

CARACTERISATIONS ELECTROKINETIQUES DE MEMBRANES DE NANOFILTRATION : OPTIMISATION DU CHOIX DU MATERIAU POUR LA DEFLUORURATION DES EAUX DE BOISSON

Hortense ESSIS-TOME^{1,3}, Courfia Kéba DIAWARA^{2,3}, Aminata DIASSE-SARR²
et Maxime PONTIE³ **

¹Laboratoire de Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées, Ecole Normale
Supérieure d'Abidjan, 08 B.P. 10 Abidjan 08 Cote d'Ivoire ; E-mail :
essisy@hotmail.com ;

²Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Université Cheikh Anta Diop,
Dakar Fann, Sénégal ; E-mail : courfia@ucad.sn ;

³Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique, UMR CNRS-ENSCP-UPMC
n° 7575, ACI JC N°4052, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue
Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France ;

(Reçu le 21/08/2003 – Accepté le 25/12/2003)

Summary : The aim of this article is to characterize nanofiltration (NF) membrane selectivity towards fluoride ions (F⁻) by diffusion and convection. Three commercial NF membranes, denoted NF200, NF90 and NF270, have been studied in order to select the best one towards F⁻ elimination. It consists of measuring the following mass transport properties of the NF membranes studied : the transport number of F⁻ from membrane potential measurements, the direct measurement of the diffusional flow of F⁻ and the hydraulic permeability. The results have shown the following order : NF200 > NF90 > NF270. The membrane NF200 has appeared as the higher adapted to the defluorination of high level concentrations fluoride ions in drinking waters (higher than 2 mg/L, OMS standard level is lower than 1.5 mg/L). We have observed for the first time that fluoride ions are higher rejected by the less convective membrane. Then in order to eliminate selectively the fluoride ions from drinking waters the present studies have confirmed the necessity to use NF membrane material showing a predominant hydration-diffusion mass transfer

* pour toute correspondance : pontie@ext.jussieu.fr

Keywords : Fluoride, nanofiltration, hydratation-diffusion, convection, NF200, drinking water.

I – INTRODUCTION

Les ions fluorure contenus dans les eaux de boissons ont, selon leur concentration, des effets bénéfiques ou néfastes sur la santé des populations exposées^[1]. Les effets bénéfiques du fluor sont connus de tous : le fluor est utilisé à faibles concentrations surtout pour prévenir les caries dentaires et pour durcir l'émail des dents. Parmi les effets néfastes on peut citer les fluoroses dentaires (coloration jaune ou marron foncé des dents) et osseuses (gonflement des membres, déformations de la colonne vertébrale, blocage des articulations), des affections qui apparaissent lorsque les concentrations en ions fluorure (F) sont supérieures, respectivement, à 1,5 mg/L et à 4 mg/L^[2]. Or, les concentrations en F⁻ rencontrées dans les eaux de boisson en Afrique, notamment en Afrique de l'ouest et au Maghreb, dépassent souvent les 5 mg/L^[1,3,4], alors qu'un domaine de potabilité est préconisé par l'organisation mondiale de la santé (OMS), il est compris entre 0,7 et 1,5 mg/L. Il existe donc un réel risque d'intoxication dû à la présence d'un excès d'ions fluorure dans les eaux de boisson^[2].

De nombreux procédés de traitement de ces eaux de boisson à potabiliser ont été testés au cours des années, notamment les procédés chimiques de précipitation ou de co-précipitation^[5,6], les procédés de filtration sur alumine activée, les procédés à membranes d'électrodialyse ou d'osmose inverse^[7-11], mais aucun n'a permis de répondre à la double problématique de la nécessité d'une défluoration sélective et d'une déminéralisation partielle qui se pose spécifiquement au Sénégal. La filtration par des membranes de nanofiltration (NF) s'est avérée le procédé le plus adapté car il permet de retenir sélectivement les ions fluorure et dans le même temps d'abatre partiellement la minéralisation

totale excessive (2 g/L de salinité totale alors que les normes de potabilité de l'OMS préconisent une valeur < 0,5 g/L). Le procédé de NF a d'ailleurs été validé à l'échelle du laboratoire ^[12-19] et plus récemment à l'échelle du pilote industriel^[20] pour des eaux réelles du bassin du Sénégal. Toutefois, en raison d'une méconnaissance des mécanismes du transfert de matière mis en jeu au travers de ces barrières microporeuses, le choix d'une membrane donnée reste encore aléatoire et les résultats de la défluoruration sont toujours très dépendants du choix des conditions opératoires (pression, vitesse de circulation, taux de conversion, composition de la ressource, etc.). Ces membranes permettent d'effectuer des séparations entre molécules et/ou ions de tailles très différentes. Elles sont caractérisées par un seuil de coupure qui indique à partir de quelle taille, exprimée généralement en masse molaire, les particules sont retenues par le média filtrant. Des progrès importants réalisés ces dernières années dans les processus de fabrication de ces membranes permettent aujourd'hui de garantir un seuil de coupure compris entre 100 et 500 g/mol., domaine correspondant à des tailles de pores voisines de 1 nanomètre. En raison même de la dimension de ces pores, les interactions à faible distance (forces coulombiennes, forces de Van der Waals, etc) deviennent très importantes. Les membranes de nanofiltration permettent de séparer des molécules et/ou ions de petite taille selon un mécanisme d'exclusion par la taille, comme en ultrafiltration ^[18, 21], ou bien selon un mécanisme d'exclusion chimique par solubilisation-diffusion, comme en osmose inverse ^[18, 21]. Il est également possible de rencontrer les deux mécanismes combinés, cela dépend des conditions opératoires mises en œuvre ^[13-15, 20].

Très récemment nous avons développé une approche susceptible de permettre la quantification de manière séparée des différentes composantes du transfert de matière en NF^[22]. Cette approche originale nous a amené à distinguer les composantes convectives et

diffusionnelles du transfert de matière. Aujourd'hui nous poursuivons ces investigations en mettant en oeuvre des mesures électrocinétiques de potentiel de diffusion et de flux de diffusion afin de tenir compte dans nos modèles de transfert de l'influence du matériau et en particulier de la présence de charges à sa surface. D'autre part nous voulions confirmer à travers cette étude originale les résultats selon lesquels les membranes de NF les plus efficaces pour la défluoruration des eaux de boisson hyperfluorées sont celles présentant un mécanisme de transfert prédominant de type solubilisation-diffusion où le rôle de l'hydratation du matériau de filtration est le principal paramètre de la sélectivité vis-à-vis de l'ion F.

II – THEORIE

1 – Nombre de transport des ions

Lorsqu'une membrane établit une jonction entre deux solutions ioniques à des concentrations différentes, les ions diffusent de la solution la plus concentrée vers la solution la plus diluée à travers la membrane. La diffusion des ions à travers la membrane crée un potentiel de membrane que l'on peut mesurer en employant des électrodes impolarisables (électrodes au calomel saturée, ECS). Cette mesure permet de calculer le nombre de transport des ions et d'en déduire la densité de charge de surface de la membrane^[19,23-27]. Nous rappelons que le nombre de transport t_i de l'espèce i dans une solution homogène est la fraction du courant total transportée par cette espèce.

$$t_i = \frac{\Gamma_i}{\sum \Gamma_i} \quad \text{avec} \quad \sum t_i = 1$$

Les membranes composites peuvent être considérées comme un système multicouche dans lequel les différents matériaux sont couplés, en série, et placés de part et d'autre des solutions externes^[24]. Dans notre cas, un modèle simple est celui d'une bicouche composée

de deux matériaux homogènes : la couche active sélective et la couche support mésoporeuse. A pression et température constantes, il existe une différence de potentiel de membrane notée $\Delta\phi$ qui est la somme d'un potentiel de diffusion provoqué par le gradient de concentration de l'électrolyte et d'un potentiel de Donnan de chaque interface membrane/solution dû aux co-ions exclus de la membrane ^[24,25]. En l'absence de potentiel de Donnan, en considérant comme constants le coefficient d'activité des ions et leurs nombres de transport dans la membrane, le potentiel de diffusion pour deux solutions à des concentrations différentes C_1 et C_2 ($C_1 > C_2$), s'exprime par :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} (t - 2t_m^+) \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

On mesure $\Delta\phi$ à une concentration fixe en C_2 en faisant varier C_1 et l'évolution de $\Delta\phi$ en fonction de $\ln[C_1/C_2]$ donne une droite dont la pente permet de calculer le nombre de transport avec les constantes suivantes : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$ et $F = 96500 \text{ C/mol}$.

2 - Flux de diffusion

Pour une membrane donnée, le transfert de matière est le résultat des couplages entre les phénomènes de diffusion, de convection forcée et de migration. Ce transfert de matière peut être aussi dû à un déséquilibre thermodynamique comme l'ont montré Kedem et Katchalsky ^[23,26]. La loi principale régissant le transfert de matière est la loi de Fick^[27], J étant le flux de matière. Le flux de diffusion de l'espèce S s'écrit donc :

$$J_s = B \Delta C \quad (2)$$

avec J_s le flux de soluté, B la perméabilité au soluté et ΔC la différence de concentration de part et d'autre de la membrane.

Le flux de solvant, conformément à la loi de Poiseuille, s'écrit :

$$J_{\text{solvant}} = K \cdot \Delta P \quad (3)$$

avec J_{solvant} = le flux de solvant, K = la perméabilité hydraulique, ΔP = la différence de pression hydrostatique de part et d'autre de la membrane.

Lors de la mesure du flux de diffusion, il est possible de suivre, dans le compartiment dilué, par une simple mesure de conductivité la fuite d'un électrolyte de concentration judicieusement choisie, conformément aux travaux de Auclair *et coll.*^[28]. Dans le domaine des concentrations observées (concentrations inférieures dans tous les cas à 10^{-3} mol/L), la conductivité varie de façon linéaire avec la concentration^[5] :

$$\chi = k C_2 \quad (4)$$

avec C_2 la concentration molaire du côté dilué ;

Par conséquent on peut écrire conformément à Auclair *et coll.*^[22] :

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta \chi}{\Delta t k} \quad (5)$$

La connaissance du volume du compartiment dilué et de la surface de la membrane en contact avec les solutions permet de calculer le flux d'électrolyte transféré :

$$J_s = \frac{V \Delta C_2}{S \Delta t} = \frac{V \Delta \chi}{S k \Delta t} \quad (6)$$

avec $1/k = 1,365079$, $V = 27,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ et $S = 113,097 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$.

III – MATERIEL ET METHODES

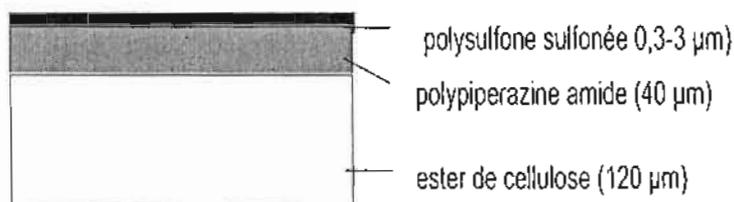
1 – Les membranes étudiées

Les membranes étudiées sont des membranes composites organiques de NF dénommées NF90, NF200 et NF270, fournies par la société Dow Chemical (USA), dont la structure composite est illustrée figure 1. Ce sont des membranes planes, constituées d'un support mécanique macroporeux en cellulose et d'une couche microporeuse

réticulée en polypipérazine amide pour la NF90 et la NF270. La membrane NF200 a subi un traitement supplémentaire à l'acide sulfurique qui a permis de lui greffer des groupements échangeurs d'ions, de type $-\text{SO}_3^-$.

Les couches actives de ces trois membranes définissent leurs propriétés filtrantes.

FIGURE 1 : Exemple de membrane composite (la membrane NF200)



2 - Préparation des membranes

Avant d'effectuer toute mesure, il est nécessaire de déconditionner les différents échantillons de membrane, d'une part pour stabiliser leurs propriétés physico-chimiques et d'autre part pour éliminer les impuretés pouvant provenir des étapes de la fabrication. Le déconditionnement consiste à immerger la membrane de 24 à 48 heures dans une solution d'eau ultra pure (UP) (Millipore, France) jusqu'à ce que la conductivité de l'eau devienne inférieure à 1 mS/cm.

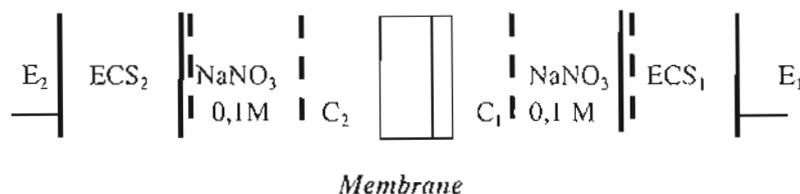
3 - Protocoles expérimentaux

3-a Mesure du potentiel de diffusion (Df)

Le principe de la méthode de mesure du potentiel de membrane employée dans ce travail consiste à évaluer la différence de potentiel entre deux solutions d'activités différentes, séparées par une membrane échangeuse d'ions et d'en déduire par calcul le nombre de transport du contre-ion conformément à la relation (1)^(28,29). La

membrane à étudier est maintenue entre deux demi-cellules équipées chacune d'une allonge contenant une solution de NaNO_3 à 0,1 mol/L dans laquelle plonge une ECS de telle sorte que la partie active de la membrane se trouve toujours du côté du compartiment le plus concentré (C_1). Chaque compartiment 1 et 2 de la cellule est d'une capacité de 50 ml. Le compartiment 2 contient une solution saline de NaF à la concentration de 10^{-3} mol/L. Le compartiment 1 contient une solution de NaF à des concentrations variant de 10^{-3} à 10^{-2} mol/L. Les deux compartiments de la cellule électrochimique sont thermostatés à $22,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ grâce à un thermostat de type VFP GRANT Instruments (USA). Après un lavage à l'eau (UP), la membrane à étudier est insérée entre les deux cellules. Ces dernières sont assemblées à l'aide d'une grosse pince à vis qui permet de serrer les deux demi-cellules afin d'éviter toute fuite de solution d'électrolyte. Les bulles d'air éventuellement contenues dans la cellule sont soigneusement chassées. Une agitation continue des solutions est assurée par des barreaux magnétiques afin de limiter le phénomène de polarisation de concentration susceptible d'apparaître à la surface de la membrane. Dès la mise en contact des deux solutions, une double couche électrochimique d'épaisseur extrêmement faible se forme à la surface de la couche active et les ions diffusent de la solution la plus concentrée vers la moins concentrée. La cellule de mesure utilisée pour déterminer les potentiels de membrane peut être assimilée à une chaîne électrochimique dont le schéma simplifié est le suivant :

FIGURE 2 : Pile électrochimique permettant la détermination des nombres de transport



La force électromotrice globale E de la pile ainsi formée s'écrit :

$$E = E_1 - E_2 + \Delta E_{ref} + \sum E_j \quad (7)$$

Avec E_1 le potentiel du compartiment 1, E_2 le potentiel du compartiment 2, ΔE_{ref} et $\sum E_j$ respectivement le potentiel d'asymétrie des électrodes de références et la somme des potentiels de jonction.

Lorsque la valeur affichée par le millivoltmètre (millivoltmètre à haute impédance d'entrée supérieure à 10 M Ω , Bioblock, France) devient stable, ce qui nécessite environ 15 mn., la valeur du potentiel de diffusion Δf à travers la membrane est relevée. Avant chaque valeur on mesure le potentiel d'asymétrie entre les deux électrodes.

3-b Mesure du flux de diffusion dans la solution (C_2)

D'autre part, nous suivons, de façon continue, la diffusion de l'électrolyte fort NaF à travers les membranes de NF. Ces membranes séparent une solution concentrée et de l'eau ultra pure (Millipore, France) de conductivité inférieure à 1 μ S/cm. La température a été maintenue comme précédemment à $22,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Le montage expérimental est semblable à celui utilisé précédemment pour les mesures de nombres de transport (Figure 2). Pour suivre l'évolution de la concentration dans le compartiment dilué nous avons utilisé une cellule conductimétrique à plaques (Bioblock, France). La détermination

des concentrations à partir des mesures de conductivité nécessite la connaissance exacte du volume du compartiment dilué (50 ml). Les deux compartiments sont séparés par la membrane, l'un (C_1) est rempli d'une solution de fluorure de sodium (NaF) de concentration 0,1 mol/L, l'autre compartiment (C_2) est rempli d'eau ultra pure. On mesure alors la conductivité de la solution du compartiment C_2 au cours du temps à l'aide d'un conductimètre de type CONSORT C 830 associé à sa cellule conductimétrique. Les mesures ont été faites sur un intervalle de temps de 3 heures.

3.c - Calcul du rayon moyen de pore connaissant la perméabilité hydraulique

Conformément à la relation de Poiseuille (3), il y a proportionnalité entre la perméabilité et la différence de pression hydrostatique. Or, le coefficient de proportionnalité K est directement fonction du rayon des pores au carré, d'après Maurel^[21]. Si d'une part on fait l'hypothèse que les membranes composites étudiées ont sensiblement les mêmes épaisseurs de couches actives alors leur différence de perméabilité hydraulique est seulement attribuable à la différence de la dimension de leur pore. D'autre part connaissant le rayon moyen des pores de la membrane NF90 (0,54 nm, ^[14]) et sa perméabilité hydraulique ($3,810^{-6}$ m.s⁻¹.bar⁻¹), il est alors possible d'en déduire le rayon moyen des pores des autres membranes, connaissant leur perméabilité hydraulique, en appliquant la relation suivante :

$$Rp_2^2 = (K_2/K_1) . Rp_1^2 \quad (8)$$

avec K_2 la perméabilité hydraulique de la membrane dont on veut déterminer le rayon moyen des pores (Rp_2), avec K_1 et Rp_1 respectivement le rayon moyen de pore et la perméabilité hydraulique de la membrane NF90.

3.d - Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

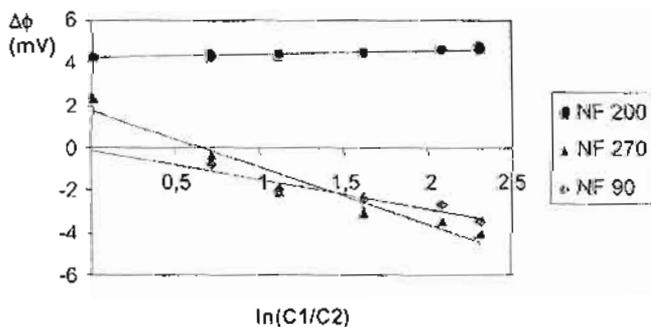
L'analyse topographique de la membrane NF200 est effectuée par MEB sur un appareillage à effet de champ permettant d'analyser à basse tension la surface membranaire ; il s'agit d'un appareillage de type LEO 1530 fonctionnant avec une énergie de faisceau de 3keV afin d'obtenir une résolution de quelques nanomètres. Les observations ont été effectuées avec un grossissement de 200 000. Pour améliorer la qualité des images il a été nécessaire de recouvrir la surface analysée par une couche ultra-mince de Pt-Pd (2 nm d'épaisseur) déposée par évaporation sous un vide secondaire de 210^{-5} Torr.

IV - RESULTATS ET DISCUSSION

1 - Détermination du nombre de transport à travers la membrane

Les variations du potentiel de membrane $\Delta\phi$ en fonction de $\ln(C_1/C_2)$ ont été tracées sur la figure 3 pour les trois membranes étudiées.

FIGURE-3 : Variation du potentiel de diffusion ($\Delta\phi$) en fonction de $\ln(C_1/C_2)$ pour les trois membranes de NF en présence de l'électrolyte NaF (pH=6,0, $C_1=10^{-3}$ mol/L, C_2 variant de C_1 à $10.C_1$)



Les variations de Δf avec $\ln(C_1/C_2)$ apparaissent comme des droites, conformément à l'équation (2). Les pentes des droites permettent d'atteindre les nombres de transport de Na^+ et d'en déduire ceux de F^- . Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I : Nombres de transport de l'ion F^- à travers chaque membrane de NF.

Type de membrane	Nombre de transport de F^- ($\pm 0,02$)
NF 270	0,45
NF 90	0,47
NF 200	0,50
diffusion libre (t^*)	0,51

Ce tableau montre que les valeurs des nombres de transport varient peu d'une membrane à l'autre et que la membrane NF200 possède un nombre de transport équivalent à celui de l'ion F^- obtenu en diffusion libre (t^*) qui est de 0,51.

Ces résultats ne permettent pas d'établir un ordre précis des membranes ce qui pourrait faciliter le choix d'une membrane par rapport à une autre vis-à-vis de l'élimination de l'ion fluor, car les écarts observés entre les valeurs des nombres de transport sont trop faibles.

De plus on constate que l'ordonnée à l'origine est non nulle. Ce décalage peut être expliqué par la présence d'un potentiel de Donnan dont l'origine est la nature composite de la membrane, comme cela a déjà été observé ailleurs [24].

La méthode du nombre de transport ne permet donc pas de classer les membranes de NF entre elles. De la même façon Auclair *et coll.* ont relevés les limites de ces mesures dans le cadre d'études sur des membranes échangeuses d'ions [28]. Toutefois, les mesures des nombres de

transport sont en général dédiées aux membranes ionophores, ce qui n'est pas le cas des membranes que nous étudions ici. Seule la membrane NF200 peut-être considérée comme chargée intrinsèquement car elle possède en surface des groupements sulfonates, mais ces charges ne sont que partielles comme illustré par le nombre de transport de F⁻ très proche de celui observé en diffusion libre.

D'autres outils de caractérisation de la sélectivité des membranes de NF vis-à-vis de l'ion F⁻ ont alors été envisagés et en particulier les mesures directes de flux de diffusion de F⁻ mises au point par Auclair *et coll.* pour l'étude de membranes ionophores,^[28,29] ainsi que les mesures de la perméabilité hydraulique, conformément à la relation (3).

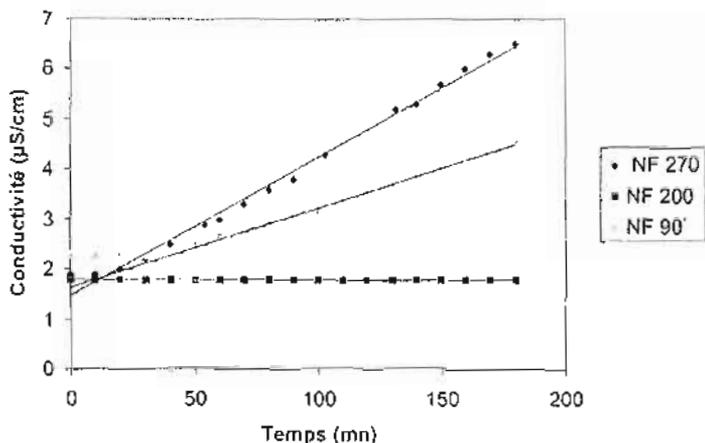
2 – Détermination du flux de diffusion

Les courbes de variation de la conductivité en fonction du temps sont regroupées sur la figure 4.

Les flux de diffusion de chaque membrane ont été calculés à partir des pentes de ces droites en utilisant l'équation (7). Les valeurs des flux sont rapportées dans le tableau II.

D'après la figure 4 on observe que la pente de la droite relative à la membrane NF270 est la plus élevée des trois, c'est donc la membrane qui laisse passer le plus facilement l'ion F⁻. Au contraire la membrane NF200 qui présente une pente nulle est la membrane qui laisse passer le moins facilement l'ion F⁻.

FIGURE 4 : Variations de la conductivité en fonction du temps pour les trois membranes de nanofiltration étudiées (solution de NaF à la concentration de 0,1 mol/L, pH=6,1)



On peut attribuer cette différence de comportement au fait que la membrane NF270 possède des pores plus ouverts que la NF200. D'autre part cette dernière possède un caractère ionophore marqué qui peut, par simple répulsion électrostatique, contribuer à éliminer l'ion F en solution.

TABLEAU II : Flux de diffusion de F pour chaque membrane

Type de membrane	Flux de diffusion (10^{-7} mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
NF 270	36,4
NF 90	18,2
NF 200	0

Suite à l'analyse des flux de diffusion qui sont rapportés dans le tableau II, il est maintenant possible de proposer l'ordre suivant des perméabilités croissantes à l'ion F⁻ :

$$\underline{NF200 > NF90 > NF270}$$

Il apparaît donc que la membrane NF200 est la plus sélective pour l'ion F⁻ et que par conséquent elle apparaît comme la mieux adaptée pour permettre une défluoruration sélective des eaux de boisson.

Pour compléter ces résultats, nous avons déterminé les perméabilités hydrauliques, en mesurant le flux de solvant à différentes pressions hydrostatiques, conformément à la loi de Poiseuille.. Les valeurs des perméabilités hydrauliques obtenues pour les trois membranes testées sont rapportées dans le Tableau III.

TABLEAU III. *Perméabilités hydrauliques (eau UP, pH=6,1) des membranes de NF*

Type de membrane	Perméabilité à l'eau (10^{-6} m.s ⁻¹ .bar ⁻¹)
NF 270	5,2
NF 90	3,8
NF 200	1,6

A l'analyse de ces résultats, il apparaît que la membrane la plus perméable à l'eau est la NF270. Si l'on affine cette analyse et que l'on exprime les écarts entre les perméabilités mesurées en terme de rayon de pore, il est possible de calculer grâce à la relation (8) les valeurs des rayons moyens pour les membranes NF270 et NF200, qui sont respectivement de 0.63 et 0.35 nm. Il apparaît ainsi que la membrane la moins sélective à F⁻ est celle qui laisse passer le plus de solvant, il s'agit donc là de la membrane la plus convective. En effet on comprend bien que la membrane la plus ouverte est celle qui présente la perméabilité hydraulique la plus élevée. Ce passage de solvant

important entraîne aussi des solutés de taille inférieure au rayon moyen des pores, comme c'est le cas pour l'ion F^- qui est le plus petit des halogénures.

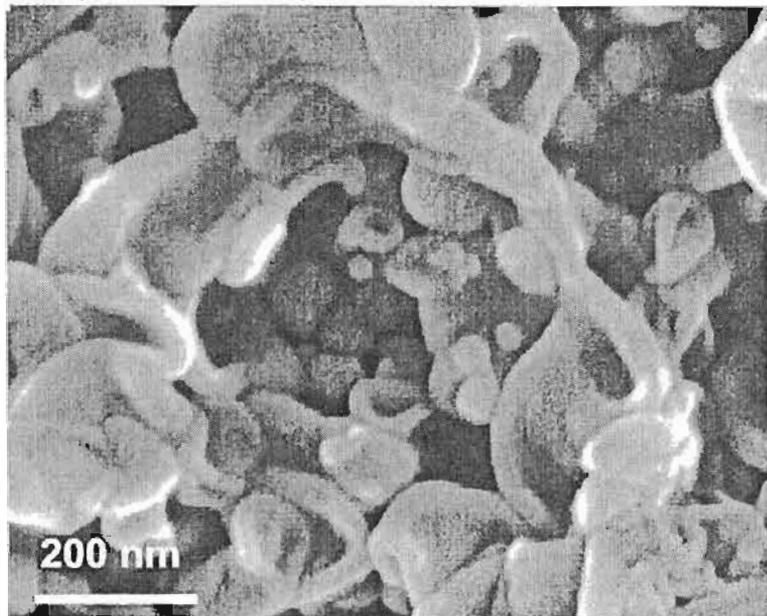
Par contre la membrane NF200 qui est la plus serrée, avec un rayon moyen des pores de 0,35 nm, le plus faible des trois membranes étudiées, présente logiquement une perméabilité plus faible. Dans le même temps c'est celle qui présente la plus faible perméabilité à l'ion F^- . Il est possible d'expliquer ce comportement par un effet stérique car F^- présente une taille de 0,3 nm, soit légèrement moins que la taille de la membrane. La présence de charge négatives en surface peut aussi contribuer à cette exclusion du fait d'interactions électrostatiques répulsives. Mais un autre effet, tout aussi important que les deux précédemment cités, peut jouer un rôle majeur, il s'agit de l'hydratation. En effet si l'on tient compte du fait que F^- est l'halogénure le plus hydraté, on comprend que sa taille hydratée l'empêche de passer à travers la membrane. Mais il ne s'agit alors plus d'un mécanisme d'exclusion par la taille, mais plutôt d'un mécanisme d'exclusion chimique. En effet, la membrane NF200 est sulfonagée donc elle possède une hydratation marquée du fait de la présence des groupements ionophores $-SO_3^-$. Cette barrière, appelée barrière d'hydratation de la membrane, est ici la première étape du mécanisme de transfert de matière qui se poursuit ensuite par la diffusion, Cette étape de solubilisation de l'espèce transférée dans la membrane est l'étape déterminante de la sélectivité atteinte. Aussi pour franchir la membrane NF200 l'ion F^- avec sa coque d'hydratation voit son transfert à travers la membrane limité du fait du faible pouvoir hydratant de la membrane vis-à-vis de cet ions car l'eau d'hydratation de la membrane est fortement liée au matériau et celle-ci joue alors le rôle d'un autre solvant que l'eau pour l'ion F^- .

Les mêmes résultats ont été relevés par Auclair *et coll.*^[28], ils ont montrés que l'ordre des sélectivités de membranes échangeuses d'ions

issues de mesures de flux de diffusion suivait exactement l'ordre des teneurs en eau présentes dans les membranes, de même que la membrane NF200 par rapport aux deux autres. Cette membrane présente un comportement de type osmose inverse et elle présente ainsi une défluoruration sélective des eaux hyperfluorurées.

Sur le cliché de la Figure 5 on peut apercevoir dans le détail la double structure de la surface de la couche active de la membrane NF200.

FIGURE 5 : Image au microscope électronique à balayage de la membrane NF200, (grossissement 200 000 fois)



Cette membrane élaborée récemment montre en arrière plan des « moignons », bouts de chaînes en polyamides de la couche support et au premier plan une structure greffée en polysulfone sous forme d'oreilles et de structures arrondies dont les tailles varient entre 100 et 500 nm. Les groupements sulfonates qui ne peuvent être vues à cette échelle, toutefois ils sont bien supportés par les greffons en polysulfone.

Quant à la membrane NF90, elle a un comportement intermédiaire entre la solubilisation-diffusion et la convection du fait de son rayon moyen de pores situé à la frontière de l'osmose inverse et de la nanofiltration ¹²⁰, mais elle reste une candidate tout à fait intéressante pour certains types d'eaux saumâtres et même comme cela a été observé récemment, elle peut permettre d'aborder le dessalement de l'eau de mer par nanofiltration ¹³⁰.

V – CONCLUSION

Cette étude a permis de confirmer la nécessité de faire le choix d'une membrane de nanofiltration possédant un mécanisme de transfert de matière prédominant de type solubilisation-diffusion pour réaliser une défluoruration sélective des eaux de boissons hyperfluorurées. Si les mesures de potentiel de membrane n'ont pas permises de distinguer les membranes NF90, NF200 et NF270 en raison des valeurs trop proches de leurs nombres de transport pour F⁻, la combinaison des mesures de flux de diffusion et de perméabilité hydraulique ont permis de proposer l'ordre des sélectivités suivant : NF 200 > NF 90 > NF 270. Il s'est avéré que la membrane la moins convective, c'est-à-dire celle présentant la perméabilité hydraulique la plus faible, était celle qui retenait le mieux l'ion F⁻, la membrane NF200. Celle-ci s'impose donc comme étant potentiellement la plus intéressante pour la défluoruration des eaux de boisson.

Ces travaux apportent de nouveaux éclaircissements sur les mécanismes de transfert de matière mis en jeu en nanofiltration et des phénomènes interfaciaux qui interviennent dans le domaine de l'étude du comportement des nanosurfaces au contact de solutions électrolytiques. Ces études se poursuivent afin de tenter de faire la part lors du transfert de l'ion F^- entre l'exclusion stérique, l'exclusion électrostatique et l'hydratation pour ces membranes microporeuses de rayon de pores inférieurs à 0,5 nm et en présence de groupements ionophores. Nous poursuivons également ces travaux en tentant d'évaluer les densités de charge de surface de ces membranes par des mesures électrocinétiques de potentiel d'écoulement et/ou de potentiel de membrane ^[24,25]. Enfin ces premiers essais de laboratoire encourageant méritent d'être confirmés par des essais de filtration sur des eaux réelles en présence des nombreux autres sels qui constituent une eau réelle, cela permettra d'évaluer les conséquences de la présence des autres ions sur la sélectivité vis-à-vis de l'ion F^- .

LISTE DES SYMBOLES

C_1	Concentration du soluté dans le compartiment 1 (mol.m^{-3})
C_2	Concentration du soluté dans le compartiment 2 (mol.m^{-3})
ΔC_2	Variation de concentration molaire dans le compartiment 2 (mol.m^{-3})
t_i	Nombre de transport de l'espèce i dans la solution
t_m^-	Nombre de transport de l'anion
t_m^+	Nombre de transport du cation
Δf	Différence de potentiel (mV)
F	Constante de Faraday (C.mol^{-1})
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
t	temps (s)
Δt	variation du temps (s)
T	Température absolue (K)
k	Constante de cellule ($\mu\text{S.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{m}^3$)
J_s	Flux de diffusion du soluté ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
J_{solvant}	Flux de solvant ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
B	Perméabilité de la membrane au soluté
K	Perméabilité hydraulique de la membrane
ΔP	Différence de pression de part et d'autre de la membrane
χ	Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
$\Delta\chi$	Variation de la conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
S	Surface géométrique de membrane (m^2) soumise au transfert
V	Volume du compartiment dilué (m^3)
ΔE_{ref}	Potentiel d'asymétrie des électrodes
$\sum E_j$	Somme des potentiels de jonction
ECS	Electrode au calomel saturée en KCl

Remerciements :

Nos plus vifs remerciements à MM. Ousmane Diouf, Département de Chimie, Université CAD Dakar et le professeur Gérard AKA, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour leur soutien logistique. Pour leur soutien financier, nous remercions : (i) le Ministère français de l'éducation, de la jeunesse et de la recherche dans le cadre de l'ACI JC n°4052, (ii) l'Institut de Recherche pour le Développement, DSF/ESCD n°41/208445 et (iii) Hervé Buisson, Véolia Water, France. Enfin une pensée à notre regretté collègue Oumar SARR, professeur à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Y. TRAVI, *CR Acad. Sci. Paris*, (1984) 298 : 11 (7), 313- ;
- [2] - M.H. SY, P. SENE, M.M. DIOUF, S. DIOUF, Société d'Édition de l'Association d'Enseignement Médical des Hôpitaux de Paris (1996) 109- ;
- [3] - J. BARDY, Tribune du CEBEDEAU (Centre Belge d'Étude et de Documentation des Eaux), (1975) 378, 206- ;
- [4] - T.A. RAOUL, J. TOURY, J. PERELLON, A. RABA, P. LUVEN and R. GIORGI, *Bull. Med. AOF*, (1957) 2, 357- ;
- [5] - J. RODIER, L'analyse de l'Eau, Dunod, 8th Ed., (1996), France ;
- [6] - J. DEGUMENT, Mémento technique de l'eau , (1989) 1, 575- ;
- [7] - C. ASTEL, M. SCHWEIZER, M.O. SIMONOT, M. SARDIN, *Chim. Engineer. Sci* (2000) 55, 3341- ;
- [8] - J.C. DERNAUÇOURT, T.S.M. l'Eau, (1980) 3, 138 - ;
- [9] - P. MAZOUNIE and P. MOUCHET, *Revue Française des Sciences de l'Eau*, (1984) 3, 29- ;

- [10] - J. P. BELLE, C. JERSALE. T.S.M. *l'Eau*, (1984) 2, (79) 87- ;
- [11] - A. DJEYE, C. MAR, M. RUMEAU, *Tribune de l'eau*, (1994) 8, (568) 11- ;
- [12] - M. PONTIE, M. RUMEAU, M. NDIAYE, C. M. DIOP, *Cahiers Santé* (Montrouge), (1996) 6, 27- ;
- [13] - A. LHASSANI M. RUMEAU. D. BENJELLOUN and M. PONTIÉ, *Wat. Res.*, (2001) 35 (13) 3264- ;
- [14] - M. PONTIE, C.K. DIAWARA, M. RUMEAU, *Desalination* (2002) 151, 267- ;
- [15] - M. PONTIE, H. BUISSON, C. K. DIAWARA, H. ESSIS-TOME, *Desalination* (2003) 157, 127- ;
- [16] - N. TANGHE, V. KOPP, S. DARD, M. FAIVRE *Euromembrane* 92. (1992) Paris (6), 67- ;
- [17] - R. RAUTENBACH, A. GROSCHL, *Desalination* (1984) 77, 73- ;
- [18] - M. PONTIE, R. AUDINOS, F. BÉDIOUI, R. CLEMENT, J. DEVYNCK, C. JOLIVALT, J. P. LABBE, P. LETELLIER, P. MANDIN, M. MINIER, M. PONTIE, M. RUMEAU, S. SARRADÉ, L. SCHRIVE, V. WECK, *Les techniques séparatives à membranes : théorie, applications et perspectives*, UIE juin 2001, ISBN 2-911726-03-0 ;
- [19] - H. ESSIS-TOME, C. K. DIAWARA, H. BUISSON, M. PONTIE, *Caractérisations électrocinétiques de membranes de nanofiltration*, JEO3, Poitiers, 3-6 juin 2003, (2003), 5-A-147. 259- ;
- [20] - C.K. DIAWARA, J.C. SCHROTTER, M. PONTIE, H. BUISSON, *MemPro2*, Montpellier 12-14 mai 2003 dans *Récents progrès en Génie des Procédés*, Société Française de Génie des Procédés, (2003) 89, 109- ;
- [21] - MAUREL A., *Techniques séparatives à membranes*, Les Techniques de l'Ingénieur. (1996). J2790,1- ;

- [22] - C. K. DIAWARA, S. M. LO, M. RUMEAU, M. PONTIE, O. SARR, *J. Memb. Sci.* (2003) 219, 103- ;
- [23] - O. KEDEM and A. KATCHALSKY, *Biophys. J.* (1962) 2, 53- ;
- [24] - M. PONTIE, L. DURAND-BOURLIER, D. LEMORDAND, J.M. LAINE, *J. Chim. Phys.* (1997) 94, 1741-;
- [25] - M. AIZAWA, S. KATO, S. SUZUKI, *J. Memb. Sci.* (1977) 2, 125- ;
- [26] - K. S. SPIEGLER and O. KEDEM, *Desalination*, (1996) 1, 311- ;
- [27] - M. MUDLER, *Basic Principles of membrane Technology*, 2nd ed., *Kluwer Academic Publishers*, Boston, (1998) 210- ;
- [28] - V. TOURREUIL, N. ROSSIGNOL, G. BULVESTRE, C. LARCHET, B. AUCLAIR, *Eur. Polym. J.* (1998) 34, 1415- ;
- [29] - V. TOURREUIL, L. DAMMAK, G. BULVESTRE, B. AUCLAIR, *New J. Chem.* (1999) 173- ;
- [30] - M. PONTIE, C. DIAWARA, M. RUMEAU, D. AUREAU, P. HEMMERY, *Desalination* (2003) 158, 277-.