Impact des interactions membrane/électrolyte sur la diffusion de sucres à travers des membranes échangeuses d'ions

Julie Savignac

▶ **To cite this version:**

Julie Savignac. Impact des interactions membrane/électrolyte sur la diffusion de sucres à travers des membranes échangeuses d'ions. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT : . tel-00581794

HAL Id: tel-00581794
https://theses.hal.science/tel-00581794

Submitted on 31 Mar 2011

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

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

Université de Toulouse

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 *Julie Savignac*
Le *13 octobre 2010*

Titre : *Impact des interactions membrane/électrolyte sur la diffusion de sucres à travers des membranes échangeuses d'ions*

JURY

Céline POCHAT-BOHATIER Maître de Conférences, Montpellier (Rapporteur)
Stéphane DESOBRY Professeur, Nancy (Rapporteur)
Maurice COMTAT Professeur Emérite (Président)
Philippe SISTAT Maître de Conférences, Montpellier
Florence LUTIN Responsable R&D Eurodia Industrie SA,Wissous (Invité)
Sylvain GALIER Maître de Conférences, Toulouse (Co-Directeur de thèse)
Hélène ROUX-de BALMANN Directrice de Recherche, Toulouse (Directeur de thèse)

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie Civil & Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique*
Directeur(s) de Thèse : *Hélène ROUX-de BALMANN & Sylvain GALIER*
Rapporteurs : *Céline POCHAT-BOHATIER & Stéphane DESOBRY*

Université de Toulouse

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 *Julie Savignac*
Le *13 octobre 2010*

Titre : *Impact des interactions membrane/électrolyte sur la diffusion de sucres à travers des membranes échangeuses d'ions*

JURY

Céline POCHAT-BOHATIER Maître de Conférences, Montpellier (Rapporteur)
Stéphane DESOBRY Professeur, Nancy (Rapporteur)
Maurice COMTAT Professeur Emérite (Président)
Philippe SISTAT Maître de Conférences, Montpellier
Florence LUTIN Responsable R&D Eurodia Industrie SA,Wissous (Invité)
Sylvain GALIER Maître de Conférences, Toulouse (Co-Directeur de thèse)
Hélène ROUX-de BALMANN Directrice de Recherche, Toulouse (Directeur de thèse)

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie Civil & Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique*
Directeur(s) de Thèse : *Hélène ROUX-de BALMANN & Sylvain GALIER*
Rapporteurs : *Céline POCHAT-BOHATIER & Stéphane DESOBRY*

Cette thèse, financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. Je remercie, tout d'abord, Joël BERTRAND et Pierre AIMAR, directeurs du laboratoire, de m'y avoir accueillie.

Ce travail a été encadré par Hélène ROUX-de BALMANN et Sylvain GALIER au sein de l'équipe Procédés Électromembranaires et Nanofiltration. Je tiens à les remercier, tous deux, car l'aboutissement de ce travail n'aurait pas été possible sans l'investissement dont ils ont fait preuve tout au long de cette thèse. Leur disponibilité, leur énergie et leur soutien m'ont permis de surmonter les « bas », tandis que leur enthousiasme a rendu les « hauts » très agréables à partager. De plus, leur rigueur scientifique, leurs conseils et les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont beaucoup appris. Pour tout cela, je leur suis très reconnaissante.

Que Céline POCHAT-BOHATIER et Stéphane DESOBRY soient remerciés pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour l'attention qu'ils y ont portée. Je remercie également Florence LUTIN et Philippe SISTAT pour avoir siégé au jury de soutenance et, particulièrement Maurice COMTAT, qui en a accepté la présidence.

J'adresse un grand merci à toutes les personnes qui m'ont apporté un soutien sur le plan technique comme scientifique. Je pense notamment à Ernest CASADEMONT qui a toujours été disponible pour résoudre les petits problèmes comme les gros dans la bonne humeur, et qui a su se rendre indispensable en faisant de la logistique expérimentale une chose simple.

Merci à Gwenaelle et Axel mes co-bureaux, Marie-Laure ma « jumelle de thèse », Charlotte pour son oreille attentive et tous ces bons moments, Jaggrit pour les découvertes thaïlandaises, Nathalie (qui a bien bossé l'hélicoptère), Yao le moteur des sorties piscine, Jordi pour tous ses bons conseils, Aurélie, Virginie et Deka (les filles), Quentin, Thibaut et l'équipe « fibres creuses » pour les pauses déjeuner ainsi qu'Estelle, Emelyne et Manu qui ont brièvement partagé mon « bureau », Alain, Nicolas et Lynda pour l'aventure Alambic, les « ivoiriens » pour leur bonne humeur, Sandra et Anne-Claire pour m'avoir aidé à surmonter les démarches administratives

et à toutes les personnes que j'ai pu croiser et qui ont participé à rendre ces années agréables.

Une pensée particulière à mes bretons préférés : Steph, Céline, Ludo, Rozie, Tiph, Delph, Sylvain et Germain pour leur soutien sans faille. Je vous adore.

Je voudrais remercier toute ma famille, avec une mention spéciale à Mamie Jo.
Cependant, je pense qu'il va m'être difficile d'évaluer la taille du « Merci » que j'aimerai adresser à mes parents, Marc et Dominique, et mes petits frères, Clément et Antoine,… Je vous aime très fort.

Je profite de ces quelques lignes pour remercier Julien de partager les bons moments comme les mauvais avec moi et d'avoir réussi, rien que par sa présence, à me rendre assez forte pour tout ça.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS **1**

CHAPITRE I. COMPOSITION IONIQUE & PROCEDES MEMBRANAIRES **5**

I. Influence de la composition ionique sur les performances des procédés membranaires **7**

II. Identification des phénomènes mis en jeu **12**

A. Propriétés des sucres en solution électrolytique 13

B. Propriétés des membranes échangeuses d'ions 15

III. Modélisation du transfert de matière **20**

IV. Objectifs de l'étude et Approche proposée **27**

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES **31**

I. Solutés étudiés & Techniques analytiques **33**

II. Etude expérimentale du transfert de matière **36**

A. Cellule de diffusion 36

B. Protocole Opératoire 37

C. Détermination des grandeurs de transfert 40

III. Membranes & Méthodes de caractérisation **48**

A. Membranes 48

B. Méthodes de caractérisation 48

CHAPITRE III. ETUDE DES SYSTEMES SUCRE/ELECTROLYTE : INFLUENCE DE LA COMPOSITION IONIQUE **61**

I. Transfert de solvant **63**

II. Transfert de soluté **70**

III. Discussion **78**

Conclusion 85

CHAPITRE IV. ETUDE DES SYSTEMES SUCRE/EAU : INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT DE LA MEMBRANE 89

I. Transfert de solvant 91

II. Transfert de soluté 97

III. Discussion 105

Conclusion 117

CHAPITRE V. QUANTIFICATION DES PHENOMENES MIS EN JEU 121

I. Evaluation quantitative des deux contributions au transfert de matière 123

A. Transfert de solvant 123

B. Transfert de soluté 127

II. Composition ionique & Grandeurs caractéristiques des membranes 133

A. Etude Bibliographique 134

B. Résultats 136

Conclusion 143

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 147

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 153

NOMENCLATURE 163

ANNEXES 171

AVANT-PROPOS

Des procédés performants, capables de traiter des fluides contenant en proportions variables des espèces organiques et minérales, sont nécessaires pour répondre à des contraintes de qualité de produit ou de respect des normes environnementales. Les procédés membranaires, en particulier la nanofiltration et l'électrodialyse, constituent à priori des solutions technologiques adaptées.

Cependant, des travaux récents ont démontré que la présence de sels peut altérer significativement les performances de ces opérations, par suite de la modification du transfert d'espèces neutres à travers les membranes. Ces effets peuvent avoir diverses origines qui ne sont pas encore suffisamment élucidées. Ainsi, la composition de la solution peut entraîner des modifications des propriétés de la membrane par suite des interactions entre le matériau membranaire et la solution. Par ailleurs, il a été démontré que la composition ionique a une influence sur les caractéristiques des espèces organiques. Les performances du procédé sont fixées par le couplage de ces effets, qui dépendent de la composition des fluides, des caractéristiques des membranes utilisées et des conditions opératoires. Il est par conséquent difficile, dans l'état actuel des connaissances, de prévoir la réponse à une variation de la composition du fluide.

Dans ce contexte, l'objectif général de ce travail est d'approfondir la compréhension des mécanismes qui contrôlent le transfert de solutés organiques à travers des membranes échangeuses d'ions, en se focalisant sur leur dépendance vis-à-vis de la composition ionique des solutions. Pour cela, nous verrons dans un premier temps l'état de l'art concernant l'influence de la présence de sel sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes et les deux principaux phénomènes associés. Une étude expérimentale sera ensuite réalisée avec des solutions de compositions variables, contenant des sucres en solution électrolytique. Une procédure expérimentale spécifique sera mise au point pour déterminer l'impact des interactions membrane/solution électrolytique d'une part et des interactions électrolyte/soluté d'autre part sur les flux de solutés. Dans un premier temps, le transfert global des solutés sera déterminé. Puis, la contribution de chacun des effets mis en évidence sera évaluée.

Chapitre I. Composition Ionique & Procédés Membranaires

I. Influence de la composition ionique sur les performances des procédés membranaires

II. Identification des phénomènes mis en jeu

A. Propriétés des sucres en solution électrolytique

B. Propriétés des membranes échangeuses d'ions

III. Modélisation du transfert de matière

IV. Objectifs de l'étude et Approche proposée

L'objectif de ce chapitre est de faire un état de l'art de notre étude.

Dans un premier temps, les travaux antérieurs concernant l'influence de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes, dans le cas de mélanges contenant en proportions variables des espèces organiques et des sels et son impact sur les performances des procédés membranaires seront présentés.

Ensuite les différents phénomènes proposés afin d'expliquer les variations mises en évidence expérimentalement seront explicités.
Dans un premier temps, l'influence de la composition ionique sur les caractéristiques des solutés neutres en solution électrolytique sera discutée.
Dans un second temps, l'influence de la composition ionique des solutions au contact des membranes sur leurs propriétés sera étudiée.

Un modèle de transfert sera ensuite présenté afin de relier le transfert de solvant et de soluté aux paramètres caractéristiques des solutés et des membranes.

Dans une dernière partie, les objectifs de l'étude ainsi que l'approche proposée pour atteindre ces objectifs seront décrits.

I. INFLUENCE DE LA COMPOSITION IONIQUE SUR LES PERFORMANCES DES PROCEDES MEMBRANAIRES

Dans le contexte de l'intensification des procédés et du développement durable, il est nécessaire de développer des solutions technologiques performantes permettant de traiter des fluides contenant des espèces organiques (produits ou polluants) et des sels minéraux, parfois en concentration élevée. C'est le cas, en particulier, en agroalimentaire (production d'acides organiques, industrie des sucres, produits laitiers…) et en environnement (traitement d'effluents, de lixiviats, de saumures…).

Les procédés membranaires, en particulier la nanofiltration et l'électrodialyse, constituent à priori des solutions technologiques adaptées. Ils sont donc très utilisés depuis une dizaine d'années pour le traitement de ces fluides complexes. Les

applications les plus courantes dans le domaine de l'agroalimentaire sont la concentration et déminéralisation de lactosérum ou de sucres, la désacidification des jus d'agrumes [Aimar & Daufin (2004); El Khattabi et al. (1996); Mandale & Jones (2008)], 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 des procédés de production sur l'environnement, pour le traitement des effluents, des eaux de rinçage ou de nettoyage [Borges et al. (2008); Bowen & Mohammad (1998); Brik et al. (2006); Koyuncu & Topacik (2003); Nghiem et al. (2006); Singlande (2006)].
Cependant, dans ces domaines, bien que l'utilisation des procédés membranaires soit fréquemment envisagée, voire courante, leur développement reste encore insuffisant pour diverses raisons. L'une d'elles réside dans la difficulté de prévoir les performances, tant qualitatives que quantitatives, dès lors que de nouveaux usages, plus exigeants, sont considérés. Ces procédés sont en effet particulièrement sensibles aux variations de la composition des fluides à traiter.

La présence de sels peut altérer significativement les performances de la nanofiltration et de l'électrodialyse, par suite de la modification du transfert des espèces neutres. Ces effets peuvent avoir des répercutions importantes qu'il s'agisse de purifier des solutés (fractionnement, production d'acides organiques,…) ou d'éliminer des contaminants dans une solution (désacidification, déminéralisation, traitement d'effluents…).
Dans le cadre de l'étude de l'intégration de la nanofiltration dans les procédés de production d'acides organiques, des travaux ont montré que dans certaines conditions la séparation glucose/lactate de sodium, prévue à partir des résultats obtenus avec les solutés seuls, est en réalité impossible étant donnée la diminution de la rétention du glucose en présence de lactate de sodium [Bouchoux et al. (2005)]. Une amélioration à la séparation du glucose et du lactate a donc été cherchée en ajustant la composition ionique de la solution [Umpuch et al. (2010)]. Cette étude a montré que l'ajout de sulfate de sodium diminue la rétention du lactate de façon beaucoup plus significative que celle du glucose. Ainsi, par ajout de ce sel, la séparation du lactate et du glucose est facilitée, comme en témoigne l'augmentation du facteur de séparation entre les deux solutés.

Par ailleurs, des travaux concernant les procédés de traitement d'effluents salins par couplage de l'électrodialyse avec l'oxydation biologique ont mis en évidence le fait que les pertes en matière organique en cours de déminéralisation, et par conséquent les performances du procédé, dépendent de la composition ionique des effluents [Singlande (2006)]. A titre d'exemple, la déminéralisation de solutions d'acide acétique de compositions ioniques différentes a montré que la perte en matière organique en présence de NaCl et $CaCl_2$ était respectivement 2 et 4 fois plus importante que celle observée avec NH_4Cl.

Les principaux travaux disponibles dans la bibliographie sont rassemblés dans le Tableau I-1. Ils concernent des systèmes de nanofiltration, mis à part ceux de Singlande (2006) utilisant des membranes échangeuses d'ions.

Wang et al. (2002) ont été les premiers à remarquer ce phénomène lors de la séparation Sucre/NaCl (glucose ou saccharose) avec une membrane organique de nanofiltration. Cette étude a montré que l'impact de la présence de sel sur le transfert de saccharose est faible. Au contraire, la rétention du glucose diminue et de façon plus importante lorsque la concentration en NaCl augmente. La variation maximale observée est de l'ordre de 10%. Des effets semblables ont ensuite été observés avec d'autres solutés et d'autres membranes de nanofiltration. Ainsi, une diminution de la rétention du Poly Ethylène Glycol (PEG) a été montrée en présence de sels (KCl, LiCl, $MgCl_2$) avec des membranes inorganiques [Bouranene et al. (2007)] ou organiques [Escoda et al. (2010)], en fonction de la concentration en sel.

L'influence de la nature du sel sur la rétention du glucose a été étudiée par Bargeman et al. (2005) (KCl, NaCl, $CaCl_2$) et Mohammad et al. (2010) (NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$). Ces auteurs ont montré que la rétention du glucose diminue d'autant plus que la rétention du sel est faible.

Auteurs	Procédé	Membranes	Solutés neutres	Electrolyte	Valeurs pour les solutions Soluté/Eau*	Variation maximale du transfert**
Bargeman et al. (2005)	NF	NF (organiques) *Dow Chemical*	Glucose ≈ 0,01 M	NaCl 1 M	97%	8%
Bouchoux et al. (2005)	NF	Desal 5DK (organiques) *Osmonics*	Glucose 0,1 M	NaLac 0,5 M et 1 M	76%	24% et 36%
				NaCl 1 M	76%	20%
Bouranene et al. (2007)	NF	Filtanium® (inorganiques) *Tami-Industries*	PEG 600 ≈ 0,003 M	LiCl 1 M	52%	32%
				$MgCl_2$ 0,5 M		31%
				KCl 1 M		15%
Escoda et al. (2010)	NF	Desal GH (organiques) *Osmonics*	PEG 600 ≈ 0,003 M	LiCl 1 M	85%	48%
				$MgCl_2$ 0,5 M		40%
				KCl 1 M		35%
Mohammad et al. (2010)	NF	CK (organiques) *Osmonics*	Glucose ≈ 0,06 M	NaCl 0,1 M	86%	7%
Umpuch et al. (2010)	NF	Desal 5DK (organiques) *Osmonics*	Glucose 0,1 M	NaCl 1 M	89%	10%
Wang et al. (2002)	NF	NF45 (organique) *Dow Chemical*	Glucose ≈ 0,001 M	NaCl 0,1 M	96%	28%
Singlande (2006)	ED	Neosepta CMX et AMX (organiques) *Tokuyama Soda*	Acide acétique 1,2 M	$CaCl_2$ 0,4 M	$11x10^8$ m.s^{-1}	19%
				NaCl 0,7 M		10%
			Acide lactique 1,2 M	$CaCl_2$ 0,4 M	$6x10^8$ m.s^{-1}	35%
				NaCl 0,7 M		15%

Tableau I-1 – Influence de l'électrolyte sur le transfert de soluté neutre – NF = Nanofiltration ; ED = Electrodialyse - (*rétention pour la NF et coefficient de transfert pour l'ED - **diminution de la rétention pour la NF et augmentation du coefficient de transfert pour l'ED)

Bouchoux et al. (2005) ont mis en évidence l'influence de la concentration et de la nature du sel sur la rétention du glucose. Les résultats ont montré que, pour un électrolyte donné, la rétention du glucose diminue lorsque la concentration en sel augmente. Par ailleurs, pour une concentration en sels fixée, la variation de la rétention dépend de la nature du sel. Grâce à ces travaux, une corrélation qualitative a été établie entre une échelle caractérisant l'hydratation des sels et le transfert de glucose à travers la membrane. Selon cette corrélation, la présence d'ions en solution conduit à une diminution de la rétention du glucose d'autant plus importante que les ions sont hydratés.

L'influence de la composition ionique sur le transfert de solutés organiques a également été mise en évidence avec des membranes échangeuses d'ions utilisées en électrodialyse [Singlande (2006)]. Une étude expérimentale a été réalisée avec des solutions électrolytiques de composition variable contenant des acides organiques (acides lactique et acétique) et des sels (NH_4Cl, NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$). Les résultats ont montré que le transfert d'acide organique augmente en présence de sels. De plus, ces travaux ont confirmé la corrélation entre l'échelle caractérisant l'hydratation des sels et le transfert des solutés à travers la membrane.

Ainsi, des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'influence de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes de nanofiltration ou échangeuses d'ions. Plus précisément, il a été montré que le transfert dépend de la nature des ions et augmente avec la concentration en sel. Cette influence peut conduire à une diminution de la sélectivité de l'opération de séparation ou de purification mettant en jeu ces membranes.

II. IDENTIFICATION DES PHENOMENES MIS EN JEU

Le transfert d'un soluté neutre à travers une membrane est essentiellement géré par des effets stériques, qui dépendent de la taille des espèces et de la structure, ou porosité, de la membrane.

Ainsi, l'augmentation du transfert, observée en particulier en présence de sel, peut provenir de deux contributions, voire plus probablement du couplage des deux. La première est une diminution de la taille apparente du soluté. La deuxième est une augmentation de la taille des pores ou, plus généralement, de la porosité de la membrane.
Afin d'expliquer leurs résultats expérimentaux, Wang et al. (2002) et Bargeman et al. (2005) ont émis l'hypothèse d'une augmentation de la taille des pores de la membrane, due à des effets électrostatiques. Cependant, leurs explications demeurent différentes. Selon Wang et al. (2002), l'augmentation de la taille apparente des pores provient d'une diminution de l'épaisseur de la double couche à l'intérieur de ceux-ci lorsque la concentration des ions, et donc la force ionique, augmente (phénomène d'écrantage des charges). Selon Bargeman et al. (2005) l'augmentation de la concentration des contre-ions à la surface des pores induit une augmentation des forces de répulsions électrostatiques, susceptible de conduire à une augmentation du rayon des pores.

Par ailleurs, l'hypothèse d'une modification de la taille du soluté en fonction de la composition ionique a également été évoquée [Bouchoux et al. (2005)]. En effet, des études spécifiques ont permis de démontrer que l'hydratation du glucose, et donc probablement sa taille apparente, diminue en présence de NaCl [Zhuo et al. (2000)].

Escoda et al. (2010) ont proposé une procédure pour tenter de quantifier la contribution des deux phénomènes. L'idée consiste à réaliser des expériences avec des solutions identiques et deux types de membranes. Ils ont ainsi réalisé une étude expérimentale en utilisant une membrane organique et des solutions de compositions identiques (mélanges PEG/Electrolyte (KCl, LiCl, $MgCl_2$ et K_2SO_4)) à celles utilisées dans des travaux antérieurs réalisés avec des membranes

inorganiques [Bouranene et al. (2007)]. En supposant que la membrane inorganique est suffisamment peu sensible au gonflement pour ne pas être modifiée par la composition de l'électrolyte (rayon de pore constant), ils ont pu déterminer, à partir des valeurs expérimentales des rétentions, le rayon du soluté en fonction de la composition de l'électrolyte. Connaissant le rayon du soluté, ils ont ensuite déterminé, dans le cas de la membrane organique, la valeur du rayon de pore pour chaque composition ionique.
Cette approche a permis de montrer que les contributions relatives des deux phénomènes varient selon la composition de l'électrolyte. Dans certaines conditions, elles sont du même ordre de grandeur.

L'ensemble de ces travaux montre que les effets observés dans différents systèmes peuvent avoir diverses origines, liées aux propriétés des solutés et aux caractéristiques des membranes mises en œuvre. Les contributions relatives de ces phénomènes intimement couplés dépendent des situations concernées.

Chacun des ces phénomènes est décrit ci-dessous en se restreignant aux systèmes, membranes et solutions, étudiés ultérieurement.

A. PROPRIETES DES SUCRES EN SOLUTION ELECTROLYTIQUE

Certains auteurs ont émis l'hypothèse que l'augmentation du transfert d'un soluté neutre à travers une membrane, lorsque du sel est présent dans la solution à traiter, peut provenir de la diminution de la taille apparente du soluté consécutive à sa déshydratation [Bouchoux et al. (2005); Bouranene et al. (2007); Singlande (2006)].

En effet, la présence d'une espèce en solution conduit à une modification des propriétés du solvant situé dans une couche adjacente, appelé couche d'hydratation [Gurney (1953)].
Une représentation de ce phénomène a été proposée par Conway (1981). Selon cette représentation, les couches d'hydratation des différentes espèces solvatées sont susceptibles de se recouvrir lorsque la distance entre elles diminue. Cette diminution peut provenir d'une augmentation de la concentration en soluté ou d'une augmentation du pouvoir de solvatation des espèces présentes. Ceci conduit à la « libération » d'un volume de solvant, compris dans la zone de recouvrement

des couches d'hydratation et donc à une diminution de l'hydratation (donc de la taille apparente) des espèces.

Afin d'approfondir les connaissances dans certains phénomènes biologiques mettant en jeu des sucres en tant que tels ou comme molécules modèles de l'urée, certains auteurs [Jiang et al. (2004); Zhuo et al. (2008); Zhuo et al. (2000)]ont déterminé les propriétés volumétriques (densités) de solutions de composition variable, contenant des sucres en présence de sels de natures et de concentrations différentes. Cela leur a permis d'étudier les interactions entre sucres et électrolytes par la détermination du volume de transfert, qui caractérise la déshydratation. Plus la valeur de ce volume de transfert est élevée, plus la déshydratation du sucre est importante.
Ces auteurs ont montré que la couche d'hydratation des sucres (Glucose, Maltose) diminue quand la concentration en sel (NaCl, NaI, NaBr, CsCl) augmente.

Des travaux sont actuellement en cours pour étudier la physico-chimie de solutions Sucre/Electrolyte en utilisant également la détermination de grandeurs volumétriques [Boy et al. (2009)]. Des électrolytes comportant des ions de charges différentes (NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $MgCl_2$) ont été utilisés afin d'étudier l'influence de leur hydratation. Ces travaux ont ainsi montré que plus les ions sont hydratés plus la déshydratation des sucres (Glucose, Xylose) est importante.

Par ailleurs, les ions peuvent être classés selon leur hydratation. Les travaux précurseurs dans ce domaine sont ceux de Hofmeister en 1888 [traduits par Kunz et al. (2004)] sur la détermination de la concentration d'électrolyte minimale requise pour précipiter la protéine du blanc d'œuf. Cette précipitation, due à une déshydratation de la protéine, est attribuée à un effet « salting-out » (diminution de la solubilité). Cela correspond au fait qu'en solution, la solvatation de l'électrolyte se fait préférentiellement à celle de la protéine.
Par la suite, ces travaux ont été complétés par divers auteurs [Chaplin (2009); Lo Nostro et al. (2002); Lopez-Leon et al. (2003); Marcus (2009)]. Il a été montré que selon la méthode utilisée pour la caractériser, l'hydratation mesurée peut être différente.

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec les électrolytes les plus couramment rencontrés dans les domaines d'applications visés (agroalimentaire et environnement) et ayant toujours au moins un des deux ions en commun. Pour ces électrolytes, les ions se trouvent, dans la plupart des références, dans le même ordre d'hydratation.

La Figure I-1 représente l'échelle d'hydratation correspondante.

Anions	**SO_4^{2-} > Cl^-**
Cations	**Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > NH_4^+**

Figure I-1 - Echelle d'hydratation des ions de l'étude

Du point de vue qualitatif, on dispose donc d'une échelle permettant de classer les ions en fonction de leur hydratation. Précédemment, nous avons vu, que certaines méthodes ont permis de caractériser l'hydratation des sucres dans les solutions Sucre/Electrolyte, en fonction de l'hydratation des ions contenus dans l'électrolyte. Or, la variation de l'hydratation des sucres s'accompagne d'une variation de leur taille apparente. Cependant, à l'heure actuelle, aucune méthode ne permet de déterminer quantitativement la variation de dimension qui en résulte.

B. PROPRIETES DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

L'autre hypothèse envisagée pour expliquer l'augmentation du transfert de solutés neutres à travers des membranes organiques de nanofiltration en présence de sels est une augmentation de la taille « effective » des pores de la membrane [Bargeman et al. (2005); Mohammad et al. (2010); Wang et al. (2002)]. Comme expliqué précédemment, deux phénomènes ont été évoqués, l'écrantage des charges de parois des pores et/ou la variation de la distance entre les chaines de polymère constitutif de la membrane par suite d'une variation des interactions électrostatiques. Cette dernière hypothèse suppose que le matériau possède une certaine élasticité, ce qui reste à démontrer.

Les membranes mises en œuvre en électrodialyse sont des membranes échangeuses d'ions dont les propriétés sont sensiblement différentes de celles

utilisées en nanofiltration. On les considère généralement de façon schématique comme constituées de deux phases, une phase homogène constituée d'un polymère hydrophobe qui forme un réseau de chaines enchevêtrées, et une phase interstitielle contenue dans les zones lacunaires dans lesquelles se trouvent des sites ionisés (groupements ioniques très hydrophiles). Les polymères constitutifs des membranes échangeuses d'ions sont identiques à ceux utilisés pour élaborer des résines échangeuses d'ions.

On désigne communément par « swelling », ou « gonflement », le processus qui intervient lors de la mise en contact entre un polymère (membrane ou résine par exemple) et une solution. Ce processus résulte de l'équilibre entre des forces attractives et répulsives, liées par exemple à l'énergie interfaciale polymère/solvant, aux interactions entre charges fixes du polymère et charges mobiles du solvant, aux forces élastiques entre les chaines de polymère,… [Gebel (2000); Izak et al. (2007)]. Les interactions entre les solutés et les chaines du polymère peuvent également modifier les propriétés du matériau, ce qui peut conduire à une variation, isotropique ou anisotropique, des dimensions de celui-ci. Le gonflement est généralement réversible.

A l'échelle microscopique, le phénomène de gonflement, de polymère pur à solution de polymère, se déroule en deux étapes en fonction de la fraction volumique en solvant, notée ϕ, dans la membrane. Ces deux étapes sont décrites par Gebel (2000) pour le cas d'une membrane Nafion immergée dans de l'eau (non solvant des membranes) (Figure I-2).

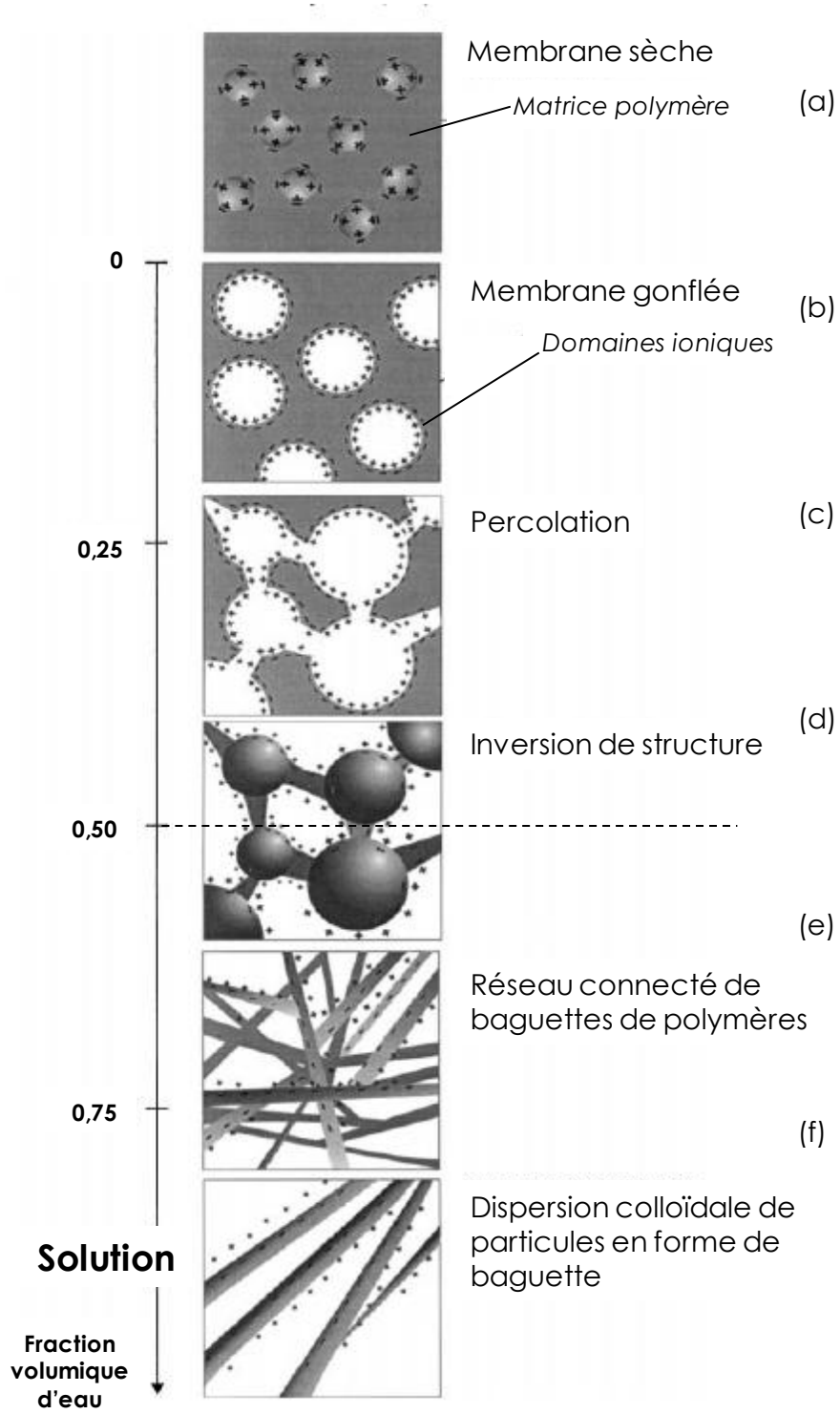


Figure I-2 – Evolution de la structure d'une membrane Nafion en fonction de la fraction volumique d'eau dans la membrane [d'après Gebel (2000)]

Les membranes utilisées dans la présente étude (AMX et CMX, Neosepta Japon), ont des teneurs en eau moyennes comprises entre 25 et 30% [Nagarale et al. (2006), Kang et al. (2003), Choi et al. (2001b), Elattar et al. (1998), Volodina et al. (2005)].

Elles sont donc dans une configuration dans laquelle des agrégats constitués de solvant et de groupements ioniques percolent entre eux par des canaux.

Différents auteurs ont étudié le gonflement de membranes ou de résines échangeuses d'ions en fonction de divers paramètres. Certains sont liés aux propriétés du matériau, comme le degré de réticulation, la capacité d'échange ou l'hydratation des sites greffés, d'autres sont liés à la composition de la solution comme la nature du solvant ou la concentration en soluté.

Dans le cas de résines échangeuses d'ions en polystyrène sulfoné, Calmon (1952) a montré que le paramètre prédominant qui gère le gonflement est la rigidité de la résine, directement liée au taux de réticulation, c'est-à-dire au pourcentage d'agent réticulant, le divinyl benzène (PS-DVB). Pour un degré de réticulation constant, la quantité de solvant dans le matériau augmente avec le pouvoir de solvatation des groupements ioniques.

La composition de la solution en contact avec le matériau a également une influence sur le gonflement.
Ainsi, pour un matériau échangeur donné, le gonflement dépend de la concentration et de la nature du solvant et des contre-ions. Un changement de la nature du solvant entraîne une modification des interactions polymère-solvant. Un solvant très polaire facilite le gonflement, car la quantité de solvant dans la matrice est plus importante. Izak et al. (2007) relient d'ailleurs le gonflement de la membrane à l'activité de l'eau du solvant.
Le gonflement dépend également de la concentration de la solution. En effet, la différence de concentration en ions entre l'extérieur et l'intérieur de la matrice implique une pression osmotique et donc un flux de solvant afin de rétablir l'équilibre. Tuan et al. (2006) ont déterminé les teneurs en eau de membranes Selemion CMV (échangeuses de cation PS-DVB) immergées dans des solutions de NaCl de concentrations différentes. Ils ont montré que la teneur en eau libre (l'eau qui n'a pas d'interactions fortes avec les groupements ioniques du matériau) est pratiquement constante jusqu'à 1 M en NaCl (environ 20%), et diminue légèrement au delà (environ 17% à 3 M en NaCl).

Enfin, la nature des contre-ions influence le gonflement. Certains travaux ont montré que la teneur en eau libre dans les résines échangeuses d'ions diminue lorsque l'hydratation des contre-ions augmente [Helfferich (1962)]. Calmon (1953) a également observé une diminution du gonflement de résines échangeuses d'ions lorsque la charge des contre-ions de la solution électrolytique dans laquelle elles sont plongées, et donc leur hydratation, augmente. D'après Evans et al. (2006), la porosité, i.e. teneur en eau, des membranes Nafion 117 peut varier en fonction de leur conditionnement (électrolytes, traitements thermique, basique ou chimique). Selon le contre-ion de la membrane (H^+, Na^+, K^+, Li^+), la teneur en eau varie de 30 à 13%.

Le gonflement à l'échelle microscopique ne s'accompagne pas obligatoirement d'une modification mesurable des dimensions géométriques à l'échelle macroscopique. Chaabane et al. (2006) ont montré que l'épaisseur des membranes CM2 et Nafion 117 varie avec la fraction de méthanol du solvant eau/méthanol utilisé, ainsi qu'avec la concentration en ion LiCl. Les variations relatives observées pour les membranes Nafion 117 peuvent atteindre 20%, alors que pour les membranes CM2, elles sont de l'ordre de 3%. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que les membranes CM2 sont plus réticulées que les membranes Nafion 117, et donc moins sensibles au gonflement.

Différentes méthodes peuvent être mises en œuvre pour caractériser le gonflement selon qu'il s'agisse du gonflement à l'échelle microscopique ou macroscopique. Certaines de ces méthodes seront présentées dans le Chapitre II.
Ainsi, la modification de la composition ionique de la solution en contact avec la membrane modifie le gonflement, et par conséquent les propriétés, de celle-ci. Ce mécanisme met en jeu une grande diversité de phénomènes.

III. MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

Dans cette étude, nous travaillerons en régime diffusif. La force agissante est un gradient de concentration, créé de part et d'autre de la membrane, entre les compartiments Alimentation et Eluat.
La membrane étant perméable au solvant et au soluté, un flux osmotique, dans le sens des concentrations croissantes, et un flux de diffusion, dans le sens des concentrations décroissantes, s'établissent, comme schématisé sur la Figure I-3.

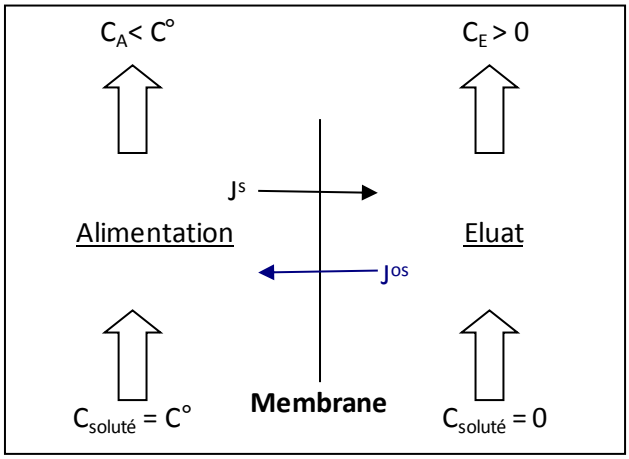


Figure I-3 - Flux de transfert à travers les membranes. J^s : flux de soluté par diffusion, J^{os} : flux de solvant par osmose

Sur ce schéma, C° représente la concentration initiale en soluté, $C_{soluté}$ la concentration du soluté, C_A, la concentration en soluté dans l'alimentation et C_E, la concentration en soluté dans l'éluat.

Différents modèles permettent de relier les flux à la force agissante. Le modèle proposé par Kedem & Katchalsky (1961) permet de relier les densités de flux de solvant, j^{os}, et de soluté, j^S, au gradient de pression osmotique $\Delta\Pi$ selon les équations suivantes :

$$j^{os} = L_p.\sigma.\Delta\Pi \qquad \textit{I-1}$$

$$j^S = P_S.\Delta\Pi \qquad \textit{I-2}$$

L_p est la perméabilité de la membrane au solvant et σ le coefficient de réflexion.

Ce coefficient mesure la restriction relative de la membrane au soluté. Il est égal à 0 lorsque le soluté transfère librement à travers la membrane et égal à 1 lorsque la membrane est totalement imperméable au soluté. P_S est la perméabilité au soluté.

Selon ce modèle, $L_p.\sigma$ et P_S sont les grandeurs caractéristiques du transfert de solvant et de soluté. On constate cependant, qu'étant donné son caractère phénoménologique, il ne permet pas de relier ces grandeurs caractéristiques aux propriétés des membranes et des solutions.

Il peut donc être intéressant d'utiliser par ailleurs un autre type de modèle.
Dans les conditions de notre travail, c'est-à-dire dans le cas d'un transfert mono constituant et en supposant que le gradient de concentration dans la membrane est constant, la densité de flux de soluté, j^s, peut être exprimée par la relation suivante, en introduisant un coefficient de diffusion apparent, D_{app}.

$$j^s = \frac{D_{app}}{e}.\Delta C \qquad \textbf{I-3}$$

Ce coefficient 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.

Différentes approches ont été envisagées pour relier le coefficient de diffusion « apparent », parfois appelé également coefficient de diffusion « effectif », au coefficient de diffusion en solution [Deen (1987); Schaetzel et al. (2004)].
Globalement, on obtient une relation de la forme suivante, dans laquelle ϕ est la porosité de la membrane :

$$D_{app} = \text{fonction}\ \left(D_{i,solv}.\phi\right) \qquad \textbf{I-4}$$

Une forme explicite de cette équation a été proposée par Grathwohl (1958) :

$$D_{app} = D_{i,solv}.\phi_{eff}.\frac{\delta}{\tau} \qquad \textbf{I-5}$$

Dans cette relation, ϕ_{eff} est la porosité effective, ou porosité accessible au transfert, c'est à dire la porosité totale diminuée des « pores » qui ne sont pas accessibles à la

diffusion des solutés, quelle qu'en soit la raison. τ est la tortuosité et δ est un terme traduisant l'augmentation de viscosité due au confinement du transfert dans les pores. La relation entre la porosité et la porosité effective dépend, par ailleurs, du (ou des) mécanisme(s) empêchant la pénétration des solutés dans l'espace poreux. Dans le cas d'un effet purement stérique, on peut relier la porosité effective et la porosité totale en utilisant la loi de Ferry (1936) :

$$\phi_{eff} = \phi.(1-\lambda)^2 \qquad \textbf{I-6}$$

avec $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$, r_p, le rayon du « pore », r_s, le rayon du soluté, $\lambda<1$ et $r_s< r_p$.

En considérant que la tortuosité τ est égale à 1 et en négligeant les effets du confinement, on obtient la relation suivante :

$$D_{app} = D_{i,solv}.\phi.(1-\lambda)^2 \qquad \textbf{I-7}$$

Dans le cas où le solvant n'est pas l'eau mais un électrolyte, le coefficient de diffusion en solution peut s'exprimer de la façon suivante en fonction de sa valeur à dilution infinie, $D_{i,0}$. Cela suppose que le rayon de soluté est constant quel que soit la composition ionique de la solution.

$$D_{i,solv} = D_{i,0}.\frac{\mu_W}{\mu_{El}} \qquad \textbf{I-8}$$

Avec μ_W, la viscosité de l'eau, et μ_{El}, la viscosité de la solution électrolytique.

On obtient finalement la relation suivante :

$$\frac{D_{app}}{D_{i,solv}} = \phi.(1-\lambda)^2 \qquad \textbf{I-9}$$

Cette équation permet d'exprimer le rapport des coefficients de diffusion en fonction des conditions opératoires ($\frac{\mu_{El}}{\mu_W}$), des propriétés de la membrane (ϕ et r_p) et de la physico-chimie du soluté en solution ($D_{i,solv}$ et r_s).

De la même façon, la grandeur caractéristique du solvant, $L_p.\sigma$, peut être exprimée en fonction des paramètres ϕ, r_p et r_s. En effet, si on considère que la restriction de la

membrane au soluté, représentée par le paramètre σ, provient uniquement d'effets stériques, on peut écrire σ de la façon suivante :

$$\sigma = 1 - (1 - \lambda)^2 \qquad \textit{I-10}$$

On obtient alors, pour $L_p.\sigma$, la relation :

$$L_P.\sigma = \frac{\phi}{8.e.\mu_{solv}}.r_P{}^2.\left(1-(1-\lambda)^2\right) \qquad \textit{I-11}$$

Avec e, l'épaisseur de la membrane et μ_{solv}, la viscosité du solvant.

La Figure I-4 montre les variations calculées du rapport $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de λ, pour différentes valeurs de ϕ.

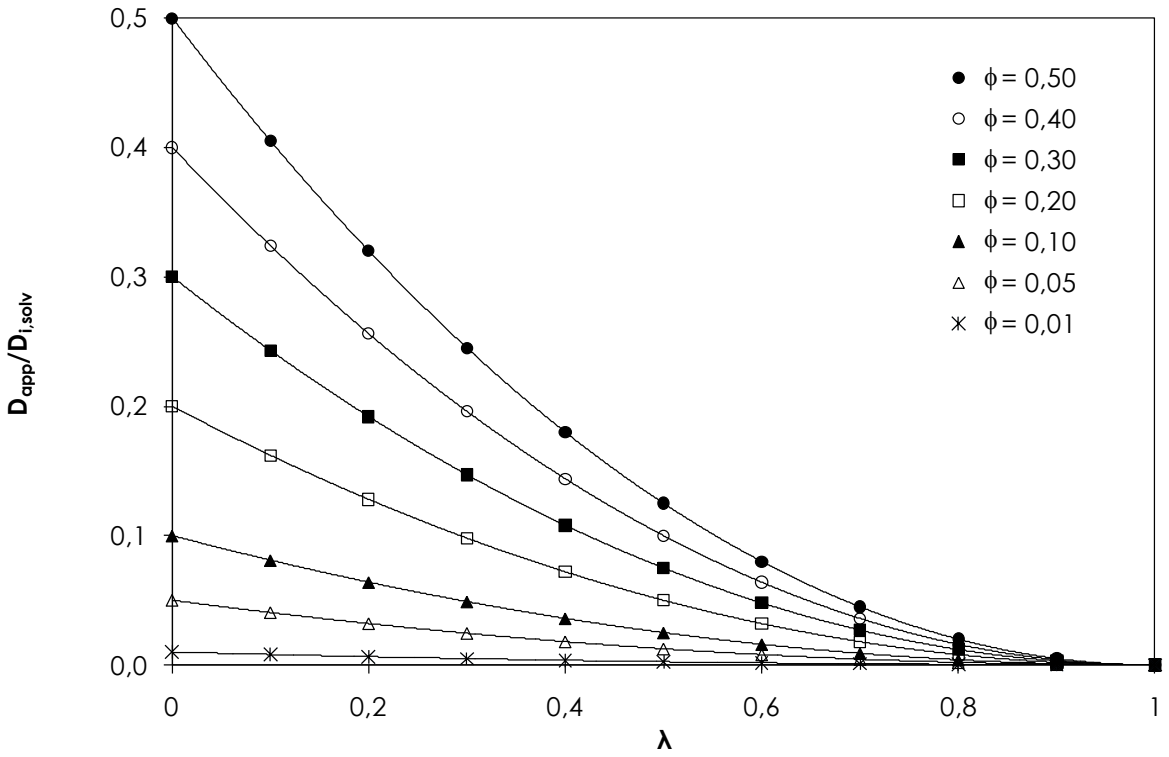


Figure I-4 – Variation de $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de λ pour des valeurs de ϕ comprises entre 0,01 et 0,5 (cf. Equation I-9)

Afin de déterminer l'ordre de grandeur des valeurs des paramètres, dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement à l'allure des courbes pour des valeurs de $D_{app}/D_{i,solv}$ comprises entre $1{,}4\text{x}10^{-4}$ et $4{,}7\text{x}10^{-3}$ (cf. Figure I-5), qui correspondent aux valeurs obtenues expérimentalement (---limites du domaine expérimental).

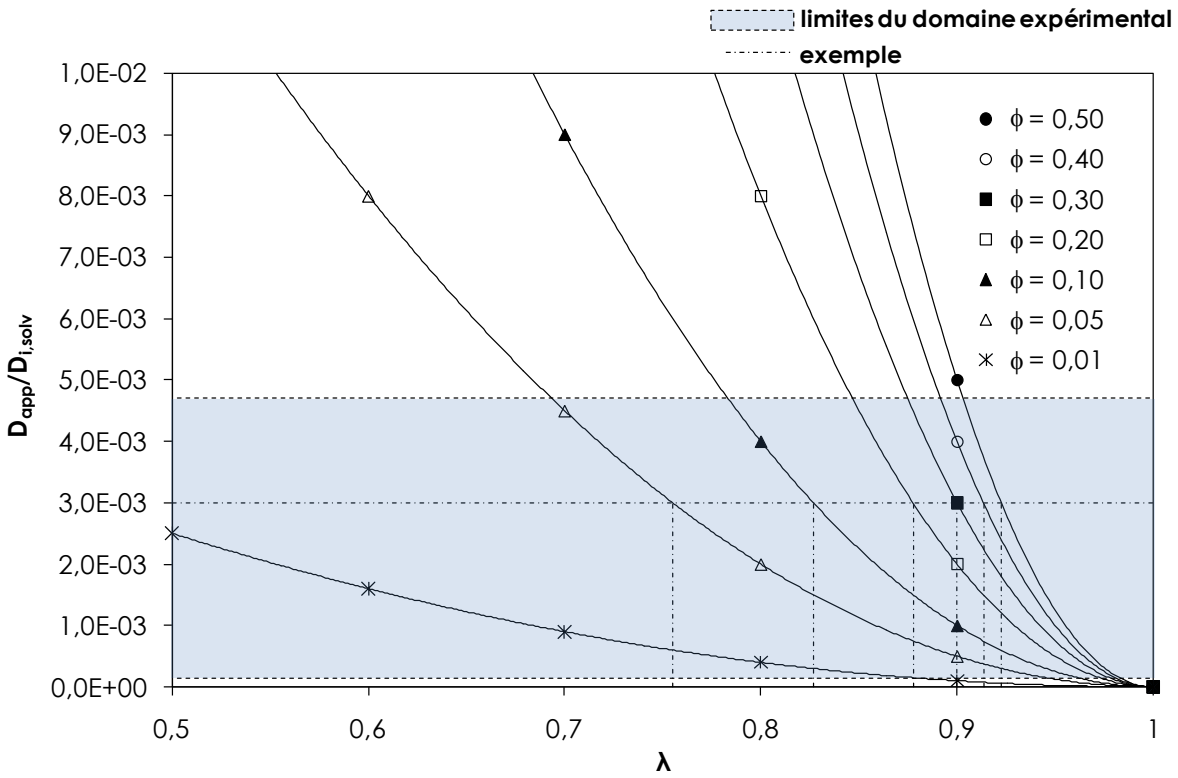


Figure I-5 - Variation de $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de λ pour des valeurs de ϕ comprises entre 0,01 et 0,5 (cf. Equation I-9) - limitée à notre domaine de valeurs expérimentales.

Pour une valeur de $D_{app}/D_{i,solv}$ égale à $3x10^{-3}$ (-·- exemple), on obtient différents couples de valeurs : (λ=0,76 ; ϕ=0,05), (λ=0,83 ; ϕ=0,10), (λ=0,88 ; ϕ=0,20), (λ=0,90 ; ϕ=0,30), (λ=0,91 ; ϕ=0,40) et (λ=0,92 ; ϕ=0,50). On peut ainsi constater que la valeur de ϕ est très sensible à la variation de λ, et donc à celle de r_s.

Or, dans la bibliographie, on trouve différentes valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie et donc de rayon de soluté. Quelques-unes de ces valeurs sont reportées dans le Tableau I-2. Il faut souligner que peu de travaux concernent simultanément les trois sucres (Xylose, Glucose et Saccharose) considérées dans notre étude.

Référence	10^{-10} x r_s		
	Xylose	**Glucose**	**Saccharose**
Lide (2003)	-	3,66	4,72
McLaughlin (1969)	-	-	4,71
Mogi et al. (2007)	3,19	3,63	4,49
Nakao & Kimura (1981)	-	3,55	4,72
Nghiem et al. (2004)	2,90	-	-
Shibusawa (1987)	3,27	3,32	4,31
Sjöman et al. (2007)	3,27	3,65	-
Uedaira & Uedaira (1969)	3,27	-	-

Tableau I-2 - Rayon de Stokes des sucres à 25 °C de la bibliographie (x10^{10} m)

On peut remarquer que les valeurs diffèrent suivant les auteurs. Pour chaque sucre, on observe une variation d'environ 10% entre la valeur la plus faible et la plus élevée. Selon la valeur prise en compte dans le calcul, on obtiendra donc des valeurs de ϕ différentes.

Pour illustrer cela, nous pouvons prendre un exemple à partir des valeurs citées précédemment. Pour le couple ($D_{app}/D_{i,solv}$ =3x10^{-3} ; λ=0,76), une variation de λ (et donc de r_s) de 10% entraine une variation de ϕ de l'ordre d'un facteur 2.

D'autres travaux, expérimentaux ou théoriques, ont été effectués sur la diffusion dans des films polymères ou dans des solutions de polymères, dans l'objectif plus précis d'identifier les mécanismes de diffusion à l'échelle microscopique. Ces travaux ont permis de montrer l'existence d'une corrélation entre le coefficient de diffusion du soluté et sa masse molaire. Dans les diverses situations étudiées, une corrélation (loi d'échelle) de la forme suivante a été obtenue :

$$D \propto \frac{1}{M^{\alpha}} \qquad \textbf{I-12}$$

En s'appuyant sur des outils théoriques, la valeur du coefficient α peut permettre de proposer un mécanisme de diffusion. Un modèle de reptation a été proposé par De Gennes (1971). Selon ce modèle, l'espèce diffusante se déplace dans un tube virtuel (tube de reptation), défini par les intersections de cette espèce avec les espèces adjacentes. Dans le cas où ce tube virtuel est constant dans le temps caractéristique de diffusion de l'espèce, le modèle prévoit une valeur de α égale à 2.

Des travaux ultérieurs ont montré que dans certaines situations, la valeur de α obtenue à partir de mesures expérimentales de diffusion était supérieure à la valeur théorique de 2 prévue par le modèle de reptation « simple ». Une adaptation du modèle, désignée par « reptation avec relâchement des contraintes » a donc été proposée. Elle considère que, les espèces adjacentes à l'espèce diffusante étant elles-mêmes mobiles, les contours du tube de reptation varient dans l'espace et dans le temps. Dans ce cas, les valeurs de α sont généralement comprises entre 2 et 3, et le plus souvent proches de 2,5 [Bueche (1968); Lodge (1999)]. La valeur de α dépend également des tailles relatives de l'espèce diffusante et du milieu dans lequel elle diffuse.

IV. OBJECTIFS DE L'ETUDE ET APPROCHE PROPOSEE

Les travaux antérieurs concernant l'influence de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes montrent clairement que les phénomènes mis en jeu présentent un caractère transversal. En effet, diverses études ont démontré sa signature dans des systèmes mettant en œuvre des espèces (sucres, acides organiques…), des membranes (denses / poreuses ; organiques / inorganiques ; échangeuse d'ions) et des forces agissantes (gradient de concentration, de pression ou de potentiel) de natures différentes.

Cependant, la plupart des travaux concernent la nanofiltration. Or, dès lors que l'on envisage l'électrodialyse en tant que procédé de déminéralisation sélective ou de traitement d'effluents salins par exemple, la question du transfert des espèces organiques constitue un verrou.

Plusieurs phénomènes ont été proposés afin d'expliquer les observations expérimentales, selon lesquelles l'addition de sels dans la solution à traiter conduit systématiquement à une augmentation du transfert des espèces organiques neutres, à travers la membrane.
Cette augmentation peut résulter d'une diminution de la taille apparente des solutés. Cette hypothèse s'appuie sur des études qui ont permis de montrer que l'hydratation, et donc la taille, des sucres, diminue en présence de sel.
Elle peut également résulter d'une augmentation de la taille des pores, ou plus généralement de la porosité, de la membrane. Cette hypothèse s'appuie également sur des travaux ayant mis en évidence une influence de la composition du solvant sur la porosité de matériaux polymères.

Dans l'état actuel des connaissances, il est difficile de dissocier l'impact de chaque phénomène sur le transfert global. Du point de vue qualitatif, certains résultats très récents semblent indiquer que, dans les conditions ordinaires en nanofiltration, les contributions des deux phénomènes mis en jeu varient selon les conditions. Dans le cas des membranes échangeuses d'ions utilisées en électrodialyse, la situation peut être sensiblement différente. Il est par conséquent impossible de prévoir la réponse du système vis à vis d'un changement de composition ionique.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse consiste à approfondir la compréhension des mécanismes qui contrôlent le transfert de solutés organiques à travers des membranes échangeuses d'ions, en se focalisant sur leur dépendance vis-à-vis de la composition ionique des solutions.

L'étude que nous nous proposons de conduire s'articule de la façon suivante.

Après avoir exposé les systèmes étudiés, nous présentons et discutons les résultats expérimentaux obtenus avec différents mélanges Sucre/Electrolyte, afin de mettre en évidence l'effet global de la composition ionique sur le transfert de matière.

Puis, nous étudions le transfert dans des systèmes Sucre/Eau en utilisant des membranes préalablement conditionnées dans des électrolytes de différentes compositions. Les résultats permettent de quantifier uniquement la contribution de la modification des propriétés de la membrane sur le transfert.

Ces résultats sont ensuite comparés avec ceux précédemment obtenus avec les mélanges Sucre/Electrolyte afin de mettre en évidence la proportion des deux contributions.
Enfin, différentes méthodes sont évaluées pour mettre en évidence la modification des propriétés des membranes en fonction de la composition ionique des solutions.

Chapitre II. Matériels et Méthodes

I. Solutés étudiés & Techniques analytiques

II. Etude expérimentale du transfert de matière
- A. Cellule de diffusion
- B. Protocole opératoire
- C. Détermination des grandeurs de transfert
  1. Flux de solvant
  2. Flux de soluté
  3. Perméabilités au solvant et au soluté

III. Membranes & Méthodes de caractérisation
- A. Membranes
- B. Méthodes de caractérisation
  1. Grandeurs macroscopiques
     a. Epaisseur
     b. Analyse gravimétrique
  2. Grandeurs microscopiques
     a. Micro-spectroscopie Raman confocale
     b. Spectroscopie d'impédance

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les matériels et les méthodes utilisés au cours de cette étude.

Dans un premier temps, nous présentons les solutés utilisés et la technique analytique associée.
Puis, nous détaillons le dispositif ayant servi aux expériences de diffusion, le protocole opératoire mis en œuvre et l'exploitation des données.
Enfin, les membranes employées ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées sont décrites.

I. SOLUTES ETUDIES & TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les solutés choisis sont des sucres de tailles différentes et des sels minéraux pouvant être rencontrés dans des effluents et des fluides issus de l'industrie agro-alimentaire. De plus, la physico-chimie des sucres en solution électrolytique a été récemment étudiée. Les ions utilisés ont la particularité d'avoir des hydratations différentes car, comme expliqué auparavant, cette propriété semble jouer un rôle sur le transfert des espèces neutres.
Les principales propriétés des différents sucres utilisés sont reportées dans le Tableau II-1.

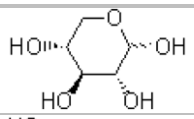
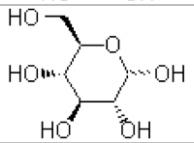
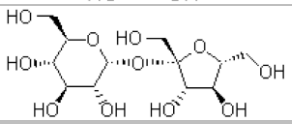
Nom et abréviation		Formule développée	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Coefficient de diffusion en solution à dilution infinie $D_{i,0}$ ($m^2.s^{-1}$)*	Rayon de Stokes (m)**
Xylose	Xyl		150,13	$7,69x10^{-10}$	$3,2x10^{-10}$
Glucose	Glc		180,16	$6,76x10^{-10}$	$3,6x10^{-10}$
Saccharose	Sac		342,29	$5,46x10^{-10}$	$4,5x10^{-10}$

Tableau II-1 - Principales caractéristiques des solutés neutres étudiés - *données à 25 °C de Mogi et al. (2007) - **calculé par l'Equation II-I

Le rayon de soluté (ou de Stokes), r_S, est calculé selon la relation de Stokes-Einstein :

$$r_s = \frac{k_B.T}{6.\Pi.\mu_{solv}.D_{i,0}} \qquad \textit{II-1}$$

Avec k_B, la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$),

μ_{solv}, la viscosité du solvant (Pa.s),

$D_{i,0}$, le coefficient de diffusion de l'espèce en solution ($m^2.s^{-1}$),

T, la température (K).

Ce rayon est communément assimilé au rayon hydraté apparent de la molécule puisque découlant de mesures de diffusivité en milieu aqueux.

Les différents électrolytes utilisés ainsi que leurs principales propriétés sont reportés dans le Tableau II-2.

	Nom et formule		Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Nombre d'hydratation*	
				cation	anion
Electrolytes	Chlorure de sodium	NaCl	58,44	6,5	3,9
	Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142,04	6,5	5,3
	Chlorure de calcium	$CaCl_2$, $2H_2O$	147,02	10,4	3,9
	Chlorure de magnésium	$MgCl_2$, $6H_2O$	203,31	11,7	3,9
	Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53,49	4,6	3,9

Tableau II-2 - Principales caractéristiques des électrolytes étudiés - *Marcus (1997)

Les solutions sont préparées par dissolution de ces composés (≈ 99% de pureté) fournis par Acros Organics (France) dans de l'eau ultra-pure (Milli-Q RG, Millipore).
Pour l'ensemble des expériences, les concentrations en sucre et en électrolyte sont respectivement fixées à 1 $mol.L^{-1}$ et 1 $éq.L^{-1}$.
La viscosité des différentes solutions utilisées (sucres, électrolytes et mélanges Sucre/Electrolyte) utilisées sont récapitulées dans les Tableaux II-3 et II-4.

Solutions	Viscosités μ_{solv} (Pa.s)*
Eau	$8,90x10^{-4}$
NH_4Cl	$8,72\ x10^{-4}$
NaCl	$9,75\ x10^{-4}$
Na_2SO_4	$10,25\ x10^{-4}$
$CaCl_2$	$10,95\ x10^{-4}$
$MgCl_2$	$10,84\ x10^{-4}$

Tableau II-3 – Valeurs, à 25 °C, des viscosités des solutions électrolytiques utilisées, μ_w et μ_{El} – [électrolytes]= 1 $éq.L^{-1}$ - *Weast (1987)

		Sucres		
		Xylose	**Glucose**	**Saccharose**
Electrolytes	Eau	12,9 x10^{-4}	14,8 x10^{-4}	26,7 x10^{-4}
	NH_4Cl	10,6 x10^{-4}	14,3 x10^{-4}	27,6 x10^{-4}
	NaCl	12,0 x10^{-4}	16,5 x10^{-4}	31,6 x10^{-4}
	Na_2SO_4	13,8 x10^{-4}	18,6 x10^{-4}	37,1 x10^{-4}
	$CaCl_2$	15,2 x10^{-4}	17,6 x10^{-4}	32,9 x10^{-4}
	$MgCl_2$	17,1 x10^{-4}	18,2 x10^{-4}	37,5 x10^{-4}

Tableau II-4 – Valeurs, à 25 °C, des viscosités des solutions utilisées Sucre/Eau ($\mu_{S,W}$) et Sucre/Electrolyte ($\mu_{S,El}$) en Pa.s déterminées par mesures avec un rhéomètre équipé d'un module de Couette – [sucres]= 1 M ; [électrolytes]= 1 éq.L^{-1}

Les concentrations en sucre au cours des expériences de diffusion sont suivies par chromatographie liquide sur une chaîne Dionex (France). Les caractéristiques de l'appareil utilisé et les conditions analytiques sont données dans le Tableau II-5. Un exemple de chromatogramme ainsi qu'une courbe d'étalonnage sont présentés en Annexe A.

Pompe	GP 40	*Colonne*	Carbo Pac PA1
Détecteur	ampérométrique	*Pré-colonne*	Carbo Pac
Température	30 °C		
Volume Injection	25 µL	*Eluant*	Soude C=150 mmol.L^{-1} ; Q=1 mL.min^{-1}
Passeur d'échantillons	AS 500	*Logiciel*	Chroméléon™ 3.6

Tableau II-5 - Analyse des sucres par chromatographie – chaîne Dionex ICS 3000

L'éluant est préparé par dilution de soude hautement purifiée (NaOH 50% en masse) dans de l'eau Ultra pure (Milli-Q RG, Millipore, USA).
Les échantillons prélevés dans l'alimentation sont dilués de 10000 à 20000 fois, alors que ceux prélevés dans le compartiment éluat sont dilués jusqu'à 500 fois.

II. ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSFERT DE MATIERE

A. CELLULE DE DIFFUSION

L'étude du transfert des sucres en fonction de la composition ionique est limitée au régime diffusif afin d'éviter que les effets de sel ne soient masqués par des flux plus élevés rencontrés en régime couplé (convection ou migration). Ainsi, l'ensemble des expériences de diffusion est réalisé sur un pilote d'électrodialyse dont l'empilement, pour cette étude, est utilisé comme une cellule de diffusion, i.e. sans application de champ électrique. Une description détaillée du pilote a été donnée précédemment dans les travaux de Bailly (2000).
La Figure II-1 donne le schéma de principe du dispositif expérimental.

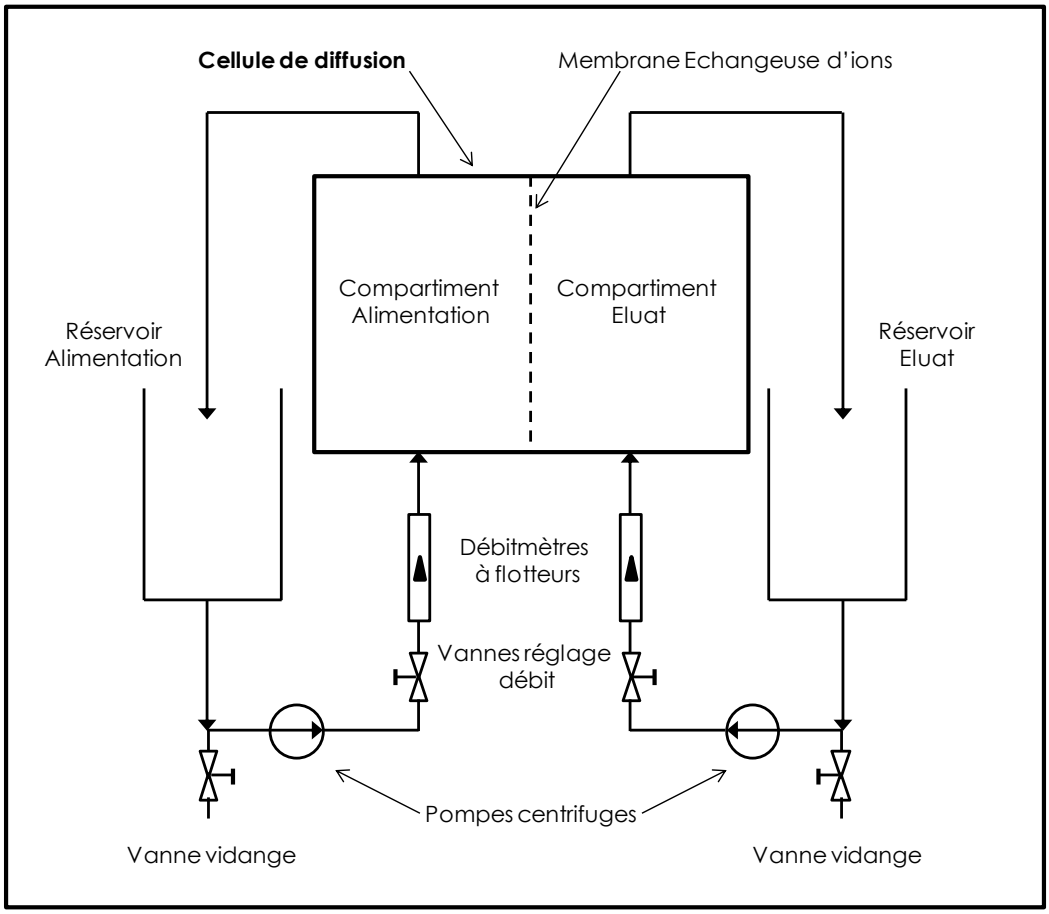


Figure II-1 – Schéma du dispositif expérimental

La cellule de diffusion est un empilement EUR 2B-10 (Eurodia Industrie SA, France) équipé d'un seul type de membrane, échangeuse d'anions, AMX, ou échangeuse

de cations, CMX (Neosepta, Tokuyama corp., Japon) afin de limiter d'éventuelles compensations des effets, qui pourraient être différents sur ces deux membranes.
La surface membranaire mise en œuvre est de 0,2 m^2 (soit 10 membranes de 0,02 m^2).

Deux pompes centrifuges (Iwaki Magnet Pump, IWAKI CO, Japon) assurent la circulation des solutions depuis les réservoirs alimentation et éluat jusqu'aux compartiments correspondants. Les débits sont ajustés au moyen de vannes manuelles et mesurés par des débitmètres à flotteurs.
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 expériences sont réalisées en mode batch, c'est à dire en recirculant chacun des fluides dans les réservoirs d'alimentation et d'éluat.
Etant donné la différence de concentration en sucre de part et d'autre des membranes, un flux de sucre par diffusion s'établit dans le sens des concentrations décroissantes, c'est-à-dire du compartiment alimentation vers le compartiment éluat. Un flux de solvant, dû au phénomène d'osmose, s'établit simultanément dans le sens des concentrations croissantes.
Le débit de travail, de 90 $L.h^{-1}$, est identique dans chacun des circuits. Les volumes initiaux des solutions dans les réservoirs alimentation et éluat sont fixés à 2 litres.
Afin de travailler à des conditions constantes et reproductibles au cours des expériences, les réservoirs sont thermostatés à l'aide d'un cryothermostat pour maintenir une température constante à la valeur de 25 °C.
La conductivité et le pH sont contrôlés régulièrement à l'aide d'un conductimètre cond 197i équipé d'une sonde Tetracon® 325 (WTW GmbH, Allemagne) et d'un pHmètre ProfilLine 197i équipé d'une sonde SenTix Plus 41 (WTW GmbH, Allemagne).

B. PROTOCOLE OPERATOIRE

Comme décrit dans le Chapitre I, les effets de la présence de sel en solution sur le transfert de solvant et de soluté peuvent être la conséquence de deux mécanismes : la modification des propriétés de la membrane ou la modification des propriétés du soluté neutre. Par conséquent, un protocole opératoire spécifique, représenté schématiquement sur la Figure II-2, a été développé afin de dissocier et

quantifier la contribution de chacun de ces mécanismes et de déterminer l'impact des interactions membrane/solution électrolytique d'une part, et des interactions électrolyte/soluté d'autre part, sur les flux de soluté.

Les expériences sont effectuées en 3 étapes pour chaque électrolyte étudié.

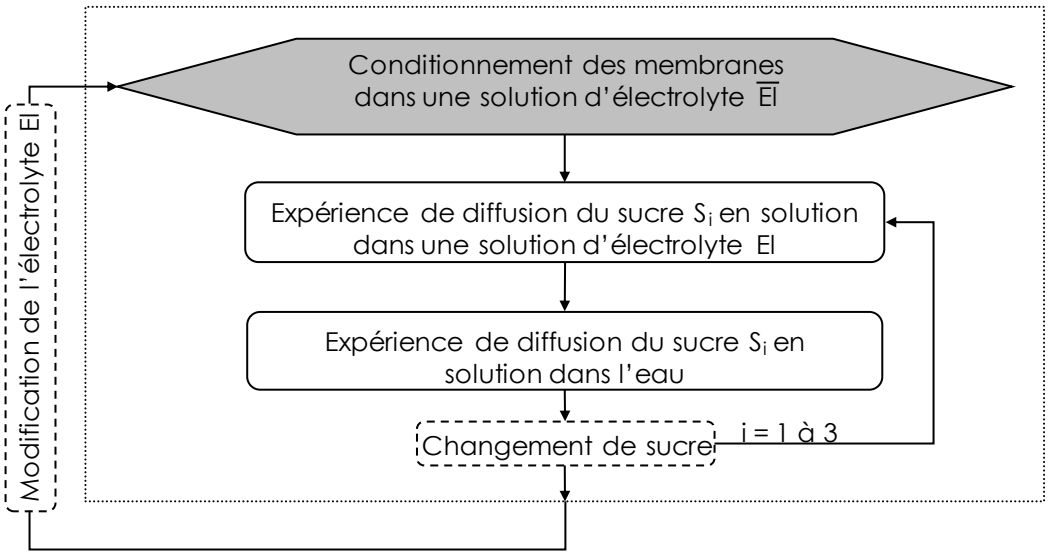


Figure II-2 - Schéma du protocole opératoire pour un type de membrane - Sucres : Xylose, Glucose, Saccharose

Dans un premier temps, la membrane est conditionnée avec l'électrolyte choisi en mettant en circulation la solution électrolytique dans l'empilement de membranes pendant 4 heures au minimum. La concentration en électrolyte est constante et égale à 1 éq.L^{-1}. La quantité d'ions en solution (2 éq) est alors 30 à 40 fois plus élevée que la capacité d'échange des membranes qui est inférieure à 2 méq.g^{-1}, soit 50 méq pour les AMX et 70 méq pour les CMX, pour la surface de membrane utilisée.

Le pilote est ensuite rincé à l'eau ultrapure pendant une dizaine de minutes.

Cette procédure permet de s'assurer que le contre-ion de la membrane est bien modifié quelle que soit l'affinité des sites avec les ions échangés. On peut donc considérer, ce qui est vérifié expérimentalement, que le conditionnement permet d'obtenir un état de la membrane stable dans le temps. Le conditionnement est l'échange des contre ions de la membrane avec les ions de même signe de charge présents dans l'électrolyte.

Par la suite, la membrane conditionnée avec une solution de NaCl constitue l'état de référence.

Une fois la membrane conditionnée, les flux de solvant et de sucre sont déterminés par des expériences effectuées avec des solutions Sucre/Electrolyte d'une part, et Sucre/Eau d'autre part, selon les configurations illustrées sur la Figure II-3.

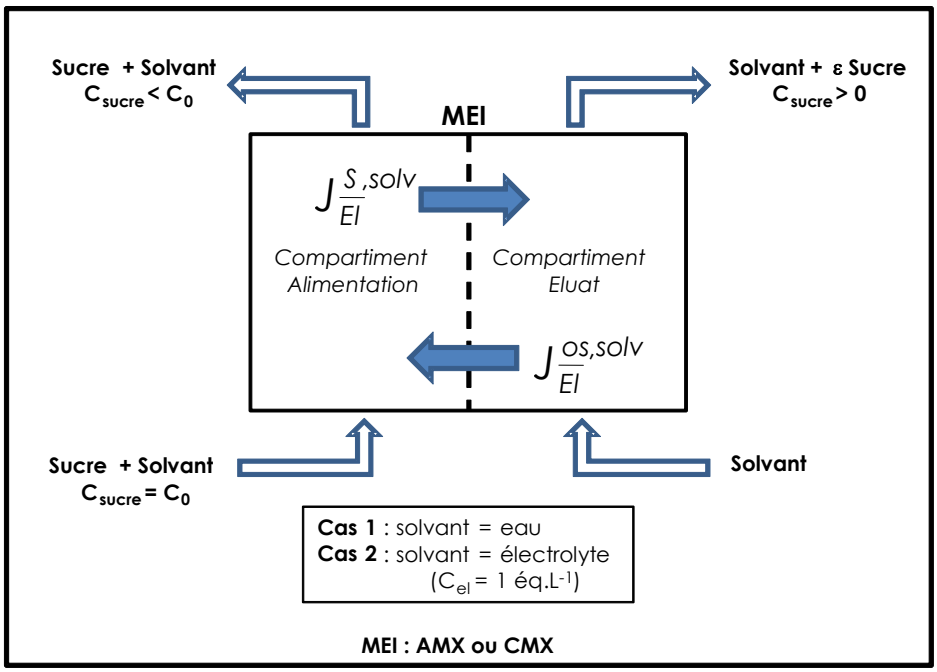


Figure II-3 - Expériences de diffusion : configurations Sucre/Electrolyte (S/El) & Sucre/Eau (S/W) – [S]= 1 M

Les flux de solvant et de soluté sont respectivement déterminés à partir du suivi des volumes et des concentrations des espèces dans chacun des deux compartiments en fonction du temps. Les volumes sont déterminés à partir de la hauteur du fluide dans les réservoirs tandis que les concentrations en sucres sont obtenues par chromatographie (cf. Chapitre II §I). Des exemples de courbes d'étalonnage donnant le volume en fonction de la hauteur de liquide dans les réservoirs, et la concentration en sucre en fonction de l'aire du pic lue sont reportés en Annexe B.

Etant donné les valeurs faibles des flux, une durée minimale de 120 minutes est nécessaire afin de réduire les éventuelles erreurs de mesures.

Afin d'étudier l'effet global des sels sur le transfert de sucre, les solutions préparées sont des mélanges Sucre/Electrolyte pour l'alimentation, et des solutions d'électrolytes pour l'éluat. Dans ce cas, les flux de solvant et de soluté sont notés $J_{\overline{El}}^{os,El}$ et $J_{\overline{El}}^{S,El}$, respectivement.

Ensuite, pour étudier l'effet du sel sur les propriétés du matériau membranaire, les solutions d'alimentation sont des solutions de sucre dans l'eau. 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. Dans ce cas les flux de solvant et de soluté sont, respectivement, notés $J_{\overline{El}}^{os,W}$ et $J_{\overline{El}}^{S,W}$.

Ainsi la contribution de l'effet des sels sur le transfert par la modification des propriétés du soluté neutre peut être évaluée en comparant les flux obtenus dans les deux configurations, Sucre/Electrolyte et Sucre/Eau.

Un tableau récapitulatif des différents cas d'étude est présenté ci-dessous.

	Solutions de conditionnement	Solutions pour les expériences Sucre/Electrolyte (S/El)		Solutions pour les expériences Sucre/Eau (S/W)	
		Alimentation	Eluat	Alimentation	Eluat
AMX	NaCl 1 M	Sucre 1 M + NaCl 1 M	NaCl 1 M	Xylose 1 M ou Glucose 1 M ou Saccharose 1 M	Eau ultra-pure
	$CaCl_2$ 0,5 M	Sucre 1 M + $CaCl_2$ 0,5 M	$CaCl_2$ 0,5 M		
	Na_2SO_4 0,5 M	Sucre 1 M +Na_2SO_4 0,5 M	Na_2SO_4 0,5 M		
CMX	NH_4Cl 1 M	Sucre 1 M + NH_4Cl 1 M	NH_4Cl 1 M		
	NaCl 1 M	Sucre 1 M + NaCl 1 M	NaCl 1 M		
	Na_2SO_4 0,5 M	Sucre 1 M +Na_2SO_4 0,5 M	Na_2SO_4 0,5 M		
	$CaCl_2$ 0,5 M	Sucre 1 M + $CaCl_2$ 0,5 M	$CaCl_2$ 0,5 M		
	$MgCl_2$ 0,5 M	Sucre 1 M + $MgCl_2$ 0,5 M	$MgCl_2$ 0,5 M		

Tableau II-6 - Solutions initiales dans chacun des réservoirs

C. DETERMINATION DES GRANDEURS DE TRANSFERT

1. Flux de solvant

Le flux osmotique est déterminé à partir des courbes représentant l'évolution du volume de solution en fonction du temps dans les deux compartiments. Pour la totalité des expériences, ces variations se sont révélées toujours linéaires (coefficient de régression linéaire compris entre 0,97 et 0,99).

Cette linéarité permet de vérifier que la force agissante (gradient de concentration ou de pression osmotique) est constante sur la durée de l'expérience. Ceci a été confirmé par le calcul du gradient de concentration dont la variation maximale est de 6%.

Des exemples de variation de volume au cours du temps sont donnés sur la Figure II-4 pour la configuration Sucre/Eau et sur la Figure II-5 pour la configuration Sucre/Electrolyte.

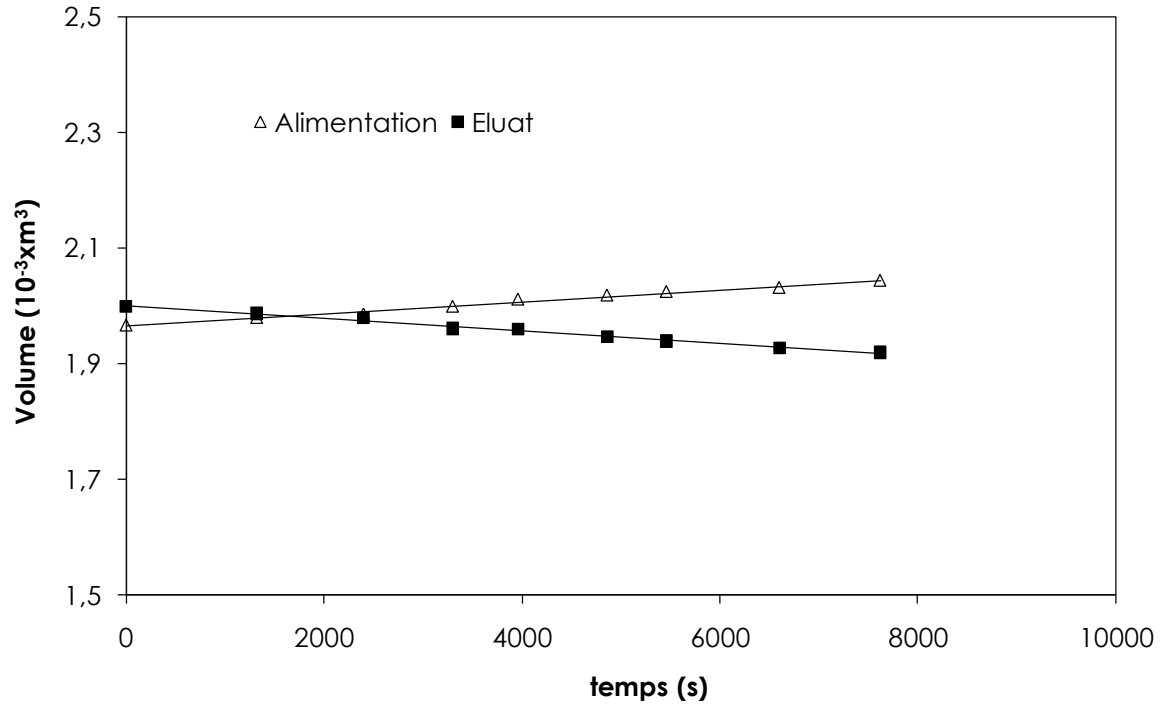


Figure II-4 – Détermination du flux osmotique - Evolution du volume dans les compartiments éluat et alimentation au cours du temps - Membranes CMX conditionnées avec NH_4Cl – Solution S/W – [Sac]= 1 M - T= 25 °C

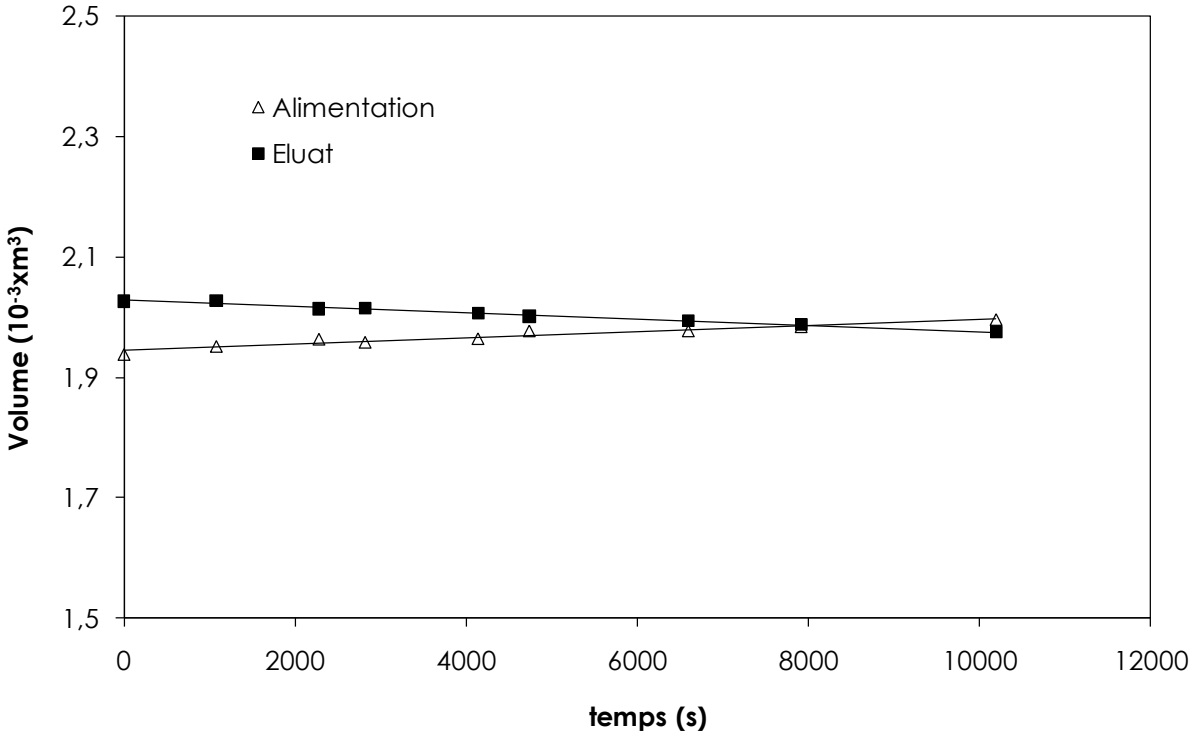


Figure II-5 - Détermination du flux osmotique - Evolution du volume dans les compartiments éluat et alimentation au cours du temps - Membranes AMX conditionnées avec Na_2SO_4 – Solution S/El – [Glc]= 1 M ; [Na_2SO_4]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Le flux osmotique, $J_{\overline{El}}^{os,solv}$, est obtenu en faisant la moyenne des pentes des droites $V_A=f(t)$ et $V_E=f(t)$. L'écart entre les valeurs obtenues pour une expérience donnée est en moyenne de 15%. Les flux obtenus varient entre 10 et 40 $mL.h^{-1}$.

La densité de flux osmotique, $j_{\overline{El}}^{os,solv}$, est ensuite calculée en divisant le flux osmotique par la surface de membrane de 0,2 m^2.
Quelles que soient les conditions expérimentales, nous avons vérifié que le volume total ($V_{tot} = V_E+V_A$) des deux compartiments reste constant : V_{tot} = 4 L +/- 2%.
L'écart au bilan est calculé suivant la relation suivante :

$$E_V = \left(\sum_N \frac{\left|V_{tot}(t) - V_{tot}(t=0)\right|}{\left(\frac{V_{tot}(t) + V_{tot}(t=0)}{2}\right)} \right) . \frac{1}{N} . 100 \qquad \textit{II-2}$$

où N représente le nombre de points expérimentaux, $V_{tot}(t)$ et $V_{tot}(t=0)$ représentent respectivement les valeurs expérimentales des volumes totaux au cours du temps et au temps zéro.

De plus, les essais de répétabilité effectués dans l'état de référence (NaCl) ont montré que les flux osmotiques sont reproductibles avec une erreur inférieure à 10%.

2. Flux de soluté

Pour la totalité des expériences, le flux de sucre, $J_{\overline{El}}^{s,solv}$, est déterminé à partir des courbes représentant l'évolution de la masse de sucre au cours du temps dans le compartiment Eluat. Comme précédemment pour le volume, les variations de concentration au cours du temps se sont révélées toujours linéaires (coefficient de régression linéaire compris entre 0,99 et 1), confirmant une fois de plus que la force agissante (gradient de concentration ou de pression osmotique) est constante sur la durée de l'expérience.

Les Figures II-6 et II-7 donnent, respectivement des exemples de variation pour les configurations Sucre/Eau et Sucre/Electrolyte.

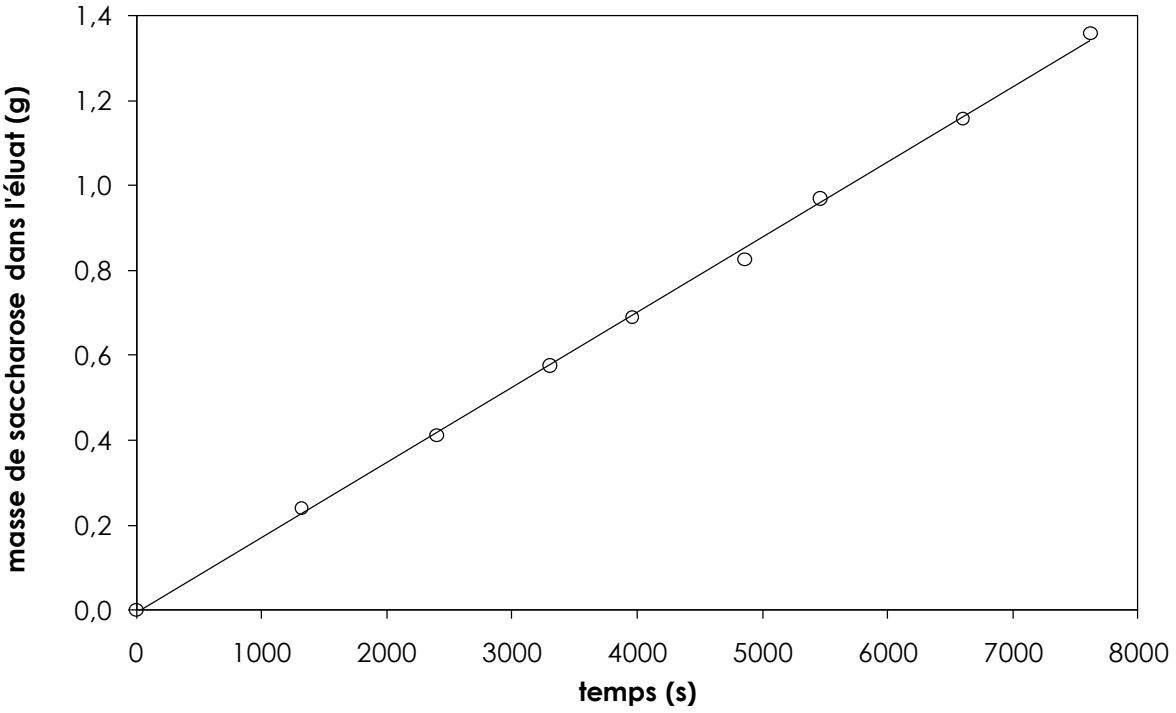


Figure II-6 : Détermination du flux de sucre - Evolution de la masse de sucre dans le compartiment éluat au cours du temps - Membranes CMX conditionnées avec NH_4Cl – Solution S/W – [Sac]= 1 M - T= 25 °C

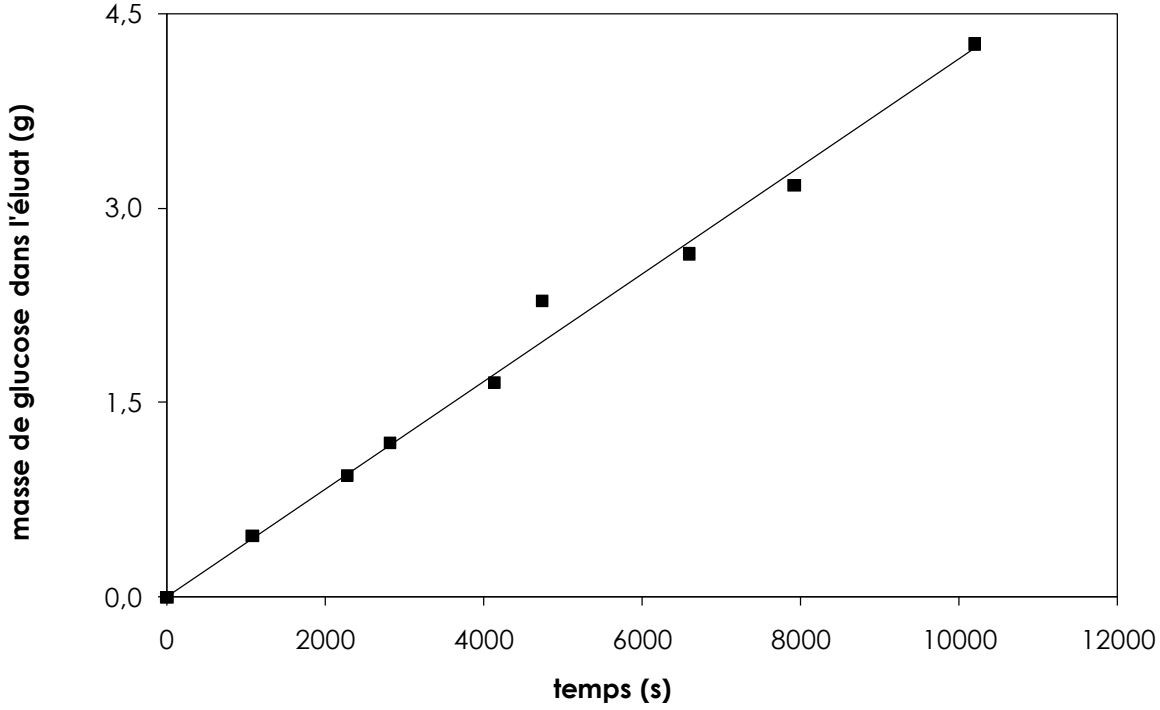


Figure II-7 : Détermination du flux de sucre - Evolution de la masse de sucre dans le compartiment éluat au cours du temps - Membranes AMX conditionnées avec Na_2SO_4 – Solution S/El – [Glc]= 1 M ; [Na_2SO_4]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

De plus, la masse totale dans les deux compartiments reste constante à 6% près. L'écart au bilan est calculé grâce à la relation suivante :

$$E_{masse} = \left(\sum_{N} \frac{\left| m_{tot}(t) - m_{tot}(t=0) \right|}{\left(\frac{m_{tot}(t) + m_{tot}(t=0)}{2} \right)} \right) . \frac{1}{N} . 100 \qquad \textbf{II-3}$$

où $m_{tot}(t)$ et $m_{tot}(t=0)$ représentent respectivement les valeurs expérimentales de la masse totale au cours du temps et au temps zéro.

Le flux de sucre, $J_{\overline{El}}^{s,solv}$, est obtenu directement par détermination de la pente de la droite m=f(t) dans le compartiment éluat. La valeur de la densité de flux massique $j_{\overline{El}}^{s,solv}$ est ensuite calculée à partir de la surface totale de membrane.

L'écart sur la détermination du flux, calculé à partir de l'Equation II-4, n'excède pas 7%.

$$E_j = \left(\sum_{N} \frac{\left| m_{exp}(t) - m_{th}(t) \right|}{\left(\frac{m_{exp}(t) + m_{th}(t)}{2} \right)} \right) . \frac{1}{N} . 100 \qquad \textbf{II-4}$$

où $m_{exp}(t)$ et $m_{th}(t)$ représentent respectivement les valeurs expérimentales et théoriques des masses de sucre au cours du temps. Les valeurs théoriques sont celles déterminées par la pente de la droite représentant la masse de sucre dans l'éluat en fonction du temps.

Les essais de répétabilité effectués dans l'état de référence (NaCl) ont également montré que les flux massiques sont reproductibles avec une erreur inférieure à 5%.

3. Perméabilités au solvant et au soluté

Les expressions théoriques des flux de solvant et de soluté ont été établies dans le Chapitre I. Ces flux dépendent de divers paramètres physico-chimiques, le produit de la perméabilité de la membrane par le coefficient de réflexion, $L_p.\sigma$, la perméabilité au soluté, P_S, et le gradient de pression osmotique, $\Delta\Pi$, selon les équation suivantes (cf. Equations I-1et I-2) :

$$j_{\bar{E}l}^{os,El} = \left(L_p.\sigma\right)_{\bar{E}l}^{S,El}.\Delta\Pi_{S/El}$$

$$j_{\bar{E}l}^{S,El} = P_{S\bar{E}l}^{S,El}.\Delta\Pi_{S/El}$$

Nous détaillons dans ce qui suit les moyens utilisés pour exprimer la différence de pression osmotique, $\Delta\Pi$, afin de déterminer le produit $L_p.\sigma$ et P_S .

Les valeurs des pressions osmotiques de chacun des composés utilisés dans nos expériences sont regroupées dans le Tableau II-7.

**Xyl	**Glc	*Sac	*NaCl	*NH_4Cl	*$CaCl_2$	*$MgCl_2$	*Na_2SO_4
28	29	35	47	46	35	36	26

Tableau II-7 - Pressions osmotiques (x10^5 Pa) des solutés de l'étude à 1 M ou 1 éq.L^{-1} – * [Sourirajan (1970)] - ** [Comesana et al. (2001)]

Dans cette étude, deux cas se posent :

– *Configuration Sucre/Eau :* le gradient de pression osmotique est égal à la valeur de la pression osmotique du sucre concerné.

– *Configuration Sucre/Electrolyte :* le gradient de pression osmotique est égal à la différence entre la pression osmotique de la solution Sucre+Electrolyte et la pression osmotique de l'électrolyte.

La pression osmotique de la solution Sucre+Electrolyte est due à la présence combinée des deux solutés. Lorsque les interactions entre ces solutés est négligeable (solutions diluées), la pression osmotique est donnée par la somme des pressions osmotiques dues à chacun des constituants en présence. Or, comme nous l'avons présenté précédemment (cf. Chapitre I §I.A), des interactions peuvent exister. L'approximation des solutions diluées n'étant plus applicable, nous avons calculé la pression osmotique à partir du modèle empirique établi par Lin et al. (1996) qui permet de déterminer l'activité de l'eau dans une solution contenant deux solutés (indices 1 et 2) selon la relation :

$$a_w - 1 = C_1 m_1 + C_{11} m_1^2 + C_2 m_2 + C_{22} m_2^2 + C_{12} m_1 m_2 \qquad \textbf{II-5}$$

Les coefficients C_1, C_{11}, C_2, C_{22} et C_{12} sont déterminés par ajustement avec des valeurs expérimentales. Le coefficient C_{11} représente les interactions entre les solutés

1 et C_{22} les interactions entre les solutés 2, tandis que le coefficient C_{12} représente les interactions entre les solutés 1 et 2.

La pression osmotique est ensuite déduite à partir de l'équation :

$$\Pi = \frac{R.T}{V_m}.\ln(a_w) \qquad \textit{II-6}$$

avec V_m, le volume molaire de l'eau ($m^3.mol^{-1}$)

Dans cette étude, le soluté 1 est le sucre, et le soluté 2 est le sel. Comesana et al. (1999) ont déterminé les coefficients de cette relation dans le cas de deux mélanges Sucre+Sel identiques à notre étude et dans des gammes de concentrations similaires. Ils sont reportés dans le Tableau II-8.

	C_1	C_{11}	C_2	C_{22}	C_{12}
Xyl+NaCl+Eau	$-1{,}8013\times10^{-2}$	$-1{,}2364\times10^{-4}$	$-3{,}1327\times10^{-2}$	$-1{,}4553\times10^{-3}$	$8{,}9900\times10^{-5}$
Glc+NaCl+Eau	$-1{,}8230\times10^{-2}$	$-2{,}3437\times10^{-4}$	$-3{,}1327\times10^{-2}$	$-1{,}4553\times10^{-3}$	$4{,}5330\times10^{-4}$

Tableau II-8 - Coefficients de Comesana et al. (1999) correspondants à la relation de Lin et al. (1996) – (1) = Sucres ; (2) = Electrolytes

Les valeurs des gradients de pression osmotique, prenant en compte ou non les interactions entre solutés sont présentées dans le Tableau II-9 pour les deux systèmes Xylose/NaCl et Glucose/NaCl.
Les valeurs du produit $L_p.\sigma$, ainsi que celles de P_S, déduites à partir des Equations I-1 et I-2 sont également reportées dans le Tableau II-9.

	Xylose/NaCl		**Glucose/NaCl**	
Interactions	**Sans**	**Avec**	**Sans**	**Avec**
$\Delta\Pi$ ($\times10^5$ Pa)	30,3	29,6	30,9	29,6
$L_p.\sigma$ ($\times10^{15}$ $m.s^{-1}.Pa^{-1}$)	7,4	7,6	9,2	9,6
P_S ($\times10^{10}$ $g.s^{-1}.Pa^{-1}.m^{-2}$)	7,2	7,4	5,6	5,8

Tableau II-9 - Valeurs des gradients de pression osmotique, et des grandeurs de transfert pour deux mélanges – Calculs avec et sans interactions entre solutés – [S]= 1,05 M ; [El]= 0,9 M - T= 25 °C

On remarque que les pressions osmotiques de mélange calculées en prenant en compte les interactions Sucre/Sel sont plus faibles que les pressions osmotiques de mélange calculées par additivité des pressions osmotiques dues aux différents constituants de la solution.

Pour ce qui est des valeurs de $L_p.\sigma$ et de P_S, l'écart entre les grandeurs calculées en prenant en compte ou non les interactions est de 2% pour le mélange Xylose/NaCl et 4% pour le mélange Glucose/NaCl. Etant donné ces faibles écarts, nous choisissons donc de calculer les pressions osmotiques de mélange par additivité des pressions osmotiques des différents constituants de la solution. Ainsi, les gradients de pressions osmotiques de part et d'autre de la membrane ne sont dus qu'à la présence de sucre, pour les solutions simples comme pour les mélanges. Les valeurs sont rappelées dans le Tableau II-10.

Sucres	Xylose	Glucose	Saccharose
$\Delta\Pi$ (x10^5 Pa)	28	29	35

Tableau II-10 - Gradients de pressions osmotiques des expériences de diffusion – Cas des Solutions S/El et S/W pour une concentration en sucre de 1 M

III. MEMBRANES & METHODES DE CARACTERISATION

A. MEMBRANES

Les membranes utilisées sont des membranes échangeuses d'ions Neosepta, fabriquées par Tokuyama corp. (Japan), de type AMX (échangeuses d'anions) et CMX (échangeuses de cations).

Ces membranes sont particulièrement adaptées aux applications dans les procédés de l'agro-alimentaire ou de la pharmacie. Elles sont connues pour avoir une forte permsélectivité, une grande tenue mécanique et dimensionnelle mais aussi une faible résistance spécifique. Les principales propriétés des membranes AMX et CMX sont répertoriées dans le Tableau II-11.

	AMX	CMX
Résistance spécifique ($\Omega.cm^{-1}$) *	2,0 – 3,5	
Capacité d'échange (méq.g^{-1})	1,4 à 1,7	1,5 à 1,8
Nombre de transport Cations	0,02	0,98
Anions	0,98	0,02
Epaisseur (mm)	0,16 – 0,18	0,17 – 0,19
Teneur en eau (%)	25-30% **	25-30% ***
Gamme de pH	0 à 12	
Matrice polymère	Polystyrène	
Groupements fonctionnels	Ammonium quaternaire	Acide sulfonique
Réticulant	Divinyl Benzène	

Tableau II-11 - Principales caractéristiques des membranes Neosepta AMX et CMX [Roux-de Balmann (2006)] - *déterminées à 25 °C pour une membrane conditionnée avec une solution de NaCl à 0,5 N - **membrane sous forme Cl^- [Elattar et al. (1998) - ***membrane sous forme Na^+ [Choi et al. (2001b)]

B. METHODES DE CARACTERISATION

Afin d'étudier l'influence de la composition ionique sur la structure des membranes échangeuses d'ions, une étude prospective sur différentes techniques de caractérisation a été effectuée.

Des techniques de caractérisation macroscopiques, comme la détermination de l'épaisseur et la teneur en eau par analyse gravimétrique, ainsi que des méthodes caractérisant l'état de la membrane à l'échelle microscopique, comme la

microspectroscopie Raman confocale et la spectroscopie d'impédance qui permettent de déduire des fractions de volume libre, ont été mises en œuvre.

Les membranes neuves utilisées pour cette étude ont été préalablement stabilisées selon la procédure de la norme NF X 45-200 AFNOR (1995) présentée en Annexe C.

Toute cette étude, à l'exception de l'analyse gravimétrique, ont été réalisées à l'Institut Européen des Membranes (Montpellier) dans le cadre du projet ANR « PROMEMSEL».

1. Grandeurs macroscopiques

a. Epaisseur

Un micromètre électronique de type microdigimatic (Mitutoyo, Japon) est utilisé pour mesurer les épaisseurs des membranes. Les caractéristiques principales de cet appareil sont présentées dans le Tableau II-12.

Gamme de mesure :	0 – 25 mm
Résolution :	1 µm
Force :	5 – 10 N
Diamètre :	6 mm
Pression de mesure :	$3{,}5 \times 10^5$ Pa

Tableau II-12 - Principales caractéristiques du micromètre électronique MITUTOYO

Cette méthode de mesure a été reportée de nombreuses fois dans la bibliographie : Asaka et al. (2002); Rodgers et al. (2008); Tuan et al. (2006); Tuan & Buess-Herman (2007); Volodina et al. (2005).

Le micromètre permet d'exercer une force de mesure constante. La membrane est placée entre deux lamelles de microscope en verre et l'épaisseur de ce système, e_1, est déterminée. Puis, la mesure de l'épaisseur des deux lamelles de verre seules, e_2, est réalisée afin de déduire l'épaisseur de la membrane, e, selon la relation :

$$e = e_1 - e_2 \qquad \textbf{II-7}$$

Cette mesure est répétée cinq à dix fois en différents endroits de la membrane pour vérifier l'homogénéité de l'épaisseur sur la surface de l'échantillon (0,0625 m^2).
L'erreur estimée, E_e, calculée selon l'Equation II-8 est inférieure à 5%.

$$E_e = \left(\sum_N \frac{\left| e_{exp} - e_{moy} \right|}{\left(\frac{e_{exp} + e_{moy}}{2} \right)} \right) . \frac{1}{N} . 100 \qquad \textbf{II-8}$$

avec e_{exp}, l'épaisseur mesurée expérimentalement, e_{moy}, l'épaisseur moyenne mesurée et N, le nombre de points expérimentaux.
Pour chacune des compositions ioniques étudiées, ces mesures sont effectuées pour cinq échantillons de membranes différents afin de calculer une valeur moyenne de l'épaisseur de la membrane, et d'estimer l'incertitude des mesures.

b. Analyse gravimétrique

Une balance dessiccatrice de type HR73 de la marque Mettler-Toledo Intl. Inc. est utilisée pour déterminer la masse d'eau libre contenue dans la membrane humide. Cette balance permet de mesurer avec précision la masse de la membrane au cours de son séchage par une lampe halogène. Ses caractéristiques principales sont rappelées dans le Tableau II-13.

Plage de température :	50 – 200 °C
Poids minimal et maximal d'échantillon :	0,1 – 71 g
Précision d'affichage du résultat :	1 mg
Répétabilité pour 0,2 g d'échantillon	±1%

Tableau II-13 - Principales caractéristiques techniques de la balance dessiccatrice HR73 de METTLER TOLEDO

Les échantillons, découpés à l'emporte-pièce (diamètre $36x10^{-3}$ m ; surface $10x10^{-4}$ m^2) et stabilisés selon la norme NF X 45-200 AFNOR (1995), sont immergés pendant 2 h dans la solution de composition ionique souhaitée.
Les deux faces de l'échantillon sont ensuite essuyées précautionneusement, sans effectuer de fortes pressions, avec du papier-filtre. L'échantillon est alors immédiatement introduit dans la balance dessiccatrice. Le séchage est effectué à

120 °C, la mesure s'arrêtant lorsque la perte de masse est inférieure à 1 milligramme sur 300 secondes.

Pour chaque composition ionique étudiée, les mesures de masse sèche, m_s, sont répétées deux à quatre fois. Une analyse statistique est ensuite effectuée afin d'écarter les valeurs aberrantes.

Les mesures de masse humide, m_h, sont répétées dix fois pour chaque échantillon de membrane, afin de vérifier notre protocole d'essuyage.

Les écart-types obtenus sont de l'ordre du milligramme.

La différence de masse observée permet de déterminer la masse d'eau libre contenue dans la membrane humide par la relation suivante :

$$m_{eau} = m_h - m_s \qquad \textbf{\textit{II-9}}$$

Les masses mesurées ainsi que leurs écart-types sont répertoriés en Annexe D.

La teneur en eau, ou taux de gonflement, de la membrane est calculée différemment selon les auteurs. Nous avons choisi le calcul présenté dans la norme NF X 45-200 AFNOR (1995), où elle est exprimée en pourcentage :

$$TE = 100x\frac{m_{eau}}{m_h} \qquad \textbf{\textit{II-10}}$$

L'écart-type obtenu sur la teneur en eau est en moyenne de 0,4% pour les AMX et 0,5% pour les CMX.

L'erreur pour la valeur de la teneur en eau, E_{TE}, calculée selon l'Equation II-11, est de l'ordre de 4%.

$$E_{TE} = \left(\sum_N \frac{\left| TE_{exp} - TE_{moy} \right|}{\left(\frac{TE_{exp} + TE_{moy}}{2} \right)} \right) . \frac{1}{N} . 100 \qquad \textbf{\textit{II-11}}$$

avec TE_{exp}, la teneur en eau mesurée expérimentalement, TE_{moy}, la teneur en eau moyenne mesurée pour un électrolyte et N, le nombre de points expérimentaux.

2. Grandeurs microscopiques

a. Micro-spectroscopie Raman confocale

La micro-spectroscopie Raman permet d'identifier des molécules de par leurs liaisons caractéristiques.

Le principe consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon étudié et d'analyser la lumière diffusée. Si la diffusion de la lumière dans le milieu est élastique, cela signifie que la lumière diffusée a la même énergie que la lumière incidente : c'est la diffusion Rayleigh. Par contre, si la diffusion est inélastique, c'est qu'il existe un décalage d'énergie entre la lumière diffusée et la lumière incidente. Ce décalage est crée par un échange d'énergie entre la lumière et la molécule par vibration de celle-ci : c'est la diffusion Raman. Certaines propriétés du milieu peuvent être connues par la mesure de ce décalage.

L'accessoire confocal permet une meilleure résolution en profondeur et l'utilisation d'une plus large gamme de longueurs d'onde pour mieux s'adapter au milieu analysé.

Des échantillons gazeux, liquides ou solides, en très faibles quantités, peuvent être étudiés par microspectroscopie Raman. Cependant, un phénomène de fluorescence peut poser problème car l'intensité lumineuse diffusée par fluorescence est beaucoup plus importante que celle diffusée par effet Raman. Cela peut venir d'impuretés fluorochromes contenues dans les échantillons et peut donc masquer certains signaux Raman. Ce phénomène est souvent observé avec les membranes échangeuses d'ions et nuit à l'interprétation des données. Ce phénomène a été observé avec les membranes CMX. C'est pourquoi, nous ne présenterons que les résultats obtenus avec les membranes AMX.

Le microspectromètre Raman utilisé est le Labram 1B de la société Horiba (Jobin-Yvon-Dilor-Spex) (France) associé à une table à micro-déplacement contrôlé. Il est composé de différents éléments :

- une source laser hélium-néon d'une puissance maximale de 17 mW et d'une longueur d'onde de 632,8 nm),

- un monochromateur, composé de réseaux de diffractions, de miroirs sphériques et de fentes, qui transmet la lumière diffusée au détecteur,
- un détecteur pour détecter et enregistrer la lumière diffusée.
- une interface Labspec qui convertit les données et permet les réglages des différents paramètres pour l'analyse.

Une description détaillée du système a été donnée par Franck-Lacaze (2007).
Les échantillons de membrane (1 cm^2) sont conditionnés dans la solution de composition ionique choisie pendant plus de 24 h avant d'être déposés entre deux gouttes de solution de conditionnement pour éviter le dessèchement des échantillons au cours de l'analyse (cf. Figure II-8). Le parafilm évite au liquide de s'écouler. L'ensemble ainsi formé est ensuite placé entre deux fines lamelles en verre afin d'assurer une surface de mesure plane.

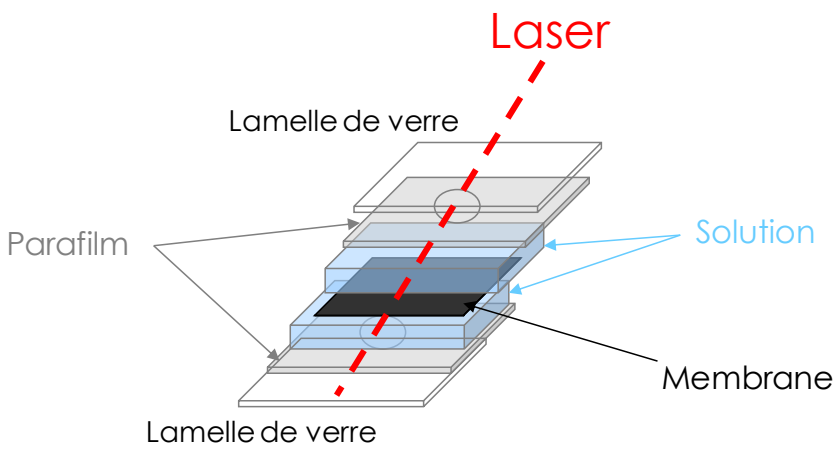


Figure II-8 – Schéma simplifié du montage de la cellule de mesure pour le microspectromètre Raman

Le faisceau du laser est focalisé sur l'échantillon et l'objectif est positionné au cœur de la membrane, à mi-distance de chacune des interfaces membrane-solution, à environ 60 µm. Un balayage dans l'épaisseur est alors effectué, de la solution supérieure au cœur de la membrane, par pas de 1 µm.
Il faut noter qu'aucune mesure de répétabilité n'a été effectuée pour cette série de mesure.

Le spectrogramme obtenu (exemple Figure II-9) permet de déterminer l'aire du pic caractéristique de l'eau (longueur d'onde : environ 3300 cm^{-1}) et celui

caractéristique du polymère des AMX (longueur d'onde : environ 1000 ou 2900 cm^{-1}) dans l'épaisseur de la membrane.

Le spectre initial correspond à la mesure dans la solution, tandis que le spectre final correspond à la mesure au cœur de la membrane.

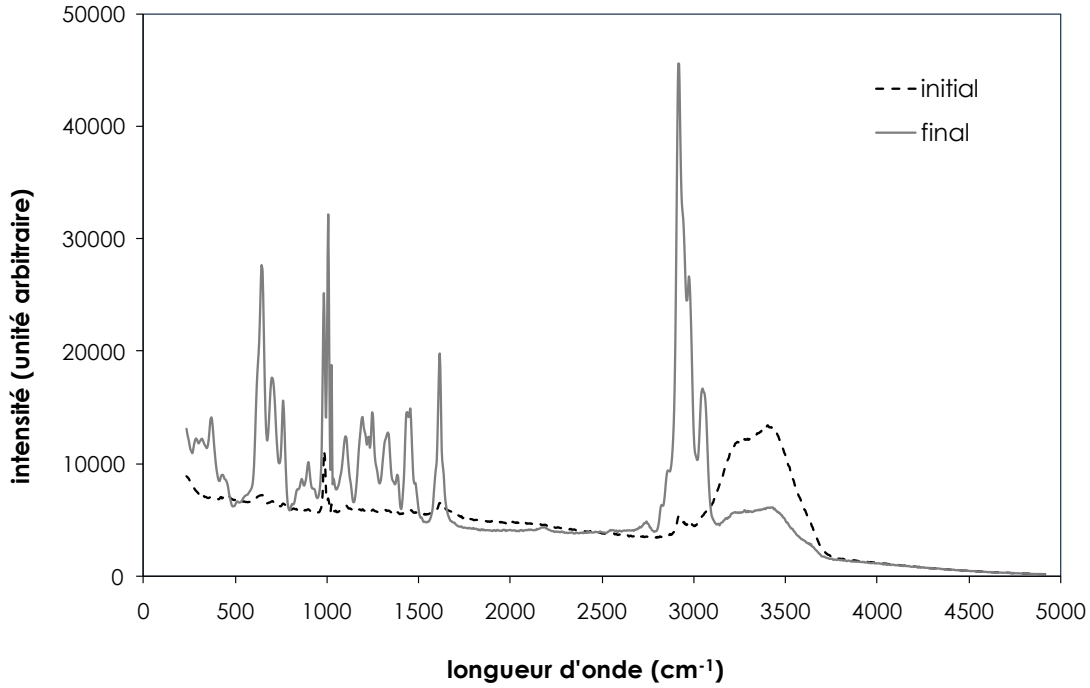


Figure II-9 – Spectrogrammes initial et final pour une membrane AMX conditionnée avec une solution de Na_2SO_4 à 1 éq.L^{-1}

Après exploitation des spectres, on obtient des profils tels que celui représenté sur la Figure II-10 ; le point 0 représentant l'interface solution/membrane.

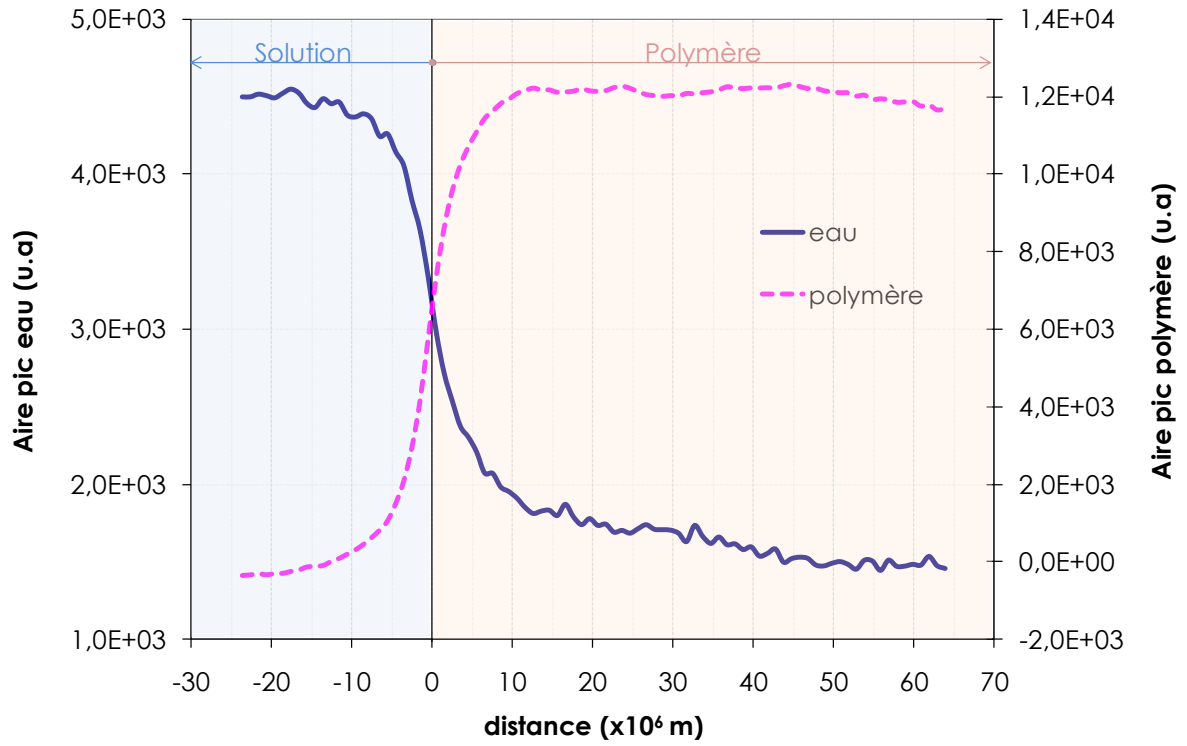


Figure II-10 - Profils des aires de pics caractéristiques de l'eau et du polymère en fonction de l'épaisseur de la membrane – Membrane AMX conditionnée avec Na_2SO_4 à 1 éq.L^{-1}

La proportion d'eau dans la membrane, qui est une image de la fraction de vide ϕ, est ensuite déterminée à partir de ces profils. Dans la zone au sein du polymère où le profil des aires de pics caractéristiques de l'eau présente un plateau, i.e pour la mesure de la Figure II-10, entre 35x10^{-6} m et 55x10^{-6} m, la valeur est moyennée. La même opération est effectuée pour le profil des aires caractéristiques de l'eau dans la solution (entre -20x10^{-6} et -15x10^{-6} m). La fraction de volume libre dans la membrane est alors définie comme le rapport entre le pic de l'eau moyen dans la membrane et le pic de l'eau dans la solution, comme suit :

$$\phi(\%) = \frac{\text{Moyenne aire du pic de l'eau dans la membrane}}{\text{Moyenne aire du pic de l'eau dans la solution}} \text{x100} \qquad \textbf{II-12}$$

b. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique, utilisée dans de nombreux secteurs scientifiques et notamment dans l'étude des matériaux. Elle est souvent utilisée pour mesurer des résistances de membranes: Cui et al. (1998); Kang et al. (2003); Lee et al. (2003); Rodgers et al. (2008); Tuan et al. (2006).

La résistance des membranes est déterminée à l'aide d'une cellule composée de deux compartiments contenant du mercure (Hg) et un fil de platine (Pt) constituant l'électrode, séparés par l'échantillon de membrane étudié (Figure II-11).

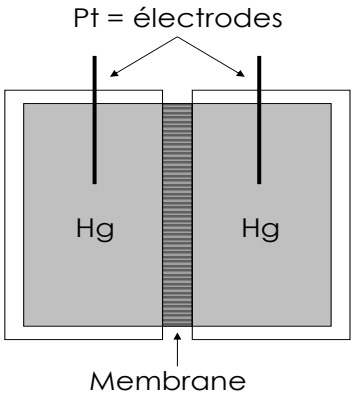


Figure II-11 – Schéma simplifié de la cellule de mercure pour les mesures au spectroscope d'impédance

Les échantillons de membrane sont conditionnés dans la solution voulue puis essuyés précautionneusement avec du papier filtre avant d'être introduits dans la cellule à mercure. Les compartiments sont ensuite remplis avec du mercure tridistillé, renouvelé après chaque mesure. Un courant alternatif est appliqué entre les deux électrodes grâce à un potentiostat/galvanostat SOLARTON SI1287 couplé à un analyseur de réponse en fréquence MATERIALS MATES ($M^{2®}$) 7260. On détermine la fréquence à laquelle la différence de potentiel est en phase avec l'intensité : à cette fréquence, l'impédance est égale à la résistance de la membrane, R_m. Pour cela, on effectue un balayage de fréquence. La gamme de fréquence couverte va de 0,1 Hz à 10 MHz.
Une description détaillée de la méthode a été donnée par Franck-Lacaze (2007).

L'impédance, Z, représente la résistance lors de l'application d'un courant alternatif sinusoïdal. Elle est exprimée en ohm et s'écrit comme la somme d'une partie réelle, Z' (partie résistive de l'impédance), et d'une partie imaginaire, Z'' :

$$Z = Z' + jZ'' \qquad \textbf{II-13}$$

Ainsi, la résistance de la membrane, R_m, se déduit lorsque la fonction $Z'' = f(Z')$ est nulle.
Un exemple est représenté sur la Figure II-12, dans le cas d'une membrane AMX conditionnée avec une solution de Na_2SO_4 à 1 éq.L^{-1}.

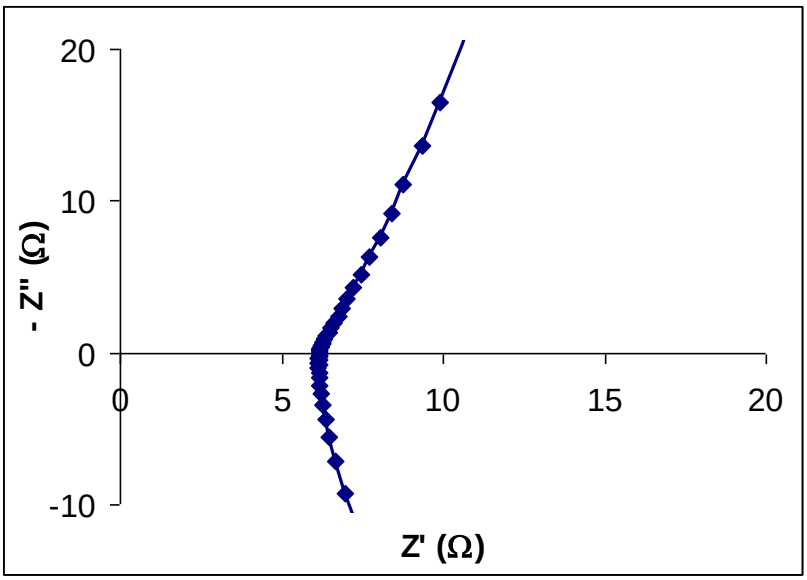


Figure II-12 - Détermination de la valeur de la résistance de la membrane par spectroscopie d'impédance – Membrane AMX sous forme SO_4^{2-}

Dans ce cas, la résistance de la membrane R_m est de 6,2 Ω.

La conductivité de la membrane, K_m, exprimée en $S.m^{-1}$, est reliée à la résistance par la relation :

$$K_m = \frac{e}{R_m.A} \qquad \textbf{II-14}$$

avec A, la surface active de la membrane (ici $7,85x10^{-5}$ m^2) et e l'épaisseur de la membrane (en m).

La détermination de la conductivité de la membrane dans des solutions de conductivité variables permet d'évaluer la fraction de volume vide selon la procédure développée par Zabolotsky & Nikonenko (1993) basée sur le modèle de structure microhétérogène. Ce modèle considère que la membrane est constituée de deux phases : une phase gel et une phase interstitielle [Tuan et al. (2008); Zabolotsky & Nikonenko (1993)]. En supposant que la phase interstitielle a les mêmes propriétés que la solution dans laquelle la membrane est immergée, la conductivité de la membrane, K_m, peut être exprimée par la relation suivante :

$$\ln(K_m) = f_1 \cdot \ln(K_g) + f_2 \cdot \ln(K_S) \qquad \textbf{II-15}$$

avec K_g et f_1, la conductivité et la fraction volumique de la phase gel,

K_s et f_2, la conductivité de la solution et la fraction volumique de la phase interstitielle,

et $f_1 = 1 - f_2$

Ainsi, il est possible d'accéder à la fraction de volume libre de la membrane, f_2, en déterminant, la pente de la droite ln (K_m) en fonction de ln (K_s).

Le Tableau II-14 récapitule les concentrations et les conductivités des solutions étudiées.

Electrolyte	**NH_4Cl**				**NaCl**				**$MgCl_2$**			
C ($mol.L^{-1}$)	0,18	0,30	0,57	0,99	0,18	0,30	0,56	0,94	0,05	0,15	0,29	0,50
K_s ($S.m^{-1}$)	2,13	3,43	6,26	10,42	1,70	2,75	4,84	7,67	0,82	2,38	4,32	6,81

Tableau II-14 - Concentrations et conductivités des solutions de conditionnement des membranes à 25 °C

Chapitre III. Etude des systèmes Sucre/Electrolyte : Influence de la composition ionique

I. Transfert de solvant

II. Transfert de soluté

III. Discussion

Conclusion

Nous rappelons qu'il a été mis en évidence le fait qu'une augmentation globale du transfert de solutés neutres à travers des membranes en présence de sel est généralement observée par rapport à leur transfert lorsqu'ils sont seuls en solution [Bouchoux et al. (2005); Escoda et al. (2010); Singlande (2006)].
Deux hypothèses de contributions ont été avancées pour expliquer ce phénomène.
La première est un effet de la composition ionique sur la taille de la maille, donc une modification des propriétés de la structure de la membrane.
La seconde est un effet de la présence de sel sur la taille du soluté neutre par déshydratation, donc une modification des propriétés du soluté organique.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la diffusion de sucres (Xylose, Glucose et Saccharose) en mélange avec des électrolytes de natures différentes à travers des membranes échangeuses d'ions. Ici, les membranes sont préalablement conditionnées dans la solution d'électrolyte, puis les expériences de diffusion des sucres en solution Sucre/Electrolyte sont effectuées. Nous pouvons déterminer les flux de solvant puis de soluté, ainsi que les grandeurs de transfert correspondantes caractéristiques de cette diffusion qui prennent en compte les deux mécanismes de l'effet de la présence de sel. Enfin, ces résultats sont discutés.

I. TRANSFERT DE SOLVANT

Le flux osmotique, $J_{\overline{El}}^{Os,El}$, comme expliqué dans le Chapitre II §II, est déterminé à partir des droites représentant l'évolution du volume de solution dans chacun des deux compartiments au cours du temps. L'écart maximum à la moyenne observé pour les valeurs d'une expérience donnée, entre les deux compartiments, est d'environ 15%.
La densité de flux osmotique, $j_{\overline{El}}^{Os,El}$, est ensuite calculée en divisant le flux osmotique par la surface de membrane.

Les valeurs des densités de flux osmotiques pour les différentes conditions étudiées sont répertoriées dans le Tableau III-1.

	Electrolyte	$10^8 x\, j_{\overline{El}}^{os,El}$ ($m^3.s^{-1}.m^{-2}$)		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	2,9	3,5	5,1
	$CaCl_2$	3,1	3,5	4,9
	Na_2SO_4	2,1	2,6	3,9
CMX	NH_4Cl	3,1	3,9	5,4
	NaCl	2,3	2,9	4,2
	Na_2SO_4	2,5	2,8	3,5
	$CaCl_2$	2,0	2,1	2,9
	$MgCl_2$	1,5	1,7	2,4

Tableau III-1 – Densités de flux osmotique – Membranes AMX et CMX - Solutions Sucre/Electrolyte – [El]=1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Les résultats montrent que les densités de flux osmotique des deux membranes sont proches.

Pour les membranes AMX, l'amplitude de variation est d'un facteur 2,4 : de 2,1x10^{-8} à 5,1x10^{-8} $m^3.s^{-1}.m^{-2}$.
Pour les membranes CMX, elle est d'un facteur 3,6 : de 1,5x10^{-8} à 5,4x10^{-8} $m^3.s^{-1}.m^{-2}$.

Pour un sucre donné, on observe que la densité de flux osmotique varie en fonction de l'électrolyte.
Avec les membranes AMX, on obtient, pour les trois sucres considérés, des valeurs de $j_{\overline{El}}^{os,El}$ similaires avec NaCl et $CaCl_2$ comme électrolyte (écart maximum 6%). Les valeurs obtenues avec Na_2SO_4 sont significativement plus faibles. On obtient donc l'ordre suivant :

$$j_{\overline{Na_2SO_4}}^{os,Na_2SO_4} < j_{\overline{CaCl_2}}^{os,CaCl_2} \approx j_{\overline{NaCl}}^{os,NaCl}$$

En ce qui concerne les membranes CMX, on remarque que l'ordre des flux est différent selon le sucre.
Pour le glucose et le saccharose, les densités de flux varient dans l'ordre suivant :

$$j_{\overline{MgCl_2}}^{os,MgCl_2} < j_{\overline{CaCl_2}}^{os,CaCl_2} < j_{\overline{Na_2SO_4}}^{os,Na_2SO_4} < j_{\overline{NaCl}}^{os,NaCl} < j_{\overline{NH_4Cl}}^{os,NH_4Cl}$$

Pour le xylose, on obtient :

$$j_{\overline{MgCl_2}}^{os,MgCl_2} < j_{\overline{CaCl_2}}^{os,CaCl_2} < j_{\overline{NaCl}}^{os,NaCl} < j_{\overline{Na_2SO_4}}^{os,Na_2SO_4} < j_{\overline{NH_4Cl}}^{os,NH_4Cl}$$

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différents sucres, les valeurs du produit de la perméabilité de la membrane au solvant L_p et du coefficient de réflexion σ sont déterminées, connaissant les valeurs de $\Delta\Pi_{S/El}$ et de $j_{El}^{os,El}$ (cf. Tableau III-1) et en utilisant la relation I-1 rappelée ci-dessous.

Nous rappelons que les gradients de pression osmotique correspondant aux conditions des expériences sont égaux à 28x10^5 Pa lors des expériences avec des solutions de xylose, 29x10^5 Pa avec des solutions de glucose et 35x10^5 Pa avec des solutions de saccharose (cf. Tableau II-10).

$$j_{El}^{os,El} = \left(L_p.\sigma\right)_{\overline{El}}^{S,El}.\Delta\Pi_{S/El}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau III-2.

	Sel en solution	$10^{15}x\left(L_p.\sigma\right)_{\overline{El}}^{S,El}$ (m.s^{-1}.Pa^{-1})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	10,4	12,2	14,6
	$CaCl_2$	11,1	11,9	13,9
	Na_2SO_4	7,4	9,0	11,1
CMX	NH_4Cl	11,2	13,3	15,5
	NaCl	8,1	9,8	11,9
	Na_2SO_4	9,1	9,5	9,9
	$CaCl_2$	7,2	7,1	8,4
	$MgCl_2$	5,4	5,7	6,9

Tableau III-2 – Valeurs du produit $L_p.\sigma$ - Membranes AMX et CMX - Solutions S/W - [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Les résultats montrent que pour les membranes AMX, le produit $L_p.\sigma$ varie de 7,4 à 14,6x10^{-15} m.s^{-1}.Pa^{-1}, soit d'un facteur 2.

Pour les membranes CMX, l'amplitude des variations du produit $L_p.\sigma$ est d'un facteur 3 : de 5,4 à 15,5x10^{-15} m.s^{-1}.Pa^{-1}.

Pour un électrolyte donné, on constate que $L_p.\sigma$ augmente lorsque la masse molaire du sucre augmente. Les amplitudes de variation, entre le xylose et le saccharose, sont de l'ordre d'un facteur 1,1 à 1,5, pour les deux types de membranes.

Pour un sucre donné, on retrouve, comme prévu, l'ordre de variation suivant :

- Pour les trois sucres avec les membranes AMX

$$\left(L_p.\sigma\right)_{\overline{Na_2SO_4}}^{S,Na_2SO_4} < \left(L_p.\sigma\right)_{\overline{CaCl_2}}^{S,CaCl_2} \approx \left(L_p.\sigma\right)_{\overline{NaCl}}^{S,NaCl}$$

- Pour le glucose et le saccharose avec les membranes CMX

$$(L_p.\sigma)^{S,MgCl_2}_{MgCl_2} < (L_p.\sigma)^{S,CaCl_2}_{CaCl_2} < (L_p.\sigma)^{S,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} < (L_p.\sigma)^{S,NaCl}_{NaCl} < (L_p.\sigma)^{S,NH_4Cl}_{NH_4Cl}$$

- Et pour le xylose avec les membranes CMX

$$(L_p.\sigma)^{Xyl,MgCl_2}_{MgCl_2} < (L_p.\sigma)^{Xyl,CaCl_2}_{CaCl_2} < (L_p.\sigma)^{Xyl,NaCl}_{NaCl} < (L_p.\sigma)^{Xyl,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} < (L_p.\sigma)^{Xyl,NH_4Cl}_{NH_4Cl}$$

Afin d'évaluer les variations des produits $L_p.\sigma$ de manière quantitative, les valeurs sont normalisées en considérant comme référence les résultats obtenus avec l'électrolyte NaCl.

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus avec les membranes AMX, sur la Figure III-1.

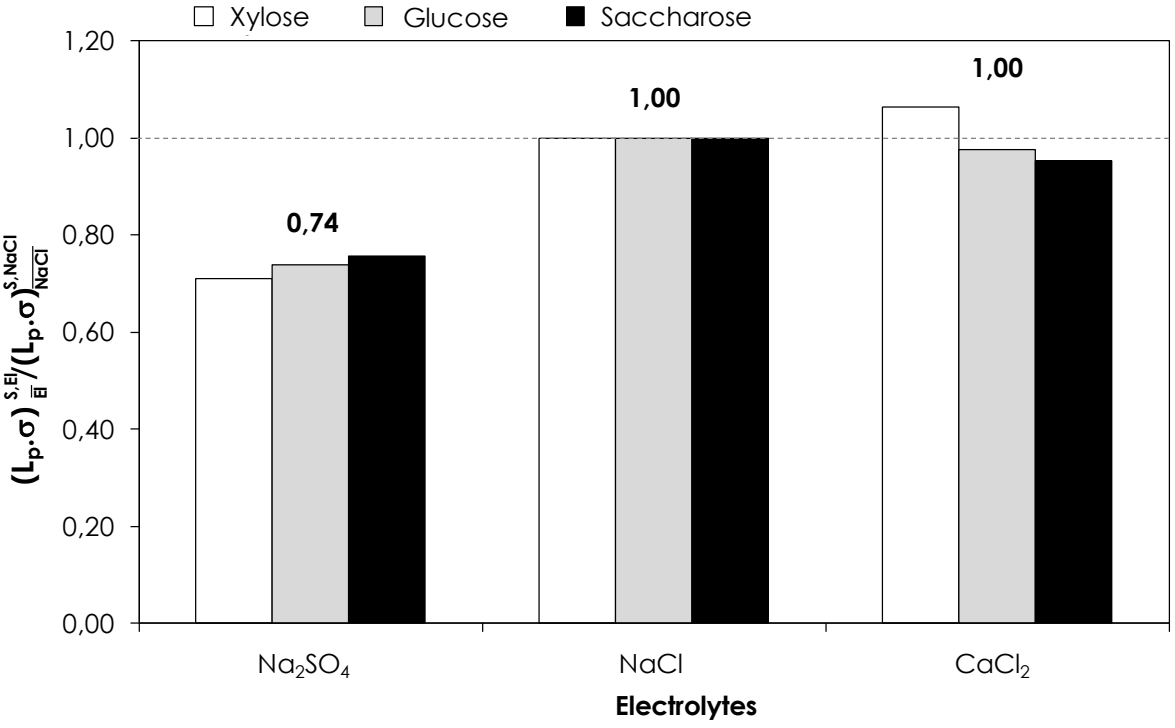


Figure III-1 : Normalisation des produits $L_p.\sigma$ pour des mélanges Sucre/Electrolyte, par le produit pour des mélanges Sucre/NaCl (référence) – Membranes AMX – Solutions S/El - [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Par définition, les rapports présentés pour les 3 sucres dans le cas du NaCl, sont égaux à 1.

Les résultats montrent que les valeurs des rapports pour les trois sucres sont proches, les écarts sont égaux à 6% pour le $CaCl_2$ et 3% pour le Na_2SO_4.

Pour les membranes AMX, l'amplitude de variation du rapport de $L_p.\sigma$ est de 1,4, entre les mélanges Sucre/Na_2SO_4 et Sucre/$CaCl_2$.

De la même façon, nous présentons, sur la Figure III-2, les valeurs normalisées de $L_p.\sigma$ obtenues avec les membranes CMX.

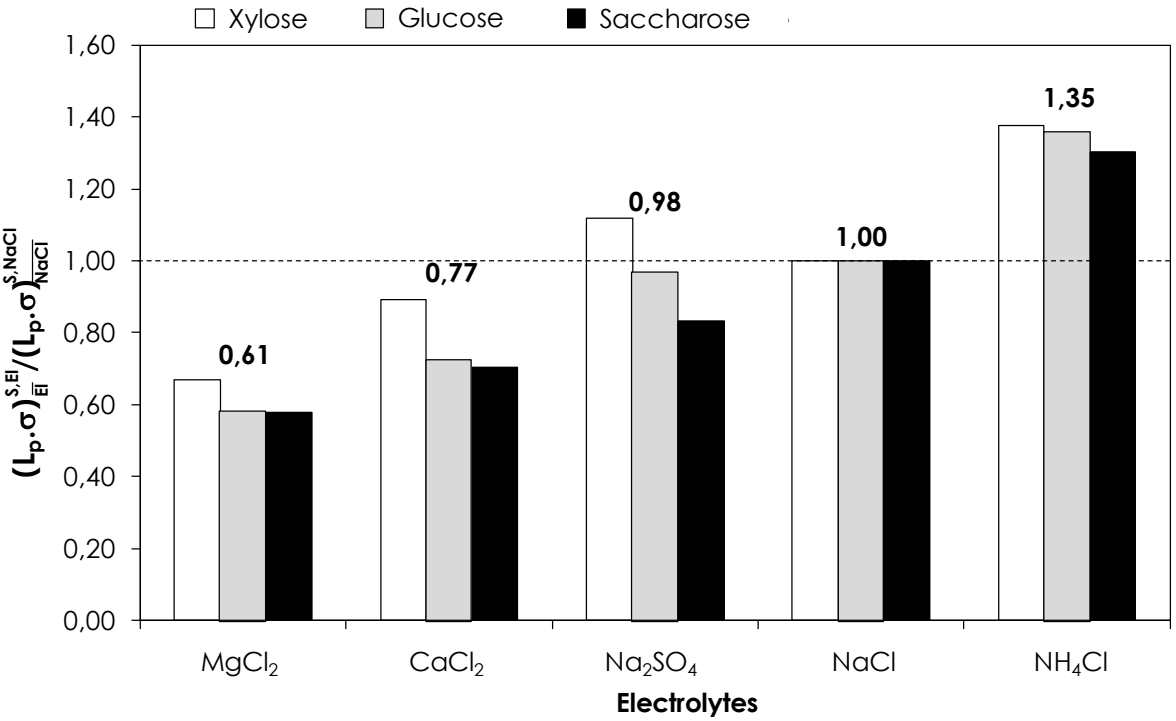


Figure III-2 : Normalisation des produits $L_p.\sigma$ pour des mélanges Sucre/Electrolyte, par le produit pour des mélanges Sucre/NaCl (référence) – Membranes CMX – Solutions S/El - [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

On peut remarquer que, quel que soit l'électrolyte, les valeurs obtenues avec les solutions contenant du xylose sont systématiquement plus élevées que celles obtenues avec le glucose et le saccharose, qui sont, par ailleurs, très proches.
Si on revient aux valeurs reportées dans le Tableau III-2, on peut remarquer que l'ordre des perméabilités obtenues avec le xylose est différent de celui, identique, obtenu avec les deux autres sucres. En effet, la perméabilité obtenue avec la solution Xylose/NaCl est inférieure à celle obtenue avec la solution Xylose/Na_2SO_4 (égale à 9,1X10^{-15} m.Pa^{-1}.s^{-1}).

Nous présentons, sur la Figure III-3, les résultats obtenus en corrigeant la valeur de la perméabilité $L_p.\sigma$ pour la solution Xylose/NaCl, conformément aux sens de variation

observés par ailleurs pour le glucose et le saccharose. La valeur corrigée est prise égale à $9,1X10^{-15}$ $m.Pa^{-1}.s^{-1}$. C'est cette valeur qui sera considérée par la suite.

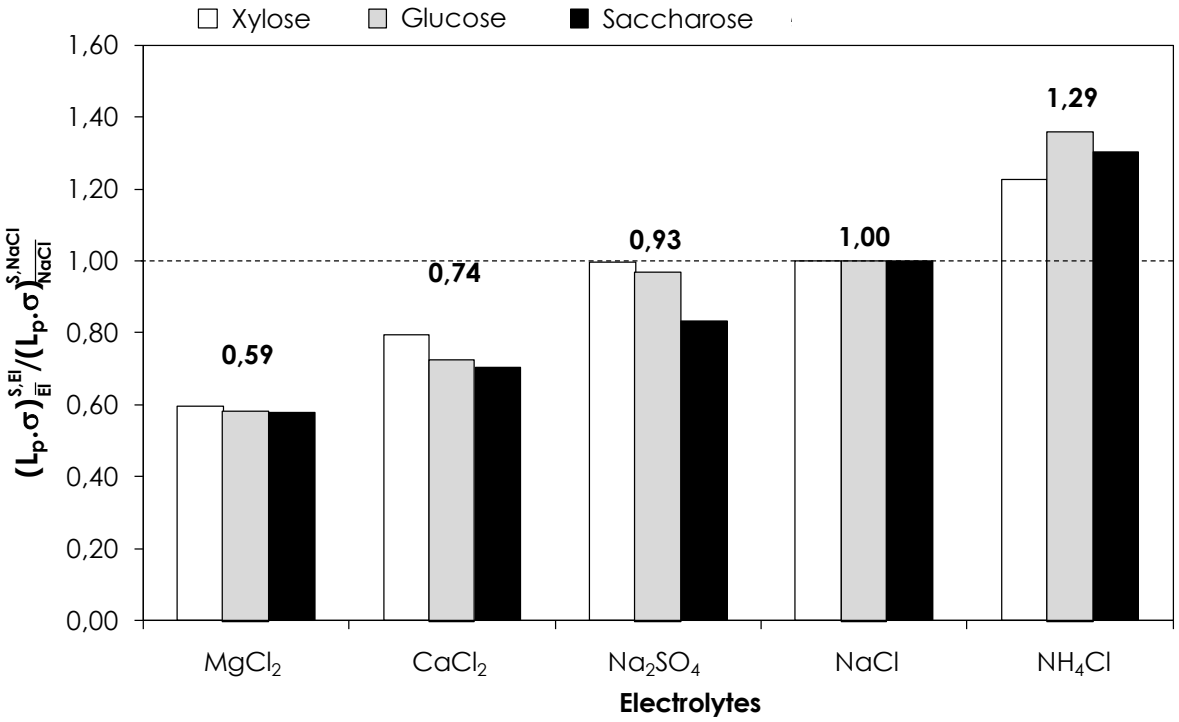


Figure III-3 - Normalisation des produits $L_p.\sigma$ corrigés pour des mélanges Sucre/Electrolyte, par le produit pour des mélanges Sucre/NaCl (référence) – Membranes CMX – Solutions S/El - [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

On constate que les valeurs normalisées des perméabilités obtenues pour les trois espèces sont alors proches. L'écart à la valeur moyenne n'excède pas 9%.
La perméabilité la plus élevée, obtenue pour les expériences avec NH_4Cl, est environ 1,3 fois celle obtenue pour les expériences avec NaCl. Au contraire, la perméabilité minimale, obtenue pour les expériences avec $MgCl_2$, est environ 1,6 fois plus faible que celle pour les expériences avec NaCl.

Une fois la valeur du mélange Xylose/NaCl corrigée, on constate que pour un même contre-ion, la perméabilité au solvant ne varie que très peu. Ainsi, on peut dire que :

$$\left(L_p.\sigma\right)^{S,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,NaCl}_{NaCl}$$

Ainsi, pour les membranes CMX, les valeurs normalisées de $L_p.\sigma$ varient en moyenne d'un facteur 2,2 entre les valeurs extrêmes, obtenues avec les électrolytes $MgCl_2$ (valeur minimale) et NH_4Cl (valeur maximale).

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de solutions Sucre/Electrolyte permettent de mettre en évidence une influence de la composition de l'électrolyte sur le transfert de solvant.

La perméabilité au solvant, caractérisée par le paramètre $L_p.\sigma$, varie selon l'ordre suivant, pour les membranes :

Membranes AMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,Na_2SO_4}_{\overline{Na_2SO_4}} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,CaCl_2}_{\overline{CaCl_2}} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,NaCl}_{\overline{NaCl}}$

Membranes CMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,MgCl_2}_{\overline{MgCl_2}} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,CaCl_2}_{\overline{CaCl_2}} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,Na_2SO_4}_{\overline{Na_2SO_4}} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,NaCl}_{\overline{NaCl}} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,NH_4Cl}_{\overline{NH_4Cl}}$

Par ailleurs, pour un électrolyte donné, la perméabilité $L_p.\sigma$ est fonction de l'espèce considérée. Elle augmente lorsque la masse molaire du sucre augmente, soit :

$$\left(L_p.\sigma\right)^{Xyl,El}_{\overline{El}} < \left(L_p.\sigma\right)^{Glc,El}_{\overline{El}} < \left(L_p.\sigma\right)^{Sac,El}_{\overline{El}}$$

Les variations moyennes du produit de la perméabilité au solvant et du coefficient de réflexion des membranes AMX et CMX pour des mélanges Sucre/Electrolyte par rapport à celui pour des mélanges avec l'électrolyte de référence NaCl sont, respectivement, d'un facteur 1,4 et 2,2.

II. TRANSFERT DE SOLUTE

Les résultats obtenus pour le flux de sucre, $J_{El}^{S,El}$, avec les membranes AMX, sont présentés sur la Figure III-4, pour les trois sucres et les trois électrolytes considérés.

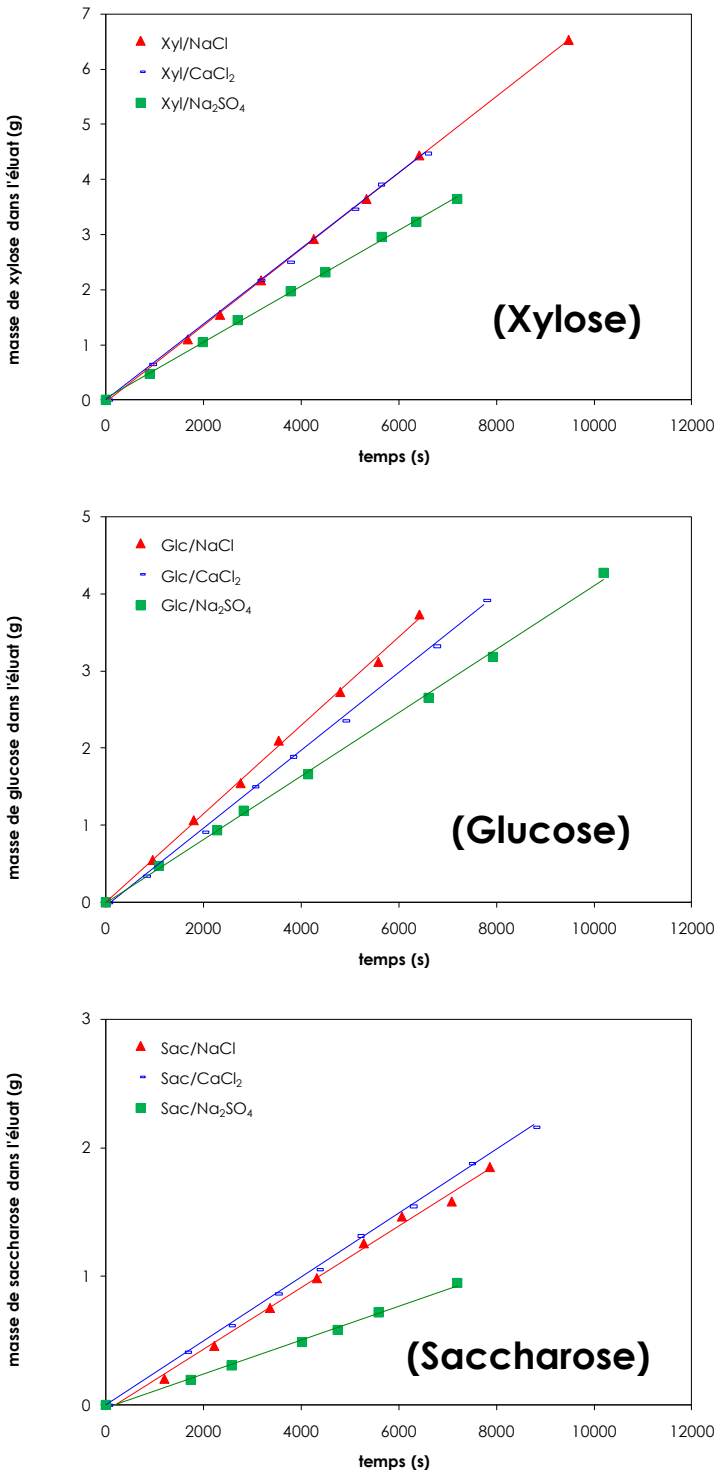


Figure III-4 - Evolution de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps - Membranes AMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Le flux de sucre, $J_{\overline{El}}^{S,El}$, est obtenu à partir des résultats expérimentaux par détermination de la pente des droites représentant l'évolution de la masse de sucre au cours du temps, dans le compartiment Eluat (cf. Chapitre II §II).

La densité de flux massique, $j_{\overline{El}}^{S,El}$, est ensuite calculée en divisant le flux par la surface de membrane.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau III-3.

	Electrolyte	**$10^3 x\, j_{\overline{El}}^{S,El}$ ($g.s^{-1}.m^{-2}$)**		
		Xylose	**Glucose**	**Saccharose**
AMX	NaCl	3,5	2,9	1,2
	$CaCl_2$	3,4	2,5	1,2
	Na_2SO_4	2,5	2,1	0,7

Tableau III-3 – Densités de flux de soluté - Membranes AMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

L'amplitude de variation de la densité de flux de sucre est d'un facteur 5 : de 0,7 à 3,5x10^{-3} g.s^{-1}.m^{-2}.

Les résultats montrent que pour un sucre donné, les densités de flux sont systématiquement plus faibles lorsque l'électrolyte est Na_2SO_4.
Pour le xylose et le saccharose, on obtient des valeurs similaires avec NaCl et $CaCl_2$.
Un écart un peu plus important est obtenu pour le glucose (environ 15%).

Ainsi, pour un sucre donné, les densités de flux varient selon l'ordre suivant :

$$j_{\overline{Na_2SO_4}}^{S,Na_2SO_4} < j_{\overline{CaCl_2}}^{S,CaCl_2} \approx j_{\overline{NaCl}}^{S,NaCl}$$

De la même façon, les résultats acquis avec les membranes CMX, pour les différentes solutions Sucre/Electrolyte considérées, sont représentés sur la Figure III-5.

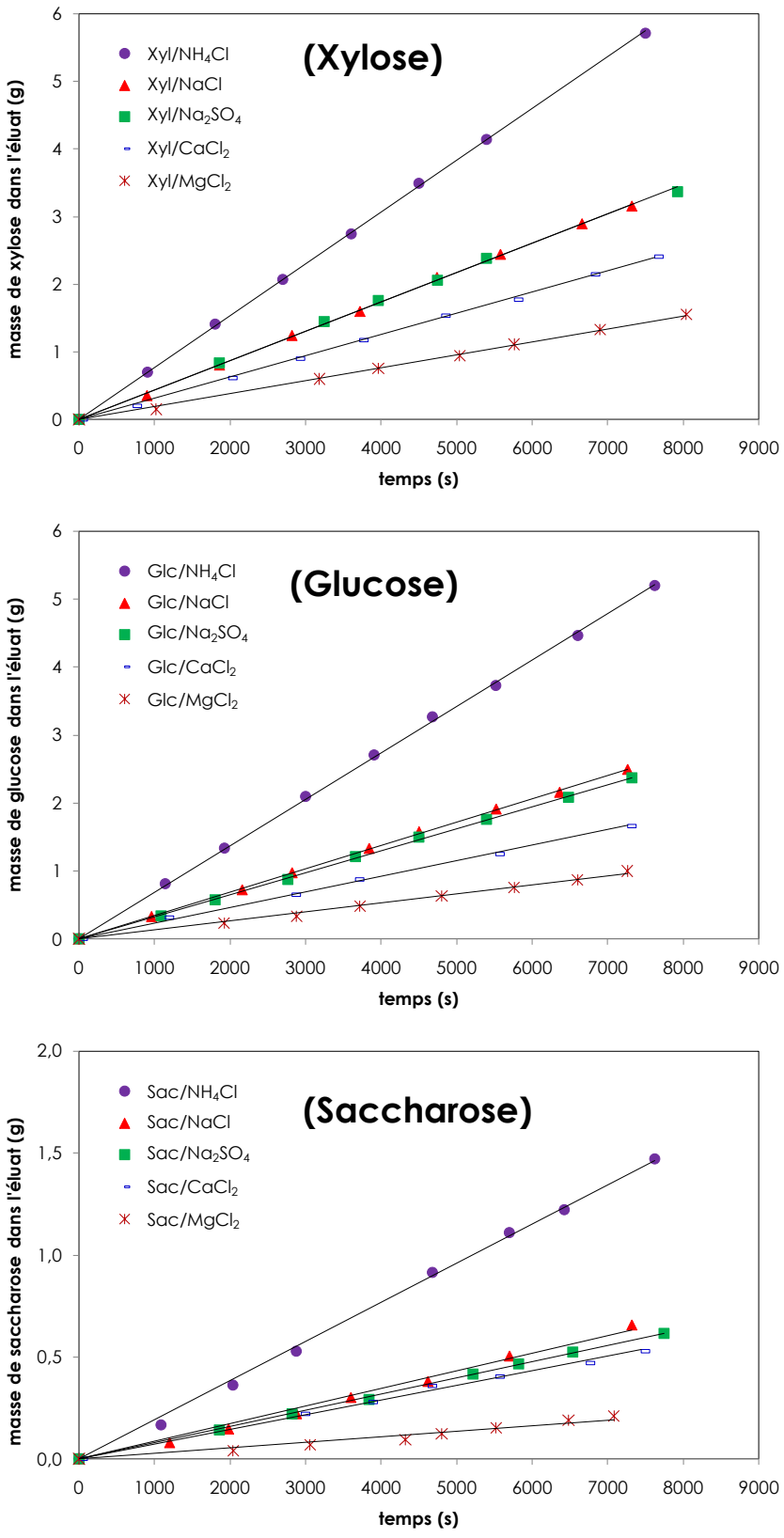


Figure III-5 - Evolution de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps - Membranes CMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Les valeurs obtenues pour la densité de flux massique, $j_{\overline{El}}^{S,El}$, en divisant le flux par la surface de membrane, sont présentées dans Tableau III-4.

	Electrolyte	$10^3 x\, j_{\overline{\Phi}}^{S,El}$ (g.s^{-1}.m^{-2})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
CMX	NH_4Cl	3,8	3,4	1,0
	NaCl	2,2	1,7	0,5
	Na_2SO_4	2,1	1,6	0,4
	$CaCl_2$	1,6	1,1	0,3
	$MgCl_2$	1,0	0,7	0,2

Tableau III-4 – Densités de flux de soluté - Membranes CMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Les résultats montrent que la densité de flux varie d'un facteur 19 : de 0,2 à 3,8x10^{-3} g.s^{-1}.m^{-2}.

Comme précédemment pour le flux de solvant, on constate que, pour un même sucre, la densité de flux varie lorsque l'électrolyte est modifié. On note également que pour les expériences avec NaCl et avec Na_2SO_4, les valeurs des densités de flux sont proches.

En outre, on a un ordre de variation identique pour les trois sucres considérés :

$$j_{\overline{MgCl_2}}^{S,MgCl_2} < j_{\overline{CaCl_2}}^{S,CaCl_2} < j_{\overline{Na_2SO_4}}^{S,Na_2SO_4} \approx j_{\overline{NaCl}}^{S,NaCl} < j_{\overline{NH_4Cl}}^{S,NH_4Cl}$$

Conformément à ce qui est attendu, les résultats avec les deux types de membrane montrent que, pour un même électrolyte, la densité de flux diminue quand la masse molaire du sucre, et donc sa taille, augmente (cf. Tableau III-3 et Tableau III-4).

Cependant, afin de pouvoir comparer les résultats pour des sucres différents, il faut s'affranchir de la différence de pression osmotique entre les solutions. Pour cela, on peut calculer la perméabilité de la membrane au soluté, P_S, en utilisant l'équation suivante (cf. Equation I-2):

$$j_{\overline{\Phi}}^{S,El} = P_{S\overline{El}}^{S,El}.\Delta\Pi_{S/El}$$

Les valeurs obtenues avec les deux types de membranes pour les différentes solutions Sucre/Electrolyte considérées sont reportées dans le Tableau III-5.

	Electrolyte	$10^{10}xP_{S_{\overline{El}}}^{S,El}$ (g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	12,4	9,9	3,5
	$CaCl_2$	12,3	8,7	3,6
	Na_2SO_4	9,1	7,1	1,9
CMX	NH_4Cl	13,6	11,7	2,8
	NaCl	7,8	5,9	1,4
	Na_2SO_4	7,6	5,6	1,2
	$CaCl_2$	5,7	3,9	1,0
	$MgCl_2$	3,5	2,5	0,5

Tableau III-5 – Perméabilités au soluté - Membranes AMX et CMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

On constate tout d'abord que l'ordre de grandeur des perméabilités au soluté, P_S, est proche pour les deux membranes.

Par ailleurs, quel que soit le sucre, des tendances similaires sont observées. La perméabilité au soluté varie lorsque la composition de l'électrolyte, i.e. le contre ion de la membrane, est modifié. Au contraire, lorsque le contre-ion est le même, les perméabilités sont proches. En effet, l'écart est inférieur à 10% entre les valeurs de P_S pour un même soluté et deux électrolytes possédant le même contre-ion.

L'écart à la moyenne entre les valeurs de perméabilités pour deux électrolytes ayant le même contre-ion est globalement faible. On peut donc dire que, pour les membranes AMX : $P_{S_{\overline{CaCl_2}}}^{S,CaCl_2} \approx P_{S_{\overline{NaCl}}}^{S,NaCl}$ et pour les membranes CMX : $P_{S_{\overline{Na_2SO_4}}}^{S,Na_2SO_4} \approx P_{S_{\overline{NaCl}}}^{S,NaCl}$.

Les résultats montrent que pour les membranes AMX, l'amplitude de variation des perméabilités, P_S, est d'un facteur 7 : de 1,9x10^{-10} à 12,4x10^{-10} g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}. Alors que pour les membranes CMX, P_S varie de 0,5x10^{-10} à 13,6x10^{-10} g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}, soit d'un facteur 27 (cf. Tableau III-5).

Pour un électrolyte donné, globalement, la perméabilité P_S diminue lorsque la masse molaire du sucre augmente, quelle que soit la membrane. Les amplitudes de variations sont de l'ordre d'un facteur 3,4 à 4,8 pour les AMX et 4,9 à 7 pour les CMX.

De la même manière que pour le solvant, on peut calculer les valeurs normalisées des perméabilités en considérant NaCl comme électrolyte de référence. Les résultats sont tracés sur la Figure III-6.

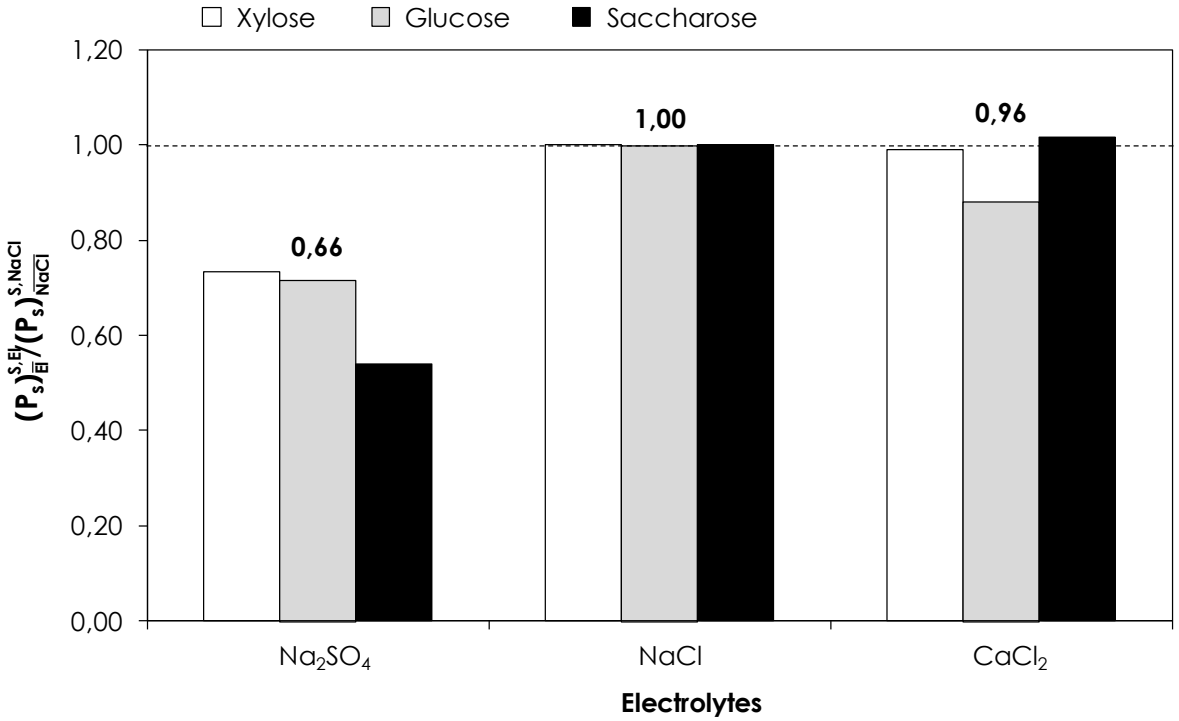


Figure III-6 : Normalisation de la perméabilité au sucre, P_S, en mélange avec El, par la perméabilité de référence – Membranes AMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

On constate que les perméabilités peuvent varier d'un facteur moyen 1,5 en fonction de l'électrolyte en solution. Par ailleurs, des valeurs très proches sont obtenues, quel que soit le sucre considéré, avec les électrolytes NaCl et $CaCl_2$. Les valeurs avec Na_2SO_4 sont significativement plus faibles. De plus, dans ce cas également on peut remarquer que le rapport est d'autant plus faible que la masse molaire du sucre est élevée.

Pour les membranes CMX, l'évaluation quantitative de l'influence de la composition ionique de la solution, en comparaison avec la référence, NaCl, est présentée sur la Figure III-7.

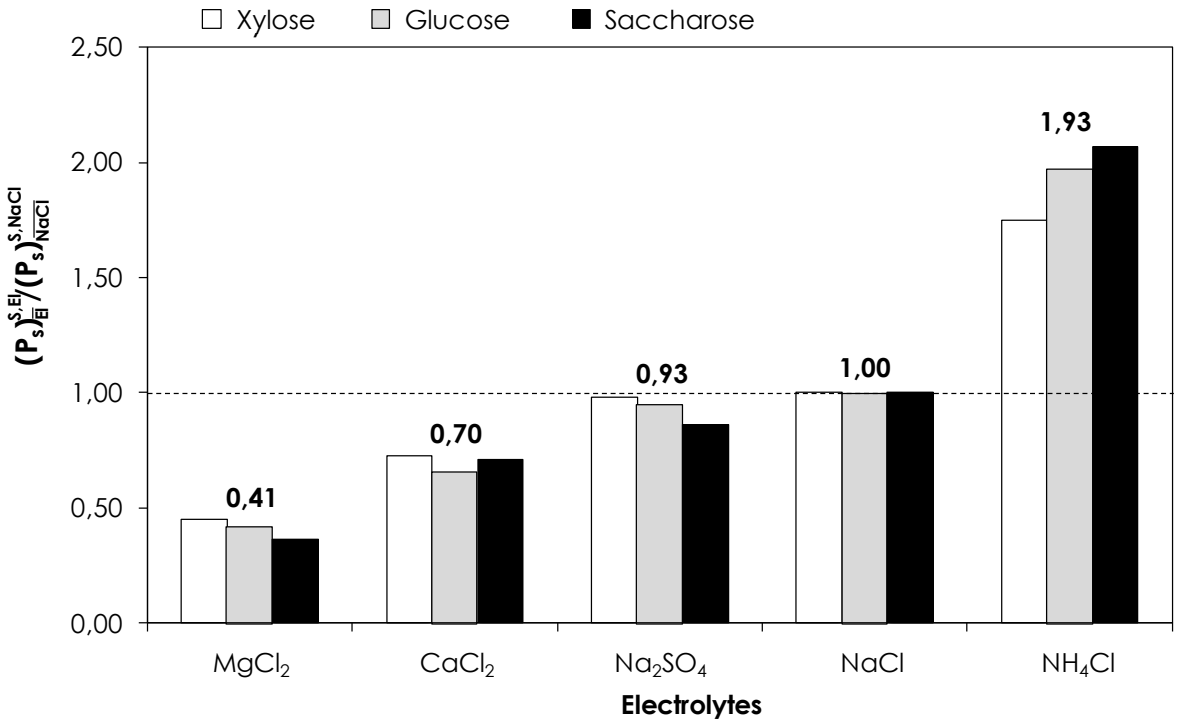


Figure III-7 : Normalisation de la perméabilité au sucre en mélange avec El, par perméabilité de référence – Membranes CMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [E]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Les résultats montrent que, dans nos conditions d'étude, le rapport des perméabilités au sucre des membranes CMX varie d'un facteur 4,8 environ, selon l'électrolyte considéré.

Des valeurs proches sont obtenues avec les électrolytes NaCl et Na_2SO_4. Globalement, les valeurs des perméabilités d'un sucre à l'autre pour un même électrolyte varient peu (cf. Tableau III-6). Cependant, selon les résultats pour les cas extrêmes, $MgCl_2$ et NH_4Cl, il semble que l'effet de l'électrolyte soit d'autant plus sensible que la masse molaire du sucre est élevée. On obtient, en effet, des valeurs décroissantes (pour des masses molaires qui augmentent) lorsque les rapports sont inférieurs à 1 et croissantes (pour des masses molaires qui augmentent) lorsque les rapports sont supérieurs à 1. Cet écart entre les sucres est notamment clair pour les mélanges Sucre/NH_4Cl.

$MgCl_2$	$CaCl_2$	Na_2SO_4	NaCl	NH_4Cl
0,04	0,04	0,06	-	0,17

Tableau III-6 - Valeurs des écart-types entre les perméabilités des sucres, pour un électrolyte donné, correspondants aux histogrammes de la Figure III-7 – Membranes CMX - Solutions S/El - [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

On constate que la valeur de perméabilité la plus élevée est acquise avec un mélange Sucre/NH_4Cl, l'augmentation par rapport à NaCl est d'un facteur 1,9. A l'inverse, la perméabilité pour les mélanges Sucre/$MgCl_2$ est la plus faible, sa diminution par rapport à NaCl est d'un facteur 2,5.

Pour conclure, nous avons observé une influence de la composition ionique de la solution sur la diffusion du xylose, du glucose et du saccharose. En effet, il a été montré que la perméabilité au soluté, P_S, des membranes AMX et CMX dépend de l'électrolyte en présence selon les ordres suivants :

Membranes AMX : $P_{S\overline{Na_2SO_4}}^{S,Na_2SO_4} < P_{S\overline{CaCl_2}}^{S,CaCl_2} \approx P_{S\overline{NaCl}}^{S,NaCl}$

Membranes CMX : $P_{S\overline{MgCl_2}}^{S,MgCl_2} < P_{S\overline{CaCl_2}}^{S,CaCl_2} < P_{S\overline{Na_2SO_4}}^{S,Na_2SO_4} \approx P_{S\overline{NaCl}}^{S,NaCl} < P_{S\overline{NH_4Cl}}^{S,NH_4Cl}$

De plus, la diffusion du sucre diminue lorsque sa masse molaire augmente.

Le facteur de variation des densités de flux de sucre, pour les membranes AMX et CMX est, respectivement, de 5,0 et 19,0.
De même, l'amplitude des variations des perméabilités au sucre est d'un facteur 6,5 pour les AMX et 27,2 pour les CMX.

III. DISCUSSION

Dans un premier temps, nous comparons les ordres de grandeur des perméabilités obtenues dans ce travail avec les quelques valeurs disponibles dans la bibliographie pour des membranes de même type.

En ce qui concerne le transfert de solvant, nous avons des valeurs moyennes de densité de flux et du produit $L_p.\sigma$ qui sont respectivement de l'ordre de $3x10^{-8}$ $m^3.s^{-1}.m^{-2}$ et $10x10^{-15}$ $m.s^{-1}.Pa^{-1}$. Singlande (2006), avec un empilement composé d'AMX et de CMX, a obtenu une densité de flux osmotique de $7x10^{-8}$ $m^3.s^{-1}.m^{-2}$ et un produit $L_p.\sigma$ d'environ $4,5x10^{-15}$ $m.s^{-1}.Pa^{-1}$ dans le cas de solutions d'électrolytes. Bouayad (2006) a étudié les différentes grandeurs de transfert d'électrolytes à travers les membranes CMX. Ses valeurs de densité de flux osmotiques sont d'environ $3,5x10^{-8}$ $m^3.s^{-1}.m^{-2}$, pour des électrolytes (NaCl, KCl, LiCl) à 1 $éq.L^{-1}$.

Les conditions expérimentales de ces études sont différentes de celles de notre travail, puisque les solutés sont dans les deux cas des électrolytes. De plus, Singlande (2006) a étudié les deux types de membranes dans un même empilement. Cependant, l'ordre de grandeur est similaire.

Pour le transfert de soluté, nous avons une densité de flux de soluté moyenne de $2x10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$. Singlande (2006) a une densité de flux de soluté de $3x10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$ pour des expériences de diffusion de l'acide lactique (90 $g.mol^{-1}$), et de $5x10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$ pour des expériences de diffusion de l'acide acétique (60 $g.mol^{-1}$). Etant donné que nos solutés ont des masses molaires de tailles plus importantes, ces résultats permettent de valider l'ordre de grandeur de nos résultats.

Ensuite, pour chaque type de membrane, nos résultats expérimentaux nous ont permis de classer les grandeurs de transfert, pour un sucre donné, en fonction de l'électrolyte utilisé. Les ordres suivants ont été obtenus, identiques pour les grandeurs de transfert relatives au solvant et au soluté:

Membranes AMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,CaCl_2}_{CaCl_2} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,NaCl}_{NaCl}$

$$\text{et } P^{S,Na_2SO_4}_{S\,Na_2SO_4} < P^{S,CaCl_2}_{S\,CaCl_2} \approx P^{S,NaCl}_{S\,NaCl}$$

Membranes CMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,MgCl_2}_{MgCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,CaCl_2}_{CaCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,NaCl}_{NaCl} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,NH_4Cl}_{NH_4Cl}$

$$\text{et } P^{S,MgCl_2}_{S\,MgCl_2} < P^{S,CaCl_2}_{S\,CaCl_2} < P^{S,Na_2SO_4}_{S\,Na_2SO_4} \approx P^{S,NaCl}_{S\,NaCl} < P^{S,NH_4Cl}_{S\,NH_4Cl}$$

Or, nous avons vu, dans le Chapitre I, que les ions peuvent être classés selon leur hydratation [Chaplin (2009); Kunz et al. (2004); Lopez-Leon et al. (2003)]. La Figure ci-dessous rappelle la classification des ions considérés dans cette étude (cf. Figure I-1).

Anions	**SO_4^{2-} > Cl^-**
Cations	**Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > NH_4^+**

On constate que l'ordre des grandeurs de transfert obtenu est en relation directe avec l'échelle d'hydratation des ions, et plus précisément avec l'hydratation du contre-ion de la membrane. En effet, plus le contre-ion est hydraté, plus la valeur de la grandeur de transfert est faible.

Pour chaque type de membrane, la valeur la plus faible du produit $L_p.\sigma$ est atteinte pour le sucre de plus petite taille, avec le contre-ion le plus hydraté. La valeur la plus élevée du produit $L_p.\sigma$ est quant à elle obtenue pour le sucre de plus grande taille, avec le contre-ion le moins hydraté.

Concernant le transfert de soluté, la valeur la plus faible de la perméabilité est atteinte pour le sucre de plus grande taille, avec le contre-ion le plus hydraté. La valeur la plus élevée est obtenue pour le sucre de plus petite taille, avec le contre-ion le moins hydraté.

Du point de vue quantitatif, les ordres de grandeur des variations de perméabilité sont les suivants :

- $L_p.\sigma$: variations d'un facteur 2 pour AMX et 3 pour CMX,
- P_S : variations d'un facteur 7 pour AMX et 27 pour CMX.

On remarque donc que la modification de l'électrolyte a beaucoup plus d'impact sur le transfert de soluté que sur le transfert de solvant. Les variations sont en outre plus importantes dans le cas des membranes CMX.

Pour un même électrolyte, NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, on remarque (cf. Tableau III-5) que les perméabilités au soluté des membranes AMX sont systématiquement plus élevées que les celles des membranes CMX.

Entre les sucres de taille la plus faible (le xylose) et la plus élevée (le saccharose), la perméabilité varie de façon significative. Le Tableau III-7 regroupe les facteurs de

variation des perméabilités au soluté pour les mélanges Xylose/Electrolyte et Saccharose/Electrolyte. Ces valeurs montrent dans quelle proportion la perméabilité P_S peut varier entre deux solutés pour chacun des types de membranes, dans cette étude, mais aussi la sensibilité des membranes aux modifications de composition des solutions au contact.

Electrolytes	AMX	CMX
NaCl	3,5	5,7
Na_2SO_4	4,8	6,5
$CaCl_2$	3,5	5,9

Tableau III-7 - Facteurs de variations de la perméabilité au soluté entre les mélanges Xyl/El et Sac/El – Solution S/El – [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} – T= 25 °C

On constate que, pour un électrolyte donné, les membranes CMX sont plus sensibles que les membranes AMX.

Le modèle présenté dans le Chapitre I permet de relier les grandeurs de transfert aux propriétés des solutés (le rayon de soluté r_s) et des membranes (l'épaisseur e, la porosité ϕ et le rayon de pore r_p). Les équations correspondantes (I-9 et I-11) sont reportées ci-dessous :

$$\frac{D_{app}}{D_{i,solv}} = \phi.(1-\lambda)^2$$

$$L_P.\sigma = \frac{\phi}{8.e.\mu_{solv}}.r_P^{\,2}.\left(1-(1-\lambda)^2\right)$$

Avec $\lambda = \frac{r_S}{r_P}$

Les valeurs des densités de flux de soluté permettent de déterminer les coefficients de diffusion apparents, grâce à l'Equation I-3, connaissant le gradient de concentration et l'épaisseur de la membrane.

Les valeurs utilisées pour les épaisseurs sont égales respectivement à 1,33x10^{-4} m et 1,58x10^{-4} m, pour les membranes AMX et CMX (cf. Chapitre V). Toutes les expériences sont effectuées avec un gradient de concentration proche de 1 M.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau III-8.

	Electrolyte	$10^{12}xD_{app}$ ($m^2.s^{-1}$)		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	3,1	2,1	0,5
	$CaCl_2$	3,0	1,9	0,5
	Na_2SO_4	2,3	1,5	0,3
CMX	NH_4Cl	4,0	3,0	0,5
	NaCl	2,3	1,5	0,2
	Na_2SO_4	2,2	1,4	0,2
	$CaCl_2$	1,7	1,0	0,2
	$MgCl_2$	1,0	0,6	0,1

Tableau III-8 - Coefficients de diffusion apparents des sucres ($x10^{12}$ $m^2.s^{-1}$) – Membranes AMX et CMX - Solutions S/El – [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} – T= 25 °C

On peut comparer ces valeurs à celles obtenues dans d'autres études. Singlande (2006) a observé la diffusion d'acides lactique (90 $g.mol^{-1}$) et acétique (60 $g.mol^{-1}$) à travers un empilement alterné d'AMX et de CMX. Pour l'acide lactique (j= $3x10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$), elle a obtenu un coefficient de diffusion à travers la membrane, D_{app}, de 7,5 $x10^{-12}$. Pour l'acide acétique (j= $5x10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$), elle a trouvé un D_{app} de $17,5x10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$. Les coefficients de diffusion apparents moyens de notre étude, pour les deux types de membranes et l'ensemble des électrolytes, sont de $2,5x10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ pour le xylose, $1,6x10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ pour le glucose et $0,3x10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ pour le saccharose. En sachant que la masse molaire du soluté joue sur la valeur du coefficient de diffusion à travers la membrane, on note que l'ordre de grandeur est identique à celui de notre étude.

Les coefficients de diffusion apparents sont ensuite comparés aux coefficients de diffusion en solution à dilution infinie, $D_{i,solv}$. L'effet de la viscosité de la solution est également considéré et les valeurs sont donc corrigées grâce à la relation rappelée ci-dessous (cf. Equation I-8), en utilisant les valeurs de viscosité de l'eau (μ_W) et des électrolytes (μ_{El}) données dans le Chapitre II.

$$D_{i,solv} = D_{i,0} \cdot \frac{\mu_W}{\mu_{El}}$$

Cette relation suppose par ailleurs que la variation du rayon du soluté en fonction de la composition de la solution est négligeable.

Les valeurs du rapport $D_{i,solv}/D_{app}$ ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau III-9.

	Electrolyte	$D_{i,solv}/D_{app}$		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	229	293	1050
	$CaCl_2$	206	295	919
	Na_2SO_4	297	388	1847
CMX	NH_4Cl	196	232	1227
	NaCl	306	410	2273
	Na_2SO_4	297	412	2517
	$CaCl_2$	375	558	2852
	$MgCl_2$	614	883	5625

Tableau III-9 - Rapports des coefficients de diffusion des sucres en solution à dilution infinie et des coefficients de diffusion apparents – Membranes AMX et CMX – Solutions S/El – [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} – T= 25 °C

Comme prévu par le modèle, on constate que la valeur du rapport diminue lorsque la masse molaire du sucre, et donc son rayon r_s, augmente.
De plus, les résultats montrent que la modification de l'électrolyte a plus d'impact sur le transfert de saccharose que sur les autres sucres.

Les valeurs obtenues pour les paramètres caractéristiques du transfert de solvant et de soluté, respectivement $L_p.\sigma$ et $D_{app}/D_{i,solv}$,sont rapprochées dans le Tableau III-10.

	Conditionnement	10^{15}x $L_p.\sigma$			10^3x $D_{app}/D_{i,solv}$		
		Xyl	Glc	Sac	Xyl	Glc	Sac
AMX	NaCl	10,4	12,2	12,2	4,37	3,42	0,95
	$CaCl_2$	11,1	11,9	11,9	4,86	3,39	1,09
	Na_2SO_4	7,4	9,0	9,0	3,37	2,58	0,54
CMX	NH_4Cl	11,2	13,3	13,3	5,11	4,30	0,81
	NaCl	9,1	9,8	9,8	3,27	2,44	0,44
	Na_2SO_4	9,1	9,5	9,5	3,36	2,43	0,40
	$CaCl_2$	7,2	7,1	7,1	2,67	1,79	0,35
	$MgCl_2$	5,4	5,7	5,7	1,63	1,13	0,18

Tableau III-10 - Grandeurs caractéristiques du transfert de solvant ($L_p.\sigma$) et de soluté ($D_{app}/D_{i,solv}$) - Membranes AMX et CMX - Solutions S/El – [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1} – T= 25 °C

Selon les équations précédentes de $D_{app}/D_{i,solv}$ et de $L_p.\sigma$, il existe une relation entre le transfert de soluté et le transfert de solvant.

La Figure III-8, présente la variation du rapport $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de $L_p.\sigma$.

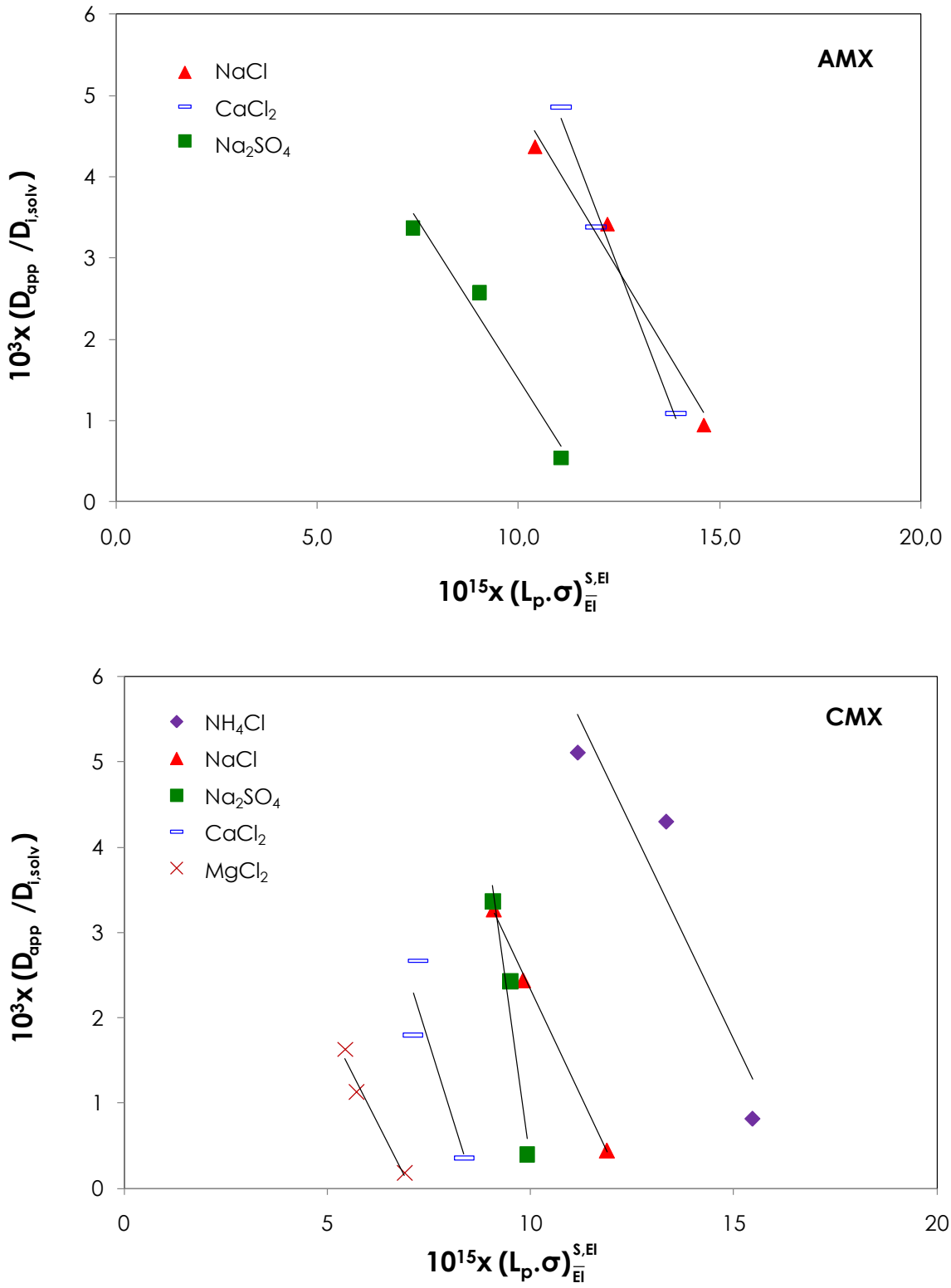


Figure III-8 - Rapport des coefficients de diffusion en fonction du produit $L_p.\sigma$ – Membranes AMX et CMX – Solutions S/EI – [S]= 1 M ; [EI]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Par identification des équations précédentes, nous pouvons écrire l'équation des droites obtenues sur la Figure III-8:

$$\frac{D_{app}}{D_{i,solv}} = \phi - \frac{8.e.\mu_{solv}}{r_P^{\,2}}.L_P.\sigma \qquad \textbf{III-1}$$

Les valeurs des pentes et des coefficients de régression linéaire, R, sont reportées en Annexe E.

Les résultats montrent qu'il existe bien, pour un système Membrane/Electrolyte donné, une corrélation linéaire entre $D_{app}/D_{i,solv}$.

Dans le cas des solutions Sucre/Electrolyte, nous avons vu précédemment que la variation du transfert en fonction de la composition ionique provient du couplage de deux contributions. En effet, cette composition peut affecter les propriétés de la membrane, c'est à dire son épaisseur e, la taille équivalente de pore, r_p, ou la fraction de volume libre, ϕ. Elle peut également provoquer une variation de la taille des solutés, r_s, par suite d'une modification de leur hydratation.
Par conséquent, aucune exploitation plus poussée du modèle n'est envisageable à ce stade.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la composition de l'électrolyte sur le transfert de solvant et de soluté à travers des membranes échangeuses de cations et d'anions.

Les grandeurs caractérisant le transfert du solvant et des sucres ont été déterminées à partir de mesures expérimentales. Les valeurs ainsi obtenues sont cohérentes vis-à-vis de celles disponibles dans la bibliographie.
Nous avons montré que les grandeurs de transfert, $L_p.\sigma$, et, P_S, s'ordonnent de la façon suivante :

Membranes AMX : $(L_p.\sigma)^{S,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} < (L_p.\sigma)^{S,CaCl_2}_{CaCl_2} \approx (L_p.\sigma)^{S,NaCl}_{NaCl}$

et $P_S^{S,Na_2SO_4}_{\overline{Na_2SO_4}} < P_S^{S,CaCl_2}_{\overline{CaCl_2}} \approx P_S^{S,NaCl}_{\overline{NaCl}}$

Membranes CMX : $(L_p.\sigma)^{S,MgCl_2}_{MgCl_2} < (L_p.\sigma)^{S,CaCl_2}_{CaCl_2} < (L_p.\sigma)^{S,Na_2SO_4}_{Na_2SO_4} \approx (L_p.\sigma)^{S,NaCl}_{NaCl} < (L_p.\sigma)^{S,NH_4Cl}_{NH_4Cl}$

et $P_S^{S,MgCl_2}_{\overline{MgCl_2}} < P_S^{S,CaCl_2}_{\overline{CaCl_2}} < P_S^{S,Na_2SO_4}_{\overline{Na_2SO_4}} \approx P_S^{S,NaCl}_{\overline{NaCl}} < P_S^{S,NH_4Cl}_{\overline{NH_4Cl}}$

Nous avons mis en évidence le fait que cet ordre suit celui caractérisant l'hydratation des ions et particulièrement des contre-ions de la membrane. Ainsi, pour une membrane donnée, le transfert est d'autant plus faible que le contre ion présent dans l'électrolyte est hydraté.
Quantitativement, la modification de l'électrolyte a plus d'impact sur le transfert du soluté que sur celui du solvant. De plus, les variations sont plus importantes dans le cas des membranes CMX. Enfin, elles sont d'autant plus grandes que la masse molaire, et donc la taille du sucre, est élevée.

Conformément à la prédiction du modèle, une corrélation linéaire a été obtenue entre les grandeurs $D_{app}/D_{i,solv}$ et $L_p.\sigma$. Aucune exploitation plus poussée n'est cependant possible dans les conditions considérées. En effet, dans le cas de solutions Sucre/Electrolyte, l'influence de la composition ionique provient du couplage des deux contributions, intimement liées, évoquées précédemment.

Nous nous proposons dans le chapitre suivant de réaliser une étude avec des solutions Sucre/Eau afin d'identifier la seule contribution provenant du changement des propriétés des membranes.

Chapitre IV. Etude des systèmes Sucre/Eau : Influence du conditionnement de la membrane

I. Transfert de solvant

II. Transfert de soluté

III. Discussion

Conclusion

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté et discuté les résultats concernant le transfert de matière dans des systèmes Sucre/Electrolyte de composition variable.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au transfert dans les systèmes Sucre/Eau, en utilisant des membranes préalablement conditionnées dans les différentes solutions électrolytiques considérées précédemment.

L'objectif est ainsi de mettre en évidence la contribution du changement de propriétés de la membrane en fonction de la composition de la solution de conditionnement.

Dans un premier temps, les grandeurs du transfert de solvant et de soluté à travers les membranes échangeuses d'ions conditionnées avec différentes solutions d'électrolytes sont déterminées. Ces résultats sont ensuite discutés. Enfin, les variations des paramètres caractéristiques de la structure de la membrane (la fraction de volume libre et le rayon de pore) sont évaluées en fonction du conditionnement de la membrane, à partir du modèle.

I. TRANSFERT DE SOLVANT

Comme précédemment, la valeur du flux osmotique, $J_{\overline{El}}^{os,W}$, est obtenue en faisant la moyenne des pentes des droites V=f(t) pour les compartiments Eluat et Alimentation. L'écart maximum n'excède pas 15%. La densité de flux osmotique, $j_{\overline{El}}^{os,W}$, est ensuite calculée en divisant le flux osmotique par la surface de membrane mise en œuvre.

Les valeurs de densité de flux obtenues pour les différentes conditions expérimentales avec les solutions Sucre/Eau sont présentées dans le Tableau IV-1.

	Conditionnement	$10^8 x\, j_{El}^{os,W}$ ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	3,2	3,5	4,3
	$CaCl_2$	3,5	3,8	4,6
	Na_2SO_4	2,3	2,3	3,3
CMX	NH_4Cl	3,2	3,9	5,3
	NaCl	2,7	2,8	3,8
	Na_2SO_4	-	-	3,7
	$CaCl_2$	1,9	1,9	2,5
	$MgCl_2$	1,5	1,7	1,9

Tableau IV-1 – Densités de flux osmotique – Membranes AMX et CMX - Solutions S/W - T= 25 °C

Pour les membranes AMX, les valeurs varient de $2,3x10^{-8}$ à $4,6x10^{-8}$ $m^3.m^{-2}.s^{-1}$, soit une amplitude d'un facteur 2. Pour les membranes CMX, la variation maximale est d'un facteur 3,5 (de $1,5x10^{-8}$ à $5,3x10^{-8}$ $m^3.m^{-2}.s^{-1}$).

Pour un sucre donné, on constate que la densité de flux osmotique varie en fonction de l'électrolyte utilisé pour le conditionnement, en particulier lorsque le contre-ion de la membrane est modifié. Au contraire, des valeurs très proches sont obtenues avec des électrolytes contenant des contre ions identiques (Cl^- pour AMX, et Na^+ pour CMX).

Les résultats permettent d'ordonner les flux de la façon suivante:

pour les membranes AMX : $j_{Na_2SO_4}^{os,W} < j_{NaCl}^{os,W} \approx j_{CaCl_2}^{os,W}$

pour les membranes CMX : $j_{MgCl_2}^{os,W} < j_{CaCl_2}^{os,W} < j_{Na_2SO_4}^{os,W} \approx j_{NaCl}^{os,W} < j_{NH_4Cl}^{os,W}$

Afin de comparer les résultats obtenus pour les différents sucres, il est nécessaire de déterminer les valeurs du produit $L_p.\sigma$ afin de s'affranchir de la différence de pression osmotique. Ces valeurs, reportées dans le Tableau IV-2, sont calculées grâce à l'Equation I-1.

Nous rappelons que les gradients de pression osmotique sont égaux à $28x10^5$ Pa pour les solutions de xylose, $29x10^5$ Pa pour les solutions de glucose et $35x10^5$ Pa pour les solutions de saccharose (cf. Tableau II-10).

	Conditionnement	$10^{15}x\left(L_p.\sigma\right)_{EI}^{S,W}$ (m.s^{-1}.Pa^{-1})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	11,5	12,2	12,2
	$CaCl_2$	12,6	13,0	13,2
	Na_2SO_4	8,3	8,1	9,3
CMX	NH_4Cl	11,4	13,6	15,2
	NaCl	9,4	9,5	10,9
	Na_2SO_4	-	-	10,5
	$CaCl_2$	6,7	6,7	7,1
	$MgCl_2$	5,2	5,8	5,5

Tableau IV-2 – Valeurs du produit $L_p.\sigma$ - Membranes AMX et CMX - Solutions S/W - T=25°C

On peut remarquer que les valeurs obtenues pour les deux types de membranes sont du même ordre de grandeur.
Pour les membranes AMX, le produit $L_p.\sigma$ varie de 8,1x10^{-15} à 13,2x10^{-15} m.s^{-1}.Pa^{-1} soit une variation d'un facteur 1,7. Pour les membranes CMX, le produit $L_p.\sigma$ varie d'un facteur 2,9 (de 5,2x10^{-15} à 15,2x10^{-15} m.s^{-1}.Pa^{-1}).

Pour un même conditionnement, on constate que, globalement, les valeurs du produit $L_p.\sigma$ augmentent avec la masse molaire du sucre.

Comme précédemment à partir des valeurs des densités de flux osmotique, on confirme que pour un sucre donné, les valeurs de $L_p.\sigma$ varient lorsque le contre-ion de l'électrolyte de conditionnement varie.
Les valeurs s'ordonnent de la façon suivante :

Membranes AMX : $\left(L_p.\sigma\right)_{Na_2SO_4}^{S,W} < \left(L_p.\sigma\right)_{CaCl_2}^{S,W} \approx \left(L_p.\sigma\right)_{NaCl}^{S,W}$

Membranes CMX : $\left(L_p.\sigma\right)_{MgCl_2}^{S,W} < \left(L_p.\sigma\right)_{CaCl_2}^{S,W} < \left(L_p.\sigma\right)_{Na_2SO_4}^{S,W} \approx \left(L_p.\sigma\right)_{NaCl}^{S,W} < \left(L_p.\sigma\right)_{NH_4Cl}^{S,W}$

Afin d'évaluer quantitativement l'influence du conditionnement sur le produit $L_p.\sigma$, nous avons calculé les rapports des valeurs de $L_p.\sigma$ obtenues pour un conditionnement donné sur celles obtenues pour le conditionnement de référence (NaCl comme électrolyte).

Les résultats obtenus avec la membrane AMX sont reportés sur la Figure III-1.

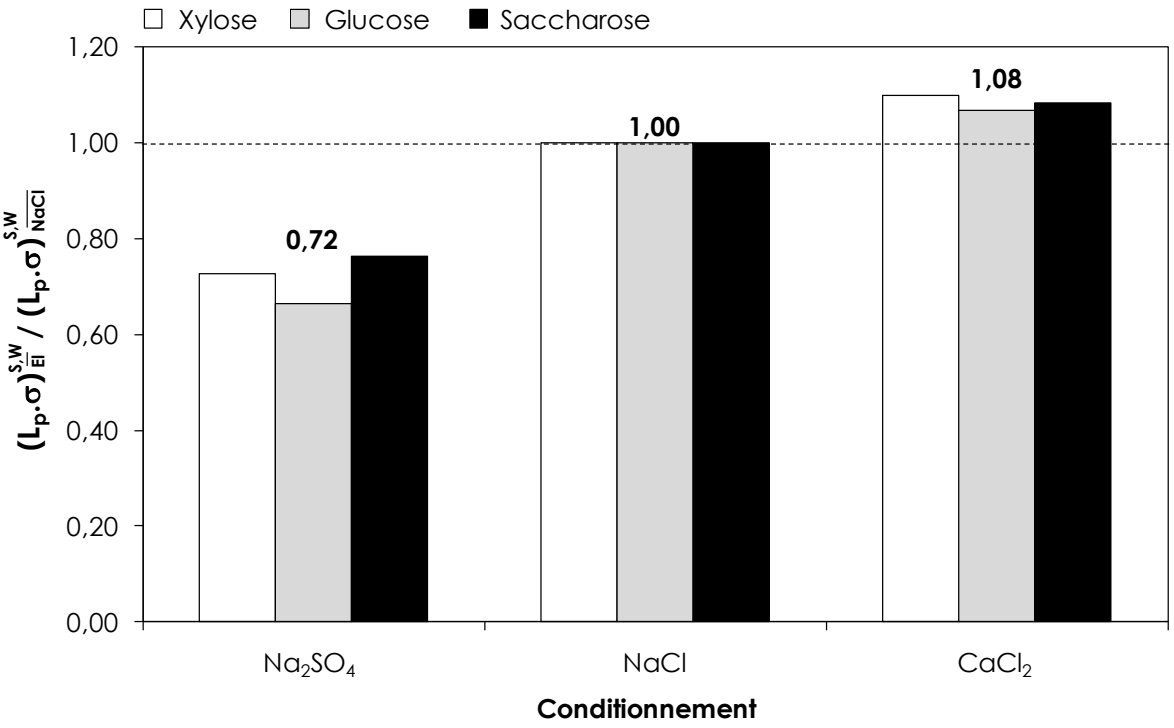


Figure IV-1 : Normalisation des produits $L_p.\sigma$ pour des membranes conditionnées avec $\overline{EI}$ par le produit pour des membranes conditionnées avec $\overline{NaCl}$ (référence) – Membranes AMX – Solutions S/W - T= 25 °C

Par définition, les valeurs avec NaCl pour les trois sucres sont égales à 1.
Les résultats montrent que, pour un électrolyte de conditionnement donné, les valeurs des rapports correspondant aux différents sucres sont proches, les écart-types sont inférieurs à 5%. On observe une variation maximale d'un facteur 1,6 entre les rapports moyens des produits $L_p.\sigma$ pour les conditionnements Na_2SO_4 et $CaCl_2$.

Pour un contre ion commun, i.e. NaCl versus $CaCl_2$, les valeurs sont semblables. Dans le cas d'un conditionnement avec $CaCl_2$, la valeur moyenne est égale à 1,1. La perméabilité est donc plus élevée d'environ 10% par rapport au cas où le conditionnement est NaCl. Au contraire, pour le conditionnement Na_2SO_4, $L_p.\sigma$ est égal à 0,7 fois celui pour un conditionnement NaCl.

De la même façon, les rapports des produits $L_p.\sigma$ obtenus avec les membranes CMX sont reportés sur la Figure IV-2.

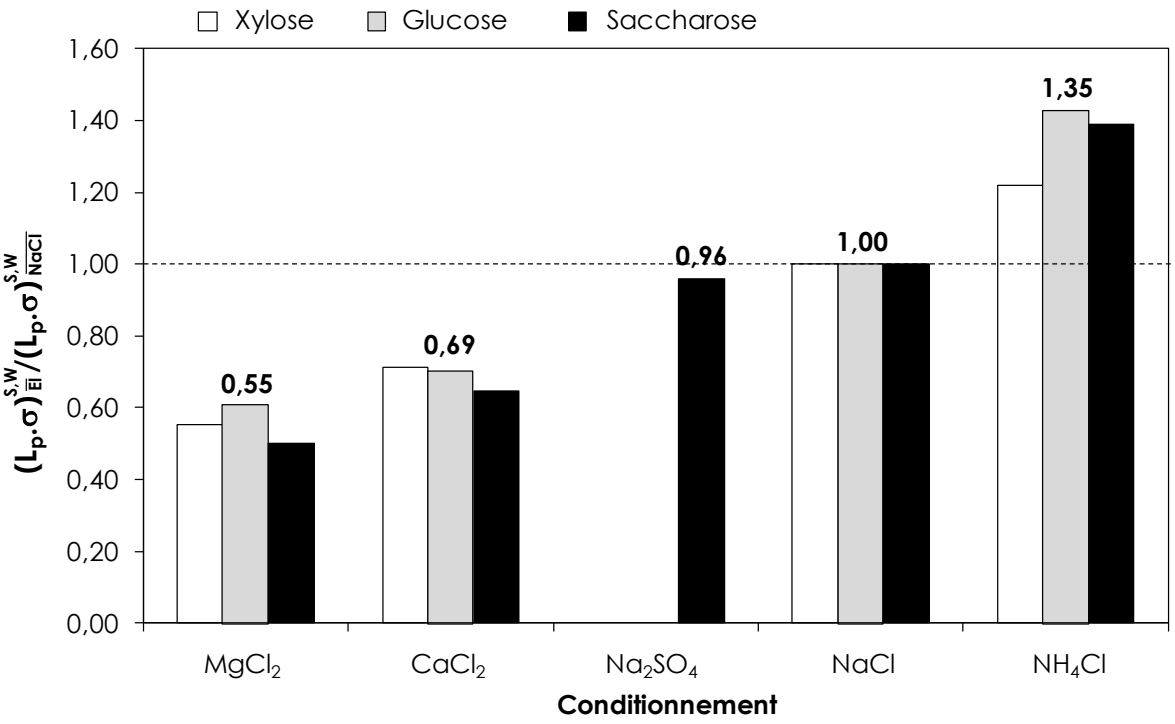


Figure IV-2 : Normalisation des produits $L_p.\sigma$ pour des membranes conditionnées avec $\overline{El}$ par le produit pour des membranes conditionnées avec $\overline{NaCl}$ (référence) – Membranes CMX – Solutions S/W - T= 25 °C

Comme précédemment avec les membranes AMX, on constate que, pour un conditionnement donné, les valeurs obtenues avec les différents sucres sont proches, l'écart-type est d'environ 10%.

Le facteur de variation entre les valeurs extrêmes des rapports de $L_p.\sigma$ ($MgCl_2$ et NH_4Cl) est de 2,4.

On constate que le produit $L_p.\sigma$ le plus élevé est atteint lorsque les membranes sont conditionnées avec NH_4Cl, l'augmentation par rapport à NaCl est d'un facteur 1,3. A l'inverse, le produit $L_p.\sigma$ pour les conditionnements $MgCl_2$ est le plus faible, sa diminution par rapport à NaCl est d'un facteur 1,8.

Les résultats concernant le transfert de solvant permettent de mettre en évidence une influence de la composition de l'électrolyte de conditionnement.
Quantitativement, la densité de flux de solvant varie, pour les différents conditionnements considérés, d'un facteur 2,0 pour les membranes AMX et 3,5 pour les membranes CMX. Dans les mêmes conditions, les valeurs de $L_p.\sigma$ varient d'un facteur 1,6 et 2,6, pour les membranes AMX et CMX respectivement.

Par ailleurs, nous avons montré que le produit $L_p.\sigma$ de la membrane dépend de la nature du contre ion, cation pour les CMX et anion pour les AMX.
Pour un sucre donné, les valeurs obtenues pour le produit $L_p.\sigma$ peuvent être classées de la façon suivante :

Membranes AMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{Na_2SO_4} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{CaCl_2} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NaCl}$

Membranes CMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{MgCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{CaCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{Na_2SO_4} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NaCl} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NH_4Cl}$

Enfin, pour un conditionnement donné, les valeurs de $L_p.\sigma$ avec le saccharose sont plus élevées que celles avec le xylose ou le glucose, qui sont, par ailleurs, similaires.

$$\left(L_p.\sigma\right)^{xyl,W}_{Ei} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{glc,W}_{Ei} < \left(L_p.\sigma\right)^{sac,W}_{Ei}$$

Par contre, en normalisant les perméabilités par rapport à celles avec NaCl, on a des valeurs très proches pour les trois sucres considérés.

II. TRANSFERT DE SOLUTE

La Figure II-6 présente la variation de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps, pour les solutions Sucre/Eau, pour différents électrolytes.

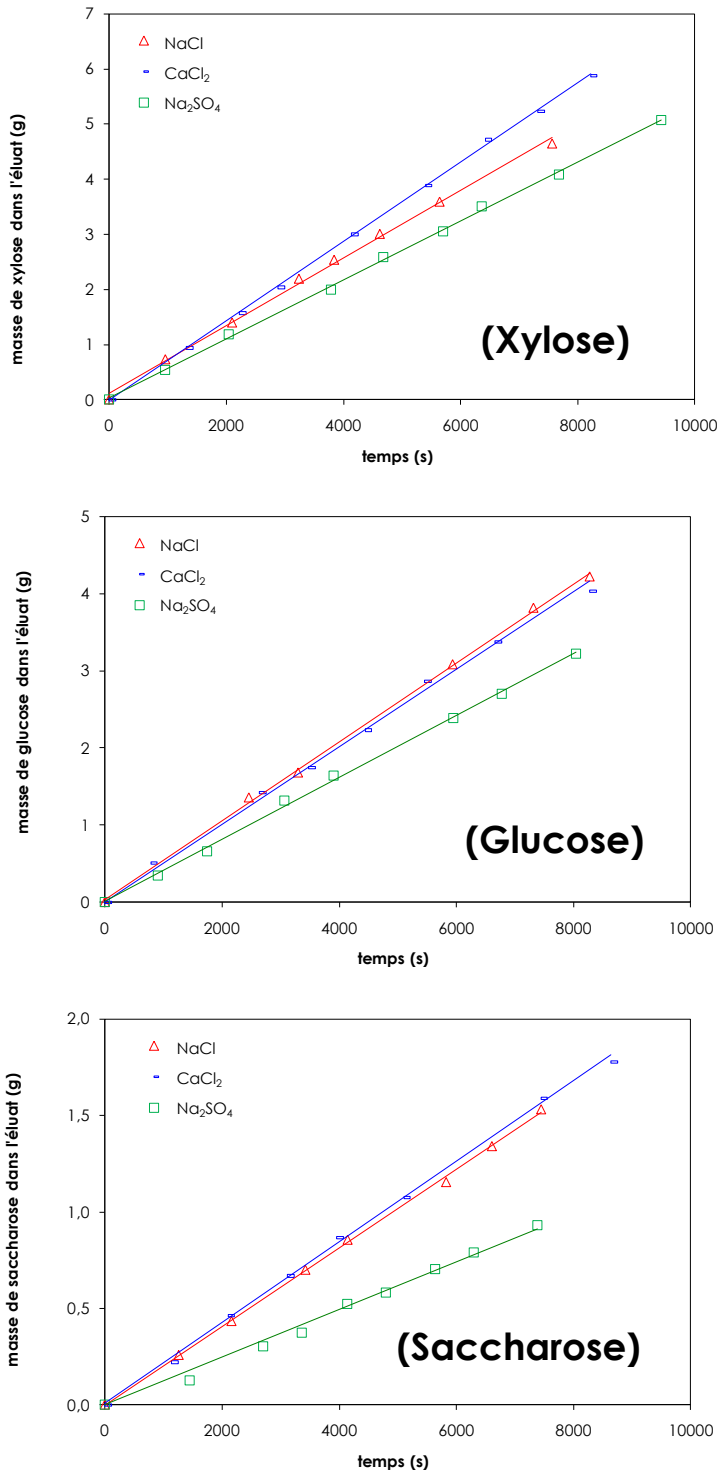


Figure IV-3 : Evolution de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps pour différents conditionnements - Membranes AMX – Solutions S/W - [S]= 1 M – T= 25 °C

Le flux de sucre $J_{\overline{B}}^{S,W}$ est déterminé à partir de la pente des droites m=f(t). La densité de flux massique, $j_{\overline{B}}^{S,W}$, est ensuite calculée en divisant le flux de sucre par la surface de membrane. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau IV-3.

Conditionnement	**$10^3 x\, j_{\overline{El}}^{S,W}$ ($g.s^{-1}.m^{-2}$)**		
	Xylose	**Glucose**	**Saccharose**
NaCl	3,0	2,4	1,0
$CaCl_2$	3,6	2,4	1,0
Na_2SO_4	2,7	2,0	0,7

Tableau IV-3 – Densités de flux de soluté - Membranes AMX - Solutions S/W - [S]= 1 M – T= 25 °C

La variation de la densité de flux a une amplitude de 5 : de $0,7x10^{-3}$ à $3,6x10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$.

Pour un sucre donné, on constate que lorsque le contre-ion de la membrane est le même (Cl^-), les densités de flux sont égales, la valeur pour le xylose semble particulière et ceci sera discuté plus tard. Lorsque le contre-ion de la solution de conditionnement est différent (SO_4^{2-}), les densités de flux sont systématiquement plus faibles. On peut donc classer les flux de la façon suivante:

$$j_{\overline{Na_2SO_4}}^{S,W} < j_{\overline{NaCl}}^{S,W} \approx j_{\overline{CaCl_2}}^{S,W}$$

Pour les membranes CMX, les droites représentant la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps sont présentées sur la Figure IV-4, pour les solutions Sucre/Eau, pour les différents conditionnements.

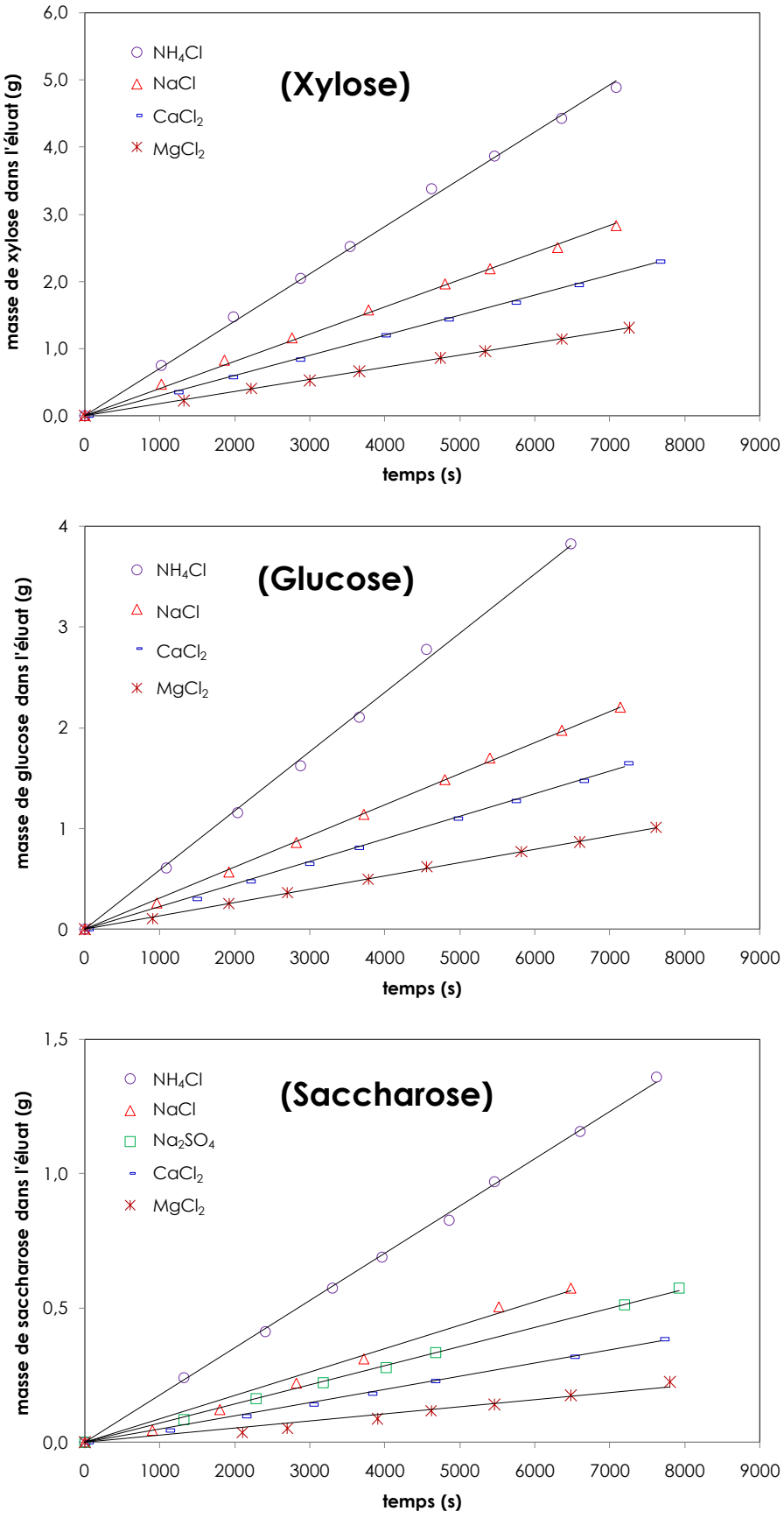


Figure IV-4 : Evolution de la masse de sucre dans l'éluat au cours du temps pour différents conditionnements - Membranes CMX – Solutions S/W – [S]=1M – T=25°C

Le Tableau IV-4 présente les valeurs de densité de flux correspondantes.

Conditionnement	$10^3 x\, j_{\overline{El}}^{S,W}$ (g.s^{-1}.m^{-2})		
	Xylose	Glucose	Saccharose
NH_4Cl	3,5	3,0	0,9
NaCl	2,0	1,6	0,5
Na_2SO_4	-	-	0,4
$CaCl_2$	1,5	1,1	0,3
$MgCl_2$	0,9	0,7	0,2

Tableau IV-4 – Densités de flux de soluté - Membranes CMX - Solution S/W – [S]= 1 M – T= 25 °C

Les résultats montrent que la densité de flux de soluté varie d'un facteur 18 : de 0,2x10^{-3} à 3,5x10^{-3} g.s^{-1}.m^{-2}.

Pour un sucre donné, on constate que la modification du contre-ion de la membrane entraine une variation des densités de flux selon le classement suivant :

$$j_{MgCl_2}^{S,W} < j_{CaCl_2}^{S,W} < j_{Na_2SO_4}^{S,W} \approx j_{NaCl}^{S,W} < j_{NH_4Cl}^{S,W}$$

Par ailleurs, comme avec les membranes AMX, les résultats montrent que, pour un conditionnement donné, la densité de flux de sucre diminue systématiquement quand la taille du sucre augmente.

Cependant, comme précédemment et afin de pouvoir comparer les sucres entre eux, nous calculons les perméabilités de la membrane au soluté, P_S, ce qui permet de s'affranchir de la différence de pression osmotique entre les différentes solutions (cf. Equation I-2).

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau IV-5 pour les deux types de membrane.

	Conditionnement	$10^{10}xP_{S_{\overline{EI}}}^{S,W}$ (g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	10,8	8,0	3,0
	$CaCl_2$	12,9	8,1	3,0
	Na_2SO_4	9,6	6,7	1,9
CMX	NH_4Cl	12,4	10,0	2,5
	NaCl	7,1	5,3	1,4
	Na_2SO_4	-	-	1,0
	$CaCl_2$	5,4	3,8	0,7
	$MgCl_2$	3,2	2,2	0,5

Tableau IV-5 – Perméabilités au soluté - Membranes AMX et CMX - Solutions S/W – [S]= 1 M – T= 25 °C

Pour les membranes AMX, les perméabilités au soluté, P_S, varient de 1,9x10^{-10} à 12,9x10^{-10} g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}, soit une amplitude de 6,8. Pour les membranes CMX, les perméabilités P_S varient de 0,5x10^{-10} à 12,4x10^{-10} g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}, soit une variation d'un facteur 24,8.

Pour un sucre donné, les valeurs de P_S varient lorsque le contre-ion de l'électrolyte est modifié, et semble proches lorsque le contre-ion est identique. On peut les classer de la façon suivante :

$$\text{Membranes AMX : } P_{S\overline{Na_2SO_4}}^{S,W} < P_{S\overline{CaCl_2}}^{S,W} \approx P_{S\overline{NaCl}}^{S,W}$$

$$\text{Membranes CMX : } P_{S\overline{MgCl_2}}^{S,W} < P_{S\overline{CaCl_2}}^{S,W} < P_{S\overline{Na_2SO_4}}^{S,W} \approx P_{S\overline{NaCl}}^{S,W} < P_{S\overline{NH_4Cl}}^{S,W}$$

Pour un électrolyte donné, on constate, conformément à ce qui est attendu, que la perméabilité au soluté diminue significativement lorsque la masse molaire du sucre augmente. L'amplitude des variations entre le xylose et le saccharose est de l'ordre de 3,6 à 5,1 pour les AMX et de 5,0 à 7,7 pour les CMX, selon les sucres et cette amplitude est plus importante lorsque la masse molaire du sucre est plus élevée.

Comme précédemment pour les perméabilités au solvant, les perméabilités aux solutés sont normalisées en considérant les membranes conditionnées avec NaCl comme référence.

Les résultats concernant les membranes AMX sont présentés sur la Figure IV-5.

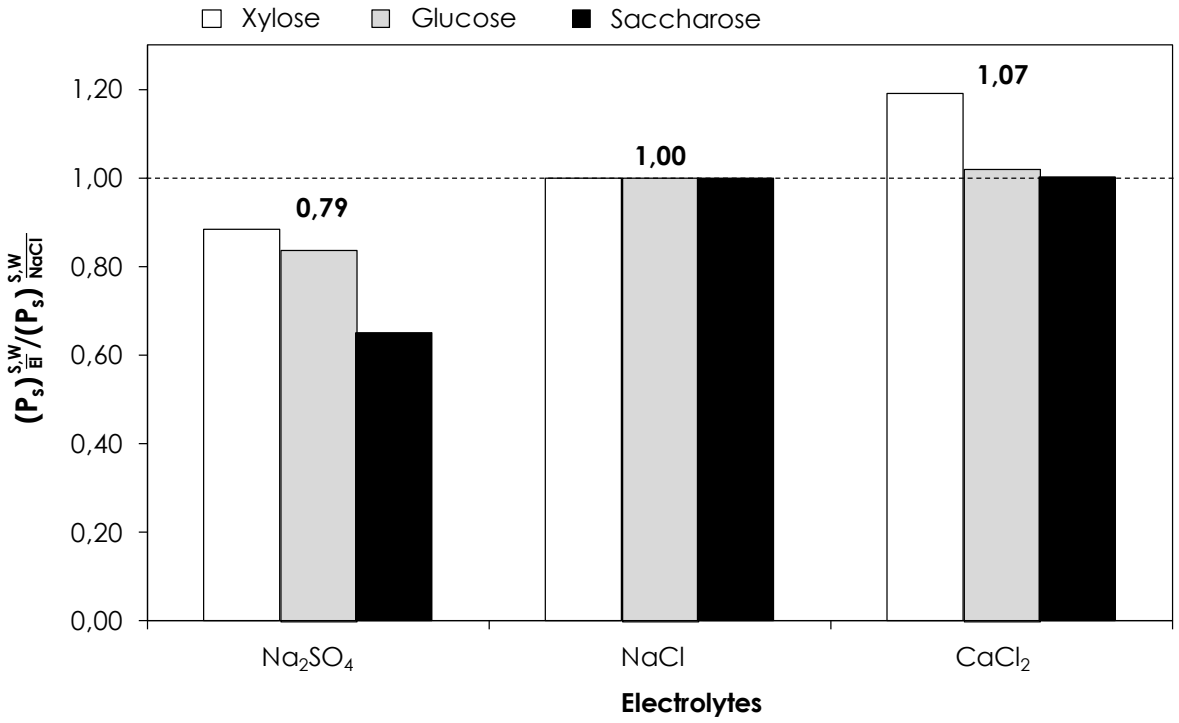


Figure IV-5 : Normalisation de la perméabilité au sucre, P_S, pour une membrane conditionnée avec $\overline{El}$, par la perméabilité pour le conditionnement de référence ($\overline{NaCl}$) – Membranes AMX - Solutions S/W - [S]= 1 M - T=25°C

Pour le saccharose et le glucose, lorsque le contre-ion de la membrane reste inchangé ($CaCl_2$ et NaCl), il n'y a pas de variation de la perméabilité au soluté. La valeur de la perméabilité au xylose, avec la membrane conditionnée avec $CaCl_2$, semble élevée. Cela sera discuté dans la partie III de ce chapitre.
Pour le conditionnement Na_2SO_4, les perméabilités varient en moyenne d'un facteur 1,25 par rapport à la référence.

Les résultats obtenus avec les membranes CMX sont présentés sur la Figure IV-6.

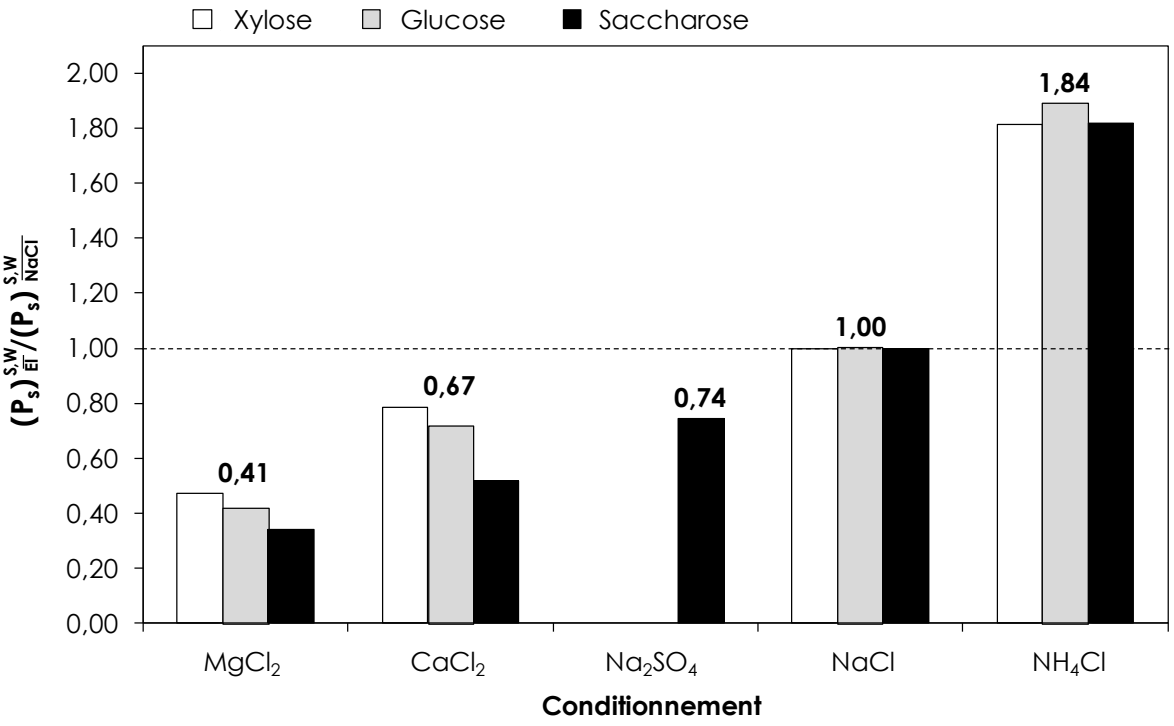


Figure IV-6 : Normalisation de la perméabilité au sucre, P_S, pour une membrane conditionnée avec $\overline{EI}$, par la perméabilité pour le conditionnement de référence ($\overline{NaCl}$) – Membranes CMX - Solutions S/W - [S]= 1 M - T=25°C

Pour un conditionnement donné, les valeurs pour chacun des sucres sont proches, les écarts-types étant généralement inférieurs à 10% (excepté le cas du saccharose avec la membrane conditionnée avec $CaCl_2$). Par la suite, on calcule une valeur moyenne des rapports pour chacun des conditionnements.

A nouveau, lors de la modification du contre-ion, la perméabilité varie par rapport à la référence. La perméabilité de la membrane conditionnée avec $MgCl_2$ diminue en moyenne de 2,5 et avec $CaCl_2$ de 1,4.

Pour un conditionnement avec NH_4Cl, les perméabilités aux sucres sont, en moyenne, 1,8 fois plus élevées que pour un conditionnement avec NaCl.

Dans nos conditions d'étude, la perméabilité au sucre des membranes CMX varie donc en moyenne d'un facteur 4,5 entre les valeurs extrêmes obtenues avec le conditionnement $MgCl_2$ (valeur minimale) et NH_4Cl (valeur maximale).

Les résultats concernant le transfert des sucres, en solution dans l'eau, à travers les membranes permettent de mettre clairement en évidence une influence de la composition de l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane. Cette influence est liée à la nature du contre ion présent dans l'électrolyte.

On a ainsi montré que les perméabilités aux solutés, P_S, des membranes AMX et CMX peuvent être classées de la façon suivante :

$$\text{AMX : } P_{S\overline{Na_2SO_4}}^{S,W} < P_{S\overline{CaCl_2}}^{S,W} \approx P_{S\overline{NaCl}}^{S,W}$$

$$\text{CMX : } P_{S\overline{MgCl_2}}^{S,W} < P_{S\overline{CaCl_2}}^{S,W} < P_{S\overline{Na_2SO_4}}^{S,W} \approx P_{S\overline{NaCl}}^{S,W} < P_{S\overline{NH_4Cl}}^{S,W}$$

Comme prévu, la diffusion du sucre est moins importante lorsque sa masse molaire est plus grande :

$$P_{S\overline{EI}}^{Xyl,W} > P_{S\overline{EI}}^{Glc,W} > P_{S\overline{EI}}^{Sac,W}$$

Les densités de flux de sucre varient d'un facteur 4,3 et 17,5 pour les membranes AMX et CMX respectivement.

Les variations des perméabilités ont une amplitude de 6,8 pour les AMX et 24,8 pour les CMX.

III. DISCUSSION

Pour un sucre donné, on peut classer les grandeurs de transfert pour le solvant et le soluté de la façon suivante:

Membranes AMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{Na_2SO_4} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{CaCl_2} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NaCl}$

et $P_S{}^{S,W}_{Na_2SO_4} < P_S{}^{S,W}_{CaCl_2} \approx P_S{}^{S,W}_{NaCl}$

Membranes CMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{MgCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{CaCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{Na_2SO_4} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NaCl} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NH_4Cl}$

et $P_S{}^{S,W}_{MgCl_2} < P_S{}^{S,W}_{CaCl_2} < P_S{}^{S,W}_{Na_2SO_4} \approx P_S{}^{S,W}_{NaCl} < P_S{}^{S,W}_{NH_4Cl}$

On remarque, comme précédemment dans le cas des solutions Sucre/Electrolyte, que ce classement est en relation directe avec l'échelle d'hydratation des ions de l'électrolyte, et plus spécifiquement des contre-ions de la membrane. Ainsi, les flux de solvant et de soluté sont plus faibles lorsque la membrane est conditionnée avec un électrolyte contenant un contre-ion plus hydraté.

Du point de vue quantitatif, les résultats montrent que la modification du conditionnement a plus d'impact sur le transfert de soluté que sur le transfert de solvant. En effet, l'amplitude des variations est la suivante :

- $L_p.\sigma$: variations d'un facteur 2 pour les membranes AMX et 3 pour les membranes CMX
- P_S : variations d'un facteur 7 pour les membranes AMX et 25 pour les membranes CMX.

On constate que les variations sont de plus grande amplitude dans le cas des membranes CMX. Or, si l'on compare les deux types de membrane à même électrolyte de conditionnement (NaCl ou Na_2SO_4), on constate que le transfert est systématiquement plus élevé avec les membranes AMX. Ainsi, on montre que pour les membranes les plus perméables, les variations induites par le conditionnement ont un impact moindre sur le transfert.

Connaissant les densités de flux, on peut calculer, pour chaque cas considéré, les valeurs du coefficient de diffusion apparent grâce à l'Equation I-3, rappelée ci-dessous :

$$j^s = \frac{D_{app}}{e}.\Delta C$$

Les valeurs utilisées pour les épaisseurs sont égales à $1{,}33 \times 10^{-4}$ m et $1{,}58 \times 10^{-4}$ m, pour les membranes AMX et CMX respectivement (voir Chapitre V). Toutes les expériences sont effectuées avec un gradient de concentration proche de 1M.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion apparent sont présentées dans le Tableau IV-6.

	Conditionnement	$10^{12} \times D_{app}$ ($m^2.s^{-1}$)		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	2,7	1,8	0,4
	$CaCl_2$	3,2	1,8	0,4
	Na_2SO_4	2,4	1,5	0,3
CMX	NH_4Cl	3,6	2,6	0,4
	NaCl	2,1	1,4	0,2
	Na_2SO_4	-	-	0,2
	$CaCl_2$	1,6	1,0	0,1
	$MgCl_2$	1,0	0,6	0,1

Tableau IV-6 - Coefficients de diffusion apparents des sucres pour différents conditionnements – Membranes AMX et CMX - Solutions S/W – [S] = 1 M – T= 25 °C

Comme attendu, pour un sucre donné, on observe les mêmes tendances que pour les perméabilités au soluté. En effet, le coefficient de diffusion apparent varie avec le contre-ion de la membrane, tandis que pour deux contre-ions identiques, on obtient des valeurs très proches.

Pour un électrolyte donné, le coefficient de diffusion au travers de la membrane diminue lorsque la taille du sucre augmente.
Par ailleurs, on constate que l'amplitude de variation d'un conditionnement à l'autre augmente avec la taille de l'espèce. Ainsi, pour les membranes CMX, le coefficient de diffusion apparent varie d'un facteur 3,8 pour le xylose, 4,5 pour le glucose et 5,4 pour le saccharose, entre les deux valeurs extrêmes obtenues avec les membranes conditionnées dans $MgCl_2$ et NH_4Cl respectivement.

Par ailleurs, nous présentons dans le Tableau IV-7, les valeurs du rapport du coefficient de diffusion à dilution infinie sur le coefficient de diffusion apparent $D_{i,solv}/D_{app}$.

	Conditionnement	$D_{i,solv}/D_{app}$		
		Xylose	**Glucose**	**Saccharose**
AMX	NaCl	287	382	1346
	$CaCl_2$	241	375	1344
	Na_2SO_4	324	456	2067
CMX	NH_4Cl	211	258	1338
	NaCl	369	488	2432
	Na_2SO_4	-	-	3265
	$CaCl_2$	487	678	4694
	$MgCl_2$	808	1158	7160

Tableau IV-7 – Valeurs des rapports du coefficient de diffusion à dilution infinie et du coefficient de diffusion apparent – Solutions S/W – Membranes AMX et CMX - [S] = 1 M - T=25°C

On observe que les coefficients de diffusion apparents sont de 200 à 7000 fois plus faibles que les coefficients de diffusion en solution à dilution infinie.

Comme prévu, les valeurs augmentent avec la masse molaire du sucre, traduisant une plus grande restriction du transfert par suite des effets stériques.
De plus, on remarque une variation selon l'électrolyte de conditionnement. En effet, le rapport entre le coefficient de diffusion apparent et le coefficient de diffusion à dilution infinie est plus grand lorsque les membranes AMX sont conditionnées avec une solution de Na_2SO_4 que quand elles sont conditionnées avec une solution de $CaCl_2$. De même, le rapport augmente lorsque les membranes CMX sont conditionnées avec une solution de $MgCl_2$ par rapport à une solution de NH_4Cl.

Nous avons vu précédemment que des lois d'échelle ont été établies entre le coefficient de diffusion et la masse molaire des espèces diffusantes (cf. Chapitre I §III). La forme générale de ces lois (cf. Equation I-12) est rappelée ci-dessous :

$$D \propto \frac{1}{M^{\alpha}}$$

Suivant ces modèles, le tracé de ln D en fonction de ln M est une droite, dont la pente permet de déterminer la valeur du coefficient α, qui caractérise le mécanisme de diffusion.

Les résultats obtenus dans cette étude sont tracés sur la Figure IV-7 pour chaque type de membrane.

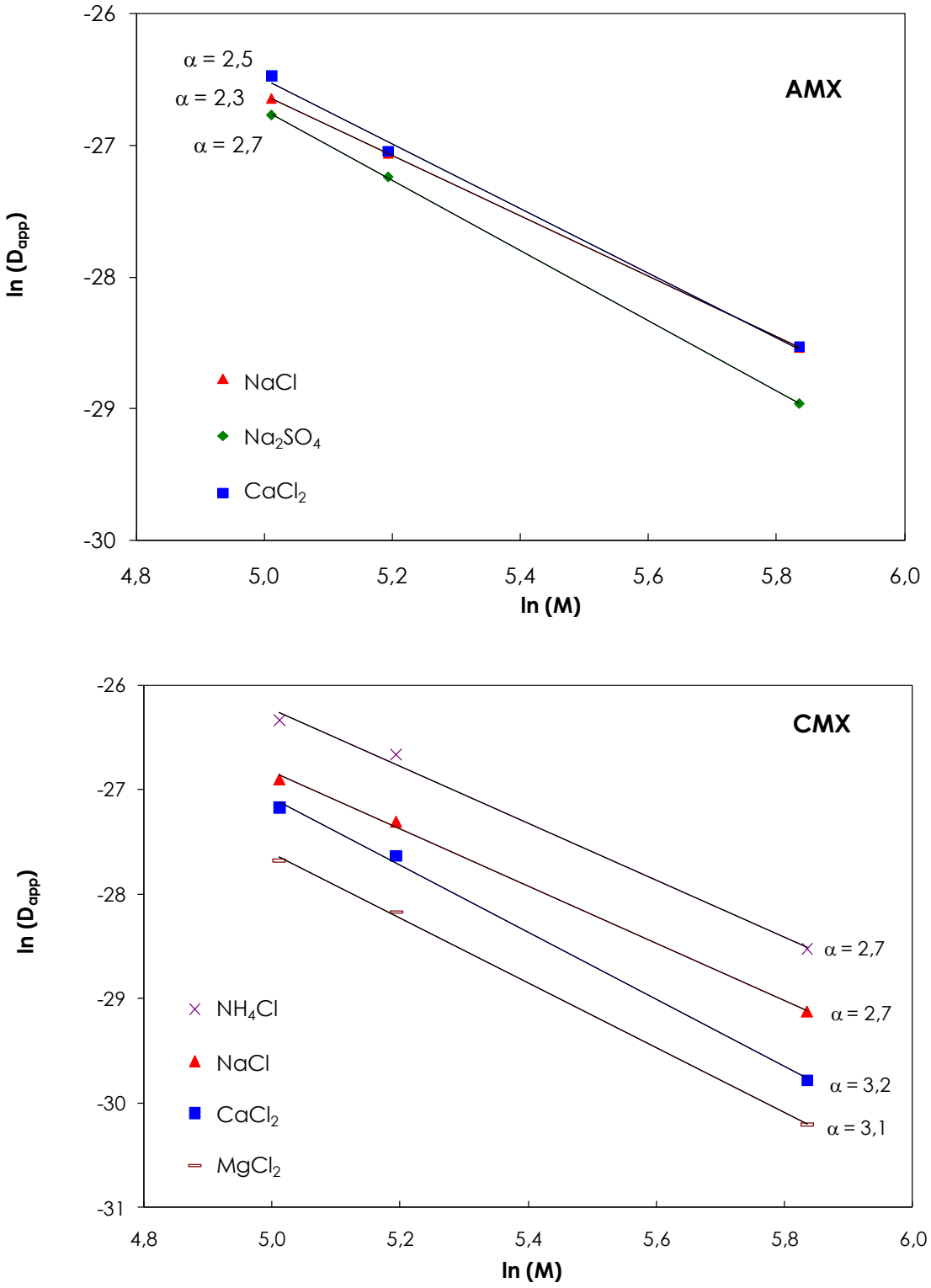


Figure IV-7 – Variation du logarithme népérien du coefficient de diffusion apparent en fonction du logarithme népérien de la masse molaire du sucre – Membranes AMX et CMX - Solutions S/W – [S]= 1 M - T=25°C

On constate que la linéarité entre le logarithme népérien du coefficient de diffusion apparent et celui de la masse molaire du soluté est vérifiée (les coefficients de régression linéaire sont supérieurs à 99,6%).

Les valeurs du coefficient α sont reportées dans le Tableau IV-8.

Conditionnement	CMX	AMX
NH_4Cl	2,7	-
NaCl	2,7	2,3
Na_2SO_4	-	2,7
$CaCl_2$	3,2	2,5
$MgCl_2$	3,1	-
Moyenne	*2,9*	*2,5*

Tableau IV-8 - Valeurs du coefficient α (défini par l'Equation I-12)- Membranes AMX et CMX – Solutions S/W - [S]= 1 M - T=25°C

Quelles que soient les conditions, la valeur de α est supérieure à 2, valeur théorique caractérisant un mécanisme de reptation « simple ». Le mécanisme de diffusion des sucres est donc, selon les lois d'échelle, de type reptation « avec relâchement des contraintes » (cf. Chapitre I).
Par ailleurs les valeurs sont, en moyenne, plus faibles pour la membrane AMX que pour la membrane CMX.
Les résultats obtenus avec la membrane CMX semblent indiquer une variation de α en fonction de l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane. Afin de déterminer si ces variations sont significatives, on peut comparer les valeurs de D_{app} calculées en considérant une valeur moyenne de α (2,9) et les valeurs expérimentales. L'écart ainsi obtenu est de 15 à 30%. Cet écart est beaucoup plus élevé que celui que l'on obtient en considérant les valeurs de α spécifiques de chaque conditionnement (inférieur à 10%).
Globalement, il semble que pour les contre-ions les moins hydratés (Cl^- pour les AMX et NH_4^+ pour les CMX), les valeurs de α soient plus faibles que pour les contre-ions les plus hydratés (SO_4^{2-} pour les AMX et Mg^{2+} pour les CMX).

Pour les AMX, on constate que α_{CaCl2} est différent de α_{NaCl}. Or, nous avions remarqué précédemment que les valeurs de densités de flux (cf. Tableau IV-3), de perméabilités (cf. Tableau IV-5) et de coefficient de diffusion (cf. Tableau IV-6) du xylose dans le cas d'une membrane conditionnée avec $CaCl_2$ semblaient anormalement élevées. Cela est confirmé par la Figure IV-7 car les pentes des

droites ln D_{app} = f(ln M) devraient être égales pour deux électrolytes possédant le même contre-ion.

Par ailleurs, le modèle de transfert, présenté dans le Chapitre I a permis de relier les grandeurs de transfert aux caractéristiques du soluté (r_s) de la membrane (ϕ, e et r_p), et de la solution (μ). Les Equations I-9 et I-11 sont rappelées ci-dessous :

$$\frac{D_{app}}{D_{i,solv}} = \phi.(1-\lambda)^2$$

$$L_p.\sigma = \frac{\phi}{8.e.\mu_{solv}}.r_P^{\,2}.\left(1-(1-\lambda)^2\right)$$

Les valeurs obtenues pour les paramètres caractéristiques du transfert de solvant et de soluté, respectivement $L_p.\sigma$ et $D_{app}/D_{i,solv}$, sont rappelées dans le Tableau IV-9.

	Conditionnement	10^{15}x $L_p.\sigma$ ($m.s^{-1}.Pa^{-1}$)			10^3x $D_{app}/D_{i,solv}$		
		Xyl	Glc	Sac	Xyl	Glc	Sac
AMX	NaCl	11,5	12,2	12,2	3,49	2,62	7,43
	$CaCl_2$	12,6	13,0	13,2	4,15	2,67	7,44
	Na_2SO_4	8,3	8,1	9,3	3,08	2,19	4,84
CMX	NH_4Cl	11,4	13,6	15,2	4,74	3,87	0,75
	NaCl	9,4	9,5	10,9	2,71	2,05	0,41
	Na_2SO_4	-	-	10,5	-	-	0,31
	$CaCl_2$	6,7	6,7	7,1	2,05	1,47	0,21
	$MgCl_2$	5,2	5,8	5,5	1,24	0,86	0,14

Tableau IV-9 - Grandeurs caractéristiques du transfert de solvant ($L_p.\sigma$) et de soluté ($D_{app}/D_{i,solv}$) - Membranes AMX et CMX - Solutions S/W – [S]= 1 M – T= 25 °C

La Figure IV-8 présente la variation de $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de $L_p.\sigma$ pour l'ensemble des conditions considérées.

D'après le modèle, il existe une relation entre les transferts de solvant et de soluté. Pour le vérifier, nous représentons graphiquement les grandeurs de transfert l'une par rapport à l'autre, sur la Figure IV-8.

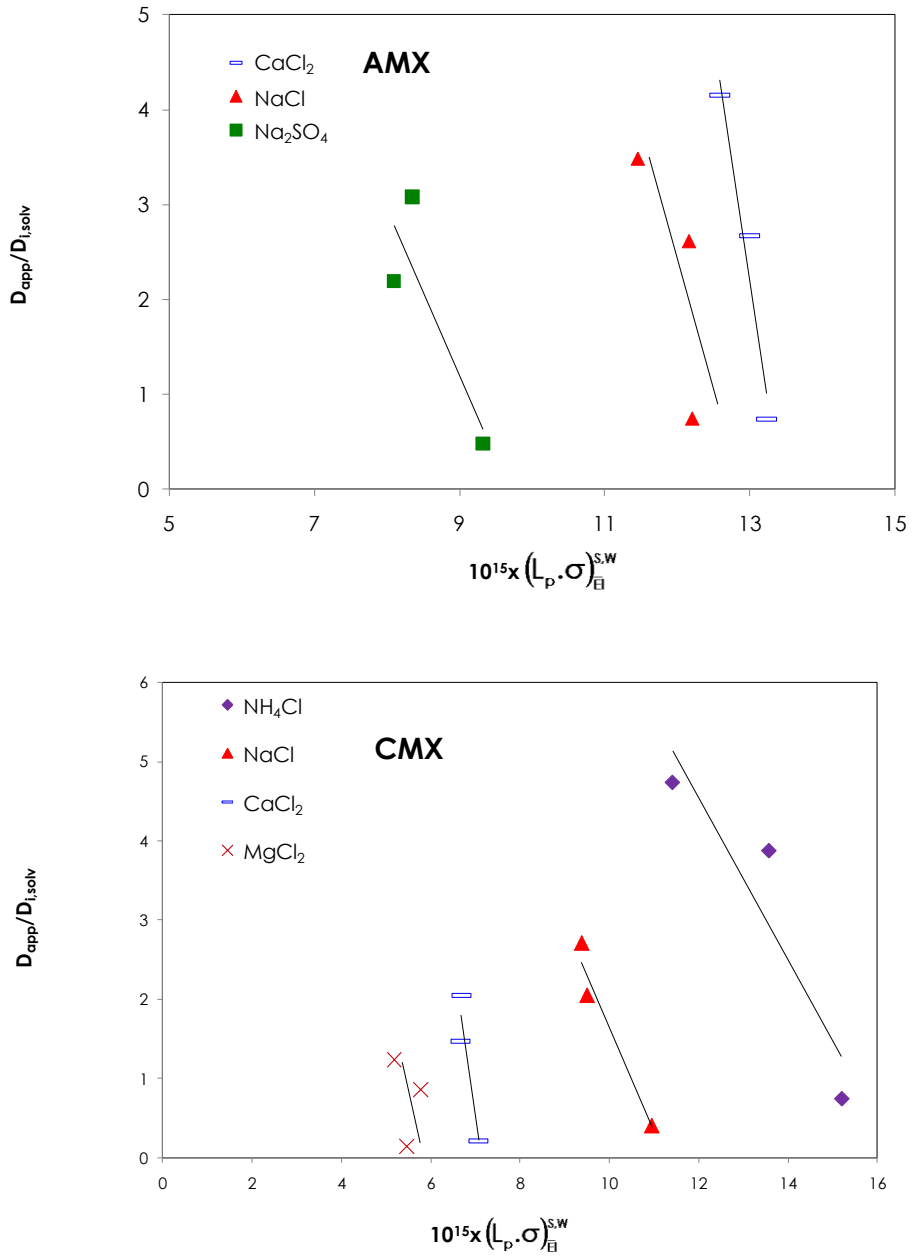


Figure IV-8 - Rapport des coefficients de diffusion en fonction du produit $L_p.\sigma$ – Membranes AMX et CMX – Solutions S/W – [S]= 1 M; T= 25 °C

On constate qu'il existe effectivement une bonne corrélation entre les deux grandeurs caractéristiques.

Dans les conditions étudiées ici, c'est-à-dire dans le cas de solutions Sucre/Eau, on peut considérer que le rayon du soluté reste constant. Ainsi, on peut supposer que les variations de transfert, telles qu'elles ont été observées, sont essentiellement imputables à une modification des propriétés de la membrane. En supposant que les valeurs de ϕ et de r_p sont indépendantes du sucre, on peut alors déterminer, pour

un état de membrane donné, le couple de valeurs (ϕ, r_p) en ajustant les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle. Le détail de la procédure utilisée est donné en Annexe F. Les rayons de soluté sont $3{,}2 \times 10^{-10}$m pour le xylose, $3{,}6 \times 10^{-10}$m pour le glucose et $4{,}5 \times 10^{-10}$m pour le saccharose (cf. Tableau II-1). Les résultats sont présentés dans leur intégralité en Annexe G.

Les valeurs calculées des couples (ϕ, r_p) varient selon le sucre considéré. Ces variations peuvent être dues à l'incertitude sur la valeur de r_s. En effet, nous avons montré dans le Chapitre I que les résultats sont très sensibles à la variation de ce paramètre. Or, pour un conditionnement donné, les valeurs de ϕ et r_p sont a priori indépendantes du sucre. Afin de rester dans le domaine de validité du modèle, qui impose $\lambda<1$ pour les trois sucres considérés, nous avons donc choisi les couples de valeurs du saccharose.

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-10.

	Conditionnement	ϕ (%)	$10^{10} \times r_p$ (m)
AMX	NaCl	4,5	5,1
	$CaCl_2$	5,0	5,1
	Na_2SO_4	3,5	5,1
CMX	NH_4Cl	6,9	5,0
	NaCl	5,2	4,9
	$CaCl_2$	3,4	4,8
	$MgCl_2$	2,7	4,8

Tableau IV-10 - Valeurs de la fraction de volume vide et du rayon de pore – Membranes AMX et CMX - Solutions S/W - [S]= 1 M - T=25°C

Pour un sucre donné, la fraction de volume vide varie d'un facteur 1,4 pour les membranes AMX et 2,6 pour les membranes CMX, entre les conditionnements extrêmes.
On remarque que, globalement, ϕ diminue lorsque l'hydratation du contre-ion augmente.
Comparées aux valeurs de porosité données dans la bibliographie, autour de 20%, les valeurs sont faibles.

Le rayon de pore varie au maximum de 7% lors d'un changement de conditionnement de la membrane. Cependant, l'étude du modèle (cf. Chapitre I) a montré que les grandeurs de transfert sont très sensibles à la valeur des rayons r_s et r_p.

r_p est égal, en moyenne, à 5,1x10^{-10} m pour les membranes AMX et à 4,9x10^{-10} m pour les membranes CMX. Pour les membranes CMX, il semblerait que les valeurs de rayon de pore diminuent lorsque l'hydratation du contre-ion augmente.

La Figure IV-9 présente la variation des $L_p.\sigma$ calculés en considérant les couples de valeurs de ϕ et r_p du Tableau IV-10 en fonction des $L_p.\sigma$ expérimentaux.

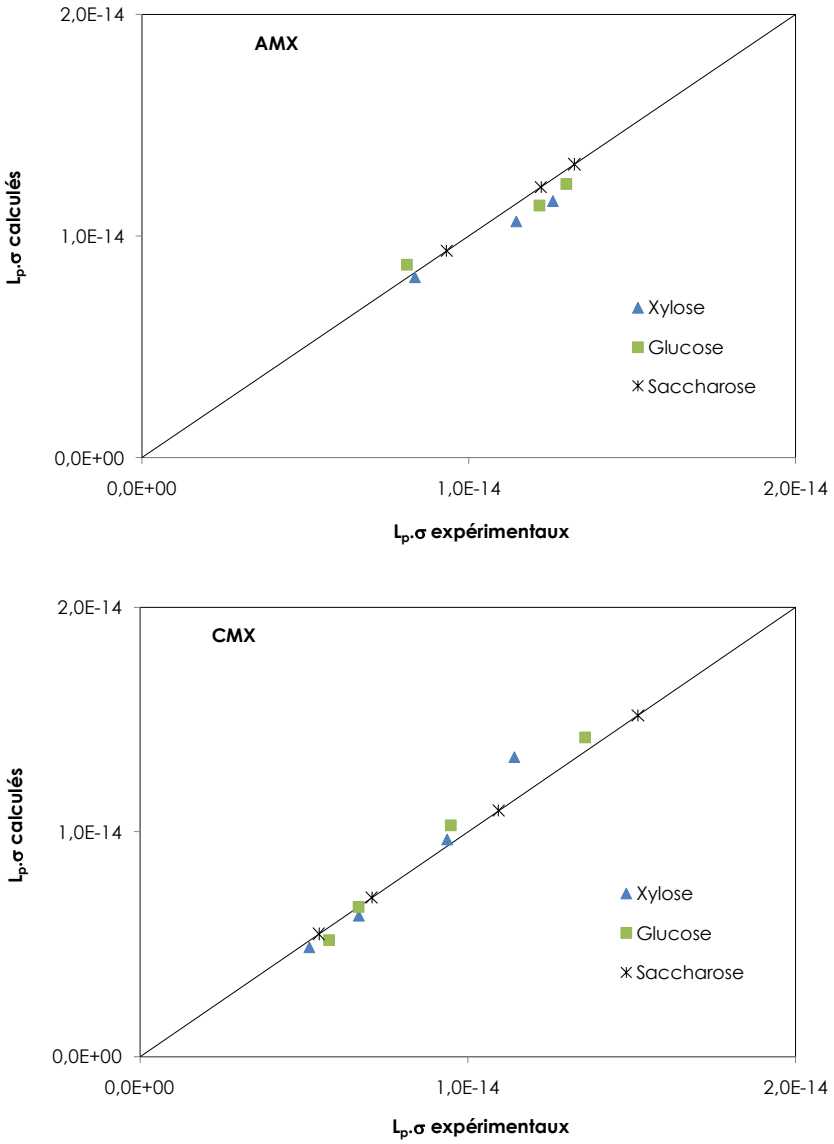


Figure IV-9 - Comparaison entre valeurs calculées et expérimentales du produit de la perméabilité au solvant et du coefficient de réflexion – Membranes AMX et CMX – Solutions S/W - [S]= 1 M – T= 25 °C

L'écart du calcul par rapport aux valeurs expérimentales est faible pour les trois sucres. Notre modèle est conforté par la concordance entre les points calculés et expérimentaux.

De la même façon, nous représentons les rapports $D_{app}/D_{i,solv}$ calculés pour les différentes conditions opératoires en fonction des rapports $D_{app}/D_{i,solv}$ expérimentaux, pour les deux types de membranes, sur la Figure IV-10.

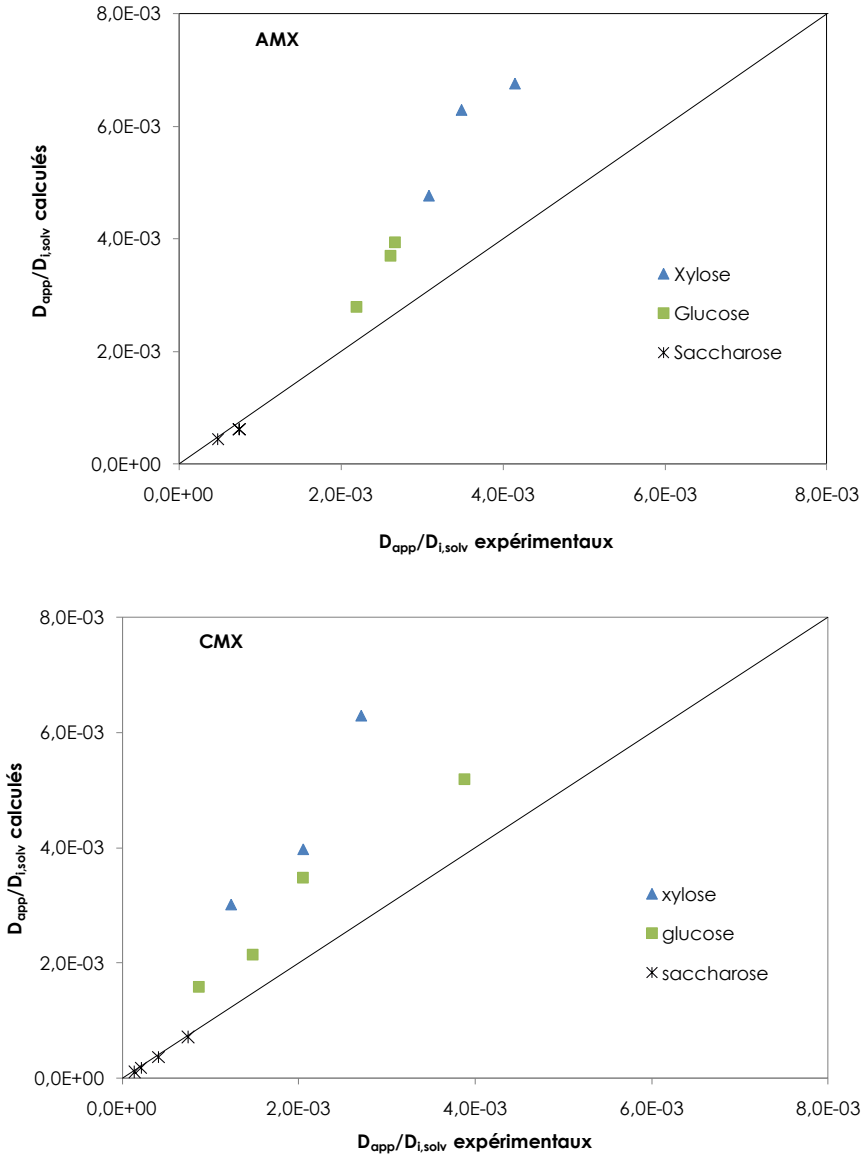


Figure IV-10 – Comparaison entre valeurs calculées et expérimentales du rapport des coefficients de diffusion apparents et en solution à dilution infinie – Membranes AMX et CMX – Solutions S/W - [S]= 1 M – T= 25 °C

L'écart est faible pour le saccharose et plus important pour les deux autres sucres. En effet, nous avons choisi les valeurs de ϕ et r_p ajustées par rapport au saccharose.

En comparant les Figures IV-9 et IV-10, on constate que le calcul permet d'obtenir une bien meilleure corrélation pour $L_P.\sigma$ que pour $D_{app}/D_{i,solv}$, car les erreurs sont beaucoup plus amorties.

Grâce aux valeurs du rayon de pore, nous pouvons reporter le domaine de λ de cette étude sur les abaques qui donnent la variation de $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de λ et qui ont été présentées dans le Chapitre I (cf. Figure IV-11).

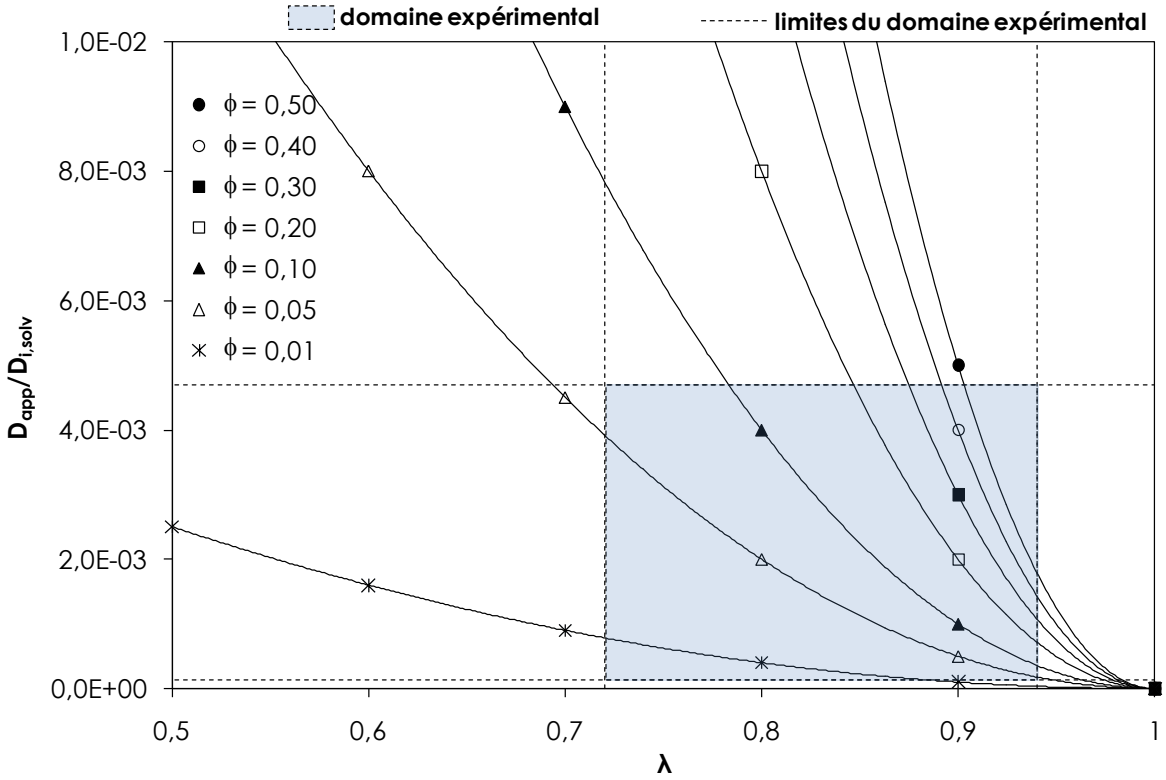


Figure IV-11 - Variation de $D_{app}/D_{i,solv}$ en fonction de λ pour des valeurs de ϕ comprises entre 0,01 et 0,5 (cf. Equation I-9) - abaque limitée à notre domaine de valeurs expérimentales de $D_{app}/D_{i,solv}$ et calculées de λ

Ainsi, le domaine est limité par des valeurs de $D_{app}/D_{i,solv}$ variant de $1{,}4\times10^{-4}$ à $4{,}7\times10^{-3}$ et de λ de 0,72 à 0,94.

On constate que le domaine de valeur de λ, pour lequel nous avons effectué le calcul de sensibilité du modèle par rapport au r_s, correspond à notre domaine de valeurs de λ calculées. Les conclusions que nous avions faites à ce propos (cf. Chapitre I) sont donc valables pour notre cas d'étude, à savoir que les valeurs de ϕ

et de $D_{app}/D_{i,solv}$ sont très sensibles aux valeurs de r_s. Une variation de 10% du rayon de soluté entraine, en réalité, une variation supérieure à 10% de ces valeurs. Cela peut expliquer les écarts obtenus entre les valeurs de $D_{app}/D_{i,solv}$ expérimentales et calculées.

Conclusion

Afin d'évaluer l'impact de la modification des propriétés des membranes sur le transfert, nous avons étudié l'influence du conditionnement sur le transfert de solvant et de soluté à travers des membranes échangeuses de cations et d'anions.

Les résultats montrent clairement que la composition de l'électrolyte utilisé pour conditionner les membranes influe de façon significative sur leurs propriétés.

Les grandeurs de transfert du solvant $L_p.\sigma$, et des sucres, P_S, déterminées expérimentalement, s'ordonnent de la façon suivante :

Membranes AMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{Na_2SO_4} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{CaCl_2} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NaCl}$

et $P_S{}^{S,W}_{Na_2SO_4} < P_S{}^{S,W}_{CaCl_2} \approx P_S{}^{S,W}_{NaCl}$

Membranes CMX : $\left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{MgCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{CaCl_2} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{Na_2SO_4} \approx \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NaCl} < \left(L_p.\sigma\right)^{S,W}_{NH_4Cl}$

et $P_S{}^{S,W}_{MgCl_2} < P_S{}^{S,W}_{CaCl_2} < P_S{}^{S,W}_{Na_2SO_4} \approx P_S{}^{S,W}_{NaCl} < P_S{}^{S,W}_{NH_4Cl}$

Il a été mis en évidence le fait que cet ordre suit celui caractérisant l'hydratation des contre-ions de la membrane. Ainsi, pour une membrane donnée, le transfert est d'autant plus faible que le contre ion est hydraté.
Quantitativement, la modification du conditionnement a plus d'impact sur le transfert du soluté que sur celui du solvant. De plus, les variations sont plus importantes dans le cas des membranes CMX. Enfin, elles sont d'autant plus grandes que la masse molaire, et donc la taille du sucre, est élevée.
Il a d'ailleurs été vérifié que le coefficient de diffusion apparent des sucres est proportionnel à la masse molaire à la puissance α, déterminée pour chaque conditionnement. La valeur de α augmente en fonction de l'hydratation du contre-ion, et permet de décrire le mécanisme de diffusion des sucres comme étant une « reptation avec relâchement des contraintes » (cf. Chapitre I § III).

Conformément à la prédiction du modèle, une corrélation linéaire a été obtenue entre les grandeurs $D_{app}/D_{i,solv}$ et $L_p.\sigma$.

Dans le cas de solutions Sucre/Eau, l'influence de la composition ionique ne provient que des variations des propriétés de la membrane représentées dans le modèle par les paramètres ϕ et r_p. Ces paramètres peuvent être déterminés en ajustant les valeurs calculées sur les valeurs expérimentales des grandeurs de transfert, qui montrent que selon le conditionnement ϕ varient de quelques pourcents.

A l'issue de ces deux chapitres qui nous ont permis de présenter et d'exploiter les résultats obtenus avec les systèmes Sucre/Electrolyte puis Sucre/Eau, nous avons déterminé les variations globales du transfert de sucre ainsi que la variation du transfert uniquement due à la contribution des modifications de propriétés de membranes. Dans le chapitre suivant, nous nous attacherons à déterminer quantitativement les proportions des deux contributions au transfert global.

Chapitre V. Quantification des phénomènes mis en jeu

I. Evaluation quantitative des deux contributions au transfert de matière
    A. Transfert de solvant
    B. Transfert de soluté

II. Composition ionique & Grandeurs caractéristiques des membranes
    A. Etude Bibliographique
    B. Résultats
        1. Mesures d'épaisseurs
        2. Estimation de la fraction de volume libre
            a. Analyse gravimétrique
            b. Micro-spectroscopie Raman confocale
            c. Spectroscopie d'impédance
            d. Discussion

Conclusion

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer les variations de transfert à travers les membranes en fonction de la composition ionique de la solution : la déshydratation du soluté due à la présence de sel en solution et la modification des propriétés de la structure de la membrane.

Les expériences Sucre/Electrolyte, présentées dans le Chapitre III, permettent de déterminer la variation globale résultant du couplage de ces deux contributions. Les expériences Sucre/Eau qui ont fait l'objet du Chapitre IV permettent quant à elles de déterminer la part du transfert global due à la modification des propriétés de la membrane. On peut alors déterminer la contribution due à la modification des propriétés des solutés induites par la présence de sels en solution.

Nous présentons, dans la première partie de ce chapitre, les proportions ainsi déterminées et leur variation en fonction de la composition de l'électrolyte.

La deuxième partie décrit les résultats obtenus grâce à différentes méthodes permettant de déterminer les caractéristiques des membranes, et notamment la modification de leurs propriétés, en fonction de l'électrolyte de conditionnement.

I. EVALUATION QUANTITATIVE DES DEUX CONTRIBUTIONS AU TRANSFERT DE MATIERE

A. TRANSFERT DE SOLVANT

Dans un premier temps, nous étudions le transfert de solvant.
Les perméabilités au solvant pour les solutions Sucre/Electrolyte sont représentées en fonction de celles pour les solutions Sucre/Eau pour les trois sucres, pour un même conditionnement de membrane, sur la Figure V-1, pour les membranes AMX et CMX.

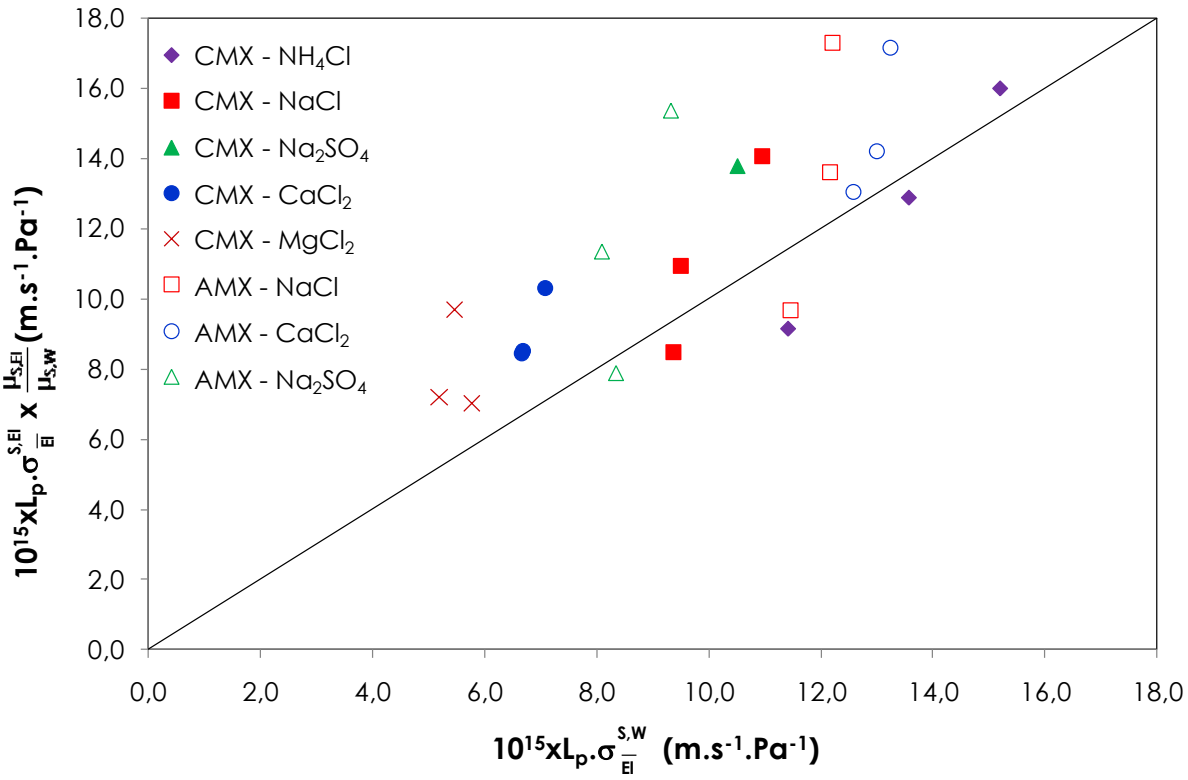


Figure V-1 – Comparaison des valeurs du produit $L_p.\sigma$ pour les solutions S/W et S/EI - Membranes AMX et CMX - [S]= 1 M; [EI]= 1 éq.L^{-1} - T=25°C

Sur cette figure, les produits $L_p.\sigma$ sont corrigés de la viscosité de la solution concernée.

Les perméabilités en présence de sel sont généralement plus élevées que celles obtenues avec les solutions Sucre/Eau. Ainsi, la présence de sel conduit à une augmentation de la perméabilité des membranes. Il est cependant difficile à partir de cette représentation de dégager une tendance plus précise concernant l'influence du type de sel.

Le Tableau ci-dessous rappelle les valeurs des perméabilités globales, en présence d'électrolyte, précédemment présentées dans le Chapitre III.

	Electrolyte	$10^{15}x\left(L_p.\sigma\right)_{El}^{S,El}$ (m.s^{-1}.Pa^{-1})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	10,4	12,2	14,6
	$CaCl_2$	11,1	11,9	13,9
	Na_2SO_4	7,4	9,0	11,1
CMX	NH_4Cl	11,2	13,3	15,5
	NaCl	8,1	9,8	11,9
	Na_2SO_4	9,1	9,5	9,9
	$CaCl_2$	7,2	7,1	8,4
	$MgCl_2$	5,4	5,7	6,9

Tableau V-1 – Valeurs du produit $L_p.\sigma$ - Membranes AMX et CMX - Solutions S/El – [El]= 1 éq.L^{-1} - T= 25 °C

Les contributions dues à la modification du conditionnement de la membrane et à la présence de sel en solution sont calculées respectivement de la façon suivante :

- La contribution du conditionnement (exprimée en %) :

$$\Gamma_{solv}^{El} = \frac{\left(L_p.\sigma\right)_{El}^{S,W}}{\left(L_p.\sigma\right)_{El}^{S,El}}.\frac{\mu_{S,El}}{\mu_{S,W}}.100 \qquad \textbf{V-1}$$

- La contribution de la présence de sel en solution (exprimée en %) :

$$100-\Gamma_{solv}^{El} = \left(1-\frac{\left(L_p.\sigma\right)_{El}^{S,W}}{\left(L_p.\sigma\right)_{El}^{S,El}}.\frac{\mu_{S,El}}{\mu_{S,W}}\right).100$$

Les valeurs de viscosités sont données dans le Chapitre II (cf. Tableau II-4).

Les résultats sont tracés sur la Figure V-2, pour les deux types de membranes.

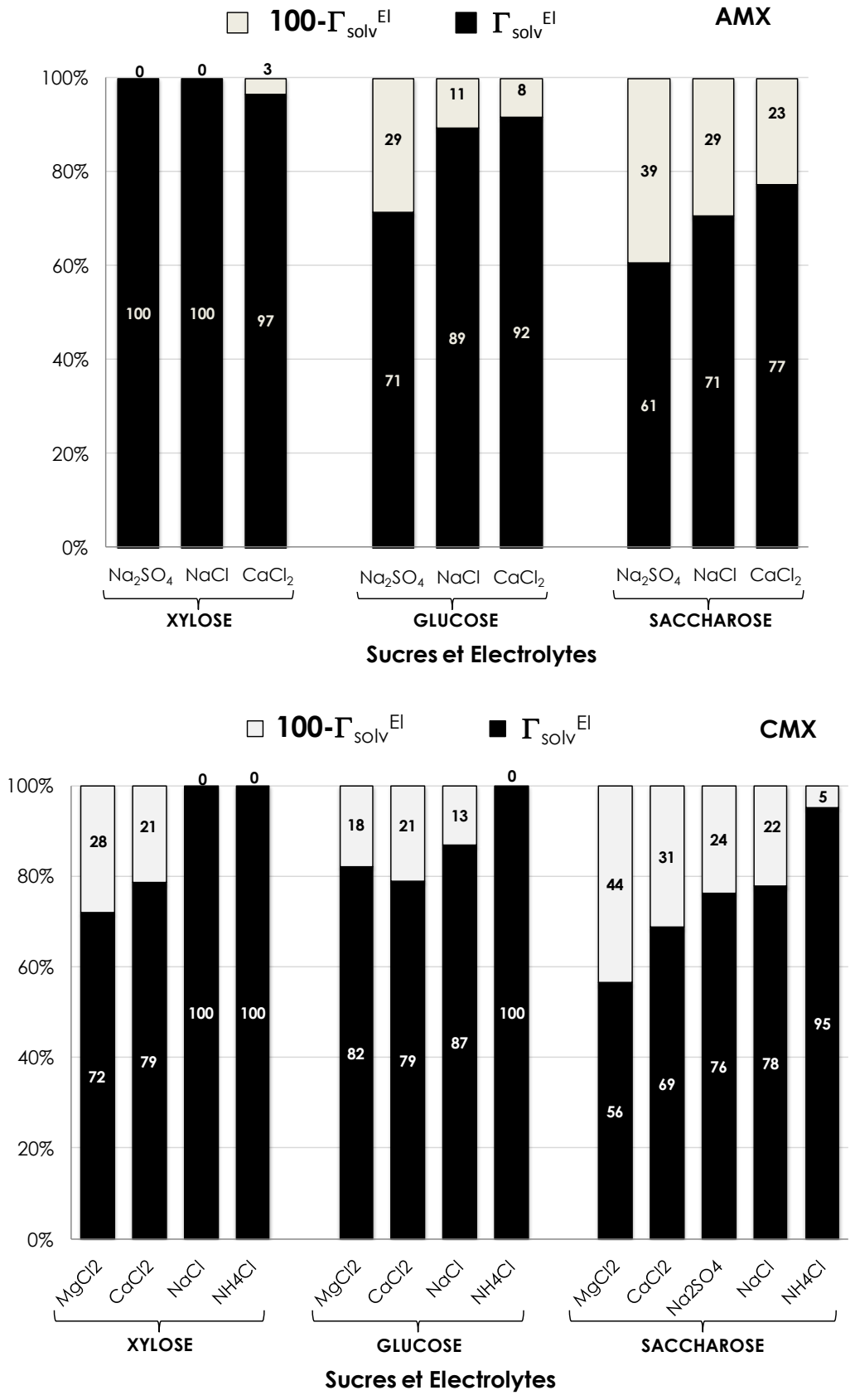


Figure V-2 – Evaluation des contributions au transfert de solvant – Membranes AMX et CMX – [El]= 1 éq.L^{-1}- T= 25 °C

Les résultats montrent que la contribution de la présence de sel en solution est toujours plus faible que celle du conditionnement. Cependant, d'après les résultats, jusqu'à 44% du transfert global du solvant peuvent être dus à la présence de sel en solution (100% représentant le produit $L_p.\sigma$ pour la solution Sucre/Electrolyte).

De plus, pour un électrolyte donné, la contribution de la présence de sel en solution augmente avec la taille du sucre. Pour les membranes AMX, la contribution du sel en solution est négligeable dans les conditions considérées avec les solutions de xylose. Globalement, pour un sucre donné, on constate que, pour les membranes AMX, cette contribution est plus importante avec l'électrolyte Na_2SO_4, et du même ordre de grandeur avec NaCl et $CaCl_2$.

On obtient donc, pour la contribution de la présence de sels en solution, l'ordre suivant :

$$(100 - \Gamma_{solv}^{Na_2SO_4}) > (100 - \Gamma_{solv}^{NaCl}) > (100 - \Gamma_{solv}^{CaCl_2})$$

De même pour les membranes CMX, les résultats montrent que la contribution de la présence de sel varie en fonction de la nature de l'électrolyte. Elle est négligeable avec NH_4Cl et augmente avec l'hydratation du cation présent dans l'électrolyte.
On obtient donc, pour la contribution de la présence de sels en solution, l'ordre suivant :

Pour le saccharose et le xylose :

$$(100 - \Gamma_{solv}^{MgCl_2}) > (100 - \Gamma_{solv}^{CaCl_2}) > (100 - \Gamma_{solv}^{NaCl}) > (100 - \Gamma_{solv}^{NH_4Cl})$$

Pour le glucose :

$$(100 - \Gamma_{solv}^{MgCl_2}) \approx (100 - \Gamma_{solv}^{CaCl_2}) > (100 - \Gamma_{solv}^{NaCl}) > (100 - \Gamma_{solv}^{NH_4Cl})$$

B. TRANSFERT DE SOLUTE

Dans un second temps, nous étudions le transfert de soluté en représentant les perméabilités au soluté obtenues dans les solutions Sucre/Electrolyte en fonction de celles obtenues dans les solutions Sucre/Eau pour un même conditionnement de membrane. Les résultats sont tracés, sur la Figure V-3, pour les trois sucres et pour les membranes AMX et CMX.

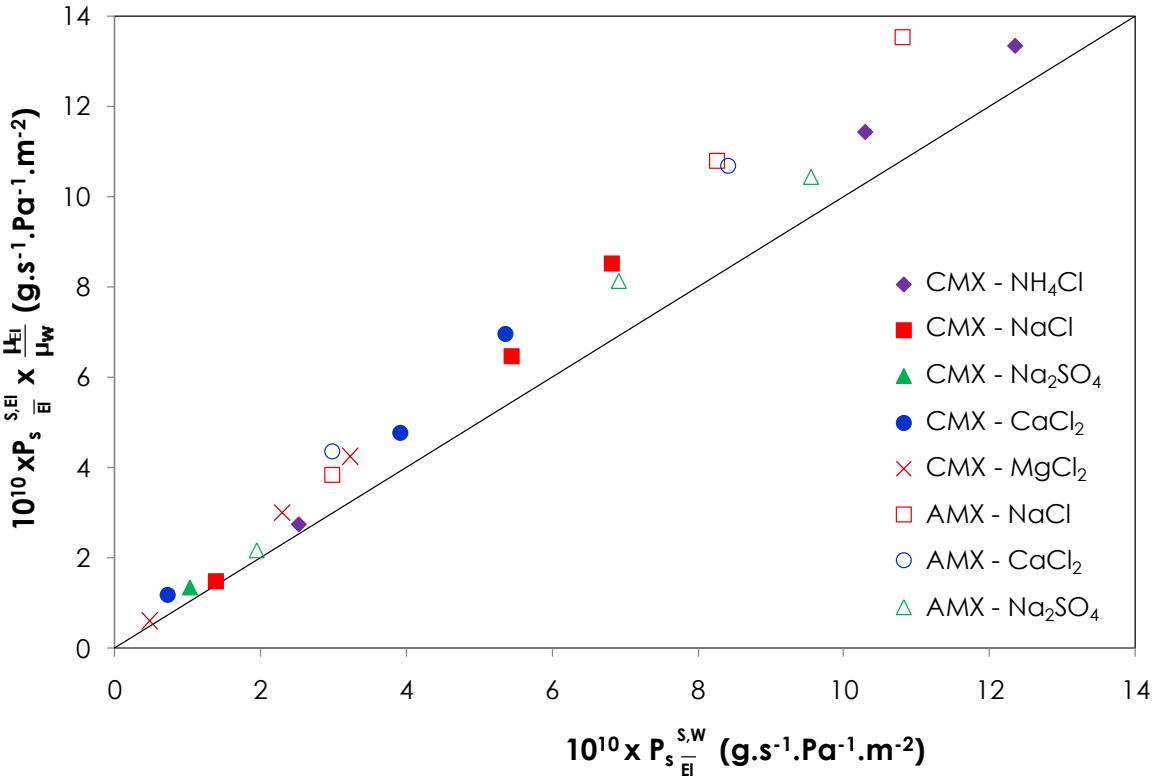


Figure V-3 - Comparaison des valeurs de P_S pour les solutions S/W et S/EI - Membranes AMX et CMX - [S]= 1 M; [EI]= 1 éq.L^{-1}- T= 25 °C

Les perméabilités au soluté sont corrigées de la viscosité du solvant dans lequel le sucre diffuse.

La présence de sel en solution augmente systématiquement la perméabilité au soluté, quelles que soient les conditions expérimentales. Cette variation semble cependant faible.

Dans le Tableau ci-après sont rappelées, les valeurs des perméabilités globales pour les solutions Sucre/Electrolyte, présentées dans le Chapitre III.

	Electrolyte	$10^{10} x P_{S_{\bar{E}I}}^{S,EI}$ (g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1})		
		Xylose	Glucose	Saccharose
AMX	NaCl	12,4	9,9	3,5
	$CaCl_2$	12,3	8,7	3,6
	Na_2SO_4	9,1	7,1	1,9
CMX	NH_4Cl	13,6	11,7	2,8
	NaCl	7,8	5,9	1,4
	Na_2SO_4	7,6	5,6	1,2
	$CaCl_2$	5,7	3,9	1,0
	$MgCl_2$	3,5	2,5	0,5

Tableau V-2 – Perméabilités au soluté - Membranes AMX et CMX - Solutions S/EI - [S]= 1 M ; [EI]= 1 éq.L^{-1} ; T= 25 °C

Comme précédemment pour le transfert de solvant, les contributions dues à la modification du conditionnement de la membrane et à la présence de sel en solution sont calculées respectivement de la façon suivante :

- La contribution du conditionnement :

$$\Gamma_{sucre}^{EI} = \frac{P_{S_{\bar{E}I}}^{S,W}}{P_{S_{\bar{E}I}}^{S,EI}} . \frac{\mu_{EI}}{\mu_W} .100 \qquad \textbf{V-2}$$

- La contribution de la présence de sel en solution :

$$100 - \Gamma_{sucre}^{EI} = \left(1 - \frac{P_{S_{\bar{E}I}}^{S,W}}{P_{S_{\bar{E}I}}^{S,EI}} . \frac{\mu_{EI}}{\mu_W} \right) .100$$

Les valeurs de viscosités sont données dans le Chapitre II (cf. Tableau II-3).

Les résultats sont tracés sur la Figure V-4, pour les deux types de membranes.

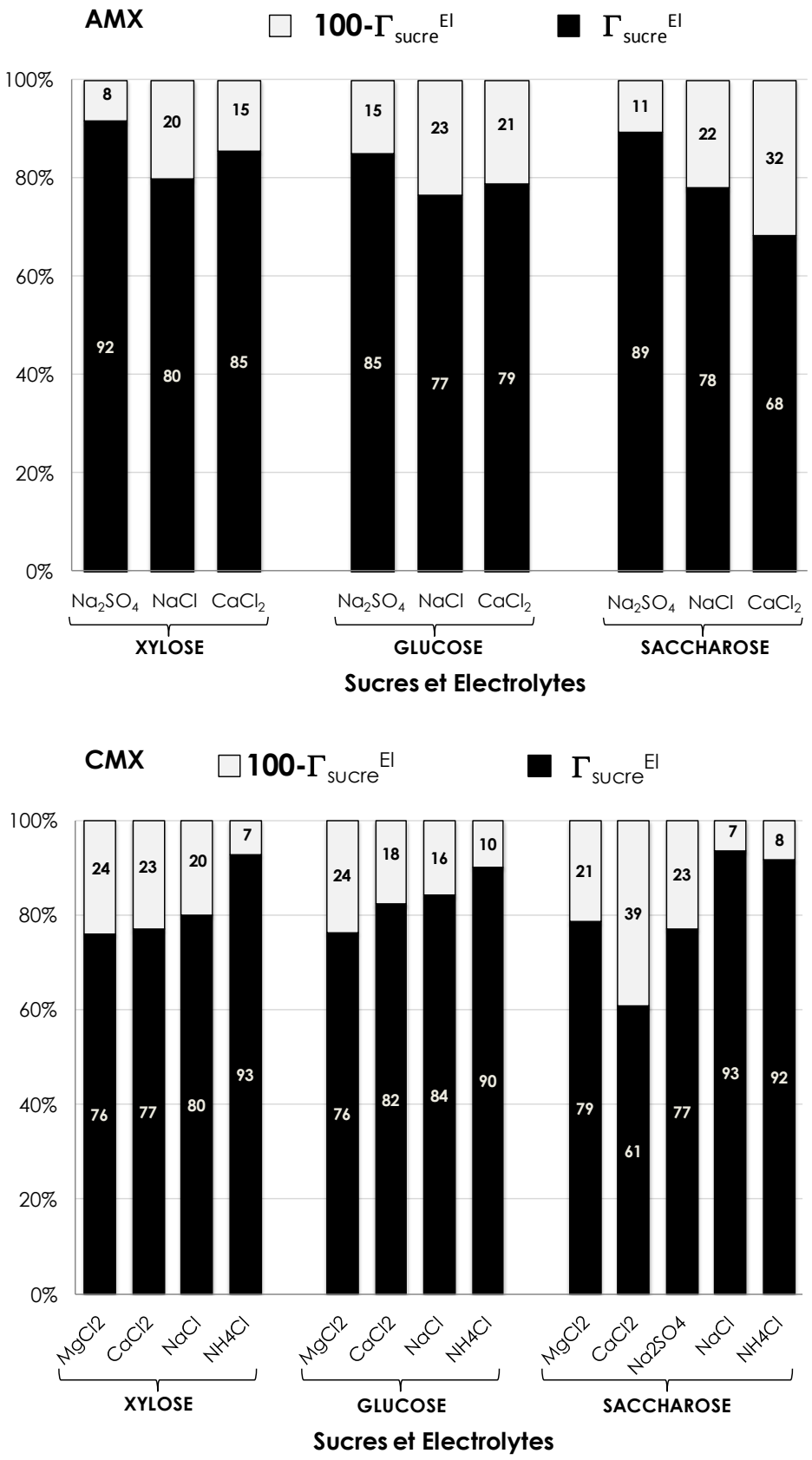


Figure V-4 - Evaluation des contributions au transfert de soluté – Membranes AMX et CMX – [S]= 1 M ; [El]= 1 éq.L^{-1}- T= 25 °C

La contribution, au transfert de soluté, de la présence de sel en solution est toujours plus faible que la contribution du conditionnement. Cependant, jusqu'à 39% du transfert de sucre est géré par la présence de sel en solution (100% représentent la perméabilité pour la solution Sucre/Electrolyte).

Pour les membranes AMX, les résultats montrent que, pour les trois sucres considérés, la contribution due au sel en solution est moins importante en présence de Na_2SO_4 qu'en présence de NaCl ou $CaCl_2$, soit :

$$(100 - \Gamma_{sucre}^{Na_2SO_4}) < (100 - \Gamma_{sucre}^{NaCl}) \approx (100 - \Gamma_{sucre}^{CaCl_2})$$

Les résultats avec le xylose et le glucose sont par ailleurs concordants vis-à-vis de la comparaison entre les électrolytes NaCl et $CaCl_2$. Avec le saccharose, la contribution de la présence de sel en solution avec $CaCl_2$ comme électrolyte est sensiblement plus élevée que celle obtenue avec les deux autres sucres.

Pour les membranes CMX, les résultats montrent que la contribution de la présence de sel varie en fonction de la nature de l'électrolyte.
Elle augmente avec l'hydratation du cation présent dans l'électrolyte.
On obtient donc, pour la proportion de contribution de la présence de sels en solution, l'ordre suivant

Pour le glucose et le xylose :

$$(100 - \Gamma_{sucre}^{MgCl_2}) > (100 - \Gamma_{sucre}^{CaCl_2}) > (100 - \Gamma_{sucre}^{NaCl}) > (100 - \Gamma_{sucre}^{NH_4Cl})$$

Pour le saccharose :

$$(100 - \Gamma_{sucre}^{MgCl_2}) > (100 - \Gamma_{sucre}^{NaCl}) \approx (100 - \Gamma_{sucre}^{NH_4Cl})$$

Comme nous l'avons mentionné précédemment pour la perméabilité au solvant, la proportion due à la présence de sel en solution semble anormalement élevée dans le cas de la solution Saccharose/$CaCl_2$. Cette singularité vis-à-vis de l'ensemble des autres systèmes considérés dans ce travail peut être due à des interactions spécifiques entre le saccharose et les ions Ca^{2+}. Cette hypothèse reste cependant à vérifier.

Les proportions des contributions mises en jeu dans la variation du transfert de solvant et de soluté en fonction de la composition ionique de l'électrolyte ont été déterminées.

On a ainsi montré que, dans les conditions considérées, la contribution du conditionnement de la membrane est supérieure à celle due à la présence de sel en solution. De plus, la proportion entre ces deux contributions varie en fonction de la composition ionique.

Globalement, des tendances similaires ont été mises en évidence, qu'il s'agisse des grandeurs caractéristiques du transfert de solvant ou de soluté. En effet, quels que soient la membrane et le sucre considérés, la contribution de la présence de sel en solution augmente avec l'hydratation des ions contenus dans l'électrolyte (à l'exception du cas singulier des solutions Saccharose/$CaCl_2$). Ceci est en accord avec les études sur la physico-chimie des sucres en solution électrolytique citées précédemment (cf. Chapitre I).

Cependant, les résultats ayant montré que la contribution prépondérante est liée au conditionnement de la membrane, i.e. aux variations des propriétés de celle-ci en fonction de l'électrolyte au contact, nous avons choisi de nous intéresser à la mise en évidence de telles variations. Pour cela, nous avons évalué différentes méthodes permettant d'obtenir des informations sur les propriétés structurales des membranes dans les conditions de notre étude. C'est l'objet du paragraphe suivant.

II. COMPOSITION IONIQUE & GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES

Les résultats obtenus précédemment ont mis en évidence l'importance, sur le transfert de matière, des modifications des propriétés de la membrane induites par le changement de la composition de l'électrolyte.

Selon le modèle présenté dans le Chapitre I, la densité de flux de soluté dépend de paramètres liés aux propriétés de la membrane, l'épaisseur e, la fraction de volume libre ϕ et le rayon de pore r_p.

$$j^S = \frac{D_{i,solv}.\phi.(1-\lambda)^2}{e}.\Delta C \qquad \textbf{V-3}$$

Les valeurs de ϕ ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux obtenus avec les solutions Sucre/Eau en ajustant les valeurs de flux expérimentales avec celles calculées par le modèle (cf. Chapitre IV).
Nous avons constaté que les variations de fraction de volume libre sont de l'ordre de quelques pourcents seulement selon l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane.

Bien que ces variations restent faibles, une étude prospective a été effectuée dans les diverses conditions considérées précédemment afin de déterminer les grandeurs caractéristiques de la membrane, en utilisant différentes méthodes qui ont été décrites dans le Chapitre II.

Dans un premier temps, nous présentons quelques valeurs disponibles dans la bibliographie afin de fixer les ordres de grandeur des paramètres considérés.
Puis, les résultats des mesures d'épaisseurs et d'estimation des fractions de volume libre, par des mesures macroscopiques (analyse gravimétrique) et microscopiques (microspectroscopie Raman confocale et spectroscopie d'impédance), sont présentés et discutés afin de déterminer la pertinence de chacune des méthodes utilisées, vis-à-vis de l'objectif recherché.

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La plupart des valeurs d'épaisseur disponibles dans la bibliographie sont les données fournies par le constructeur, telles que nous les avons indiquées dans le Chapitre II [Roux-de Balmann (2006)]. On dispose cependant de quelques valeurs mesurées. Une synthèse est présentée dans le Tableau V-3.

	Epaisseur (x10^{-6} m)	Référence
AMX	170	Roux-de Balmann (2006)
	160	Tuan (2008)
	134	Dlugolecki et al. (2008)
CMX	180	Roux-de Balmann (2006)
	176	Choi et al. (2001a)
	164	Dlugolecki et al. (2008)

Tableau V-3 - Récapitulatif des valeurs d'épaisseur de la bibliographie

Les valeurs de teneur en eau trouvées dans la bibliographie sont comprises entre 25 et 30% [Choi et al. (2001b), Elattar et al. (1998), Kang et al. (2003), Nagarale et al. (2006), Park et al. (2006), Volodina et al. (2005)]. Il faut cependant souligner que dans la plupart des cas, comme pour les épaisseurs, ces valeurs sont celles issues des données fournisseur. Seuls quelques rares travaux existent dans lesquels des mesures ont effectivement été réalisées, les méthodes utilisées n'étant, en outre, pas toujours détaillées.

Le Tableau V-4 présente les valeurs de fraction de volume libre (appelée f_2 dans le modèle « micro-hétérogène »), disponibles dans la bibliographie, déterminées à partir de valeurs de conductivités de membranes.

	Electrolytes	Gamme de C (M)	f_2 (%)	Références
CMX	NH_4Cl	0-0,1	32	Choi et al. (2001a)
	NaCl	0,05-1	11±2	Pismenskaya et al. (2008)
AMX	NaCl		10±2	
	NaCl	0,025-1	11	Volodina et al. (2005)
	NaCl	0,01-0,1	28	Elattar et al. (1998)
	NaF		24	
	$NaNO_3$		24	
	Na_2SO_4	0,005-0,05	14	Pismenskaya et al. (2001)
	Na_2CO_3		14	
	Na_3PO_4	0,003-0,03	5	
	KCl	0,005-0,5	10	Tuan (2008)

Tableau V-4 - Valeurs de fraction de vide de la bibliographie pour les membranes AMX et CMX en présence de différents électrolytes

Les valeurs se situent entre 5 et 30%.

Des valeurs différentes sont obtenues dans des conditions à priori identiques. Par exemple, Volodina et al. (2005) et Elattar et al. (1998) obtiennent, pour des membranes AMX conditionnées avec NaCl, des valeurs de f_2 égales à 11 et 28%, respectivement.

Par ailleurs, selon les valeurs d'Elattar et al. (1998) et Pismenskaya et al. (2001), la valence (et donc l'hydratation) du contre-ion semble avoir une influence sur la fraction de vide de la membrane, pour un co-ion fixe (Na^+). Pour des contre-ions de même charge (F^-, Cl^- et NO_3^-), les valeurs de f_2 sont très proches (24 à 28%). Pour les dichargés (SO_4^{2-} et CO_3^{2-}), les fractions de vide sont également identiques (14%), et plus faibles que pour les monochargés. Pour le trivalent PO_4^{3-}, la fraction f_2 est très faible (5%).

Ces résultats semblent encourageants car cette méthode permettrait de mettre en évidence une variation de la valeur de f_2 en fonction de l'hydratation du contre ion de la membrane.

B. RESULTATS

1. Mesures d'épaisseurs

Les mesures d'épaisseurs ont été effectuées à l'aide d'un micromètre digital. Ces mesures ont été répétées pour chacune des compositions ioniques étudiées (cf. Chapitre II). Le Tableau V-5 présente les résultats obtenus pour les membranes AMX et CMX conditionnées dans différentes solutions électrolytiques.

	Conditionnement	Epaisseur (x10^6 m)	Ecart-type (x10^6 m)
AMX	NaCl	138	± 3
	$CaCl_2$	129	± 4
	Na_2SO_4	131	± 4
CMX	NH_4Cl	153	± 4
	NaCl	155	± 5
	Na_2SO_4	166	± 5
	$CaCl_2$	153	± 2
	$MgCl_2$	164	± 4

Tableau V-5 - Epaisseur de la membrane pour un conditionnement donné – Membranes AMX et CMX – [El]= 1 éq.L^{-1}

Les écart-types correspondants aux essais de répétabilité sont compris entre 2 et 5 µm. Nous rappelons que l'erreur sur la mesure de l'épaisseur, E_E, est inférieure à 5% (cf. Equation II-8).

Les valeurs de la bibliographie, présentées dans la partie précédente, sont relativement proches de celles que nous avons mesurées, notamment les valeurs de Dlugolecki et al. (2008).
Les valeurs obtenues pour les membranes CMX sont plus élevées que celles obtenues pour les membranes AMX.

Les résultats montrent que la variation de l'épaisseur est inférieure respectivement à 7 et 8% pour les membranes AMX et CMX.
Il est intéressant de rappeler que, dans la bibliographie, Chaabane et al. (2006) ont mesuré la variation d'épaisseur de membranes échangeuses d'ions en fonction de la fraction de méthanol dans le solvant eau/méthanol utilisé et de la concentration en électrolyte (LiCl). Avec des membranes proches de celles utilisées dans ce travail

(CM2), l'amplitude de variation n'excède pas 3%. Cela semble donc confirmer nos résultats.

On peut même considérer que, dans les conditions étudiées, l'épaisseur reste constante, égale à la valeur moyenne, i.e. (133±5)x10^{-6} m pour les membranes AMX et (158±6)x10^{-6} m pour les membranes CMX.

2. Estimation de la fraction de volume libre

Les différentes méthodes permettant d'accéder, directement ou indirectement, à la fraction de volume libre, ainsi que les conditions de leur mise en œuvre, ont été présentées dans le Chapitre II.
Les résultats obtenus avec les trois méthodes choisies sont présentés successivement ci-dessous avant d'être discutés.

a. Analyse gravimétrique

L'analyse gravimétrique permet de déterminer, par pesée, la quantité d'eau contenue dans la membrane (cf. Chapitre II).

Le Tableau V-6 présente les valeurs des teneurs en eau calculées à partir de l'Equation II-10.

		Teneur en eau (%)
AMX	NaCl	18,9 ± 0,1
	$CaCl_2$	18,3 ± 0,5
	Na_2SO_4	17,9 ± 0,7
CMX	NH_4Cl	19,9 ± 0,6
	NaCl	20,9 ± 0,1
	Na_2SO_4	20,6 ± 0,3
	$CaCl_2$	19,0 ± 0,8
	$MgCl_2$	18,4 ± 0,8

Tableau V-6 - Valeurs des teneurs en eau pour des conditionnements différents (± écart-types) – Membranes AMX et CMX – [EI]= 1 éq.L^{-1}

Les mesures sont répétées plusieurs fois. L'erreur sur la valeur de la teneur en eau, E_{TE}, est de l'ordre de 4% (cf. Equation II-11).
On constate que les teneurs en eau pour les deux types de membrane sont du même ordre de grandeur, proches de 20%. Par ailleurs, elles sont proches de celles

reportées dans la bibliographie, qui varient de 25 à 30% (cf. Chapitre I et Chapitre V.A).

Dans ce travail et pour les conditions étudiées, la teneur en eau varie entre 18 et 21% en fonction de l'électrolyte de conditionnement. Les variations sont donc faibles ; néanmoins, pour la membrane AMX, la valeur la plus faible est atteinte avec un conditionnement Na_2SO_4. Pour la membrane CMX, la teneur en eau maximale est obtenue avec un conditionnement NaCl et la valeur minimale avec un conditionnement $MgCl_2$.
On peut donc, malgré la très faible amplitude des variations observées, proposer un classement dans l'ordre suivant:

$$\text{AMX : } TE_{Na_2SO_4} < TE_{CaCl_2} < TE_{NaCl}$$

$$\text{CMX : } TE_{MgCl_2} < TE_{CaCl_2} < TE_{NH_4Cl} < TE_{Na_2SO_4} < TE_{NaCl}$$

Ce classement est proche de celui obtenu pour les grandeurs de transfert (cf. Chapitres III et IV). En outre, il est en relation avec l'hydratation du contre-ion (cf. Figure I-1).

b. Microspectroscopie Raman confocale

Les résultats obtenus pour des membranes AMX conditionnées avec des solutions de compositions différentes sont présentés dans le Tableau V-7. Nous rappelons que pour les membranes CMX, les résultats ne sont pas exploitables (cf. Chapitre II).

Electrolyte	ϕ (%)
NaCl 0,1M	40
NaCl 1M	42
$CaCl_2$ 0,5M	42
Na_2SO_4 0,5M	36

Tableau V-7 - Valeurs de ϕ déterminées par miscrospectroscopie Raman confocale - Membrane AMX (cf. Equation II-12)

Bien que les variations soient faibles, une légère tendance semble se dégager. En effet, la valeur de ϕ varie, de 10%, entre un conditionnement Cl^- et SO_4^{2-}. Par ailleurs, la valeur est constante lorsque le contre-ion est identique (NaCl et $CaCl_2$).

Le résultat obtenu pour NaCl 0,1M nous permet de confirmer, conformément à ceux de la bibliographie, que dans cette gamme de concentration (0,1 - 1 éq.L^{-1}), la valeur de ϕ est indépendante de la concentration du sel.

c. Spectroscopie d'impédance

Les mesures de conductivité permettent de déterminer la fraction de phase interstitielle, c'est-à-dire la fraction de volume libre, de la membrane.

En effet, selon le modèle « micro-hétérogène », la conductivité de la membrane K_m est liée à la conductivité de la solution K_s et à la fraction de volume libre f_2 par la relation II-15 rappelée ci-dessous :

$$\ln(K_m) = (1 - f_2).\ln(K_g) + f_2.\ln(K_S)$$

Cette équation suppose que les conductivités, et donc les compositions, sont identiques dans la phase interstitielle et dans la solution.

Selon ce modèle, les variations de ln K_m en fonction de ln K_s sont linéaires. On obtient ainsi la valeur de f_2, égale à la pente de la droite correspondante.

Le Tableau V-8 regroupe les valeurs des conductivités des solutions et des conductivités de membranes correspondantes pour chacune des expériences réalisées.

	Electrolyte	K_s (S.m^{-1})	K_m (S.m^{-1})
AMX	NaCl	1,70	0,56
		2,75	0,37
		4,84	0,29
		7,67	0,58
CMX	NH_4Cl	2,13	1,44
		3,43	0,92
		6,26	1,06
		10,42	1,24
	NaCl	1,70	0,51
		2,75	0,61
		4,84	0,74
		7,67	0,88
	$MgCl_2$	0,82	0,15
		2,38	0,09
		4,32	0,10
		6,81	0,09

Tableau V-8 - Valeurs des conductivités des solutions, K_s, et des conductivités des membranes correspondantes, K_m – Membranes AMX et CMX – 0,1<[El]<1 éq.L^{-1}- T= 25 °C

L'ordre de grandeur des valeurs mesurées dans cette étude correspond à celui des valeurs trouvées dans la bibliographie. Par exemple, les conductivités de membranes CM2 (Neosepta) conditionnées dans du LiCl en fonction de la concentration en méthanol sont comprises entre 0 et 4 $S.m^{-1}$ à 25 °C [Chaabane et al. (2006)].

On rappelle que l'augmentation de la conductivité de la solution doit conduire à une augmentation de la conductivité de la membrane. Or, on remarque que, dans certains cas, pour les plus faibles valeurs de conductivité de la solution, les valeurs de conductivité de la membrane sont anormalement élevées. Il est probable que cela provienne d'une augmentation locale de la température de la solution, due à la mesure. Etant donné que la conductivité est très sensible à la température, les valeurs obtenues pour chacun des électrolytes aux plus faibles conductivités de solution (globalement inférieures à 2,5 - 3 $S.m^{-1}$) peuvent être faussées. Ces valeurs ne seront donc pas exploitées par la suite.

La Figure V-5 présente les variations ln K_m en fonction de ln K_s obtenues dans cette étude. Les valeurs des pentes y sont également reportées.

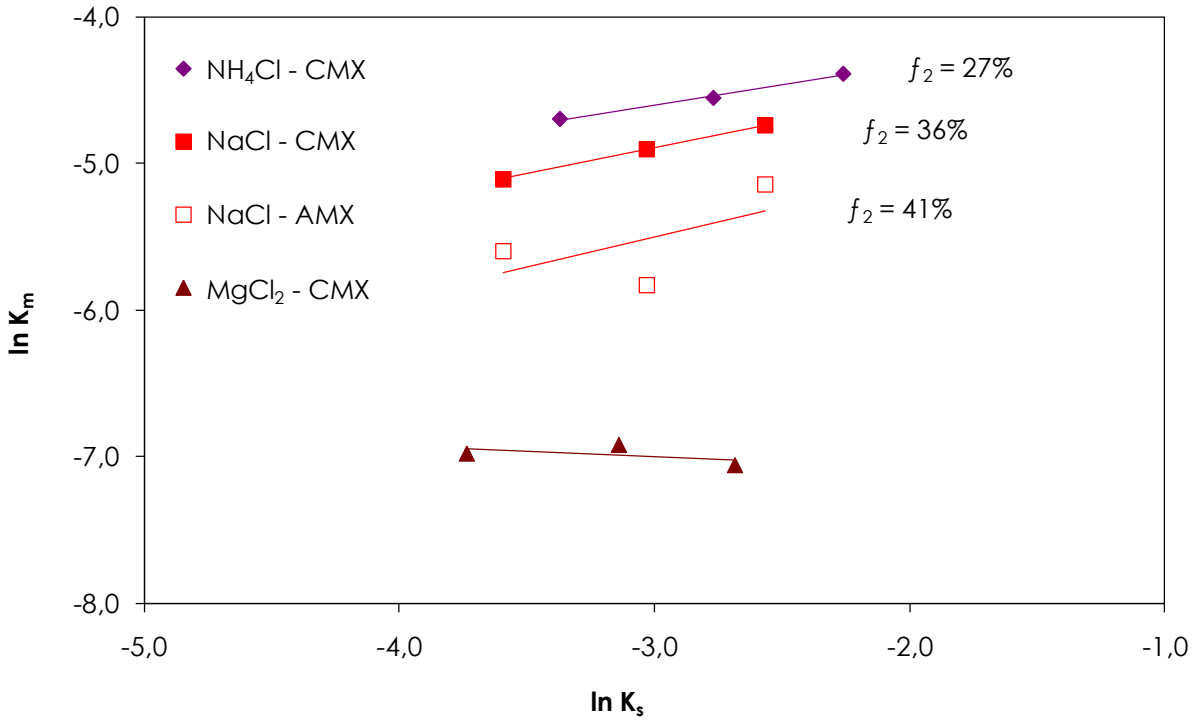


Figure V-5 : Détermination de ϕ - Variation de ln K_m en fonction de ln K_s - T= 25 °C

Dans le cas de la solution de $MgCl_2$ pour la membrane CMX, la conductivité de la membrane diminue quand celle de la solution augmente, ce qui n'a aucun sens physique. Il est possible que dans ces conditions, la composition de l'électrolyte soit différente dans la membrane et dans la solution.
On remarque que les valeurs de f_2 sont proches pour les deux types de membranes.
Les fractions de volume vide obtenues pour les membranes CMX sont égales à 27% avec NH_4Cl et 36% avec NaCl, tandis que la valeur obtenue pour les membranes AMX est de 41% avec NaCl.
Pour les membranes CMX, la valeur de la fraction de vide obtenue avec NH_4Cl est inférieure à la valeur obtenue pour NaCl. Ceci est en contradiction avec ce qui était attendu et avec ce que la bibliographie pouvait nous laisser prévoir.
Il serait donc intéressant de compléter nos résultats, en augmentant le nombre de mesures dans cette gamme de conductivité de solution, afin d'améliorer la précision de la méthode de détermination du paramètre f_2.
Malgré tout, les valeurs de fraction de vide obtenues grâce aux mesures de conductivité sont en accord avec celles obtenues grâce à la microspectroscopie Raman.

d. Discussion

L'analyse gravimétrique a permis, malgré la faible amplitude des variations observées, de mettre en parallèle les valeurs de teneur en eau et les grandeurs de transfert, en relation avec l'hydratation du contre ion de la solution d'électrolyte.
Cette technique est donc a priori pertinente et mériterait d'être améliorée, en étudiant l'influence des différents paramètres qui entrent en jeu : temps et température de séchage, rampe de température, …

La variation de la quantité d'eau contenue dans la membrane a ensuite été étudiée par la microspectroscopie Raman. Cette technique a également permis de mettre en évidence une influence de la composition de la solution de conditionnement sur les propriétés de la membrane. La tendance qui semble se dégager est cohérente avec les résultats obtenus par ailleurs selon lesquels la quantité d'eau dans la membrane diminue lorsque l'hydratation du contre ion augmente. Les résultats devront être complétés, en s'assurant en premier lieu de leur

répétabilité, et en considérant l'ensemble des électrolytes étudiés. L'utilisation pour caractériser les membranes CMX semble cependant très difficile.

En comparant les résultats obtenus avec les deux méthodes, on constate que les teneurs en eau acquises par analyse gravimétrique sont plus faibles que les fractions de volume libre acquises par microspectroscopie Raman.
De plus, la valeur du microspectroscope Raman donne la fraction d'eau dans la membrane lorsque celle-ci est immergée en solution, contrairement à la valeur de l'analyse gravimétrique. Cependant, étant donné que nous cherchons à mesurer des variations dues aux modifications de conditionnement, les différences de valeurs absolues entre méthodes ne restreignent pas la discussion.

La méthode qui consiste à déterminer la fraction de volume libre de la membrane par des mesures d'impédance s'avère également intéressante.
Cette méthode paraît assez sensible. Il est possible qu'elle permette d'observer les faibles variations du volume vide dues aux différents conditionnements de la membrane.
Cependant, du fait de cette sensibilité, l'exploitation des résultats est délicate. D'autres mesures d'impédance sont nécessaires pour étudier la répétabilité, élargir la gamme de concentration et la nature des électrolytes ($CaCl_2$, Na_2SO_4,…). D'autres méthodes de mesure pourraient aussi être envisagées telles que les pinces.

Ainsi, bien que les variations soient faibles, de l'ordre de quelques pourcents d'après nos calculs, et donc difficiles à mesurer, les résultats obtenus sont encourageants. La diminution du transfert lorsque la membrane est conditionnée avec un électrolyte contenant un contre-ion plus hydraté semble, en effet, pouvoir être corrélée à une diminution de la teneur en eau, et/ou donc de la fraction de volume libre de la membrane.

Conclusion

Grâce aux résultats obtenus avec les solutions Sucre/Electrolyte et Sucre/Eau, nous avons pu déterminer les contributions relatives des deux phénomènes mis en jeu, provenant respectivement de la modification des propriétés des membranes et de la modification des propriétés des solutés en fonction de la composition des électrolytes.

Nous avons montré que, dans les conditions de notre étude, la contribution due à la modification du conditionnement de la membrane est majoritaire.
Des tendances similaires ont été mises en évidence, qu'il s'agisse des grandeurs caractéristiques du transfert de solvant ou de soluté. En effet, quels que soient la membrane et le sucre considérés, la contribution de la présence de sels en solution augmente avec l'hydratation des ions contenus dans l'électrolyte.

Différentes méthodes permettant de caractériser les membranes ont ensuite été évaluées de manière très prospective.
Nous avons ainsi conclu que les variations de flux observées en fonction du conditionnement ne sont pas imputables à une modification de l'épaisseur de la membrane.
Les méthodes considérées pour accéder à la teneur en eau (analyse gravimétrique) ou la fraction de volume libre (microspectroscopie Raman et spectroscopie d'impédance) semblent à priori pertinentes vis-à-vis de notre objectif. En effet, les valeurs obtenues sont cohérentes entre elles et conformes à celles disponibles dans la bibliographie. Il semble que l'on puisse dégager des tendances concernant la relation entre les propriétés des membranes et l'hydratation des ions contenus dans l'électrolyte. La difficulté réside cependant dans la très faible amplitude de variation des grandeurs recherchées, qui impose une bonne reproductibilité et une grande sensibilité des méthodes. Il est donc nécessaire de vérifier et compléter les données obtenues en réalisant des mesures de répétabilité, en élargissant les gammes de concentration étudiées, en affinant les protocoles, avant de conforter les tendances observées.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Des procédés performants, capables de traiter des fluides contenant en proportions variables des espèces organiques et minérales, sont nécessaires pour répondre à des contraintes de qualité de produit ou de respect des normes environnementales. Les procédés membranaires, en particulier la nanofiltration et l'électrodialyse, constituent a priori des solutions technologiques adaptées.

Une étude bibliographique a été réalisée concernant l'influence de la présence de sel sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes.
Cette étude a permis de mettre clairement en évidence que l'addition de sels dans la solution conduit à une augmentation du transfert des espèces organiques neutres à travers la membrane.
Plusieurs phénomènes ont été proposés afin d'expliquer ces observations expérimentales. Cette augmentation peut, en effet, résulter d'une diminution de la taille apparente des solutés par suite de leur déshydratation ou d'une augmentation de la taille des pores, ou plus généralement de la porosité, de la membrane. Par ailleurs, nous avons montré que ces travaux concernent principalement la nanofiltration. Or, dès lors que l'on envisage l'électrodialyse en tant que procédé de déminéralisation sélective ou de traitement d'effluents salins par exemple, la question du transfert des espèces organiques constitue un verrou.
Dans cette étude, nous avons choisi de travailler en régime diffusif. Un modèle a été développé pour relier les grandeurs de transfert de solvant et de soluté aux paramètres caractéristiques du soluté, de la membrane, et de la solution. La sensibilité du modèle vis-à-vis des différents paramètres a également été discutée.

Cette étude bibliographique a permis de situer le cadre de notre travail et d'en définir les objectifs. Ces derniers ont consisté à approfondir la compréhension des mécanismes qui contrôlent le transfert de solutés organiques à travers des membranes échangeuses d'ions, en se focalisant sur leur dépendance vis-à-vis de la composition ionique des solutions.

Une étude expérimentale a été réalisée avec des solutions de compositions variables, contenant des sucres de différentes masses molaires en présence ou non

d'électrolytes. La cellule de diffusion était constituée d'un seul type de membranes, échangeuses d'anions ou échangeuses de cations, préalablement conditionnées par l'électrolyte étudié.
Afin de dissocier et quantifier la contribution de chacun des mécanismes susceptibles d'intervenir dans le système, un protocole opératoire spécifique a été développé.

Dans un premier temps, l'étude expérimentale a été conduite avec différents mélanges Sucre/Electrolyte, afin de mettre en évidence l'effet global de la composition ionique sur le transfert de matière.
Nous avons montré que les grandeurs caractérisant le transfert de solvant et de soluté peuvent être ordonnées en fonction de l'électrolyte et que l'ordre obtenu peut être mis en parallèle avec celui caractérisant l'hydratation des contre-ions de la membrane. Ainsi, pour une membrane donnée, le transfert est d'autant plus faible que le contre ion présent dans l'électrolyte est hydraté.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le transfert dans des systèmes Sucre/Eau en utilisant des membranes préalablement conditionnées dans des électrolytes de différentes compositions, afin d'évaluer le seul impact de la modification des propriétés des membranes sur le transfert.
Les résultats montrent que la composition de l'électrolyte modifie de façon significative les propriétés des membranes. Les grandeurs caractérisant le transfert de solvant et de soluté peuvent s'ordonner en fonction de l'électrolyte utilisé et l'ordre ainsi obtenu peut être mis en parallèle avec celui caractérisant l'hydratation des contre-ions de la membrane. Ainsi, pour une membrane donnée, le transfert est d'autant plus faible que le contre ion est hydraté.
Conformément à la prédiction du modèle, une corrélation linéaire a été obtenue entre les grandeurs de transfert du solvant et du soluté. Dans le cas de solutions Sucre/Eau, l'influence de la composition ionique provenant uniquement de la variation des propriétés de la membrane, nous avons pu déterminer les paramètres caractéristiques de la membrane (fraction de volume libre ϕ et rayon de pore r_p) en ajustant les valeurs expérimentales des grandeurs de transfert et celles calculées à partir du modèle. Ainsi, nous avons montré que les variations de ϕ sont de l'ordre de

quelques pourcents en fonction du conditionnement, tandis que r_p est quasiment constant.

Enfin, les résultats obtenus dans les systèmes Sucre/Eau ont été comparés avec ceux précédemment déterminés avec les mélanges Sucre/Electrolyte, afin de mettre en évidence la proportion des deux contributions.
Ainsi, dans les conditions de notre étude, la contribution du conditionnement de la membrane est majoritaire quels que soient la membrane et le sucre considérés. Nous avons également montré que la contribution de la présence de sels en solution augmente avec l'hydratation des ions.
Différentes méthodes permettant de caractériser les membranes ont ensuite été évaluées de manière très prospective.
Nous avons conclu que les méthodes permettant d'accéder à la teneur en eau (analyse gravimétrique) ou la fraction de volume libre (microspectroscopie Raman et spectroscopie d'impédance) étaient à priori pertinentes vis-à-vis de notre objectif. En effet, il semble que l'on puisse dégager des tendances concernant la relation entre les propriétés des membranes déterminées grâce à ces méthodes et l'hydratation des ions contenus dans l'électrolyte.

Différentes perspectives ressortent de ce travail.

Dans les conditions que nous avons considérées, nous avons montré que les modifications du transfert en fonction de l'électrolyte proviennent majoritairement des modifications du matériau membranaire induites par le changement du contre ion. Il s'agira d'améliorer la mise en œuvre des méthodes de caractérisation évaluées dans ce travail (microspectroscopie Raman, spectroscopie d'impédance, analyses gravimétriques) et leur utilisation pour déterminer les variations de la fraction de volume libre en fonction du conditionnement des membranes. D'autres méthodes pourront également être envisagées.

L'étude expérimentale du transfert de matière pourra être élargie à d'autres systèmes Sucre/Electrolyte/Membrane. En effet, selon les conditions, la contribution des différents phénomènes, liés au matériau membranaire et aux propriétés des sucres en solution, est susceptible de varier.

Par ailleurs, nous avons montré que la contribution de la présence de sel en solution, quoique minoritaire, semble corrélée aux propriétés des ions présents dans l'électrolyte, en particulier leur hydratation. Il serait donc intéressant de caractériser quantitativement l'impact de l'électrolyte sur l'hydratation et la taille des solutés. Différentes méthodes peuvent être envisagées pour cela, la principale difficulté étant d'accéder à des grandeurs géométriques, utilisables ensuite dans les modèles décrivant le transfert.

Enfin, ce travail met clairement en évidence l'impact de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres. Ainsi, dans des conditions réelles de mise en œuvre, les performances du procédé d'électrodialyse vont être modifiées en fonction de la matrice ionique. Des travaux complémentaires sont donc nécessaires afin de déterminer l'ampleur de ces modifications, en considérant le couplage avec les phénomènes de convection dus à l'utilisation d'un champ électrique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **AFNOR** NF X 45-200, *Norme française* (1995)

2. **Aimar, P. et Daufin, G.** Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire, *Techniques de l'Ingénieur "Procédés chimie-bio-agro"* (F3250), (2004)

3. **Asaka, K., Fujiwara, N., Oguro, K. et al.** State of water and transport properties of solid polymer electrolyte membranes in relation to polymer actuators, *Conférence SMART STRUCTURES AND MATERIALS 2002: ELECTROACTIVE POLYMER ACTUATORS AND DEVICES (EAPAD) Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (Spie)* 191-198 (2002)

4. **Bailly, M.** Stratégie de dimensionnement de procédés de production d'acides organiques intégrant des étapes électromembranaires, *Doctorat Université Paul Sabatier Toulouse* (2000)

5. **Bargeman, G., Vollenbroek, J.M., Straatsma, J. et al.** Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effects on retention, *Journal of Membrane Science 247* 11-20 (2005)

6. **Borges, F.J., Roux-de Balmann, H., et Guardani, R.** Investigation of the mass transfer processes during the desalination of water containing phenol and sodium chloride by electrodialysis, *Journal of Membrane Science 325* (1), 130-138 (2008)

7. **Bouayad, H.** Contribution à l'étude de la perméabilité ionique d'une membrane échangeuse d'ions en dialyse de diffusion, *Doctorat Université Paris XII - Val de Marne* (Sciences et Ingénierie : Matériaux, Modélisation, Environnement), (2006)

8. **Bouchoux, A., Roux-de Balmann, H., et Lutin, F.** Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: Variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *Journal of Membrane Science 258* (1-2), 123-132 (2005)

9. **Bouranene, S., Szymczyk, A., Fievet, P. et al.** Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, *Journal of Membrane Science 290* (1-2), 216-221 (2007)

10. **Bowen, R.W. et Mohammad, W.A.** A theoretical basis for specifying nanofiltration membranes -- Dye/salt/water streams, *Desalination 117* (1-3), 257-264 (1998)

11. **Boy, V., Galier, S., et Roux-de Balmann H.** Volumetric properties and mass transfesr of sugars through a NF membrane : influence of the ionic composition, *Conférence EUROMEMBRANE 2009 Montpellier* (2009)

12. **Brik, M., Schoeberl, P., Chamam, B. et al.** Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry 41* (8), 1751-1757 (2006)

13. **Bueche, F.** Diffusion of Polystyrene in Polystyrene: Effect of Matrix Molecular Weight, *Journal of Chemical Physics 48* (3), 1410-1411 (1968)

14. **Calmon, C.** Application of Volume Change Characteristics of Sulfonated Low Cross-Linked Styrene Resin, *Analytical Chemistry 24* (9), 1456-1458 (1952)

15. **Calmon, C.** Application of Volume Characteristics of Sulfonated Polystyrene Resins as a Tool in Analytical Chemistry, *Analytical Chemistry 25* (3), 490-492 (1953)

16. **Chaabane, L., Bulvestre, G., Innocent, C. et al.** Physicochemical characterization of ion-exchange membranes in water-methanol mixtures, *European Polymer Journal 42* (6), 1403-1416 (2006)

17. **Chaplin, M.** Water Structure and Science, *http://www1.lsbu.ac.uk/water/* (2009)

18. **Choi, J.-H., Kim, S.-H., et Moon, S.-H.** Heterogeneity of ion-exchange membranes: The effects of membrane heterogeneity on transport properties, *Journal of Colloid And Interface Science 241* (1), 120-126 (2001a)

19. **Choi, J.-H., Lee, H.-J., et Moon, S.-H.** Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane, *Journal of Colloid And Interface Science 238* (1), 188-195 (2001b)

20. **Comesana, J.F., Correa, A., et Sereno, A.** Measurements of Water Activity in "Sugar" + Sodium Chloride + Water Systems at 25 °C, *Journal of Chemical & Engineering Data 44* (6), 1132-1134 (1999)

21. **Comesana, J.F., Correa, A., et Sereno, A.M.** Water Activity in Sorbitol or Xylitol + Water and Sorbitol or Xylitol + Sodium Chloride + Water Systems at 20 °C and 35 °C, *Journal of Chemical & Engineering Data 46* (3), 716-719 (2001)

22. **Conway, B.E.** Ionic hydration in chemistry and biophysics (Studies in Physical and Theoretical Chemistry vol.12), *Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam* (1981)

23. **Cui, W., Kerres, J., et Eigenberger, G.** Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes, *Separation and Purification Technology 14* (1-3), 145-154 (1998)

24. **De Gennes, P.G.** Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *Journal of Chemical Physics 55* (2), 572-579 (1971)

25. **Deen, W.M.** Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *AIChE Journal 33* (9), 1409-1425 (1987)

26. **Dlugolecki, P., Nymeijer, K., Metz, S. et al.** Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients, *Journal of Membrane Science 319* (1-2), 214-222 (2008)

27. **El Khattabi, M.O., Alaoui Hafidi, M.R., et El Midaoui, A.** Reduction of melassigenic ions in cane sugar juice by electrodialysis, *Desalination 107* (2), 149-157 (1996)

28. **Elattar, A., Elmidaoui, A., Pismenskaia, N. et al.** Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science 143* (1-2), 249-261 (1998)

29. **Escoda, A., Fievet, P., Lakard, S. et al.** Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects, *Journal of Membrane Science 347* (1-2), 174-182 (2010)

30. **Ferry, J.D.** Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chemical Reviews 18* (3), 373-455 (1936)

31. **Franck-Lacaze, L.** Etude des phénomènes de protonation et de diffusion dans des membranes échangeuses d'anions à base de poly (4-vinylpyridine), *Doctorat Université Montpellier II* (2007)

32. **Gebel, G.** Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer 41* (15), 5829-5838 (2000)

33. **Grathwohl, P.** Diffusion in natural porous media : contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics, *Kluwer Academic Publishers, Norwell, USA* (1958)

34. **Gurney, R.W.** Ionic processes in solution, *McGraw-Hill Book Compagny, inc., International chemical series, New York, USA* (1953)

35. **Helfferich, F.** Ion Exchange, *McGraw-Hill Book Compagny, inc., Series in advanced chemistry, New York, USA* (1962)

36. **Izak, P., Hovorka, S., Bartovsky, T. et al.** Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids, *Journal of Membrane Science 296* (1-2), 131-138 (2007)

37. **Jiang, Y., Hu, M., Wang, J. et al.** Volumetric properties and volumetric interaction parameters for the CsCl-monosaccharide (-galactose, -xylose and -

arabinose)-water systems at T=298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics 36* (8), 671-676 (2004)

38. **Kang, M.-S., Cho, S.-H., Kim, S.-H. et al.** Electrodialytic separation characteristics of large molecular organic acid in highly water-swollen cation-exchange membranes, *Journal of Membrane Science 222* (1-2), 149-161 (2003)

39. **Kedem, O. et Katchalsky, A.** A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability, *The Journal of General Physiology 45* 143-179 (1961)

40. **Koyuncu, I. et Topacik, D.** Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures, *Separation and Purification Technology 33* (3), 283-294 (2003)

41. **Kunz, W., Henle, J., et 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* (1-2), 19-37 (2004)

42. **Lee, H.-J., Kim, D.H., Cho, J. et al.** Characterization of anion exchange membranes with natural organic matter (NOM) during electrodialysis, *Desalination 151* (1), 43-52 (2003)

43. **Lide, D.R.** Handbook of Chemistry and Physics, *84th Edition, CRC Press, Chemical Rubber Publishing Compagny, Boca Raton, USA* (2003)

44. **Lin, D.Q., Zhu, Z.Q., Mei, L.H. et al.** Isopiestic Determination of the Water Activities of Poly(ethylene glycol) + Salt + Water Systems at 25°C, *Journal of Chemical & Engineering Data 41* (5), 1040-1042 (1996)

45. **Lo Nostro, P., Fratoni, L., Ninham, B.W. et al.** Water absorbency by wool fibers: Hofmeister effect, *Biomacromolecules 3* (6), 1217-1224 (2002)

46. **Lodge, T.P.** Reconciliation of the molecular weight dependence of diffusion and viscosity in entangled polymers, *Physical Review Letters 83* (16), 3218-3221 (1999)

47. **Lopez-Leon, T., Jodar-Reyes, A.B., Bastos-Gonzales, D. et al.** Hofmeister Effects in the Stability and Electrophoretic Mobility of Polystyrene Latex Particules, *Journal of Physical Chemistry B 107* (24), 5696-5708 (2003)

48. **Mandale, S. et Jones, M.** Interaction of electrolytes and non-electrolytes in nanofiltration, *Desalination 219* (1-3), 262-271 (2008)

49. **Marcus, Y.** Ion properties, *Marcel Dekker, Inc. USA* (1997)

50. **Marcus, Y.** Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, *Chemical Reviews 109* (3), 1346-1370 (2009)

51. **McLaughlin, E.** Diffusion in a Mixed Dense Fluid, *The Journal of Chemical Physics 50* (3), 1254-1262 (1969)

52. **Mogi, N., Sugai, E., Fuse, Y. et al.** Infinite dilution binary diffusion coefficients for six sugars at 0.1 MPa and Temperatures from (273.0 to 353.2) K, *Journal of Chemical & Engineering Data 52* (1), 40-43 (2007)

53. **Mohammad, A.W., Basha, R.K., et Leo, C.P.** Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention, *Journal of Food Engineering 97* (4), 510-518 (2010)

54. **Nagarale, R.K., Gohil, G.S., et Shahi, V.K.** Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Advances in Colloid and Interface Science 119* (2-3), 97-130 (2006)

55. **Nakao, S.-I. et Kimura, S.** Analysis of solutes rejection in ultrafiltration, *Journal of Chemical Engineering of Japan 14* (1), 32-37 (1981)

56. **Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., et Elimelech, M.** Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science 286* (1-2), 52-59 (2006)

57. **Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., et Elimelech, M.** Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling, and Mechanisms, *Environmental Science & Technology 38* (6), 1888-1896 (2004)

58. **Park, J.-S., Choi, J.-H., Yeon, K.-H. et al.** An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane using current-voltage relation and electrical impedance spectroscopy, *Journal of Colloid And Interface Science 294* (1), 129-138 (2006)

59. **Pismenskaya, N., Belova, E., Nikonenko, V. et al.** Electrical Conductivity of Cation- and Anion-Exchange Membranes in Ampholyte Solutions, *Russian Journal of Electrochemistry 44* (11), 1285-1291 (2008)

60. **Pismenskaya, N., Laktionov, E., Nikonenko, V. et al.** Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids, *Journal of Membrane Science 181* (2), 185-197 (2001)

61. **Rodgers, M.P., Berring, J., Holdcroft, S. et al.** The effect of spatial confinement of Nafion® in porous membranes on macroscopic properties of the membrane, *Journal of Membrane Science 321* (1), 100-113 (2008)

62. **Roux-de Balmann, H.** Electrodialyse, *Techniques de l'Ingénieur "Génie des Procédés"* (J2840), (2006)

63. **Schaetzel, P., Vauclair, C., Nguyen, Q.T. et al.** A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model, *Journal of Membrane Science 244* (1-2), 117-127 (2004)

64. **Shibusawa, T.** Relation between molecular size and diffusivity for acid dyes, disperse dyes and their model compounds in aqueous solution, *Sen'i Gakkaishi 43* (8), 401-415 (1987)

65. **Singlande, E.** Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : Influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins, *Doctorat Université Paul Sabatier, Toulouse* (Génie des Procédés et de l'Environnement), (2006)

66. **Sjöman, E., Mänttäri, M., Nyström, M. et al.** Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions, *Journal of Membrane Science 292* (1-2), 106-115 (2007)

67. **Sourirajan, S.** Reverse Osmosis, *Logos Press Limited London* (1970)

68. **Timmer, J.M.K., Speelmans, M.P.J., et van der Horst, H.C.** Separation of amino acids by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Separation and Purification Technology 14* (1-3), 133-144 (1998)

69. **Tuan, L.X.** Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes, *Journal of Colloid And Interface Science 325* (1), 215-(2008)

70. **Tuan, L.X. et Buess-Herman, C.** Study of water content and microheterogeneity of CMS cation exchange membrane, *Chemical Physics Letters 434* (1-3), 49-55 (2007)

71. **Tuan, L.X., Buess-Herman, C., et Hurwitz, H.D.** Absorption equilibrium and permselectivity of cation exchange membranes in sulfuric acid, sodium chloride and nickel sulfate media, *Journal of Membrane Science 323* (2), 288-298 (2008)

72. **Tuan, L.X., Verbanck, M., Buess-Herman, C. et al.** Properties of CMV cation exchange membranes in sulfuric acid media, *Journal of Membrane Science 284* (1-2), 67-78 (2006)

73. **Uedaira, H. et Uedaira, H.** Diffusion Coefficients of Xylose and Maltose in Aqueous Solution, *Bulletin Of The Chemical Society of Japan 42* (8), 2140-2142 (1969)

74. **Umpuch, C., Galier, S., Kanchanatawee, S. et al.** Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by

addition of an inorganic salt, *Process Biochemistry In Press, Corrected Proof* (2010)

75. **Volodina, E., Pismenskaya, N., Nikonenko, V. et al.** Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces, *Journal of Colloid And Interface Science 285* (1), 247-258 (2005)

76. **Wang, X.-L., Zhang, C., et Ouyang, P.** The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, *Journal of Membrane Science 204* (1-2), 271-281 (2002)

77. **Weast, R.C.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, *63th Edition, CRC Press, Chemical Rubber Publishing Compagny, Boca Raton, USA* (1987)

78. **Zabolotsky, V.I. et Nikonenko, V.V.** Effect of Structural Membrane Inhomogeneity on Transport-Properties, *Journal of Membrane Science 79* (2-3), 181-198 (1993)

79. **Zhuo, K., Liu, H., Zhang, H. et al.** Activity Coefficients and Volumetric Properties for the NaI + Maltose + Water System at 298.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data 53* (1), 57-62 (2008)

80. **Zhuo, K., Wang, J., Yue, Y. et al.** Volumetric properties for the monosaccharide (d-xylose, d-arabinose, d-glucose, d-galactose)-NaCl-water systems at 298.15 K, *Carbohydrate Research 328* (3), 383-391 (2000)

NOMENCLATURE

A	Surface de membrane	m^2
a_w	Activité de l'eau	
C_1, C_2	Coefficients de l'Equation II-5	
C_i	Concentration en espèce i	$mol.m^{-3}$
ΔC	Gradient de concentration	$mol.m^{-3}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,0}$	Coefficient de diffusion en solution à dilution infinie	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,solv}$	Coefficient de diffusion en solution à dilution infinie dans un solvant donné	$m^2.s^{-1}$
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent à travers la membrane	$m^2.s^{-1}$
e	Epaisseur	m
E	Erreur	%
f_1	Fraction de gel du modèle « micro-hétérogène »	
f_2	Fraction de volume libre du modèle « micro-hétérogène »	
$j_{\overline{El}}^{os,solv}$	Densité de flux osmotique pour les solutions Sucre/Eau (W) ou Sucre/Electrolyte (El), membranes conditionnées avec $\overline{El}$	$m^3.s^{-1}.m^{-2}$
$j_{\overline{El}}^{s,solv}$	Densité de flux de sucre pour les solutions Sucre/Eau (W) ou Sucre/Electrolyte (El), membranes conditionnées avec $\overline{El}$	$g.s^{-1}.m^{-2}$
$J_{\overline{El}}^{os,solv}$	Flux osmotique pour les solutions Sucre/Eau (W) ou Sucre/Electrolyte (El), membranes conditionnées avec $\overline{El}$	$m^3.s^{-1}$
$J_{\overline{El}}^{s,solv}$	Flux de sucre pour les solutions Sucre/Eau (W) ou Sucre/Electrolyte (El), membranes conditionnées avec $\overline{El}$	$g.s^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
K_g	Conductivité du gel	$S.m^{-1}$

K_m	Conductivité de la membrane	$S.m^{-1}$
K_s	Conductivité de la solution	$S.m^{-1}$
L_p	Perméabilité de la membrane au solvant	$m.s^{-1}.Pa^{-1}$
$(L_p.\sigma)_{\overline{El}}^{S,solv}$	Produit de la perméabilité au solvant et du coefficient de réflexion pour les solutions Sucre/Eau (W) ou Sucre/Electrolyte (El), membranes conditionnées avec $\overline{El}$	$m.s^{-1}.Pa^{-1}$
m	Masse	g
M	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
N	Nombre de points expérimentaux	
P_S	Perméabilité de la membrane au soluté	$g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$
$P_{S\overline{El}}^{S,solv}$	Perméabilité au soluté pour les solutions Sucre/Eau (W) ou Sucre/Electrolyte (El), membranes conditionnées avec $\overline{El}$	$g.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$
r_p	Rayon de pore	m
r_s	Rayon de soluté (ou de Stokes)	m
R	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R_m	Résistance de la membrane	Ω
t	Temps	s
T	Température	K
TE	Teneur en Eau	%
V	Volume	m^3
V_m	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
Z	Impédance (partie réelle : Z', partie imaginaire : Z″)	Ω

Lettres grecques

α	Exposant caractéristique de la loi d'échelle $D \propto M^{-\alpha}$	-
δ	Terme traduisant l'augmentation de viscosité due au confinement du transfert dans les pores	-
ϕ	Porosité ou fraction de volume libre, ou f_2	-
ϕ_{eff}	Porosité effective	-
Γ_{solv}^{El}	Contribution du conditionnement au transfert de solvant	
Γ_{sucre}^{El}	Contribution du conditionnement au transfert de sucre	
λ	Rapport des rayons de soluté et de pore	
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
Π	Pression osmotique	Pa
$\Delta\Pi_{S/solv}$	Gradient de pression osmotique de la solution Soluté/Solvant	Pa
σ	Coefficient de réflexion	-
τ	Tortuosité	-

Indices

A	Alimentation
E	Eluat
El	Electrolyte
$\bar{El}$	Electrolyte de conditionnement
exp	Expérimental
g	Gel
i	Espèce i
ini	Initial
j	Flux
m	Membrane
masse	Masse
moy	Moyen
os	Osmotique
S	Soluté ou Sucre
solv	Solvant
th	Théorique
tot	Total
V	Volume
W	Eau

Abréviations

ED	Electrodialyse
El	Electrolyte
Glc	Glucose
MEI	Membrane Echangeuse d'Ions
NF	Nanofiltration
PEG	Poly Ethylène Glycol
PS-DVB	Polystyrène sulfoné – Divinyl Benzène
Sac	Saccharose
S	Sucre
S/W	Sucre/Eau
S/El	Sucre/Electrolyte
Xyl	Xylose

ANNEXES

Annexe A : Exemples de Chromatogramme et de courbe d'étalonnage d'un sucre- HPLC Chaîne Dionex ICS 3000 – Détection ampérométrique 172

Annexe B : Courbes d'étalonnages des Volumes dans les réservoirs 173

Annexe C : Extrait de la norme NF X 45-200 – Stabilisation des échantillons de membranes échangeuses d'ions pour les essais de caractérisation 174

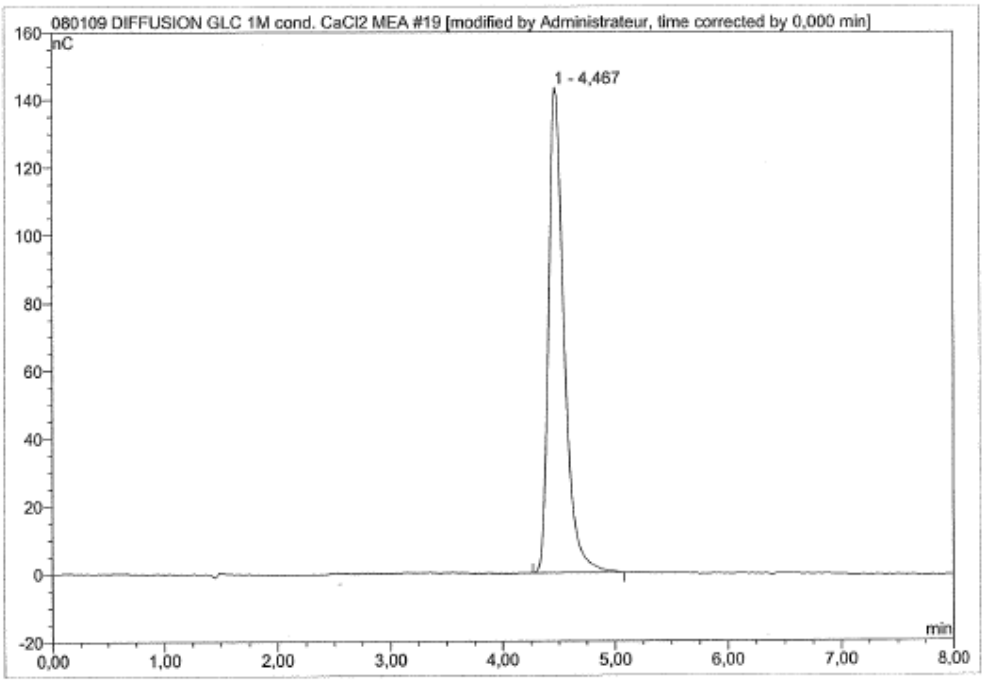
Annexe D : Valeurs des masses de membranes humides et sèches, et les masses d'eau correspondantes, déterminées par analyse gravimétrique 176

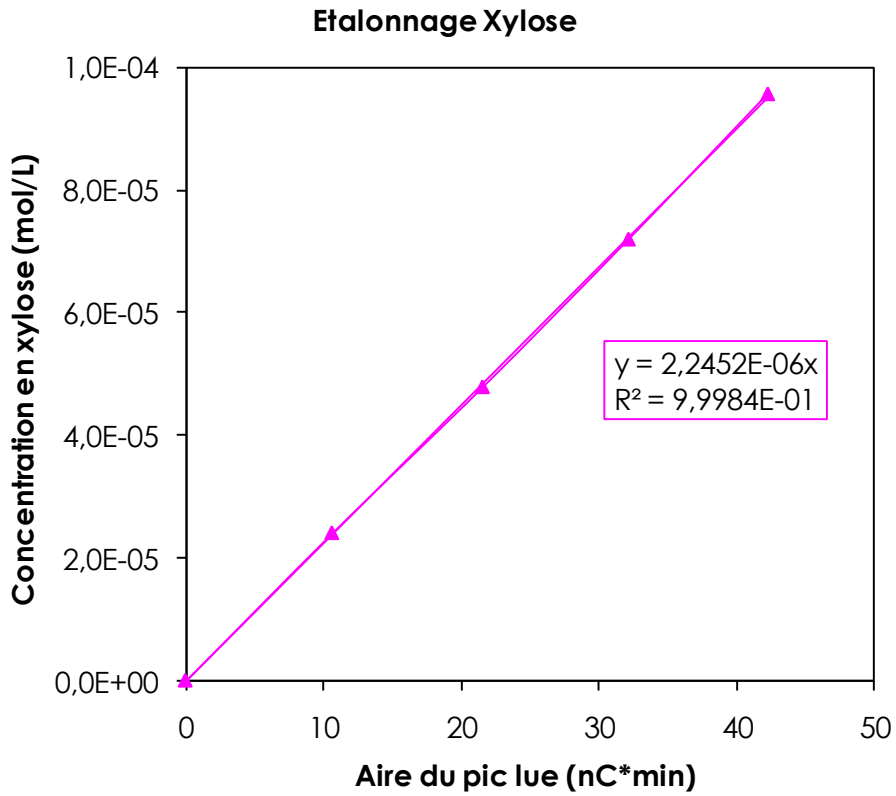
Annexe E : Valeurs des pentes et des coefficients de régression linéaire correspondantes aux droites de la Figure III-8. 177

Annexe F : Détermination de ϕ et r_p 178

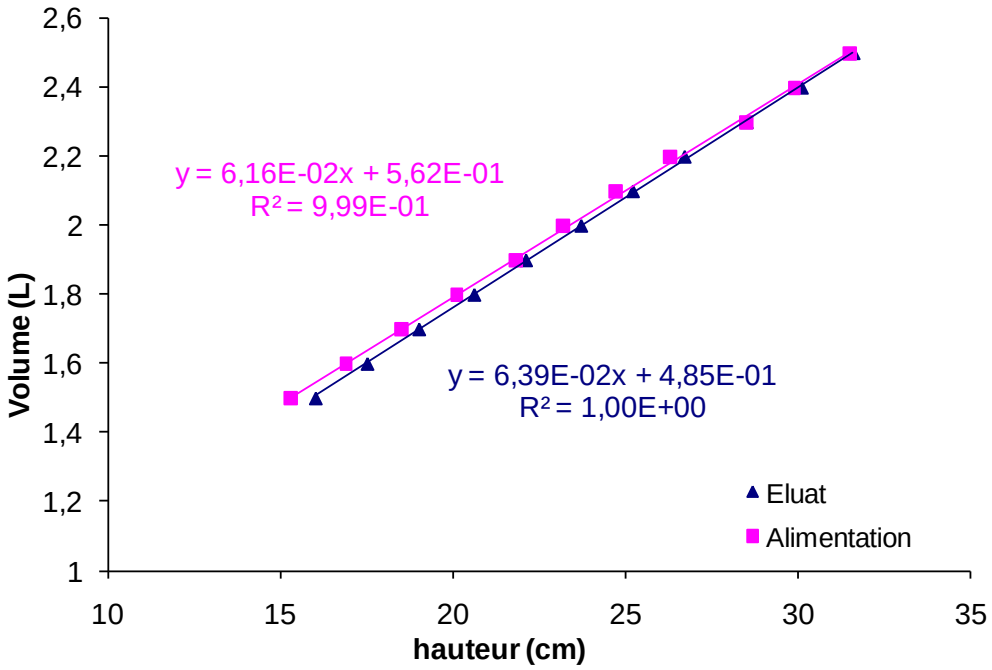
Annexe G : Valeurs de ϕ et r_p 179

<u>Annexe A</u> : Exemples de Chromatogramme et de courbe d'étalonnage d'un sucre- HPLC Chaîne Dionex ICS 3000 – Détection ampérométrique





Annexe B : Courbes d'étalonnages des Volumes dans les réservoirs



Annexe C : Extrait de la norme NF X 45-200 – Stabilisation des échantillons de membranes échangeuses d'ions pour les essais de caractérisation

5 Échantillonnage

5.1 Remarques générales

Les échantillons seront pris en tout endroit d'une membrane neuve ou dans la partie soumise au flux de matière pour une membrane usagée.

Il est commode de travailler sur des éprouvettes découpées dans l'échantillon et ayant une aire minimale de 10 cm^2.

5.2 Stabilisation des échantillons ou des éprouvettes

Avant toute mesure, il est nécessaire d'éliminer les impuretés résiduelles provenant éventuellement de la fabrication ou de la conservation.

Après avoir suivi les recommandations du constructeur, on entreprendra les cycles de stabilisation décrits au paragraphe 5.2.4.

5.2.1 Principe

Il consiste à immerger l'échantillon ou l'éprouvette dans des solutions de nature différente afin de stabiliser ses propriétés.

5.2.2 Réactifs et matériaux

5.2.2.1 *Pour les m.e.c.*

Par 10 cm^2 de membrane :

- 200 ml de solution d'acide chlorhydrique (HCl) pour analyse à 0,1 mol/l ;
- 200 ml de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour analyse à 0,1 mol/l ;
- 600 ml de solution de chlorure de sodium (NaCl) pour analyse à 0,1 mol/l ;
- 500 ml d'eau traitée, de conductivité électrique comprise entre 1,4 et $2{,}5.10^{-6}$ $S.m^{-1}$ à 20 °C ;
- papier-filtre.

5.2.2.2 *Pour les m.e.a.*

Par 10 cm^2 de membrane :

- 300 ml de solution d'acide chlorhydrique (HCl) pour analyse à 0,1 mol/l ;
- 1 000 ml d'eau traitée, de conductivité électrique comprise entre 1,4 et $2{,}5.10^{-6}$ $S.m^{-1}$ à 20 °C ;
- 500 ml de solution de chlorure de sodium (NaCl) pour analyse à 0,1 mol/l ;
- 100 ml de solution d'acide nitrique (HNO_3) à 0,1 mol/l ;
- papier-filtre.

5.2.3 Appareillage

— verrerie de chimie.

5.2.4 Mode opératoire

5.2.4.1 *Cycle pour les m.e.c*

— immerger l'échantillon ou l'éprouvette pendant une heure dans la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 mol/l, à raison de 100 ml environ par 10 cm^2 de membrane ;

— rincer rapidement l'échantillon ou l'éprouvette à l'eau traitée en l'immergeant dans 250 ml environ par 10 cm^2 de membrane, et essuyer légèrement ses deux faces avec du papier-filtre ;

— immerger l'échantillon ou l'éprouvette pendant une heure dans la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 mol/l, à raison de 100 ml environ par 10 cm^2 de membrane ;

— rincer rapidement l'échantillon ou l'éprouvette avec la solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 mol/l en l'immergeant dans 250 ml environ par 10 cm^2 de membrane ;

— effectuer le cycle à deux reprises ;

— conserver l'échantillon ou l'éprouvette dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 mol/l à raison de 100 ml environ par 10 cm^2 de membrane.

5.2.4.2 *Cycle pour les m.e.a.*

— immerger l'échantillon ou l'éprouvette pendant une heure dans la solution d'acide nitrique (HNO_3) à 0,1 mol/l, à raison de 100 ml environ par 10 cm^2 de membrane ;

— rincer rapidement l'échantillon ou l'éprouvette à l'eau traitée en l'immergeant dans 250 ml environ par 10 cm^2 de membrane et essuyer légèrement ses deux faces avec du papier-filtre ;

— immerger l'échantillon ou l'éprouvette pendant une heure dans la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 mol/l, à raison de 100 ml environ par 10 cm^2 de membrane ;

— rincer rapidement l'échantillon ou l'éprouvette avec la solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 mol/l en l'immergeant dans 250 ml environ par 10 cm^2 de membrane ;

— effectuer le cycle à deux reprises ;

— conserver l'échantillon ou l'éprouvette dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 mol/l à raison de 100 ml environ par 10 cm^2 de membrane.

<u>Annexe D</u> : Valeurs des masses de membranes humides et sèches, et les masses d'eau correspondantes, déterminées par analyse gravimétrique

	NaCl	Masse humide (mg)	Masse sèche (mg)	Masse d'eau (mg)
AMX	NaCl	164 ± 1	133 ± 1	31 ± 0
	$CaCl_2$	164 ± 2	134 ± 2	30 ± 1
	Na_2SO_4	167 ± 3	137 ± 4	30 ± 1
CMX	NH_4Cl	201 ± 1	161 ± 0	39 ± 1
	NaCl	206 ± 1	163 ± 1	43 ± 0
	Na_2SO_4	206 ± 0	164 ± 1	38 ± 0
	$CaCl_2$	206 ± 1	167 ± 2	40 ± 1
	$MgCl_2$	206 ± 1	168 ± 3	43 ±1

<u>Annexe E</u> : Valeurs des pentes et des coefficients de régression linéaire correspondantes aux droites de la Figure III-8.

	Electrolytes	Pente	R
AMX	NaCl	-8,2	0,986
	$CaCl_2$	-13,0	0,982
	Na_2SO_4	-7,8	0,995
CMX	NH_4Cl	-9,9	0,939
	NaCl	-10,0	0,999
	Na_2SO_4	-35,0	0,977
	$CaCl_2$	-15,1	0,869
	$MgCl_2$	-9,4	0,986

Annexe F : Détermination de ϕ et r_p

- **Principe :**

Calcul de la fraction de volume vide de la membrane et du rayon de pore moyens à partir des grandeurs de transfert de solvant et de soluté.

- **Données :**

Littérature

-Rayon de Stokes : r_s

Expérimentales

-Flux de sucre $\rightarrow D_{app}/D_{i,solv}$

-Flux de solvant $\rightarrow L_p.\sigma$

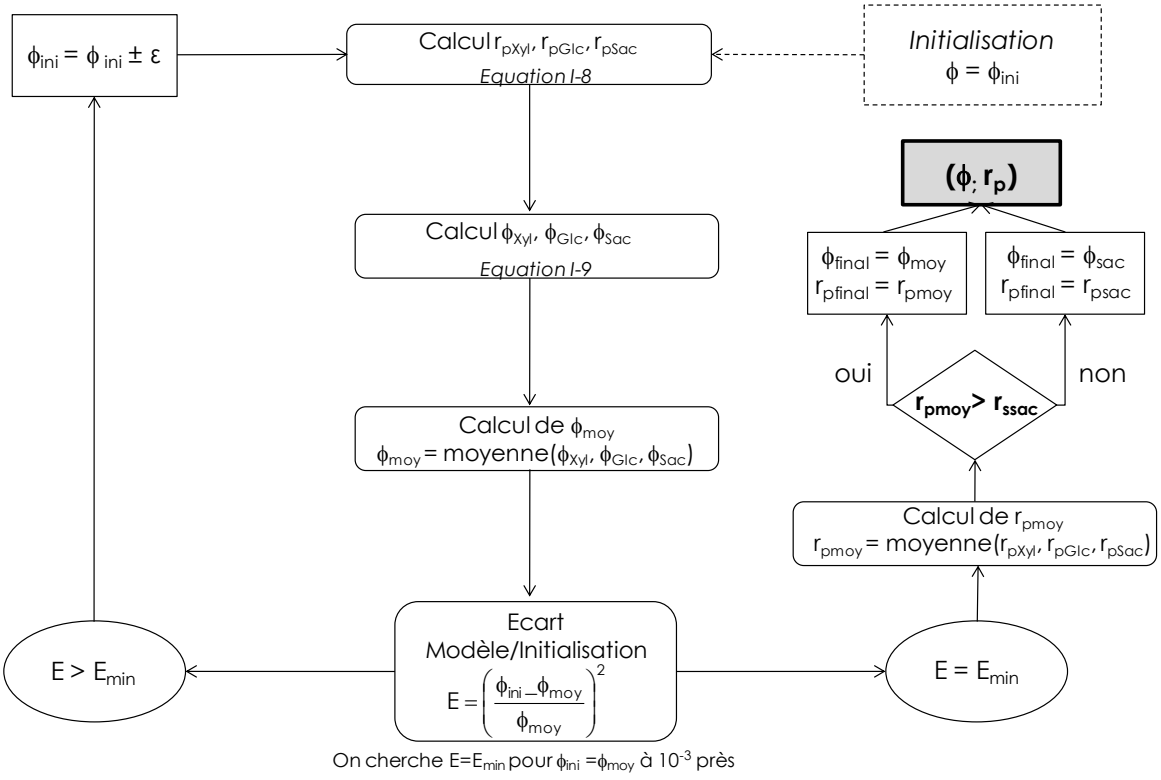
Equations

$$\frac{D_{app}}{D_{i,solv}} = \phi.(1-\lambda)^2 \quad \textit{I-9}$$

$$L_P.\sigma = \frac{\phi}{8.e.\mu_{solv}}.r_P{}^2.\left(1-(1-\lambda)^2\right) \quad \textit{I-11}$$

avec $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$

- **Organigramme de calcul :**



Annexe G : **Valeurs de ϕ et r_p**

	Conditionnement	ϕ (%)				10^{10} x r_p (m)			
		Xyl	Glc	Sac	moyen	Xyl	Glc	Sac	moyen
AMX	NaCl	6,4	5,6	4,5	5,5	4,3	4,6	5,1	4,7
	$CaCl_2$	6,8	6,1	5,0	6,0	4,3	4,6	5,1	4,7
	Na_2SO_4	4,3	3,6	3,5	3,8	4,5	4,8	5,1	4,8
CMX	NH_4Cl	7,5	7,2	6,9	7,2	4,3	4,7	5,0	4,7
	NaCl	6,7	5,5	5,2	5,8	4,1	4,5	4,9	4,5
	$CaCl_2$	4,7	3,9	3,4	4,0	4,1	4,5	4,8	4,5
	$MgCl_2$	3,9	3,6	2,7	3,4	3,9	4 ,3	4,8	4,4

Valeurs individuelles et moyennes de la fraction de volume vide et du rayon de pore – Solutions S/W - Membranes AMX et CMX - [S]=1M

Impact des interactions membrane/électrolyte sur la diffusion de sucre à travers des membranes échangeuses d'ions

Des travaux récents ont montré que le transfert d'espèces neutres à travers différents types de membranes est modifié selon la composition ionique. En présence de sels, le flux de soluté est augmenté, ce qui peut conduire à une dégradation des performances des procédés. Ce travail présente les résultats d'une étude expérimentale dans laquelle les flux de diffusion de sucre dans différentes matrices ioniques, eau et électrolytes, ont été déterminés à travers des membranes échangeuses d'ions. Une procédure spécifique a été mise au point pour déterminer l'impact des différentes interactions sur les flux de solutés. Les résultats montrent que, dans les conditions étudiées, la modification du transfert de matière est due principalement aux interactions entre le matériau membranaire et la solution. Une corrélation a été établie entre l'échelle d'hydratation des contre-ions de la membrane et le flux de soluté.

Mots-clés : Membranes échangeuses d'ions ; Diffusion ; Electrolytes ; Sucres ; Conditionnement ; Transfert de matière

Impact of the membrane/electrolyte interactions on the sugar diffusion through ion-exchange membranes

It was recently pointed out that the transfer of neutral species through different types of membranes is modified according to the ionic composition. In the presence of salts, the transfer of solute is increased, which can lead to a degradation of the performances of the processes. In this work we present the results of an experimental study in which diffusion of sugar in different ionic solutions, water and electrolytes, were determined through ionic exchange membranes. A specific procedure was working out to determine the impact of the two types of interactions on sugar transfer. The results show that, under the studied conditions, the modification of the transfer of solute is mainly due to the interactions between membrane material and the solution. A correlation was established between the hydration scale of the counter-ions of the membrane and the solute diffusion.

Key words : Ionic Exchange Membrane; Diffusion; Electrolyte; Saccharides; Conditioning (Soaking); Mass transfer