total dissociation of $R\text{-COO}^-$ membrane groups. The higher their ionic mobility U and the counter-ions valency, the lower their retention: $R(\text{Cl}^-) = 60\%$ with NaCl and 40% with CaCl_2 (membrane A). For pH between 4 and 5, net charge of NF membrane is close to zero, ion transmission is based on steric exclusion. For pH lower than 4, divalent ions show high retention, $R(\text{Ca}^{2+}) \geq 90\%$, inducing a negative rate of retention of monovalent cations in order to balance the so-created disequilibrium in ionic charge between membrane phase and solution. The increase in solution concentration lowers retention of all monovalent ions because of the shielding of membrane ion exchange groups: $R(\text{NaCl}) = 85\%$ for a ionic strength $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ and 30% for $I = 200 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. The selectivity mechanisms of NF membrane appear to be governed by the Donnan effect except in the pH zone close to the membrane isoelectric point.

nanofiltration / selectivity / Donnan effect

INTRODUCTION

La nanofiltration (NF) est un procédé membranaire de filtration tangentielle dont le seuil de coupure se situe entre 300 et 1000 Da (Eriksson, 1988). Ce procédé permet à la fois de concentrer et de déminéraliser sélectivement le liquide traité. La séparation des molécules fait intervenir des effets d'exclusion stérique et ionique. La nanofiltration de lactosérums acides et doux a été décrite par Gregory (1987), et plus récemment par Kelly *et al* (1992). Ces auteurs rapportent que pour un facteur de concentration volumique $\times 4$, le niveau de réduction des teneurs en cendres atteint est de 25% à de 90% avec diafiltration. La réduction des ions monovalents varie entre 40 et 90% selon le type de lactosérum et celle des divalents entre 5 et 20%. Dans le but d'étudier la séparation des ions présents dans les liquides laitiers par nanofiltration, nous avons étudié les mécanismes de sélectivité de deux membranes commerciales de nanofiltration et les facteurs agissant sur cette sélectivité. Des solutions ont été préparées pour modéliser les ions présents dans la phase aqueuse des liquides laitiers, et soumises à nanofiltration. Dans un premier temps l'influence du pH des solutions de sels de sodium et de calcium sur la sélectivité des membranes a été étudiée dans le but de préciser l'effet des interactions électrostatiques entre solutés ionisés et les groupements échangeurs d'ions présents à la

surface des membranes. Dans un deuxième temps, des solutions contenant un mélange d'ions monovalents et divalents ont été nanofiltrées dans le but de quantifier l'effet de la présence d'ions divalents sur la rétention des monovalents. Les expérimentations ont été menées selon un plan d'expérience de type réseau de Doelhart.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Boucle de nanofiltration

Le pilote de nanofiltration était un système MSP 006239 Prolab (Millipore, Molsheim, France) de 1 l de volume mort pour le rétentat et 0,2 l de volume mort pour le nanofiltrat. Les membranes utilisées étaient de type spiral commercialisées par Millipore (Molsheim, France) [R76A (membrane A ; aire membranaire : $3 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$) et Nanomax 50 (membrane B ; aire membranaire : $3,7 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$)]. Elles avaient un seuil de coupure de 400 Da, ce qui correspond à un diamètre de pore d'environ 1 nm selon le fabricant. Les polymères entrant dans la fabrication de ces deux membranes sont de type polyamide / polysulfone.

Solutions

Les solutions étaient réalisées avec NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 (Merck, Darmstadt, Allemagne), Ca-lactate ou Na-lactate (Purac, Biochem BV, Gorinchem, Pays Bas). Le pH des solutions était modifié de 3,0 à 8,0 au cours des essais à l'aide d'HCl

et NaOH à 5 mol l⁻¹. La force ionique I des solutions était comprise entre 1 et 200 10⁻³ mol l⁻¹, en fonction de la concentration des espèces en solution:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (C_i \times Z_i^2) \quad (1)$$

C_i et Z_i étant respectivement les concentrations et les valences des ions en solution.

Caractérisation des membranes A et B

La capacité totale d'échange d'ions des membranes A et B était déterminée quantitativement en faisant circuler, en circuit ouvert, 3 l d'une solution d'acide chlorhydrique 2 10⁻² mol l⁻¹ à une vitesse d'écoulement tangentiel v de 0,10 ± 0,01 m s⁻¹. La solution d'acide recueillie à la sortie de la boucle rétentat était titrée par NaOH 5 10⁻² mol l⁻¹ en présence de phénolphtaléine. La capacité d'échange d'ions C (en mol m⁻²) était calculée par différence selon :

$$C = \frac{n_{(\text{HCl})\text{témoin}} - n_{(\text{HCl})\text{titré}}}{A} \quad (2)$$

où $n_{(\text{HCl})\text{témoin}}$ représente le nombre initial de moles d'acide, $n_{(\text{HCl})\text{titré}}$ le nombre de moles d'acide déterminé par titration après passage sur la membrane, et A l'aire membranaire (m²).

Le pK_A du matériau membranaire des membranes A et B était déterminé à partir des courbes de neutralisation : 3 10⁻² m² de membrane étaient placés dans 3 l d'une solution à 1 10⁻³ mol l⁻¹ en HCl et 1 mol l⁻¹ en NaCl, et la neutralisation s'effectuait avec NaOH 5 10⁻³ mol l⁻¹.

Protocole opératoire

Le nettoyage de la membrane était réalisé avant les essais avec des solutions à une température (T) de 30°C. La pression transmembranaire (PT) était de 10 ± 0,2 10⁵ Pa et la vitesse d'écoulement tangentiel v égale à 0,75 ± 0,03 m s⁻¹. La séquence était la suivante : i) NaOH 2,5 10⁻³ mol l⁻¹, pH 11, en recirculation pendant 30 min ; ii) rinçage en circuit ouvert à l'eau distillée jusqu'à neutralité (environ 11 l côté rétentat et 2 l côté nanofiltrat) ; iii) HNO₃ 1 10⁻² mol l⁻¹, pH 2, en

recirculation pendant 30 min ; iv) rinçage en circuit ouvert à l'eau distillée jusqu'à neutralité (environ 11 l côté rétentat et 2 l côté nanofiltrat). La perméabilité à l'eau de la membrane était déterminée avant et après essai par des mesures de flux de perméation (Jp) sur eau distillée à une pression transmembranaire de 10 et 20 10⁵ Pa.

Durant les essais, la vitesse d'écoulement tangentiel v était fixée à 0,75 ± 0,03 m s⁻¹, puis la pression transmembranaire était augmentée à raison de 1 10⁵ Pa min⁻¹ jusqu'à une valeur de 5 à 35 10⁵ Pa selon les essais. La température était, selon les essais, de 25 ou de 45 ± 2°C. Le premier volume mort de rétentat et un volume de nanofiltrat égal à quatre fois le volume mort étaient éliminés, puis le nanofiltrat était recyclé dans le bac de lancement (FCV = 1) pendant 30 min pour stabiliser le flux de perméation Jp (t_0 expérimental) : Jp, le pH du rétentat (pH_r), et du nanofiltrat (pH_n), étaient alors mesurés. Des échantillons de rétentat et de nanofiltrat étaient prélevés au même moment.

Déterminations analytiques

Les concentrations en Ca²⁺ et Na⁺ étaient déterminées par spectrométrie d'absorption atomique (précision de 1%) sur un appareil Varian AA 300 (Sunnyvale, États-Unis) selon Brulé *et al* (1974) ; celles de Cl⁻ (précision de 2%) par conductimétrie avec une électrode à Ag (chloride analyzer 926-Ciba Corning Diagnostics, Halstead, Royaume-Uni).

Les concentrations en acide lactique (précision de 3%) étaient déterminées par CLHP (Waters associates, Milford, MA, États-Unis) avec détection UV (214 nm) et éluant H₂SO₄ 10⁻² mol l⁻¹ (1 ml min⁻¹), selon Boyaval *et al* (1987). La colonne d'échange d'ions (300 x 6 mm diamètre interne, Aminex A₆, Biorad, Richmond, CA, États-Unis) était maintenue à température ambiante. Les concentrations en SO₄²⁻ (précision de 2%) étaient mesurées par électrophorèse capillaire avec détection en UV inverse. Le système P/ACE 2100 (Beckmann, Fullerton, États-Unis) était équipé avec un capillaire en silice (670 x 0,375 mm diamètre interne, Beckmann).

Les rétentions expérimentales R (%) de chacun des constituants étaient calculées selon :

$$R = 100 \times \frac{C_r - C_n}{C_r} \quad (3)$$

où Cr et Cn sont respectivement les concentrations du rétentat et du nanofiltrat.

Les rétentions stériques théoriques Rs étaient calculées à partir du modèle de Zeman et Wales (1981). Ce modèle est théoriquement applicable en milieu continu, et il est abusif de l'utiliser dans le cadre d'un capillaire dont le rayon est de l'ordre de grandeur des molécules de solvant en écoulement. Conscients de ces limites, nous l'avons employé en l'absence de modèles plus appropriés, de manière à déterminer la part de rétention relevant de l'exclusion stérique :

$$R_s = 100 (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \exp(-0,7146\lambda^2) \quad (4)$$

où $\lambda = r_s/r_p$ avec r_s rayon du soluté et r_p rayon de pore moyen de la membrane. r_p a été déterminé sur la base de la rétention stérique du glucose à pH 7, dont le r_s était calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{K.T}{6[\eta].r_s} \quad (5)$$

où K est la constante de Boltzman, égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; T est la température de la solution (K) ; η est la viscosité de la solution (Pa s) ; et D est le coefficient de diffusion du glucose, égal d'après Nabetani *et al* (1992) à $6,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C en solution diluée. Les valeurs obtenues étaient 0,36 nm pour le r_s du glucose et 0,47 nm pour le r_p des membranes A et B.

Par ailleurs, les modifications de perméabilité du matériau membranaire suivant le pH des solutions nanofiltrées étaient éventuellement déterminées par nanofiltration à 25°C d'une solution à $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ de NaCl à 5, 15 et 20 10^5 Pa. Le modèle de Poiseuille, qui s'applique dans le cadre d'un écoulement de type convectif dans le pore n'a pas été utilisé, pour les raisons mentionnées à propos du modèle de Zeman et Wales.

Plan d'expérience

Structure du plan

Le plan d'expérience réalisé avec la membrane A est un plan du type réseau uniforme de Doelhart (Doelhart, 1970). Le nombre de niveaux des k différents facteurs est variable (5 pour le premier, 7 pour les (k-2) suivants et 3 pour le dernier), ce qui permet d'ajuster la construction du plan aux

contingences propres à chaque facteur. L'avantage de ce plan réside dans le faible nombre d'essais nécessaires à sa réalisation: pour k facteurs, le nombre d'essais N est égal à $k^2 + k + 5$, soit 25 essais pour $k = 4$. De plus, il présente la particularité d'être évolutif : il est toujours possible d'ajouter de nouvelles variables sans que la matrice initiale perde de sa qualité.

Le plan a été appliqué à la NF de solutions mixtes de chlorure de calcium et de sodium. Les 4 facteurs étaient le pH, les concentrations en Ca^{2+} (notée Ca) et en Na^+ (notée Na) et la PT. Les réponses étaient : rétention en calcium (notée R(Ca)) et en sodium (notée R(Na)), flux de perméation Jp. Un essai était défini pour un niveau donné à chacun des 4 facteurs, suivant un codage donné dans le tableau I. La liste de ces essais est donnée dans le tableau II. Les 5 essais au point central ($n^\circ 1, 14, 15, 24, 25$) permettent d'évaluer la reproductibilité des essais pour l'ensemble du plan.

Modèle général

Chaque variable Yk peut s'écrire comme une fonction de degré 2 des facteurs Xi. Afin de rendre les effets factoriels comparables, Yk est ici réécrite en fonction de polynômes orthonormés des facteurs Xi (Kobilinsky, 1988 ; Noël *et al*, 1991), dont les expressions sont :

$$P_1(X_i) = \frac{X_i}{m_1} \quad (6)$$

$$P_2(X_i) = \frac{X_i^2 - m_1^2}{m_2} \quad (7)$$

où m_1 et m_2 sont respectivement les écarts types de X_i et de X_i^2 sur le domaine de variation étudié. Les effets factoriels a_j (linéaire), b_j (interaction) et c_j (quadratiques) sont respectivement les monômes des fonctions $P_1(X_i)$, $P_1(X_i) \times P_1(X_j)$ et $P_2(X_i)$ dans l'expression de Yk :

$$Y_k = m + a_1 \frac{\text{pH}}{0,71} + a_2 \frac{\text{Ca}}{0,58} + a_3 \frac{\text{Na}}{0,56} + a_4 \frac{\text{PT}}{0,65} \\ + b_1 \frac{\text{pH} \times \text{Ca}}{0,41} + b_2 \frac{\text{pH} \times \text{Na}}{0,39} + b_3 \frac{\text{pH} \times \text{PT}}{0,46} \\ + b_4 \frac{\text{Ca} \times \text{Na}}{0,33} + b_5 \frac{\text{Ca} \times \text{PT}}{0,37} + b_6 \frac{\text{Na} \times \text{T}}{0,36}$$

Tableau I. Correspondance entre niveaux codés et niveaux réels des facteurs.
Correspondence between coded and real levels of experimental factors.

Facteur		Niveaux						
pH	Codés	-1	-0,5	0	0,5	1		
	réels	3		4	5	6	7	
Ca (10 ⁻³ mol l ⁻¹)	Codés	-0,87	-0,61	-0,29	0	0,29	0,61	0,87
	réels	3	11	18	25	32	39	47
Na (10 ⁻³ mol l ⁻¹)	Codés	-0,82	-0,61	-0,2	0	0,2	0,61	0,82
	réels	3	6	12	15	18	24	27
PT (10 ⁵ Pa)	Codés			-0,79	0	0,79		
	réels			8	20	32		

$$\begin{aligned}
 &+ c1 \frac{\text{pH}^2 - 0,5}{0,42} + c2 \frac{\text{Ca}^2 - 0,33}{0,29} \quad (8) \\
 &+ c3 \frac{\text{Na}^2 - 0,31}{0,27} + c4 \frac{\text{PT}^2 - 0,42}{0,29}
 \end{aligned}$$

où m est l'effet factoriel moyen de la réponse sur le domaine considéré. À partir des résultats obtenus, une régression linéaire multiple est réalisée à l'aide du logiciel SAS (SAS institute, Cary, NC, États-Unis) afin de déterminer les coefficients a_i , b_i et c_i , significatifs (probabilité sur le test de Fisher supérieure à 0,85) pour chaque variable réponse Y_k . Les seuils de confiance proposés sont < 1% (***), < 5% (**) et < 15% (*). Cependant, dans le cas où un facteur intervient au travers d'un terme d'interaction ou quadratique, l'effet linéaire, significatif ou non, est conservé pour la cohérence physique de l'effet global du facteur.

RÉSULTATS

Caractérisation des membranes de nanofiltration

Les capacités d'échange d'ions C déterminées pour les membranes A et B ne sont

pas significativement différentes et égales à $7,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2}$. Les charges fixes des deux membranes peuvent donc être considérées comme identiques. En faisant l'hypothèse que la masse d'un motif de répétition du polymère est comprise entre 100 et 150 g (polybenzamide ou polybenzhydrazine), et la quantité mesurée de polymère sur les membranes A et B étant de $20,5 \text{ g m}^{-2}$, les capacités mesurées correspondent donc à l'ionisation de 3,5 à 5% des motifs de répétition.

Les courbes de neutralisation des groupes constitutifs des membranes A et B sont présentées sur la figure 1. Deux zones tampons autour de 3,5 et 6,5 sont observées pour chacune des 2 membranes (points d'équivalence indiqués par les droites en pointillés). Cela laisse supposer qu'en dehors de groupements R-COO-H⁺ (Yaroshchuk et Staude, 1992), dont le pK_A (pK_{A1}) serait de 3,5, le polymère de la membrane B présenterait sur des chaînes latérales des groupements A-NH₂ provenant de l'hydrolyse partielle du polyamide aromatique, susceptibles de se protoner aux faibles pH. Le pK_A (pK_{A2}) de ces groupements serait, d'après nos résultats, de 6,5.

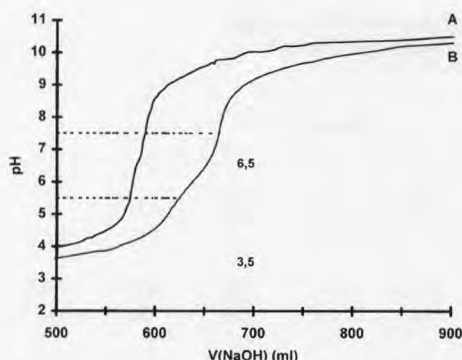


Fig 1. Dosage acide base du matériau des membranes A et B; surface membranaire utilisée: $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

Titrimetric measurement of membrane A and B material. Membrane surface used: $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

Cependant, les forces ioniques des solutions nanofiltrées (10^{-2} à $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$) étant faibles comparées à celles des solutions utilisées pour les courbes de neutralisation des membranes A et B (1 mol l^{-1}), les pK_A apparents des groupements R-COO-H^+ et A-NH_2 sont supérieurs à ces valeurs. À partir des coefficients d'activités γ des formes dissociées A^- et H^+ , calculés selon :

$$\gamma = e^{(-0,8 z^2 \sqrt{I})} \quad (9)$$

où z est le nombre de charges et I la force ionique, il est possible de calculer les pK_A apparents pK_{A_i}'' dans les conditions de nanofiltration :

$$\text{pK}_{A_i}'' = -\log \left(\frac{\gamma_{A'} \gamma_{H^+}'}{\gamma_{A''} \gamma_{H^+}''} \right) + \text{pK}_{A_i}' \quad (10)$$

D'après l'équation (10), pK_{A_1}'' est compris entre 4,0 et 4,1 et pK_{A_2}'' entre 7 et 7,1 pour une force ionique de 10^{-2} à $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$.

Par ailleurs, à partir des courbes de neutralisation des membranes A et B, il est possible de déterminer les proportions respectives P_1 et P_2 des groupements R-COO-H^+ et A-NH_2 constitutifs du polymère de cha-

Tableau II. Liste des traitements du plan d'expérience. pH = pH de la solution, Ca = concentration en chlorure de calcium, Na = concentration en chlorure de sodium, PT = pression transmembranaire.

List of experimental design treatments. pH = pH of solution, Ca = calcium chloride concentration, Na = sodium chloride concentration, PT = transmembrane pressure.

n°	pH	Ca $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	Na $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	PT 10^5 Pa
1	5	25	15	20
2	7	25	15	20
3	3	25	15	20
4	6	47	15	20
5	4	3	15	20
6	6	3	15	20
7	4	47	15	20
8	6	32	27	20
9	4	18	3	20
10	6	18	3	20
11	5	39	3	20
12	4	32	27	20
13	5	11	27	20
14	5	25	15	20
15	5	25	15	20
16	6	32	18	32
17	4	18	12	8
18	6	18	12	8
19	5	39	12	8
20	5	25	24	8
21	4	32	18	32
22	5	11	18	32
23	5	25	6	32
24	5	25	15	20
25	5	25	15	20

cune de ces membranes. P_1 est calculé à partir de la proportion de soude nécessaire pour neutraliser les groupements R-COO-H^+ par rapport au volume total de soude utilisé. P_2 est alors déterminé selon :

$$P_2 = 100 - P_1 \quad (11)$$

Les valeurs de P_1 sont respectivement égales à 98% pour la membrane A et 90%

pour la membrane B. Par suite, le calcul des points isoélectriques (pI) des membranes A et B selon :

$$pI = P_1 pK_{A1} + P_2 pK_{A2} \quad (12)$$

conduit à des valeurs comprises entre pH 4,0 et 4,2 pour la membrane A et entre pH 4,3 et 4,4 pour la membrane B.

Nanofiltration de solutions modèles simples

Effet du pH

Les rétentions observées lors de la nanofiltration sur la membrane A de solutions simples de CaCl_2 , Ca-lactate, NaCl, Na-lactate ou Na_2SO_4 de concentration $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en fonction du pH sont rassemblées sur les figures 2a (sels de calcium) et 2b (sels de sodium).

La rétention en Ca^{2+} (CaCl_2) varie de 96 à 39% entre pH 3 et pH 8, alors que la rétention théorique R_s , calculée par l'équation (Eq 4) avec un rayon hydraté de Ca^{2+} égal à 0,41 nm (Kielland, 1937), est égale à 58%. De même, la rétention en Na^+ (NaCl) évolue de 26 à 63% entre ces deux pH, pour R_s égale à 47% (rayon hydraté de Na^+ égal à 0,24 nm ; Kielland, 1937). Le minimum de différence entre la rétention observée et R_s se situe entre pH 4 et 5 pour Na^+ et Ca^{2+} , qu'ils soient associés à l'anion Cl^- ou lactate.

Pour les pH supérieurs à 5, la rétention du sodium est supérieure si l'anion est divalent : ainsi, $R(\text{SO}_4^{2-}\text{-Na}^+) > R(\text{lactate}\text{-Na}^+) > R(\text{Cl}^-\text{-Na}^+)$, et la rétention du chlorure est plus forte si le cation est monovalent : $R(\text{Na}^+\text{-Cl}^-) > R(\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}_2^-)$. Aux pH inférieurs à 5, la rétention s'inverse : $R(\text{Na}^+\text{-Cl}^-) < R(\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}_2^-)$.

La figure 2a montre que pour les sels de calcium à pH 3 à 4, les rétentions du Cl^-

(87%) et du lactate (77%) sont plus faibles que celles du cation associé Ca^{2+} (95%). Lors de ces essais, nous avons noté que le pH du rétentat pH_r était supérieur à celui du nanofiltrat, pH_n : la différence ($\text{pH}_r\text{-pH}_n$) était de + 0,4 pour CaCl_2 et de + 0,5 pour Ca-lactate. De même, lors de la nanofiltration de Na_2SO_4 (fig 2b), les rétentions de SO_4^{2-} (99%) et de Na^+ (83%) divergent aux pH inférieurs ou égaux à 4. La différence ($\text{pH}_r\text{-pH}_n$) mesurée lors de ces essais était égale à -0,7. Cette différence était comprise entre -0,2 et +0,2 pour les autres solutions salines, quel que soit le pH, et aucune différence de rétention du cation et de l'anion n'était observée.

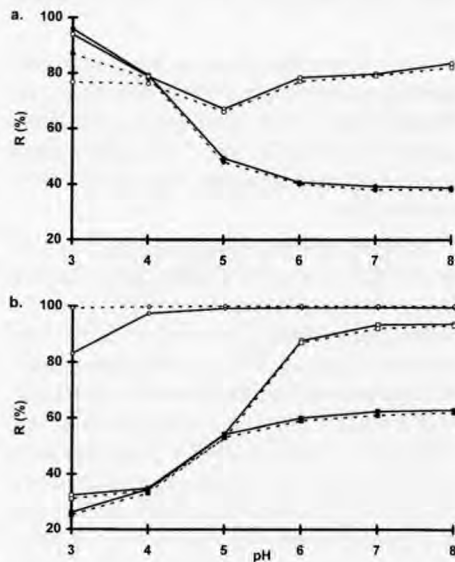


Fig 2. Membrane A : rétention en fonction du pH des cations (traits pleins) et des anions (pointillés) d'une solution à $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ de : a) sels de calcium : CaCl_2 (●) et Ca-lactate (○) ; b) sels de sodium : NaCl (■), Na-lactate (□) ou Na_2SO_4 (◇).

Membrane A: rejections of cations (full lines) and anions (dotted lines) from a $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ individual solution of: a) CaCl_2 (●) and Ca-lactate (○); b) NaCl (■), Na-lactate (□) or Na_2SO_4 (◇).

Lors de la nanofiltration sur la membrane B de solutions de NaCl ou CaCl₂ de concentration 25 · 10⁻³ mol l⁻¹, les rétentions des cations et des anions sont représentées sur la figure 3. Les résultats sont différents de ceux obtenus avec la membrane A, le pH de la solution ayant globalement un effet moins marqué sur les rétentions. Aux pH supérieurs à 5, les rétentions en Na⁺ et Cl⁻ sont inférieures à 55% (65% sur la figure 2b), alors que les rétentions en Ca²⁺ et Cl⁻ sont supérieures à 75% (40% sur la figure 2a). Bien que la rétention de l'anion soit là encore influencée par la nature du cation associé, les rétentions observées sont inversées par rapport à la membrane A : R(Ca²⁺-Cl₂⁻) > R(Na⁺-Cl⁻). Par ailleurs, pour ces valeurs de pH, la perméabilité de la membrane B est égale à ± 3% à celle observée à pH 7.

À pH 5, les rétentions en Na⁺ et Cl⁻ présentent un minimum (40%), proche du Rs calculé, égal à 47%. En revanche, les rétentions en Ca²⁺ et Cl⁻ sont très supérieures à leurs rétentions stériques théoriques : 90% contre 58%.

Aux pH inférieurs à 5, les rétentions en Na⁺ et Cl⁻ augmentent, et atteignent 57% à pH 3, contre 26% sur la membrane A. En revanche, les rétentions en Ca²⁺ et Cl⁻ sont similaires pour les deux membranes à pH 3, et une différence de rétention entre Cl⁻ (89%) et Ca²⁺ (98%) est observée avec une différence (pH_r-pH_n) de +0,5. Dans le même temps, on observe une augmentation de Lp de pH 5 à 3, qui est supérieure de 8% : elle est respectivement de 6,4 l h⁻¹ m⁻² à pH 7, de 6,7 l h⁻¹ m⁻² à pH 5 et de 6,9 l h⁻¹ m⁻² à pH 3.

Effet de la concentration

Les rétentions de NaCl, CaCl₂, Ca-lactate ou Na-lactate par la membrane A ont été déterminées à pH 6,7 en fonction de la concentration de la solution, exprimée en force ionique I (fig 4). Une baisse de la

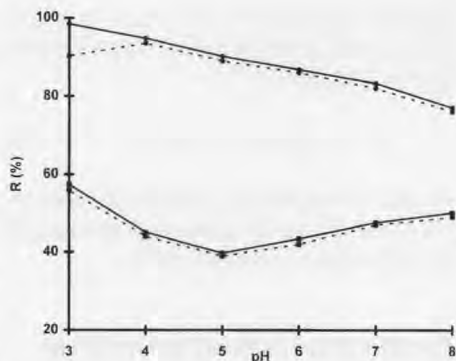


Fig 3. Membrane B : rétention en fonction du pH des cations (traits pleins) et des anions (pointillés) d'une solution à 25 · 10⁻³ mol l⁻¹ de CaCl₂ (●) ou NaCl (■).

Membrane B: rejections of cations (full lines) and anions (dotted lines) from a 25 · 10⁻³ mol l⁻¹ individual solution of CaCl₂ (●) or NaCl (■).

rétention du NaCl de 83 à 28% et de celle en Na-lactate de 100 à 49% était observée quand la force ionique augmente de 1 à 200 · 10⁻³ mol l⁻¹. Dans le cas du CaCl₂ et du Ca-lactate, les rétentions baissent respectivement jusqu'à 30% et 80% pour une force ionique I = 15 · 10⁻³ mol l⁻¹. Dans ces conditions, la différence (pH_r-pH_n) était égale à -0,3 pour CaCl₂ et -0,4 pour Ca-lactate. Au-delà d'une force ionique de 15 · 10⁻³ mol l⁻¹, les rétentions en CaCl₂ et Ca-lactate augmentent, et la différence (pH_r-pH_n) était comprise entre 0 et + 0,2.

Que ce soit pour les espèces Na⁺-X⁻ ou Ca²⁺-X₂⁻, les différences de rétention ne sont pas modifiées par l'augmentation de concentration, et restent respectivement égales à 20 ± 3% (R(Na⁺-lactate) > R(Na⁺-Cl⁻)) et 48 ± 3% (R(Ca²⁺-lactate) > R(Ca²⁺-Cl₂⁻)). De plus, la rétention de l'anion dépend aux faibles forces ioniques du cation associé (R(Na⁺-X⁻) > R(Ca²⁺-X₂⁻)), mais cet effet s'inverse au delà de I = 40 · 10⁻³ mol l⁻¹ pour Na-lactate et Ca-lactate et 130 · 10⁻³ mol l⁻¹ pour NaCl et CaCl₂.

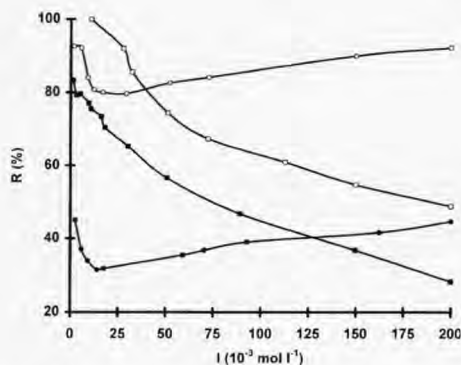


Fig 4. Membrane A : évolution de la rétention en fonction de la force ionique I : solution à pH 6,7 de CaCl_2 (●), Ca-lactate (○), NaCl (■) ou Na-lactate (□).

Membrane A: rejections of ions versus ionic strength I : pH 6.7, individual solutions of CaCl_2 (●), Ca-lactate (○), NaCl (■) or Na-lactate (□).

Nanofiltration de solutions modèles mixtes

Les résultats de la régression linéaire multiple pour les trois variables-réponses du plan d'expérience sur la membrane A sont présentés dans le tableau III. L'adéquation entre le modèle choisi et les points expérimentaux est évaluée à partir du coefficient de corrélation multiple (r^2) : elle est satisfaisante pour les trois réponses étudiées ($r^2 \geq 0,85$). De plus, les résidus étant aléatoirement distribués (non présenté), on peut donc considérer que la distribution de l'erreur est uniforme sur le domaine étudié.

Sur l'ensemble des essais du plan, la moyenne de R (Na) est égale à 13,8% (maximum : 34,4%; minimum : -2,3%), celle de R (Ca) à 58,9% (maximum : 91,3%; minimum : 23,2%) et celle de J_p à 137,4 l h⁻¹ m⁻² (maximum : 204,1 l h⁻¹ m⁻²; minimum : 68,2 l h⁻¹ m⁻²). Les écarts-types au point central des trois réponses sont respectivement 0,5, 2,0 et 0,4, les coefficients

de variations correspondants étant de 3,6, 4,7 et 0,3%.

Les résultats du tableau III montrent que la concentration en calcium a un effet linéaire négatif prépondérant sur la rétention en sodium, renforcé par son terme quadratique positif indiquant la présence d'un minimum sur le domaine expérimental : aux fortes concentrations en CaCl_2 , la rétention en sodium baisse. D'autre part, la rétention en sodium dépend du monôme pH (effet positif) : aux faibles pH, la transmission du sodium est accentuée. L'effet positif du monôme Na, moins significatif, est affaibli par le terme d'interaction négatif pH x Na (-3,97) : à pH 7, une augmentation de concentration en NaCl se traduit par une baisse de sa rétention. Dans le cas d'une solution mixte de CaCl_2 et de NaCl, la rétention du sodium baisse avec la concentration en calcium, pouvant même atteindre des niveaux négatifs : la rétention moyenne au point central (13%) est effectivement largement inférieure à celle obtenue lorsque NaCl est seul en solution (fig 2 ; 70%). De même, la baisse du pH jusqu'à 3 augmente le transfert du sodium.

La rétention en calcium est largement influencée par les monômes pH et pH², qui sont très significatifs sur le domaine. Quand le pH baisse de 7 à 3, la rétention en calcium augmente de 50%. Elle est minimale à pH 7. En revanche, le monôme PT a un effet positif sur la rétention en calcium (+11% sur le domaine). Cet effet est à relier à celui du terme d'interaction Ca x PT, positif et fortement significatif (4,73) : plus la concentration en CaCl_2 est importante, plus l'effet positif de PT est important.

La figure 5 représente le tracé de la différence ($\text{pH}_r - \text{pH}_n$) en fonction de la rétention en calcium pour l'ensemble des points du plan d'expérience. On observe que ($\text{pH}_r - \text{pH}_n$) augmente avec la rétention en calcium ($r^2 = 0,82$). La dispersion importante des points (somme des carrés résiduels = 0,024) s'explique par le fait que chaque point repré-

Tableau III. Régressions linéaires sur les réponses R(Na), R(Ca) et Jp. Seuil de signification :*** < 1% ; ** < 5% ; * < 15%. Membrane A.
*Linear regressions on R(Na), R(Ca) and Jp. Significant level: *** < 1% / ** < 5% / * < 15%. Membrane A.*

	r^2	m	pH a1	Ca a2	Na a3	PT a4	pH x Ca b1	pH x Ca b2	pH x PT b3	Ca x Na b4	Ca x PT b5	Na x PT b6	pH ² c1	Ca ² c2	Na ² c3	PT ² c4
R (Na) %	0,852	14,32 ***	3,55 **	-6,91 ***	2,33 *	2,64 *	3,61 *	-3,97 *						2,46 **		
R (Ca) %	0,986	59,28 ***	-22,92 ***	-0,92 -	1,54 *	5,5 ***			2,86 *	2,37 *	4,73 ***		8,79 ***	5,04 ***	2,01 *	
Jp l h ⁻¹ m ⁻²	0,997 ***	136,91 ***	7,25 ***	-6,78 -	-0,11 ***	46,71				-1,82 *	-6,29 ***			-1,22 *	-1,33 *	-13,78 ***

sente un traitement différent (niveau de pH, Na et Ca), ce que la corrélation n'intègre qu'indirectement.

Le flux de perméation dépend très largement des monômes PT et PT² (loi de Darcy). Le modèle obtenu intègre la notion de limite de perméation de la membrane, grâce au signe négatif de PT² (*ie*, le flux de perméation atteint un maximum aux fortes pressions). D'autre part, on notera l'effet positif du pH (*ie*, le flux de perméation est plus élevé à pH 7), et l'effet négatif de la concentration en calcium, auquel s'ajoute celui du monôme Ca x PT (*ie*, l'effet de la concentration en calcium sur la baisse du flux de perméation est accru aux fortes pressions).

DISCUSSION

Le pH, la nature et la concentration des ions en solution ont des effets prépondérants sur la sélectivité observée des membranes de NF étudiées. Ils peuvent s'expliquer par la distribution des molécules à l'interface des pores membranaires et de la solution, couplé à la théorie de Donnan (Donnan,

1995). Du fait de l'effet de la courbure de la surface de la membrane sur les distributions de potentiel, la distribution de molécules se fait selon un seul plan d'arrangement au niveau d'un pore. Ce plan rassemble d'une part des molécules de solvant dont les dipôles sont orientés perpendiculairement à la surface, dans un sens dépendant du signe de la charge de la membrane ; d'autre part les ions de signe opposé à la membrane (contre-ions), selon des principes électro-chimiques analogues à ceux développés pour le plan de Helmholtz interne (PHI) dans le modèle de Gouy-Chapman (Chapman, 1913 ; Gouy, 1917 ; Bockris et Reddy, 1973) pour une surface plane. Les ions de même signe que les sites chargés membranaires (co-ions) sont maintenus en solution au delà de ce plan d'arrangement, donc en dehors du pore, du fait des forces répulsives qu'ils subissent.

L'organisation ionique à l'interface solution / membrane (surface et pores) est susceptible de provoquer des modifications du potentiel membranaire par écrantage plus ou moins important des groupes chargés de la membrane. La différence de potentiel chimique en co-ions et contre-ions au niveau des pores, appelé potentiel de Donnan dans le cas de solutions diluées (concentrations inférieures à 10⁻² mol l⁻¹), peut être assimilée à une différence de potentiel électrocinétique. Sous l'effet de cette différence de potentiel, qui serait à l'origine de la transmission des co-ions au travers de la membrane, le système est globalement à l'équilibre à tout moment (*ie*, annulation de la différence de potentiel électrocinétique). La transmission des co-ions se ferait simultanément à celle des contre-ions présents au niveau des pores de la membrane, afin de satisfaire à la condition d'électroneutralité. La différence de potentiel serait cependant restaurée par l'apport convectif d'autres co-ions et contre-ions à la membrane. Ainsi, le système membrane / solution, globalement à l'équilibre, se caractériserait locale-

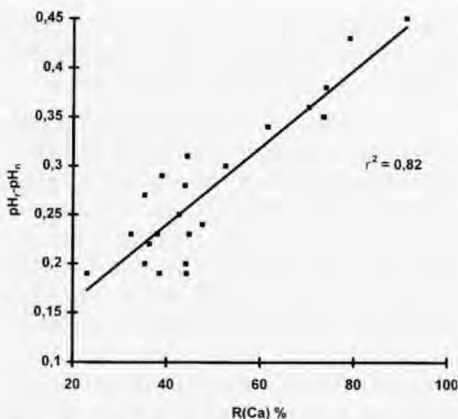


Fig 5. Évolution de la différence ($pH_r - pH_n$) en fonction de R (Ca) ; membrane A. ($pH_r - pH_n$) différence versus R(Ca); membrane A.

ment par une succession d'états d'équilibre / déséquilibre au niveau des pores.

La rétention élevée de co-ions multivalents, du fait de fortes interactions répulsives avec la membrane, serait par ailleurs à l'origine d'une diminution de celle des co-ions monovalents dans le cadre de solutions mixtes, selon un principe analogue à celui de la dialyse de Donnan (Donnan, 1995). La contribution de ce phénomène à la sélectivité de la séparation apparaît déterminante.

L'exclusion ionique de la membrane serait donc basée sur les interactions répulsives entre ses groupes ionisés et les co-ions, et entre co-ions de valence différente. Le degré d'ionisation de ces groupes, donc la nature et l'intensité de ces interactions, est fonction du pH des solutions nanofiltrées, suivant qu'il est supérieur ou inférieur aux pI des membranes.

De même, le pH des solutions modifie les caractéristiques mécaniques et dimensionnelles du polymère, qui est plus expansé lorsque ses groupements sont ionisés, du fait d'interaction répulsives. L'étude sur membrane B a ainsi mis en évidence une augmentation significative de perméabilité entre pH 7 ($\text{pH} > \text{pK}_{A1}$, formes R-COO^-) et pH 3 ($\text{pH} < \text{pK}_{A1}$, formes R-COOH). Néanmoins, nos résultats montrent que la conformation du polymère affecte pour l'essentiel le transfert de solvant, et ne permet pas d'expliquer les différences de rétention observées par une modification de l'exclusion stérique de la membrane : ainsi, la perméabilité de la membrane B est supérieure à pH 3 par rapport à pH 7 (expansion moindre du polymère), alors que la rétention du CaCl_2 augmente entre ces deux pH. La contribution de l'exclusion stérique à la sélectivité des membranes est donc limitée, et faiblement modifiée suivant le pH des solutions contrairement à celle de l'exclusion ionique.

Afin de discuter les résultats obtenus, nous avons distingué trois cas d'ionisation

des groupes membranaires selon le pH de la solution : $\text{pH} > 5$ (pH supérieur au pI) ; $5 > \text{pH} > 4$ (pH proche du pI) ou $\text{pH} < 4$ (pH inférieur au pI).

pH > 5

La membrane A étant chargée négativement, du fait de l'ionisation des groupes R-COO^- , les co-ions, c'est-à-dire les anions de la solution, gouvernent la rétention des ions, car ils ne peuvent traverser aisément la membrane du fait d'interactions répulsives avec les groupes membranaires. Les co-ions divalents, tels le SO_4^{2-} , sont mieux retenus que les co-ions monovalents Cl^- et lactate, car leur forte charge négative les maintient à distance des pores (Rautenbach et Gröschl, 1990). En revanche, les co-ions monovalents de plus forte mobilité ionique ont des rétentions plus faibles : ainsi, pour un même cation associé, la rétention du Cl^- est plus faible que celle du lactate, leurs mobilités ioniques U étant respectivement égales à $2,9 \cdot 10^{-8}$ et $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$:

$$U = \frac{q}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (13)$$

avec q charge de l'ion (C) ; r : rayon hydraté de l'ion (m), (Kielland, 1937 ; Nightingale, 1959) ; η viscosité de la solution (Pa s).

Plus U est forte, et plus les co-ions sont entraînés par la différence de potentiel électrocinétique créée au travers de la membrane. Ceci est cohérent avec le fait que U est une fonction du rapport d'un flux de soluté sur une différence de potentiel. Ces résultats sont en accord avec ceux de Tsuru *et al* (1991) relatifs à la rétention de OH^- et de Cl^- ($\text{R}(\text{Cl}^-) > \text{R}(\text{OH}^-)$) par des membranes d'osmose inverse négativement chargées. La mobilité ionique des ions OH^- est en effet supérieure à celle des ions Cl^- . Les contre-ions de la membrane, les cations de la solution, sont attirés par la membrane.

Il en résulte une diminution des effets de répulsion membrane / co-ion. L'augmentation de leur concentration dans la solution induit une baisse de rétention de tous les anions monovalents Cl^- et lactate, les groupes R-COO^- étant écrantés par Na^+ . Ces observations rejoignent celles de nombreux travaux, les répulsions entre groupes chargés de la membrane et co-ions prévalant à faible concentration, *ie* faible force ionique (Simpson *et al*, 1987 ; Shirk et Widmer, 1992 ; Yaroschuck et Staude, 1992 ; Chaufer *et al*, 1995).

Sur un autre plan, pour un même co-ion, lactate ou Cl^- , la rétention globale d'un sel est plus faible lorsque le contre-ion associé est divalent: ainsi, la rétention en CaCl_2 est de 30%, contre 70% pour NaCl lorsque $I = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Ceci est dû au fait que l'affinité du Ca^{2+} pour les groupes R-COO^- est très supérieure à celle de Na^+ . Selon Holt *et al* (1980), et plus récemment Walstra et Jenness (1984), la constante intrinsèque d'association de Ca^{2+} et R-COO^- est en effet comprise entre 10 et 15 mol^{-1} , alors que celle de Na^+ et R-COO^- est comprise entre 0,7 et 1 mol^{-1} . Pour une même force ionique, le nombre des groupes ionisés résiduels de la membrane est donc inférieur en présence de calcium, et la répulsion par la membrane de l'ensemble des anions associés Cl^- ou OH^- est moindre. Leur niveau de transmission est gouverné par leur mobilité ionique (respectivement de $3,2 \cdot 10^{-8}$ et $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$). Au delà de $I = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, l'augmentation de la teneur en Ca^{2+} à la membrane provoquerait une inversion du potentiel membranaire apparent: le plan d'arrangement des cations serait alors la «peau active» de la membrane, et la rétro diffusion de Ca^{2+} vers la solution du fait d'interactions électrostatiques répulsives entre charges positives augmenterait les rétentions globales en CaCl_2 et Ca lactate. Les H^+ (mobilité ionique $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$), qui sont dans ce cas les co-ions monovalents de cette «peau active» sont négativement retenus ($\text{pH}_r - \text{pH}_n < 0$) pour combler

le déséquilibre ionique créé par la rétention du Ca^{2+} .

Cet effet de la valence du contre-ion sur la baisse de la rétention globale du sel a également été rapporté par Alami-Younssi *et al* (1995) et Chaufer *et al* (1995), avec des membranes chargées négativement ou positivement. Du fait de leurs capacités d'écrantage, dues aux interactions privilégiées qu'ils peuvent développer avec les groupes anioniques de la membrane, les contre-ions divalents induisent par leur présence une transmission facilitée, soit du co-ion monovalent associé, soit d'un autre ion monovalent présent dans la solution. Ainsi, lorsque le Ca^{2+} et le Na^+ sont présents ensemble en solution, leurs rétentions respectives sont modifiées: Na^+ présente une rétention très inférieure à celle qu'il a lorsqu'il est seul en solution, et le calcium, au contraire, a une rétention augmentée.

Le comportement de la membrane B est significativement différent de celui de la membrane A, puisque les rétentions globales en CaCl_2 sont supérieures à celles de NaCl , quel que soit le pH. L'ionisation résiduelle de groupes A-NH_3^+ (10% des groupes ionisables de la membrane, contre 2% pour la membrane A) et des groupes R-COO^- entre pH 6 et 8 pourrait être responsable de ces différences, le calcium devenant à la fois co-ion et contre-ion divalent de la membrane. Ceci a été vérifié lors d'un essai complémentaire: la rétention globale en CaCl_2 mesurée à pH 9 (64%) était inférieure à celle observée à pH 8 (77%). La présence en proportion plus élevée de groupements A-NH_3^+ sur la membrane B induit également une rétention globale moindre du NaCl , la répulsion du chlorure par la membrane étant plus faible.

5 > pH > 4

Les rétentions des espèces par la membrane A sont proches de celles calculées par le modèle de Zeman. Ceci laisse sup-

poser qu'au point isoélectrique de la membrane, les groupes anioniques de la membrane n'étant que faiblement ionisés, les phénomènes d'exclusion observés se limiteraient à une exclusion stérique.

En revanche, à son point isoélectrique, la membrane B présente une charge nette nulle, mais celle-ci résulte d'un équilibre entre groupes ionisés $A-NH_3^+$ (en proportion plus élevée) et $R-COO^-$. Si la rétention globale en NaCl par cette membrane à pH 5, très proche de R_s , conduit aux mêmes conclusions que pour la membrane A, il n'en est pas de même pour le $CaCl_2$. La rétention globale observée est de 30% supérieure à la rétention stérique théorique, du fait que la moitié des groupes à la surface de la membrane sont positifs, en forte répulsion avec les cations divalents en solution.

pH < 4

Les groupes anioniques des membranes A et B ne sont pas chargés. Néanmoins, on peut supposer que des cations divalents de la solution, tels que le Ca^{2+} , sont susceptibles du fait de leur forte affinité (Yaroschuk et Staude, 1992 ; Petersen, 1993) de déplacer les protons des groupements $R-COO-H^+$. Un résultat identique a été rapporté par Walstra et Jenness (1984), qui observent une baisse des pK_A apparents de l'acide phosphorique lors de la titration par $Ca(OH)_2$ (1,5, 5,8 et 6,6) par rapport à NaOH (2, 7 et 12 respectivement). En l'absence de groupes $R-COO^-$ libres, la charge globale de la membrane deviendrait alors faiblement positive (groupes $R-(COO-Ca)^+$). Dans ce cas les co-ions sont les cations de la solution. Les divalents, du fait de fortes interactions répulsives avec les complexes formés, sont particulièrement bien retenus. Cette forte rétention, notamment du calcium, induit alors des rétentions négatives du sodium et du proton (signe

positif de la différence (pH_r-pH_n) : cette observation confirme celle de Rautenbach et Gröschl (1990). Les co-ions monovalents, bien que repoussés par les cations divalents à la membrane, traversent la membrane à un niveau supérieur à celui de leur concentration dans le rétentat, de manière à compenser le déséquilibre de charges dû à la rétention des co-ions divalents. Cette transmission se fait simultanément à celle des contre-ions, de manière à satisfaire à la condition d'électroneutralité. Lors de la nanofiltration de solutions de $CaCl_2$, les rétentions négatives de H^+ coïncident effectivement avec une plus faible rétention de Cl^- que de Ca^{2+} . La contribution des différents co-ions à ce phénomène, conforme aux principes de la dialyse de Donnan, est proportionnelle à leur mobilité ionique, ce qui explique que le passage de H^+ soit supérieur à celui de Na^+ lors de la nanofiltration de solutions mixtes à pH inférieur à 4. La différence (pH_r-pH_n) atteint 0,4 (fig 5), ce qui correspond à un niveau de rétention de H^+ de -150%, donc inférieur à celui de Na^+ (-2%), leurs mobilités ioniques étant respectivement de $3,4 \cdot 10^{-8}$ et $2,7 \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}$.

À pH < 4, la membrane B est positivement chargée quelle que soit l'espèce en solution contrairement à la membrane A. Il en découle une remontée de la rétention globale en NaCl, des effets d'exclusion ionique entre Na^+ et les groupes $A-NH_3^+$ s'ajoutant aux effets d'exclusion stérique. La forte rétention globale en $CaCl_2$ constatée avec la membrane B découle des mêmes mécanismes que ceux proposés pour la membrane A.

CONCLUSION

La rétention d'une espèce en nanofiltration se fait en fonction de l'exclusion ionique et stérique qu'elle subit. L'exclusion ionique est régie par un mécanisme qui s'apparente

à l'effet Donnan, même pour des solutions de force ionique supérieure à 10^{-2} mol l⁻¹. La charge des ions (signe et valence), comparée au signe des groupes actifs de la membrane, est un élément prédominant dans la rétention de l'ion. Le co-ion divalent est fortement retenu, et le contre-ion divalent, par sa présence à la membrane, est susceptible d'écranter en partie les groupes ionisés résiduels de la membrane jusqu'à inverser le signe de son potentiel. Les co-ions monovalents traversent d'autant mieux la membrane que leur mobilité ionique est forte et que le nombre de groupes ionisés de la membrane est faible. La forte rétention d'un co-ion divalent induit également une transmission supérieure en co-ions et contre-ions monovalents, de manière à compenser le déséquilibre de charge induit. Au terme de cette étude, la prise en compte de la différence ($pH_r - pH_n$), *ie* de la rétention de H⁺ ou de OH⁻ suivant son signe, constitue un bon descripteur des déséquilibres de partitions ioniques réalisées entre la solution et les pores de la membrane.

Les mécanismes de transfert d'ions proposés dans cette étude devraient permettre une meilleure compréhension de la sélectivité observée lors de la nanofiltration de liquides laitiers. Il apparaît toutefois nécessaire de valider ces résultats par des études sur des solutions de complexité croissante, avant de pouvoir les transposer à ces liquides.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient G Daufin et G Brulé pour leurs commentaires et leur lecture critique du manuscrit.

RÉFÉRENCES

Alami-Younssi S, Larbot A, Persin M, Sarrazin J, Cot L (1995) Rejection of mineral salts on a gamma alu-

- mina nanofiltration membrane; application to environmental process. *J Membrane Sci* 102, 123-129
- Bockris J, Reddy A (1973) *Modern electrochemistry*, 2. Plenum-Rosetta, New York, USA
- Boyaval P, Corre C, Terré S (1987) Continuous lactic acid fermentation with concentrated product recovery by ultrafiltration and electro dialysis. *Biotechnol Lett* 9, 207-212
- Brulé G, Maubois JL, Fauquant J (1974) Étude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Lait* 54, 600-615
- Chapman D (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil Mag* 25, 475-481
- Chaufer B, Rabiller-Baudry M, Guihard L, Daufin G (1996) Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength. *Desalination* (sous-presse)
- Doelherth DH (1970) Uniform shell design. *Appl Stat* 19, 231-239
- Donnan F (1995) Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non dialysing electrolytes. A contribution to physical - chemical physiology. *J Membrane Sci* 100, 45-55
- Eriksson P (1988) Nanofiltration extends in the range of membrane filtration. *Environ Prog* 7, 58-62
- Gouy G (1917) Sur la fonction électrocapillaire. *Ann Phys* 7, 129-184
- Gregory AG (1987) Desalination of sweet-type whey salt dripping for whey solids recovery. *Bull Int Dairy Fed* 212, 38-49
- Holt C, Dalgleish D, Jenness R (1980) Calculation of the ion equilibria in milk diffusate and comparison with experiment. *Anal Biochem* 113, 154-163
- Kelly PM, Horton BS, Burling H (1992) Partial demineralization of whey by nanofiltration. In: *New applications of membrane processes*. Int Dairy Fed Special Issue 9201, 130-140
- Kielland J (1937) Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *J Am Chem Soc* 59, 1675-1678
- Kobilinsky A (1988) Tactiques en analyse de variance et en régression. *Rev Modulad* 1, 25-58
- Nabetani H, Nakajima M, Watanabe A, Nakao S, Kimura S (1992) Prediction of the flux for the reverse osmosis of a solution containing sucrose and glucose. *J Chem Eng Jpn* 25, 575-580
- Nightingale ER (1959) Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J Phys Chem* 63, 1381-1387
- Noël Y, Durier C, Lehembre N, Kobilinsky A (1991) Étude multifactorielle de la coagulation mixte du lait analysée par viscoélasticimétrie. *Lait* 71, 15-39
- Petersen R (1993) Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J Membrane Sci* 83, 81-150

- Rautenbach R, Gröschl A (1990) Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination* 77, 73-84
- Schirg P, Widmer F (1992) Characterization of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye-salt solutions. *Desalination* 89, 89-107
- Simpson A, Kerr C, Buckley C (1987) The effect of pH on the nanofiltration of the carbonate system in solution. *Desalination* 64, 305-319
- Tsuru T, Urairi M, Nakao S, Kimura S (1991) Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: experiment and analysis. *J Chem Eng Jpn* 24, 518-524
- Walstra P, Jenness R (1984) *Dairy chemistry and physics*, John Wiley and Sons, New York, USA
- Yaroshchuk A, Staude E (1992) Charged membrane for low pressure reverse osmosis properties and applications. *Desalination* 86, 115-134
- Zeman L, Wales M (1981) Steric rejection of polymeric solutes by membrane with uniform pore size distribution. *Sep Sci Technol* 16, 275-290