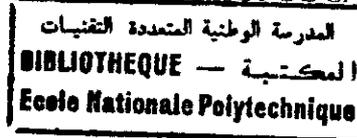


République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

Laboratoire des Biotechnologies

Département du Génie de l'Environnement

THESE DE MAGISTER

en Génie de l'Environnement

Option: Biotechnologie

présentée par Salim Mebrouk OUSSÉDIK

Thème :

AMÉLIORATION DE L'ULTRAFILTRATION PAR PROMOTEUR DE TURBULENCE COUPLE A UN CHAMP ÉLECTRIQUE

soutenue publiquement le 30 / 06 / 1998 devant le Jury:

M ^{me} . K. MOUSSAOUI	Présidente	Maître de Conférence	E.N.P.
M ^r . N. MAMERI	Rapporteur	Maître de Conférence	E.N.P.
M ^{me} . H. BENSMAILI	Examinatrice	Maître de Conférence	U.S.T.H.B.
M ^r . A. NAMANÉ	Examineur	Chargé de Cours	E.N.P.
M ^r . A. CHERGUI	Examineur	Chargé de Cours	E.N.P.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A ma fille, Djamilia, Maya.

ملخص

هدف هذه المجكرة أو هذا العمل التجريبي هو تحسين أداء طريقة فوق الترشيح الدقيق العادية و / أو مصغرات الاضطرابات الحبيبية (Al_2O_3) هذه التقنية استعملت في عمدة نماذج B.S.A. و نتائج التحليل تؤكد الافتراض الأول الذي ينص على أن الحقل الكهربائي و الألومين يحسن بطريقة حساسة و حدية طريقة أداء فوق الترشيح الدقيق العادية مع تخفيض و تقليل تقطيب الملحس لتركيب و تسديد الغشاء العضوي.

RESUME

L'objectif du travail qui fait l'objet de cette thèse est d'évaluer les potentialités qu'offrent le couplage d'un champ électrique et d'un promoteur de turbulence type grille déployée avec un promoteur de turbulence granulaire qu'est l'alumine (Al_2O_3) dans le procédé de séparation membranaire tel que l'ultrafiltration. Cette technique est appelée l'électro-ultrafiltration. L'analyse des résultats confirme et démontre que l'adjonction des paramètres sus-cités améliorent de manière sensible et significative l'ultrafiltration classique.

SUMMARY

Concentration polarisation is one of the main limitation of permeate flux through membranes. The present study examines ultrafiltration in the presents of an electric field, the so-called "electro-ultrafiltration" process, and the use of promoting agent (fluidised particules Al_2O_3) to minimise polarisation effects during ultrafiltration of proteins solution of B.S.A with an organic plate frame membrane. The effect of a pulsed electric field on product enhancement flux was also investigated in this work. In the presence of turbulence promoting agent such as fluidised particules, this technical is less convincing.

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger au sein du laboratoire de biotechnologie du Département du Génie de l'Environnement sous la direction du Docteur Nabil MAMERI, Maître de Conférence à l'E.N.P, qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour les conseils, critiques et encouragements qui m'ont permis de mener à bien cette étude avec la rigueur scientifique nécessaire. Qu'il trouve ici ma profonde estime

Que Madame K. MOUSSAOUI, Maître de Conférence à l'E.N.P d'Alger, trouve ici ma reconnaissance de l'intérêt porté à mon travail et de l'honneur qu'elle me fait de présider le Jury.

Mes remerciements vont également à Madame H. BENSMALLI, Maître de Conférence à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène, qui me fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du Jury

Je remercie également Messieurs A. NAMANE et A. CHERGUI, Chargé de Cours à l'E.N.P d'Alger, de juger ce travail et d'accepter de faire partie du Jury

Jé ne saurais oublier tous mes collègues du laboratoire de Biotechnologie et du Personnel Administratif du Département du Génie de l'Environnement. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leurs aides et pour la qualité des instants passés en leur compagnie.

Que mes collègues de l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida trouvent également ici l'expression de ma gratitude pour leur aide

CHAPITRE 1: ULTRAFILTRATION

1. Introduction.....	1
1.1. Définition de l'ultrafiltration.....	2
1.2. Polarisation et colmatage.....	2
1.3. Seuil de coupure.....	3
1.4. Application et place de l'U.F en milieu industriel.....	5
1.5. Principes généraux de modélisation.....	6
1.5.1. Modèle du type filtration.....	6
1.5.2. Modèle du type couche limite.....	8
1.5.3. Modèle osmotique.....	10
1.5.4. Modèle des résistances en série.....	10
1.6. Mécanisme de transport et de transfert de masse en ultrafiltration.....	14
1.6.1. Intensité du transfert de matière dans la couche limite.....	15
1.7. Les membranes d'ultrafiltration.....	17
1.8. Amélioration du procédé de l'ultrafiltration.....	20

CHAPITRE 2: ELECTRO-ULTRAFILTRATION

2.1. Revue bibliographique.....	22
2.2. Principe de l'électro-ultrafiltration.....	25
2.3. Trajectoire de la molécule en électro-ultrafiltration.....	27

CHAPITRE 3: CARACTERISTIQUES DES PROTEINES

3.1. Les protéines.....	30
3.2. Influence du pH.....	30
3.3. Influence de la force ionique.....	30
3.4. Influence des solvants organiques.....	31
3.5. Pression osmotique.....	31
3.6. Mobilité électrophorétique.....	32
3.7. Influence des détergents.....	33
3.8. Influence de la température.....	33
3.9. La bovine sérum albumine B.S.A.....	33

CHAPITRE 4: MATERIEL EXPERIMENTAL ET MODE OPERATOIRE

4.1. L'installation.....	35
4.2. La cellule.....	37
4.3. Les membranes.....	37
4.4. Les solutions.....	37
4.4.1. L'électrolyte.....	37
4.4.2. La solution tampon.....	39
4.4.3. La B.S.A.....	39
4.5. Caractéristiques des solutions.....	39
4.6. Suivi des expériences.....	41
4.7. L'oxyde d'aluminium.....	41
4.8. Alimentation électrique.....	43
4.9. Régénération de la membrane.....	43

CHAPITRE 5: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET COMMENTAIRES

5.1. Membrane GR 61 PP.....	44
5.1.1. Ultrafiltration au solvant.....	44
5.1.2. Ultrafiltration.....	44
5.1.2.1. Influence de la pression.....	44
5.1.2.2. Influence du temps de filtration.....	47
5.1.2.2.1. Effet de pression.....	50
5.1.2.2.2. Effet de la vitesse de recirculation.....	51
5.1.2.2.3. Effet de la concentration.....	51
5.1.3. Electro-ultrafiltration combinée avec un promoteur de turbulence.....	52
5.1.3.1. Mesure de la densité de courant dans la cellule d'E.U.F.....	52
5.1.3.2. Détermination du flux électro-osmotique.....	52
5.1.3.3. Effet du champ électrique sur les performances de l'U.F.....	54
5.1.3.4. Effet de pression.....	56
5.1.3.5. Effet de vitesse.....	56
5.2. Membrane GR 51 PP.....	62
5.2.1. Essai d'adsorption.....	62
5.2.2. Ultrafiltration à l'eau distillée et au solvant.....	62
5.2.3. Ultrafiltration de solutions de B.S.A.....	64
5.2.4. Ultrafiltration sous champ électrique.....	68
5.2.4.1. Champ électrique fixe.....	69
5.2.4.2. Champ électrique fixe non constant.....	72
5.2.4.3. Champ électrique fixe, constant.....	72
5.3. Membrane IRIS 3065.....	74
5.3.1. Essais de perméabilité.....	74
5.3.1.2. Perméabilité en fonction de la température.....	74
5.3.2. Ultrafiltration au solvant.....	76
5.3.3. Ultrafiltration de solutions protéiques.....	76
5.3.3.1. Influence de la pression.....	76
5.3.4. Electro-ultrafiltration de solutions de B.S.A.....	76
5.3.4.1. Champ électrique constant non pulsé.....	79
5.3.4.1.1. Effet de pression.....	79
5.3.4.2.2. Effet du champ électrique.....	79
5.3.4.2. Champ électrique pulsé.....	79
5.3.5. Couplage champ électrique-alumine.....	85
5.3.5.1. Effet de pression.....	85
5.3.5.2. Effet de champ.....	86
CONCLUSION.....	89
BIBLIOGRAPHIE.....	91
NOMENCLATURE.....	100

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE

1. INTRODUCTION

Les techniques de séparation à membranes, qualifiées de techniques douces, consistent à séparer des espèces en mélange à température ambiante sans changement d'état et sous le seul effet d'un gradient de pression; donc sans dégradation du produit traité et sans grande consommation énergétique.

Malgré un démarrage laborieux attribué en particulier aux défaillances des membranes de premières générations, l'ultrafiltration est en expansion et en développement continu, ce qui a permis à cette technique de prendre une place dans les industries des biotechnologies, pharmaceutiques, alimentaires etc....

Ce procédé se heurte à une limitation importante: le colmatage des membranes dont la conséquence est prépondérante sur la chute des débits de perméat au cours du temps. A cet effet, plusieurs techniques peuvent être appliquées dont l'application d'un champ électrique.

L'objectif de ce travail expérimental est de réduire l'influence de la couche de polarisation par l'application d'un champ électrique transmembranaire, la charge globale de la protéine utilisée, la bovalbumine, (Bovin Serum Albumin: B.S.A) pouvant être impliquée dans les phénomènes rencontrés.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'amélioration du flux de perméat du procédé d'ultrafiltration en utilisant une force électrophorétique pour éloigner les solutés de la paroi membranaire lorsque ceux-ci sont électriquement chargés.

Constatant l'effet bénéfique du champ électrique, nous avons introduit dans notre système un promoteur de turbulence granulaire (Al_2O_3) afin d'augmenter le transfert de matière au niveau de la couche de polarisation.

1.1. Définition de l'ultrafiltration.

L'ultrafiltration est un procédé physique de séparation sur membrane qui s'applique aux solutions aqueuses, sous l'action d'une force hydrostatique n'excédant généralement pas quelques bars [1].

La force agissante est une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane perméable qui assure le tri des divers solutés, par tamisage moléculaire.

La technique est douce et minimise les risques de dégradation car elle n'occasionne pas de changement d'état du produit à traiter.

L'opération se pratique par voie tangentielle, le fluide circulant parallèlement à la membrane. La séparation soluté/solvant s'effectue en fonction des conditions opératoires choisies (vitesse tangentielle, pression transmembranaire, température...) et du couple membrane/solution du fait des interactions de tous ordres susceptibles de se développer entre le matériau membranaire et les constituants de la solution.

Néanmoins, il est à signaler que, quelque soit la géométrie des modules d'ultrafiltration ou la nature chimique du matériau membranaire les performances en ultrafiltration sont limitées par le phénomène d'accumulation de matière sur la surface de la membrane .

Divers auteurs décrivent alternativement ce phénomène comme un colmatage de la membrane par RIDGWAY et al., 1985 [2], comme un gel par BLATT et al., 1970 [3], une concentration de polarisation par PORTER, 1972 [4] et BRUIN et al., 1980 [5], une formation du gâteau par CHOE et al., 1986 [6] et comme une polarisation particulaire par HENRY et al., 1972 [7].

1.2. Polarisation et colmatage.

La membrane d'ultrafiltration a la faculté d'effectuer des séparations à l'échelle moléculaire; les molécules arrêtées par la membrane sélective ont tendance à s'accumuler au voisinage de celle-ci .

L'accumulation de ces substances au voisinage de la membrane, dite aussi polarisation de concentration, et le phénomène concomitant du colmatage de la

membrane provoquent une modification progressive des conditions régnant à l'interface membrane/solution.

Le colmatage fait intervenir la nature de la membrane et des solutions. Il peut se produire même en l'absence d'écoulement à travers la membrane du fait de l'adsorption de certains solutés ce qui entraîne une réduction de porosité de la membrane.

L'importance de ces phénomènes "parasite" est donc fonction des caractéristiques de la membrane (nature du matériau, diamètre des pores, degré de vide...) de la nature du fluide à traiter (soluté et concentration) et des conditions opératoires choisies (pression, vitesse...).

Il en résulte une chute du débit de filtration et une modification de la rétention des solutés. Cela explique la variation de la perméabilité membranaire due notamment:

- * aux interactions physico-chimiques entre le matériau membranaire et un ou plusieurs solutés ce qui entraîne une adsorption de surface et/ou en profondeur et

- * à l'accumulation de matières à la surface membranaire découlant de l'hydrodynamique locale.

1.3. Seuil de coupure et taux de rejet .

La caractérisation d'une membrane d'ultrafiltration par sa loi de distribution des pores permet d'avoir une idée de ses propriétés de transport. Le seuil de coupure est la masse molaire correspondant à une rétention pratiquement totale .

Le taux de rejet à la différence du seuil de coupure vise à caractériser la sélectivité en intégrant en plus du rapport des tailles des espèces en solution, les divers phénomènes (adsorption, gélification de soluté, et dépôt insoluble) qui modifient les performances de l'élément filtrant en fonctionnement normal [8].

En pratique le taux de rejet apparent est défini traditionnellement par l'équation:

$$R_{obs} = \frac{C_o - C_p}{C_o} = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (1)$$

Le taux de rejet "réel" étant quant à lui égale à:

$$R_{\text{réel}} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2)$$

où

C_0 : concentration massique du soluté dans la solution de départ (kg.m^{-3})

C_p : concentration massique du soluté dans le perméat (kg.m^{-3}).

C_m : concentration massique du soluté à la membrane (kg.m^{-3})

G. TRAGÄRTH et K. ÖLUND [9] donnent une relation liant R_{Obs} et $R_{\text{réel}}$

$$\text{Ln}\left(\frac{1 - R_{\text{obs}}}{R_{\text{obs}}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{1 - R_{\text{réel}}}{R_{\text{réel}}}\right) + K \times \frac{J_v}{U}^{0,8} \quad (3)$$

J_v : flux de perméat ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$)

U : vitesse de recirculation (m/h)

S. POYEN et N. MAMERI en 1988 [10] mesurent R_{Obs} et J_v et calculent $R_{\text{réel}}$.

Le taux de rejet "apparent" ou observé, R_{obs} , relie la concentration de la solution après traversée de la membrane par rapport à la concentration de la solution avant traversée de celle-ci [9].

Le taux de rejet dit "réel", $R_{\text{réel}}$, prend en compte le phénomène d'accumulation de matière à la membrane dont la concentration est toujours supérieure à celle de la solution.

En général, les fabricants de membranes d'ultrafiltration utilisent le concept de seuil de coupure pour désigner le taux de rejet.

Le seuil de coupure "molecular weight cut off (M.W.C.O.)" est défini comme le poids moléculaire de 90% de macromolécules en solution qui sont rejetées par la membrane. Ce paramètre est maintenant exclusivement usité comme un critère quantitatif du caractère "rejet" de la membrane [11].

1.4. Application et place de l'U.F en milieu industriel.

Les procédés membranaires connaissent depuis peu une réelle utilisation dans les procédés industriels.

Les membranes ont été commercialisées à la fin des années vingt pour les laboratoires de bactériologie sans pour autant être utilisées en ultrafiltration.

LOEB et SOURIRAJAN [12] synthétisent les membranes asymétriques en polymère pour leur utilisation en ultrafiltration. Ceux-ci ouvrent la voie au développement rapide de cette technique de séparation membranaire qui voit sa première application dans l'industrie laitière au début des années soixante dix.

Les avantages spécifiques de cette technique sont de permettre une séparation sans changement de phase et à la température ordinaire, de concentrer les produits directement recyclables ou valorisables, d'obtenir une eau de très bonne qualité. De plus le caractère modulable des installations, des conditions douces de traitement des produits, et la faible consommation d'énergie rend cette technique accessible aux petites et moyennes entreprises.

Dès le début des années 90, une percée des techniques de séparation membranaires est effective dans l'industrie du parfum SADAËUI (1993) [13], et dans l'industrie agro-alimentaire VAN DER HORST et al., 1995 [14], BLANPAIN et al., 1991 [15], BOHDZIEWICZ et al., 1992 [16], DALCIN et al., 1992 [17] et ALVAREZ et al., 1992 [18].

En particulier, l'industrie laitière a depuis de nombreuses années adoptée cette technique (9000m² de membranes d'ultrafiltration installées en 1991 en Hollande [14]).

Les industriels des secteurs agro-alimentaires et médicaux, souvent confrontés à des problèmes de traitement de molécules dites "fragiles" (protéines notamment), sont de plus en plus attirés par cette technique qui améliore la qualité du produit et contribue à la réduction des dépenses en énergie.

La mise au point de nouvelles membranes, la recherche fondamentale et l'élaboration du développement théorique de cette technique voit un engouement particulier de la part des industriels au cours des années quatre vingt dix.

Il apparaît aujourd'hui, que cette technique ne soit plus considérée comme une technologie de substitution mais que l'on prend en compte comme une

opération de génie chimique dont on exploite au mieux les avantages dans les installations de traitement ou dans les chaînes de production. Malgré que les installations industrielles fonctionnent, avec un certain empirisme, par le seul savoir faire des utilisateurs. Ce qui les expose à de graves baisses de rendement imputables en particulier au véritable empoisonnement des membranes qu'est le colmatage.

1.5. Principes généraux de modélisation.

Une membrane soumise à l'action de la pression s'écrase sur son support, cet écrasement produit une diminution de porosité. Dans certains cas, cette diminution est essentiellement due au colmatage de la membrane (adsorption, bouchage des pores). L'un des effets auxquels l'on se heurte dans la conception d'un dispositif d'ultrafiltration est le phénomène de polarisation.

Au voisinage de la membrane (Fig.1.1.a), il apparaît une couche limite d'épaisseur δ dans laquelle la concentration en macromolécules passe de C_0 à C_m . Dans la littérature un nombre important de modèles mathématiques tentent de décrire, à l'aide de la mécanique des fluides (équation de Navier-Stokes) et des équations de transfert de masse, le phénomène de polarisation.

1.5.1. Modèle du type filtration . Loi de POISEUILLE

Si l'on assimile la membrane à un milieu poreux constitué de N pores identiques, de diamètre d_p et de longueur l par unité de surface, le débit de fluide traversant ce milieu est donné par la loi de Poiseuille:

$$J_v = \frac{N_p \Pi d_p^4}{64\mu l} \Delta P \quad (4)$$

avec

J_v : Flux du solvant par m^2 de surface ($m^3 m^{-2} s^{-1}$)

μ : Viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

ΔP : Pression transmembranaire (Pa)

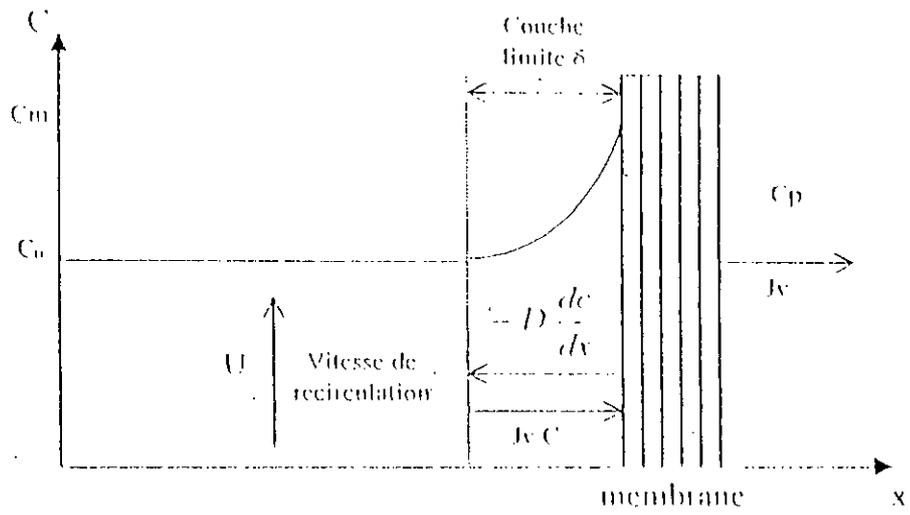


Figure 1.1.a: Polarisation de concentration sans couche de gel

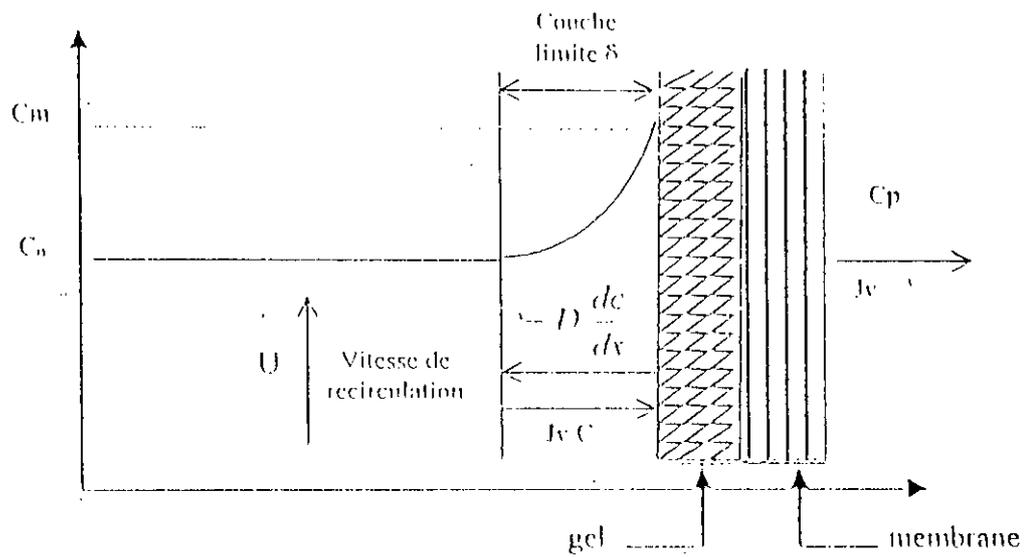


Figure 1.1.b: Polarisation de concentration avec couche de gel

Si pour un solvant pur, le flux de perméat J_V varie linéairement avec la pression transmembranaire ΔP , il n'en est pas de même pour une solution protéique, excepté dans la zone des faibles pressions où la linéarité reste maintenue.

Au delà de cette zone, J_V atteint une limite appelée " flux limite " qui tend à devenir indépendant de ΔP .

Cette limite dépend des conditions opératoires (nature du fluide, vitesse, température, concentration...) et trouve son explication dans la relation soluté-membrane en outre:

- * la polarisation de concentration,
- * les phénomènes de surface et
- * le colmatage.

1.5.2. Modèle du type « couche limite ». Loi de FICK.

Le modèle a été proposé à l'origine par MICHAELS en 1968 [19] puis par BLATT et al., en 1970 [20] qui suggèrent que la formation de la couche limite s'établit quand la concentration à la surface de la membrane est suffisamment élevée et que la solution cesse d'avoir un comportement newtonien et se conduit comme un fluide plastique ou pseudo-plastique.

Le modèle simplifié admet que sous l'effet du transfert de solvant au travers de la membrane, il y a convection de macromolécules vers la paroi de la membrane et que par effet du gradient de concentration existant dans la couche limite, il y a un transfert par diffusion de la membrane vers la solution (Fig. 1.1.a).

On peut écrire :

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \text{div}(\vec{C}J) = \text{div}(\vec{\text{grad}}C) \quad (5)$$

En négligeant les transferts suivant O_y et O_z , à l'état stationnaire, l'égalité du flux entrant et sortant de la portion de la couche limite comprise entre la membrane et la côte x amène à l'expression:

$$J_V C = -D \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

Avec

D : Coefficient de diffusion ($m^2 s^{-1}$)

x : Ordonnée sur l'axe normal à la paroi (m).

$\frac{dc}{dx}$: Gradient de concentration du soluté dans la couche de diffusion ($kgm^{-3}m^{-1}$).

Par intégration de la relation (2) aux conditions de la couche limite et pour une rétention totale, nous obtenons:

$$J_v = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m}{C_o} = k \ln \frac{C_m}{C_o} \quad (7)$$

k : Etant le coefficient de transfert de masse (ms^{-1})

δ : Epaisseur de la couche de polarisation (m)

C_m : Concentration du soluté à la surface de la membrane (g/l)

C_o : Concentration de la solution de départ (g/l)

Si le soluté n'est pas totalement retenu par la membrane

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} \right) \quad (8)$$

Avec C_p concentration du soluté dans le perméat.

Certains auteurs, MICHAELS et al., 1983 [21] et CHUDACEK et al., 1984 [22] interprètent la diminution du flux de perméat en admettant la formation d'un gel à la surface de la membrane (Fig. 1.1.b) d'où la relation :

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_g - C_p}{C_g - C_o} \right) \quad (9)$$

Selon le modèle de Tretti et Doshi certains auteurs comme DO et al., 1985 [23] admettent que la concentration à la paroi membranaire est constante et est instantanément égale à la concentration du gel C_g .

VILKER et al., 1981 [24] quant à eux attribuent la réduction du flux, non plus à la présence d'une concentration de gel atteinte rapidement à la paroi mais à la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

1.5.3. MODELE OSMOTIQUE.

Aux équations 3, 4 et 5 on associe la relation issue du modèle osmotique de Kedem et Katchalsky, selon BOULANOUAR (1994) [25], pour l'obtention de la relation suivante

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\Pi) \quad (10)$$

Où

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane,

ΔP : la différence de pression appliquée,

$\Delta\Pi = \Pi_{cm} - \Pi_{cp}$: la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane

σ : le coefficient de réflexion introduit par Staverman pour tenir compte du couplage soluté solvant dans la membrane. Ce coefficient caractérise la perméabilité de la membrane pour une solution donnée.

W.S. OPONG et al., 1992 [26] admettent que σ est égale à un ($\sigma=1$) pour les membranes imperméables au soluté et égale à zéro ($\sigma=0$) pour les membranes complètement perméables au soluté.

A l'heure actuelle, selon les mêmes auteurs [26], l'étude du coefficient de réflexion osmotique pour les solutés macromoléculaires est extrêmement limitée.

Les récents travaux de SENYO et ZIDNEY 1991 [27] et de FANE et RADOVITCH 1990 [28] montrent que les résistances hydrauliques créées par les solutions macromoléculaires ont probablement cinq parties constituantes d'où le concept de résistances en série.

1.5.4. Modèle des résistances en série.

Par analogie avec le modèle de filtration « ordinaire » SUKI et al., [29] introduisent la notion de viscosité du perméat, dans le modèle d'ultrafiltration.

Le flux du solvant à travers la membrane poreuse d'ultrafiltration peut s'écrire selon l'équation de Poiseuille du point de vue de la filtration

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (11)$$

Avec ΔP la pression transmembranaire et R_T la résistance totale de la membrane à la perméation qui elle-même dépend de la porosité, de l'épaisseur du diamètre moyen des pores de la membrane [30] et des autres résistances créées (Fig.1.2) par la présence de la solution protéique [31] et de la viscosité dynamique du solvant μ .

Pour tenir compte de l'ensemble de ces composantes l'équation 1 peut être réécrite dans le cas d'ultrafiltration de protéines comme il suit:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_a + R_p + R_g + R_{cp}} \quad (12)$$

Avec

- J_v : Flux du solvant ($\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
- ΔP : Pression transmembranaire (N.m^{-2})
- R_m : Résistance intrinsèque de la membrane (m^{-1})
- R_a : Résistance résultante de l'adsorption (m^{-1})
- R_p : Résistance résultante du blocage des pores (m^{-1})
- R_g : Résistance résultante à la couche de gel (m^{-1})
- R_{cp} : Résistance résultante à la polarisation de concentration (m^{-1}).

En pratique, les résistances R_a , R_p , R_g et R_{cp} ne sont pas véritablement indépendantes; il est donc convenable de les rassembler sous la seule résistance appelée résistance due au gel et notée R_g . Celle-ci représenterait tous les effets créés par la présence de la solution dans le rétentat [31] et l'on aboutirait, pour le cas de l'ultrafiltration de solution protéique, à l'expression:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_g} \quad (13)$$

Avec : R_m : Résistance intrinsèque à la membrane.

R_g : Résistance due à la couche de gel qui est proportionnel à ΔP jusqu'au flux limite [30].

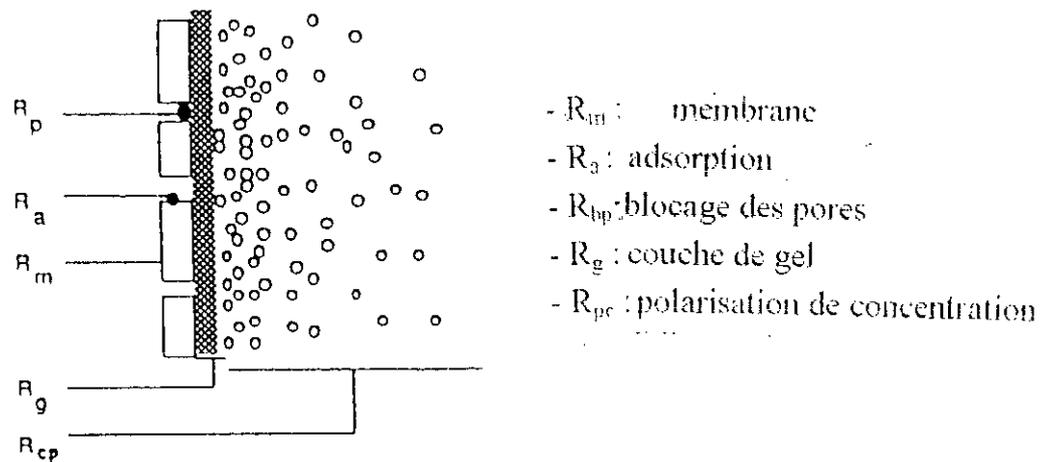


Figure 1.2: Représentation schématique des différentes résistances du transport au solvant

Afin de déterminer ces différentes résistances (G.GRUND et al., 1990 [32]) ont schématisé ces résistances (Fig. 1.3). Une partie de la résistance due au gel peut être supprimée par lavage de la membrane. La résistance non éliminée par le lavage est appelée résistance d'encrassement R_E .

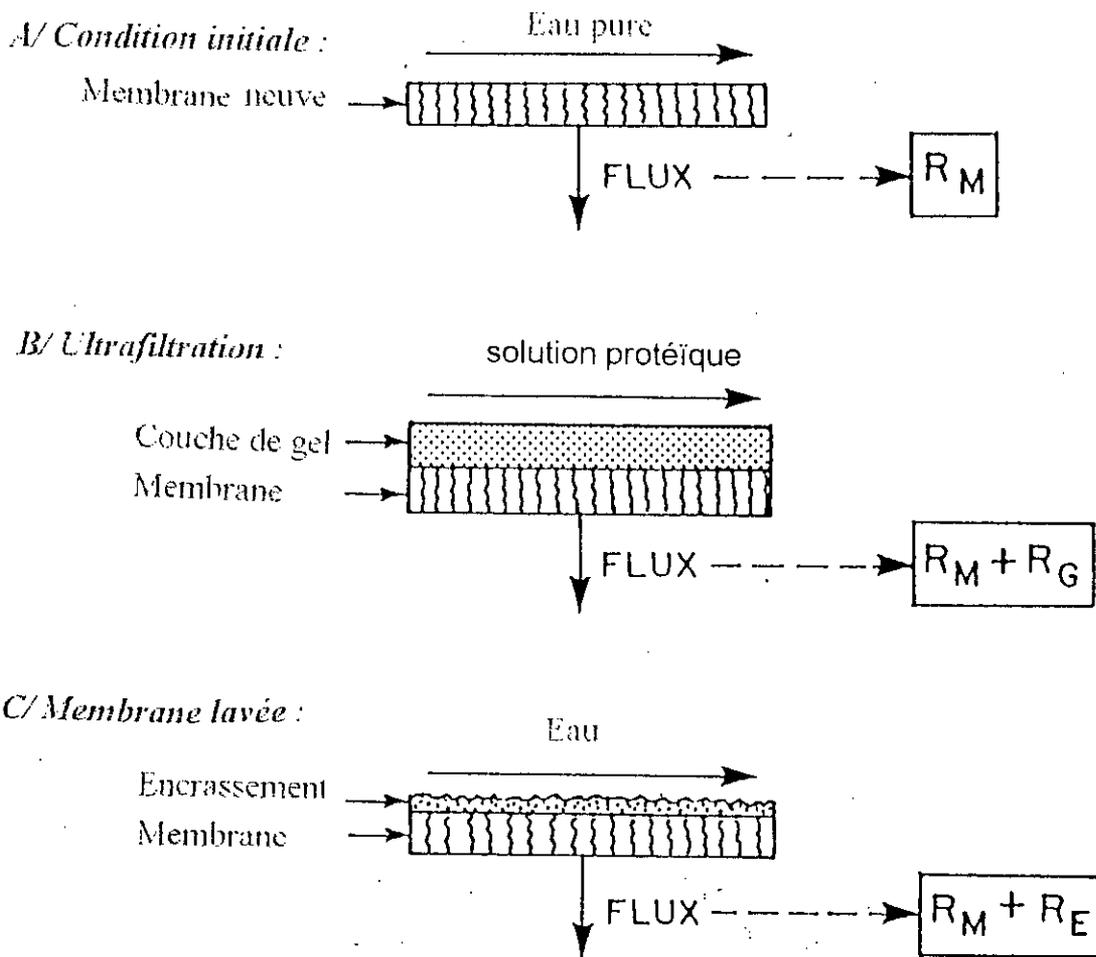


Figure 1.3: Représentation schématique des résistances à la filtration

En résumé, les nombreux travaux d'élaboration de théories décrivant les phénomènes observés en ultrafiltration se résument en trois théories qui sont :

- La théorie du film qui fait appel à la formation d'une couche de gel à la membrane pour expliquer l'existence d'un flux limite de solvant.
- La théorie de la pression osmotique dont l'augmentation de concentration à la membrane C_m due à la polarisation entraîne une augmentation de pression osmotique $\Delta\Pi$ qui peut être du même ordre de grandeur que l'élévation de la pression appliquée.
- La théorie de la résistance à la filtration faisant intervenir l'accroissement de la quantité de matière accumulée à la membrane pour justifier la limitation du flux de solvant.

1.6. Mécanisme de transport et de transfert de masse en ultrafiltration.

Les performances d'un système d'ultrafiltration sont déterminées par les mécanismes de transport et de transfert de masse qui découlent de quatre étapes interdépendantes, à savoir:

- * la convection assurée par le gradient de pression,
- * la diffusion due au gradient de concentration,
- * le transport à travers la membrane et
- * le transport de matière dans le perméat .

Généralement sont pris, en considération, en ultrafiltration les trois premières étapes car le transfert de matière dans le perméat est insignifiant [4].

La résultante des phénomènes précités conduit à la formation d'une couche de polarisation de concentration. Le régime permanent est atteint quand le transport par

diffusion (loin de la membrane) est égale au transport par convection (vers la membrane).

A ce stade d'équilibre, on adopte généralement pour l'expression du flux de perméat J_v la relation suivante qui découle de la relation 8, basée sur les travaux de MICHAELS [19] et présentée par BLATT [20]:

$$J_v = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_o - C_p}\right) \quad (14)$$

On note $K = \frac{D}{\delta}$ le coefficient de transfert de masse.

Le profil de concentration dans la couche limite peut être obtenu par le calcul, mais il n'est pas possible de vérifier à l'heure actuelle, de façon précise la concentration à la membrane. Celle-ci ne peut pas augmenter indéfiniment et atteint une valeur limite notée C_g dite concentration du gel à la surface de la membrane [25].

La solution à l'interface membrane-solution se comporte comme un véritable gel. La vitesse de filtration atteint alors une valeur limite.

1.6.1. Intensité du transfert de matière dans la couche limite.

D'une manière générale, la couche limite est la région de fluide adjacent à la surface de la membrane où il existe un changement significatif de vitesse, de concentration et de température.

Au niveau de cette couche limite où il s'établit la formation d'un gel à la surface de la membrane et où le flux est invariant de la pression, la relation (9) devient en considérant la membrane complètement imperméable:

$$J_v = K \ln \frac{C_g}{C_o} \quad (15)$$

Divers auteurs dont R.W. FIELD, 1993 [33] donnent des équations permettant d'évaluer le coefficient de transfert de masse K.

$$K = 1.62 \left(\frac{UD^2}{d_h L} \right)^{0.33} \quad \text{pour un écoulement laminaire.} \quad (16)$$
$$K = 0.023 \frac{U^{0.8} D^{0.67}}{d_h^{0.2}} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{0.47} \quad \text{pour un régime d'écoulement turbulent}$$

Où :

L : Longueur du canal.

d_h : Le diamètre hydraulique.

D: Le coefficient de diffusion du soluté.

ρ : La masse volumique du fluide.

μ : La viscosité dynamique du fluide.

Plus généralement, K peut s'écrire sous la forme:

$$K = 0.186 \left(\frac{\dot{\gamma}}{L} \times D^2 \right)^{0.33} \quad (17)$$

quelque soit le régime d'écoulement, avec $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation de cisaillement à la surface de la membrane. L'expression du coefficient de transfert de masse K peut être exprimée en fonction des différents paramètres physico-chimiques de la solution et de l'hydrodynamique du système.

$$K = f(\text{Sh}, \text{Re}, \text{Sc}, D, \text{géométrie}, \mu) \quad (18)$$

Où Sh, Re et Sc représentent respectivement les nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt.

Le nombre de Sherwood, Sh, fixe le rapport de l'intensité du transfert de matière par convection au transfert par diffusion moléculaire.

Le nombre de Reynold, Re, fixe le rapport entre les effets d'inerties (d_h, U, ρ) et les effets visqueux μ . Il indique l'état de turbulence au sein du système.

Le nombre de Schmidt ,Sc, met en relation les propriétés diffusionnelle du milieu fluide pour la matière et la quantité de mouvement.

Il faut noter que ces nombres sont adimenionnels, ces trois nombres sont respectivement calculés par les relations suivantes [35]:

$$\text{Sh} = \frac{K \cdot d_h}{D} \quad (19)$$

$$\text{Re} = \frac{d_h U \rho}{\mu} \quad (20)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (21)$$

Dans la littérature, un certain nombre de corrélations empiriques permettent de relier le coefficient de transfert de matière K à la géométrie du module (dimension, forme) et aux valeurs des paramètres opératoires (vitesse, température...). En particulier, pour une membrane plane et pour un fluide newtonien, K est estimé au moyen de la relation simplifiée de GROBER décrite par PORTER [8]:

$$\text{pour un régime laminaire} \quad \text{Sh} = 0.664 \left(\text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{0.5} \text{Sc}^{0.33} \quad (22)$$

$$\text{pour un régime turbulent} \quad \text{Sh} = 0.023 \times \text{Re}^{0.8} \text{Sc}^{0.33}$$

Une relation plus générale est donnée par J.L. HARRIS (1986)[34] selon le type d'écoulement d'après la corrélation de Chilton et Colburn.

$$Sh = K d_h / D = a Re^n Sc^m \quad (23)$$

avec a , n , m des constantes dépendant de la concentration et/ou du type d'agitation.

Une étude de GEKAS et HALLSTRÖM, 1987 [36] montre l'importance du choix des corrélations permettant de calculer le coefficient de transfert de matière K , selon le type de fluide, la géométrie du module, le régime d'écoulement etc...

1.7. Les membranes d'ultrafiltration:

La difficulté à définir une membrane réside dans la variété d'utilisation que l'on peut lui attribuer. Une simple définition peut être donnée: une membrane est une fine barrière perm-sélective entre deux phases [37] (Fig.1.4).

Le transfert de matière au travers de la membrane est dû à un gradient de pression, de concentration, de température ou d'énergie. Le type de séparation est principalement déterminé par la morphologie de la membrane; on peut distinguer:

- les membranes poreuses (Fig.1.5.a) et
- les membranes non poreuses (Fig.1.5.b).

Pour éviter toute confusion concernant la taille des pores, il a été adopté par l'International Union of Pure Applied Chemistry (I.U.P.A.C), selon MULDER (1993) [11], une norme telle que les membranes dont les diamètres des pores sont supérieurs à 50nm seront considérées comme des membranes macroporeuses. Si la taille des pores est comprise entre 2 et 50nm, elles seront dites mésoporeuses et enfin les membranes microporeuses auront des pores inférieurs à 2nm.

En ce qui concerne l'ultrafiltration; les membranes ont une gamme de pores comprise entre 2 et 50nm [10].

Du point de vue structurel, les membranes sont classées en membranes symétriques et asymétriques. Une membrane asymétrique est une membrane de deux ou plusieurs structures planes de morphologie différentes (I.U.P.A.C 1996 [38]),(Fig. 1.6).

La résistance au transfert de masse est déterminée par l'épaisseur de la membrane : une diminution de l'épaisseur entraîne une élévation du transfert de matière.

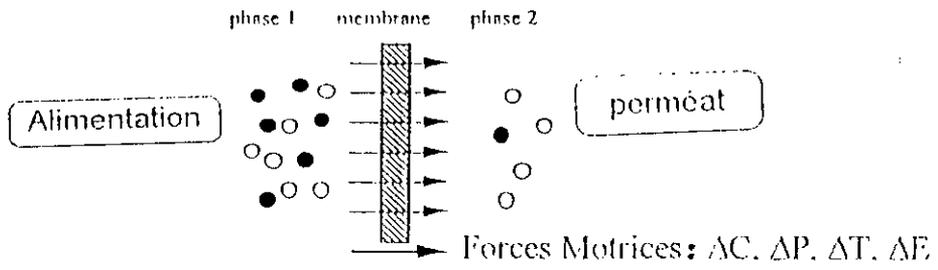


Figure 1.4

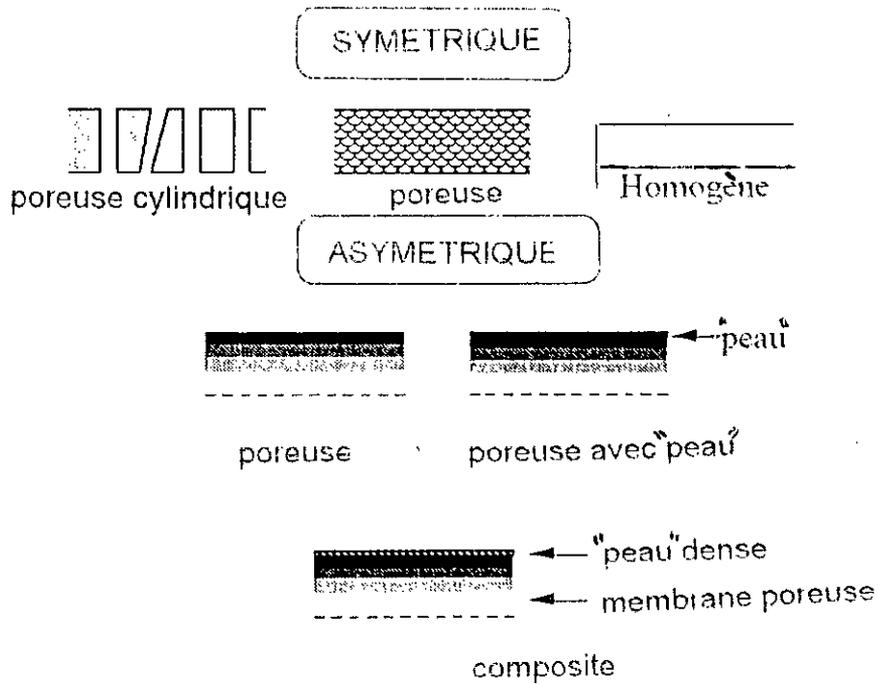
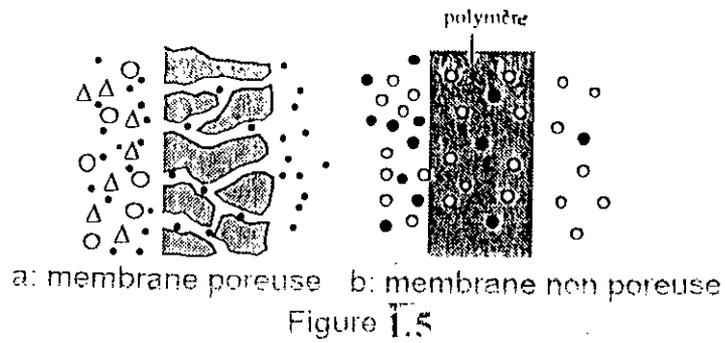


Figure 1.6: Représentation schématique de coupes de membranes, d'après MULDER (1993) [11] in Nature of membrane

Une étude de SCHWARTZ et al., 1982 [39] montre que les membranes asymétriques sont utilisées préférentiellement en industrie du fait de la finesse de la "peau" recouvrant la membrane. La figure 1.7, nous situe la position de l'ultrafiltration parmi les techniques de séparation membranaire ainsi que le domaine de son utilisation (Fig. 1.7).

B.BARIOU et al., 1989 [41] précisent que la caractérisation de la membrane d'ultrafiltration (diamètre des pores et leur distribution ainsi que l'épaisseur de ceux ci) est de première importance pour les fabricants et les utilisateurs .

QUINSON et al., 1991 [42] concluent lors de leurs travaux que la thermoporométrie apparaît particulièrement comme un bon outil d'investigation pour la détermination du diamètre des pores et leur distribution à la surface d'une membrane organique.

Ils affirment que, mis à part quelques membranes symétriques possédant des pores à peu près cylindriques, dans la plupart des cas l'ouverture des pores n'est pas régulière.

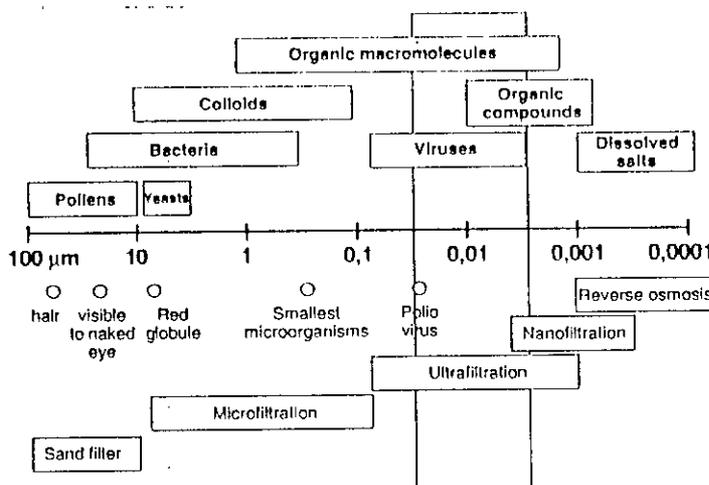


Fig. 1.7: Application et place du procédé de l'ultrafiltration [33]

La fabrication des membranes d'ultrafiltration, sans entrer dans le détail des différentes techniques, se fait notamment par [1, 10, 14]:

- a) cryoprécipitation ou précipitation par refroidissement ou "Thermal precipitation",
- b) précipitation par évaporation sélective d'un solvant volatil ou "precipitation by controlled evaporation",
- c) coagulation par immersion dans un non solvant ou coagulant "Immersion precipitation".

Cette dernière technique est utilisée par les fabricants de la plupart des membranes d'ultrafiltration [10]. On trouvera une classification technique dans la littérature précitée.

1.8. Amélioration du procédé de l'ultrafiltration

Bien que des progrès importants aient été réalisés avec l'apparition de membranes asymétriques résistantes aux pH, aux températures et aux pressions extrêmes, les phénomènes de limitation de flux par polarisation de concentration et de décroissance de flux avec le temps, diminuent les performances de l'ultrafiltration.

Pour lutter contre ces effets indésirables, différentes techniques ont été proposées par divers auteurs. Les principales techniques sont citées ci-dessous:

- l'utilisation de promoteurs de turbulences par SHEN et PROBSTEIN, 1979 [43],
- l'utilisation d'abrasifs et de particules dans le rétentat par RIOS et al., 1987 [44],
- le débit pulsé par GAN et al., 1997 [45], ESPIAZZI et al., 1992 [46],
- le vortex de Dean et de Taylor KAMINSKI et STAWCZYK, 1997 [47],
MALLUBHOTLA et BELFORT, 1997 [48],
- le contre lavage périodique ou "back pulsing" par PARNHAM et DAVIS, 1996 [49], REDKAR et al., 1996 [50].
- la pression pulsée WILHARM et RODGERS, 1996 [51]

La plupart de ces techniques visent à augmenter la contrainte de cisaillement à la paroi membranaire, ce qui permet de limiter l'épaisseur de la couche de polarisation, donc la résistance de la couche de surconcentration à proximité de la membrane.

Néanmoins, les travaux de MEIRELES et al., 1991 [52] montrent que les fluides biologiques s'altèrent et se dénaturent par l'action du cisaillement. Pour pallier à cet inconvénient et réduire l'influence des phénomènes liés à la polarisation de concentration, la mise en oeuvre d'un champ électrique superposé au gradient de pression fait l'objet de notre étude.

Le couplage du gradient de pression et du champ électrique est appelé **l'électro-ultrafiltration**.

CHAPITR

2.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreuses recherches ont été effectuées dans le but d'améliorer le procédé d'ultrafiltration en réduisant les facteurs limitatifs qui sont comme nous l'avons précédemment cités; la polarisation de concentration et le colmatage de la membrane.

L'électro-ultrafiltration est un procédé de séparation membranaire hybride qui associe la filtration tangentielle et la migration électrophorétique créée par un champ électrique (Fig. 2.1).

BIER (1971) [53] a développé la technique de filtration couplé à un champ électrique pour éliminer l'eau d'une solution colloïdale.

Par application d'un champ électrique suffisant et en utilisant des conditions de vitesses et de pressions appropriées, cette technique peut réduire (sinon éliminer) la polarisation de concentration

Ce mode de contrôle original de la polarisation de concentration a été éprouvé dans plusieurs disciplines tel le traitement des eaux [54-56], l'analyse des sols [57-60], et en particulier dans le cas du traitement des solutions protéiques [61-71].

YUKAWA et al., 1983 [72] atteignent, en appliquant un champ électrique, le double but de rétention accrue et de meilleure performance en débit de perméat avec des solutions modèles de protéines pour lesquelles le point isoélectrique est inférieur au pH de travail.

C.VISVANATHAN (1988) [73] montre l'effet positif du champ électrique dans l'ultrafiltration d'une suspension de particules de silice et de colloïdes en utilisant un électrofiltre plan à une seule cellule.

Les travaux du même auteur [74] montrent que l'augmentation du flux de filtrat est une fonction linéaire du champ électrique et que l'augmentation de ce champ de 0 à 11 V/cm entraîne une augmentation de 30% en flux de perméat tout en inversant à une fréquence régulière les polarités du courant et en utilisant un électrofiltre plan avec inversion de polarité.

H. RAKORISOA (1986) [75] et A. CHERGUI (1992) [76] ont étudié l'électro-ultrafiltration de solutions modèles respectivement de gélatine et de B.S.A en utilisant une membrane tubulaire inorganique et en couplant un promoteur de turbulence

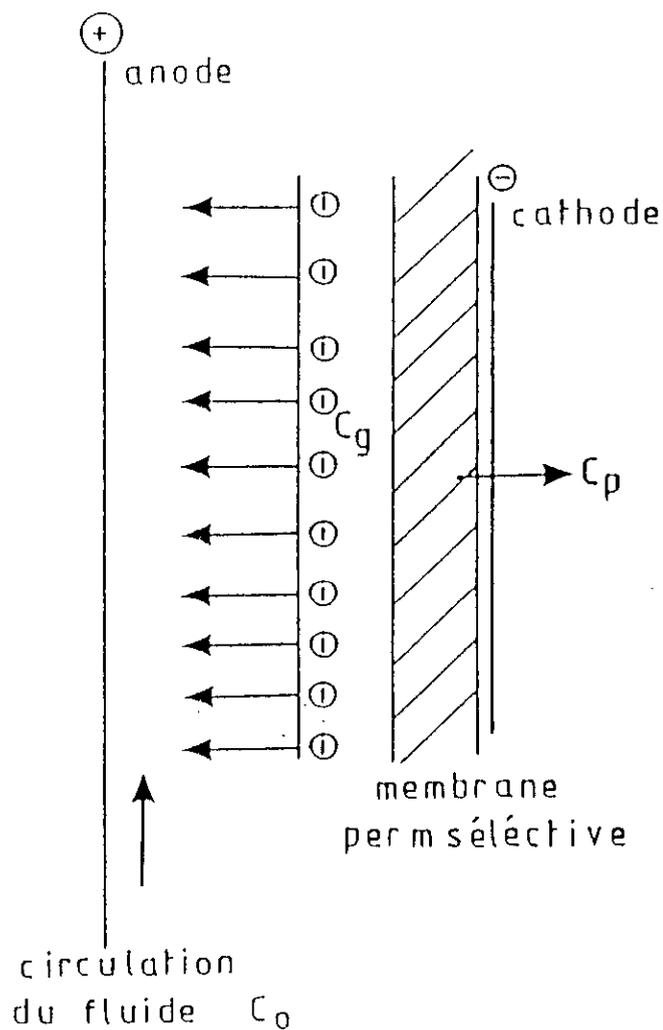


Figure. 2.1. Principe de l'électro-ultrafiltration .

Ces auteurs ont montré que l'application du champ électrique peut agir sur les colmatages internes et surfaciques de la membrane en réduisant les contacts entre la membrane et la protéine. Ils arrivent aussi à la conclusion que l'effet de promoteur de turbulence est, selon les auteurs, prépondérant et voile l'effet électrophorétique du champ électrique.

D.VIVONIE-ASSICE (1989) [77] montre que l'utilisation du champ électrique lors de l'ultrafiltration de la BSA conduit à des améliorations du flux de perméat et que l'action de ce champ électrique pouvait venir concurrencer une augmentation de vitesse pour l'obtention de débits de filtrat plus élevés.

K. LEE et J. HONG (1989) [78] ont envisagé la séparation des acides aminés par l'électro-ultrafiltration en jouant sur la différence des mobilités électrophorétiques et électro-osmotiques de six acides aminés.

Les travaux de RADOVITCH et al., 1980, 1982, 1983 [79-81] montrent que l'application du champ électrique améliore la séparation des protéines tout en diminuant la couche de polarisation de concentration.

Les récents travaux de S. LENTSCH et al., 1993 [71], de F. NAU et al., 1993 [82] et de G. DAUFIN et al., 1995 [69] et E. IRITANI et al., 1992 [70] travaillant sur la séparation d'acides aminés, de peptides et de protéines par électro-ultrafiltration montrent bien l'adéquation de l'ultrafiltration et du champ électrique dans ce type de séparation.

De récents travaux de divers auteurs couplent au champ électrique, des promoteurs de turbulence (sans lien avec la vitesse de l'écoulement) dont :

BOWEN et al., 1993 [83] montrent que la durée de vie des membranes peut être augmentée sous l'effet de courants électriques pulsés: l'action des tensions électriques pendant de courtes périodes permet à la membrane de récupérer son débit initial.

C. W. ROBINSON et al., 1993 [66] montrent que dans le cas de l'électro-ultrafiltration de la B.S.A l'utilisation de courant pulsé améliore le flux de perméat et la concentration des protéines tout en démontrant l'intérêt des courants pulsés qui permettent de réduire la consommation d'énergie et d'éviter la dénaturation du produit.

TARLETON et WAKEMAN (1990,1992) [84,85] ont étudié l'effet combiné du champ électrique et d'un champ acoustique et aboutissent aux conclusions que la combinaison champ électrique-champ acoustique réduisent le colmatage, améliore le flux en provoquant la dispersion des particules, réduit la viscosité de la solution et permet de réduire les coûts de pompage car ce couplage permet aussi de travailler à de faible vitesse de circulation.

Les travaux de J. JURADO et B. T. BELL HOUSE [68] superposent au champ électrique un flux oscillant «Vortex Mixing» à travers la membrane filtrante. Ce flux oscillant réduit la polarisation de concentration en créant un effet de « ramonage » continu de la membrane.

2.2. Principe de l'électro-ultrafiltration :

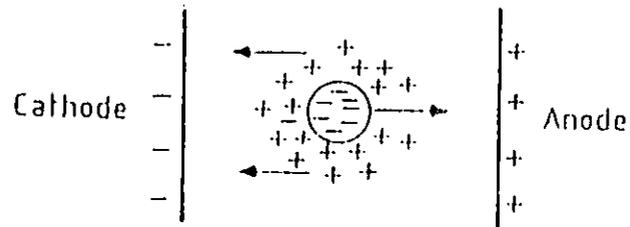
L'électro-ultrafiltration permet d'améliorer le flux de perméat en agissant sur la polarisation de concentration et le transport de solvant à travers la membrane. Une autre conséquence de l'application du champ électrique est l'augmentation de la sélectivité de séparation dans certaines conditions expérimentales .

En plus des phénomènes classiques de filtration, l'électro-ultrafiltration fait intervenir deux phénomènes électrocinétiques: l'électro-osmose et l'électrophorèse. Ces deux phénomènes ont lieu simultanément sous l'effet du champ électrique et concernent respectivement le transport du solvant à travers la membrane et la migration des molécules chargées loin de la membrane.

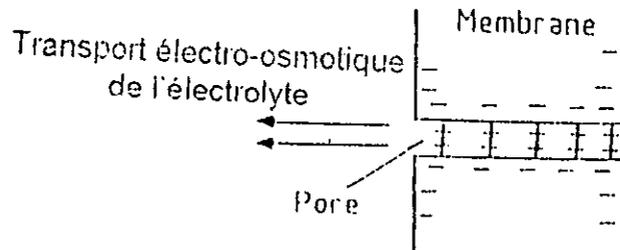
Les figures 2.2.a, b et c illustrent les phénomènes du procédé dans le cas d'une filtration d'une solution protéique chargée négativement.

Le phénomène de polarisation, classiquement décrit par la théorie du film, se traduit par une élévation à la membrane de la concentration des espèces retenues. A l'état stationnaire, l'apport de matière par convection vers la membrane est compensé par un départ vers le coeur de la solution dû à la diffusion des molécules.

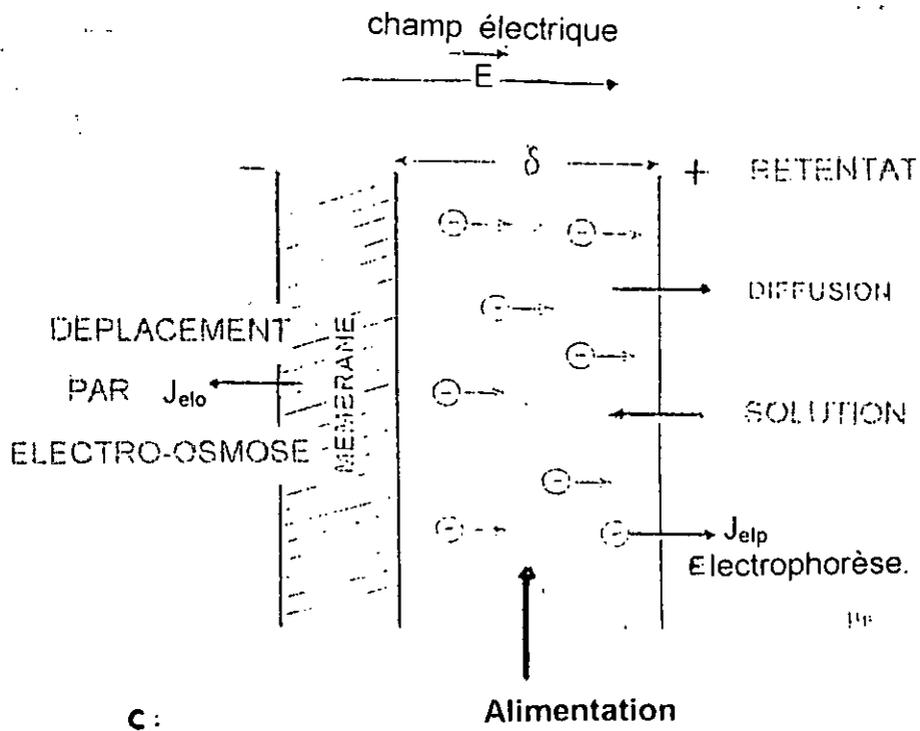
L'application du champ électrique consiste à perturber cet équilibre en superposant un flux de migration électrophorétique à ceux déjà cités. Le flux de filtrat



a: transport électrophorétique d'une macromolécule chargée négativement dans un champ électrique



b: transport électro-osmotique à travers un pore d'une membrane chargée négativement



c:

Figure 2.2: Différents mécanismes de transfert de masse au niveau de la membrane

est donc la somme de trois flux:

-le flux de perméation dû aux conditions opératoires (ΔP , V , $T...$) en ultrafiltration (J_{ul}),

-le flux électro-osmotique dû à l'application du champ électrique (J_{elo}),

-le flux électrophorétique concernant essentiellement les macromolécules (J_{elp}).

$$J_{elu} = J_{ul} + J_{elo} + J_{elp} \quad (24)$$

Le flux de déplacement électrophorétique, J_{elp} , éloignant les macromolécules de la membrane s'exprime comme suit

$$J_{elp} = \mu_{elp} \cdot E \quad (25)$$

avec μ_{elp} : mobilité électrophorétique de la macromolécule

E : champ électrique appliqué.

Par addition des termes de transfert diffusif et électrophorétique, et en supposant les effets électro-osmotiques négligeables [55,66,71,83], il ressort en généralisant l'équation (8) que:

$$J_v = \frac{D}{\delta} \text{Ln}\left(\frac{C_m - C_p}{C_o - C_p}\right) + \mu_{elp} \cdot E \quad (26)$$

Soit pour une membrane très sélective ($C_p=0$)

$$J_v = K \text{Ln}\frac{C_m}{C_o} + \mu_{elp} \cdot E \quad (27)$$

Lors de la formation du gel à la surface de la membrane

$$J_v = K \text{Ln}\frac{C_{gel}}{C_o} + \mu_{elp} \cdot E \quad (28)$$

2.3. Trajectoire de la molécule en électro-ultrafiltration

Trois mécanismes de transfert interviennent en électro-ultrafiltration si l'on néglige le phénomène électro-osmotique :

-l'écoulement tangentiel,

-la diffusion due au gradient de concentration dans la couche limite et

-le déplacement électrophorétique des macromolécules chargées.

On distingue trois régimes selon la valeur du champ appliqué par rapport au champ critique. Ce dernier correspond au régime où le flux de migration des macromolécules vers la membrane est égal au flux de transfert des macromolécules en sens inverse par diffusion et migration électrophorétique.

Régime 1: E inférieur au champ critique

Dans ce cas la macromolécule se dirige vers la membrane et la diffusion se fait en sens inverse. La concentration en macromolécules est plus élevée à proximité de la membrane que dans la solution. Dans ce cas l'augmentation de la vitesse tangentielle entraîne un accroissement du flux de perméation. Le phénomène observé est semblable à celui de la filtration tangentielle sans champ électrique.

Régime 2: E égal au champ critique

Il n'y a pas dans ce cas de gradient de concentration à l'interface membrane-solution donc pas de transfert par diffusion. Dans ce cas la variation de vitesse tangentielle n'influe pas sur le flux de perméation. La macromolécule se dirige dans le même sens que la force due à la pression appliquée et la probabilité de dépôt de macromolécules sur la surface de la membrane devient nulle.

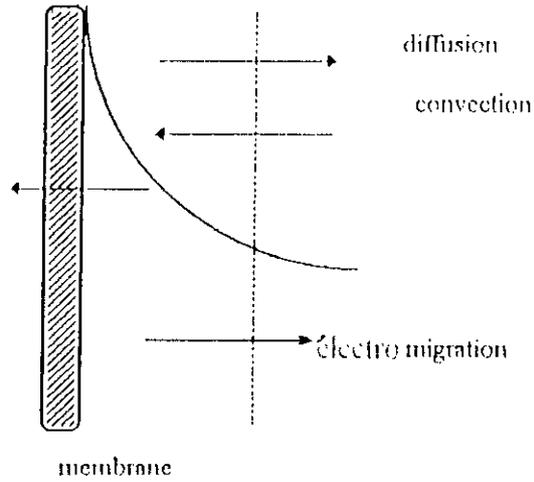
Régime 3: E supérieur au champ critique.

Le flux de migration par électrophorèse est plus important que le flux convectif. Les macromolécules migrent loin de la membrane et la concentration de ces dernières devient minimale à proximité de ce matériau. Le profil de concentration devient dans ce cas l'opposé de celui observé dans le régime 1.

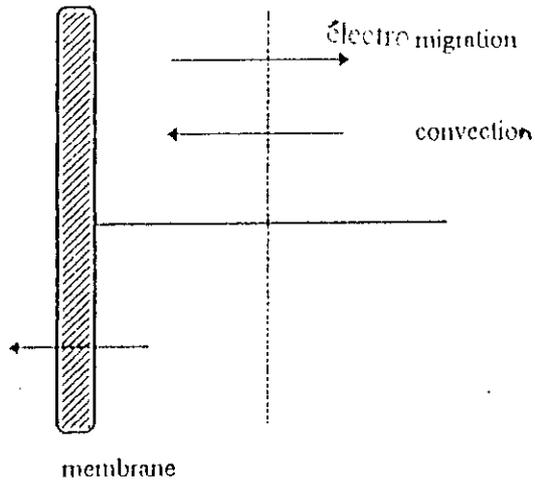
Pour un champ électrique très important par rapport au champ critique, la force électrique qui agit sur la macromolécule est plus grande que la force due au transfert convectif. Ce champ repousse les macromolécules de la surface de la membrane et entraîne l'apparition d'une couche limite claire exempte de particules. Dans ce cas le flux de perméation est supérieur à celui obtenu sous condition du régime 2.

La figure 2.3 schématise les trois régimes.

régime 1



régime 2



régime 3

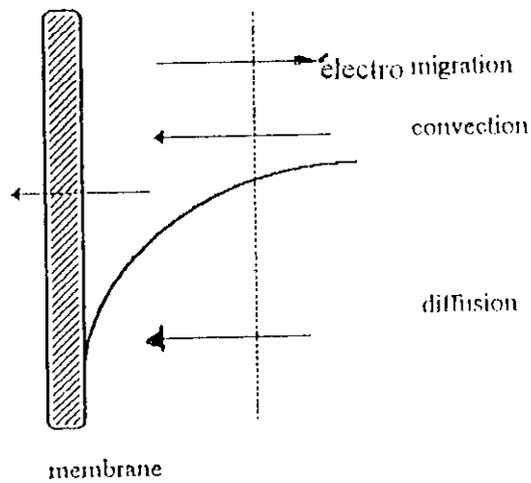


Figure 2.3: Trajectoire de la molécule en électro-ultrafiltration

3. CARACTERISTIQUES DES PROTEINES

Notre travail vise essentiellement le contrôle et la réduction de la couche de polarisation lors de la séparation des macromolécules de leur solvant par ultrafiltration et électro-ultrafiltration. Il y a lieu de donner un aperçu des caractères généraux des protéines en général et de la B.S.A en particulier.

3.1. Les protéines

Les protéines sont des macromolécules complexes constituées d'un enchaînement d'acides aminés. Elles sont caractérisées par leur conformation, c'est à dire, par leur organisation tridimensionnelle qui détermine leurs propriétés.

Cette conformation liée aux structures secondaire et tertiaire est fragile. Il en résulte que le traitement des protéines par les alcalins, les acides, les solutions oxydantes, les solvants et les solutions salines peuvent venir modifier de façon plus ou moins importantes cette conformation. Cette modification de structure peut aboutir à une dénaturation ou à une polymérisation de la protéine.

3.2. Influence du pH

Le pH influence la solubilité des protéines. Cette solubilité passe par un minimum pour un pH correspondant au pH isoélectrique, noté pH_i [86].

Au pH_i , la protéine a une charge nette nulle et ne migre pas dans un champ électrique. Au $pH=pH_i$ le coefficient de diffusion est minimal et la mobilité électrophorétique est nulle. E.I. IRITANI et al., 1992 [87] montrent qu'il se forme un gel compact à la surface de la membrane lorsqu'ils travaillent aux pH_i .

E. MATTIASSON, 1983 [88] lors de ses travaux, montre que le changement de structure physico-chimique de nombreuses protéines est minimal au $pH=7$.

3.3. Influence de la force ionique

Les protéines ne sont solubles que dans des conditions de forces ioniques bien définies. Les sels neutres interviennent dans ce domaine à la fois par leurs charges et leurs concentrations. On définit la force ionique molaire comme étant

égale à:

$$\mu_i = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (29)$$

avec:

C_i : la concentration molaire de chaque ion

Z_i : la valence de l'ion i considéré

De plus pour une même force ionique, la nature du sel est importante et la solubilité en dépend. G.R. NEL et al., 1994 [89] ont démontré l'importance de la concentration en sel sur la solubilité de la protéine par l'effet de sel ou "selting in" alors qu'à force ionique élevée (lorsque la concentration en sel augmente) elles précipitent. C'est le relargage ou "selting out".

A.G. BOZZANO et GLATZ, 1991 [90] et T.B. CHOE et al., 1986 [91] ont montré l'importance de la nature du sel non seulement sur la solubilité mais aussi sur l'encrassement des membranes.

3.4. Influence des solvants organiques

Tous les solvants organiques dénaturent les protéines sauf dans les conditions particulières de température comprises entre 0° et +5° C [2]. M.Y. JAFFRIN et al., 1997 [92] ont étudié l'effet de l'éthanol sur une solution protéique de B.S.A avec des membranes organiques dans des conditions très précises de température comprises entre 0° et +5° C pour éviter la dénaturation de la protéine.

3.5. Pression osmotique

Si l'on sépare par une membrane semi perméable une solution de protéines de son solvant l'eau tend à migrer à travers la membrane vers la solution avec une force qui est la pression osmotique $\Delta\Pi$.

Cette force est reliée à la concentration C et au poids moléculaire M du soluté par la loi de Van't Hoff

$$\Delta\Pi = R.TC/M \quad (30)$$

avec

R: constante des gaz parfaits,

T: température absolue.

Selon BAKLOUTI et al., 1984 [93], les valeurs de pressions osmotiques sont négligeables devant la pression transmembranaire en ultrafiltration pour les macromolécules.

OPONG et ZIDNEY, 1991 [94] ont évalué la différence de pression osmotique à la membrane, en utilisant la corrélation développée par VILKER et al., 1984 [95], et qui s'exprime par le viriel

$$\Delta\Pi = RT/M (C + A_1 C^2 + A_2 C^3 + \dots) \quad (31)$$

$A_1, A_2 \dots$ étant des constantes du viriel qui permettent le calcul de la pression en fonction de la concentration.

3.6. Mobilité électrophorétique

On donne le nom de mobilité électrophorétique d'une protéine à sa vitesse de migration dans un champ électrique rapportée à l'unité de champ électrique. C'est une donnée physico-chimique très importante, les conditions de pH et de force ionique sont à appliquer avec précision.

L'expression de la mobilité électrophorétique est précédée du signe (+) ou du signe (-) suivant que la protéine est chargée positivement ou négativement au pH considéré. μ_{elp} , la mobilité électrophorétique peut être calculée par la relation suivante

[83]:

$$\mu_{elp} = \xi \cdot \epsilon / 6\pi\eta \quad (32)$$

avec ξ , ϵ et η respectivement le potentiel Zêta, la constante diélectrique de l'électrolyte et la viscosité de la solution.

3.7. Influence des détergents

Certaines substances tensio-actives, comme le désoxychlorate de sodium, le triton X-100, les cémulsol NPT6 ou NPT 12, etc... facilitent le passage en solution de certaines protéines [1]. Nous utiliserons cette propriété pour la régénération des membranes. L'essentiel étant de travailler dans un rapport détergent/protéine bien défini.

3.8 Influence de la température

La température de travail est un paramètre essentiel en ultrafiltration. L'élévation thermique, favorisant la solubilité des protéines, a pour contrainte la dénaturation de celles-ci. Dans la littérature, une température de travail de $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ est souvent admise.

3.9 La Bovine Serum Albumine. B.S.A. (Bovalbumine)

Cette protéine hydrosoluble, constituée de deux à quatre fractions polypeptidiques, est extraite de la poudre de plasma après traitement du sang de bovin [96] (Fig. 3.1).

La B.S.A est la seule holoprotéine du sérum. C'est la fraction (60%) la plus importante du complexe protéique sérique. C'est aussi la protéine sérique la plus mobile.

De par sa structure moléculaire, la B.S.A a une configuration ellipsoïdale de 139 Å de long et de 39 Å de large. Sa masse volumique $\rho_{\text{B.S.A}}$ est de $1,34 \text{ kg/m}^3$ [95].

A $\text{pH} = 7,2$ la valeur de la charge nette Z est de $Z = -19$ [26]. Son poids moléculaire est de 69 000 Daltons, son pH_i est de 4,8 et son coefficient de diffusion dans l'eau à 20°C est de $6,10 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [97].

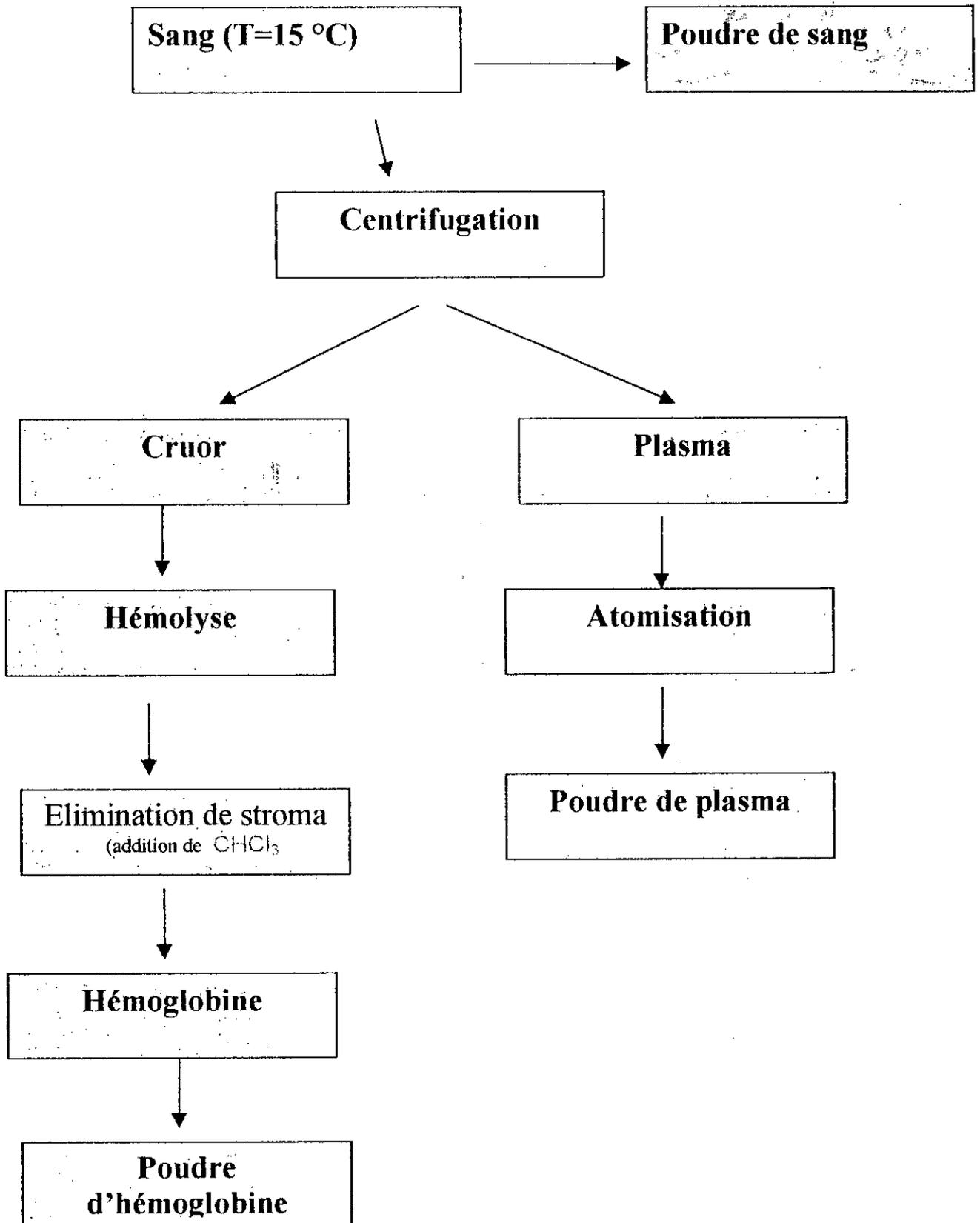


Figure 3.1 Traitement du sang de bovin (96)

PRESENTATION DU TRAVAIL

Dans le travail qui suit nous avons étudié le comportement propre en ultrafiltration et en électro-ultrafiltration de trois membranes organiques de différents seuils de coupure.

A partir des débits de perméat obtenus, nous tenterons de mettre en évidence de façon qualitative les différents mécanismes de transport susceptibles d'expliquer les phénomènes de polarisation et de colmatages.

Au plan quantitatif, des expériences ont été entreprises pour essayer de rendre compte des résultats expérimentaux nouveaux en introduisant la combinaison grille déployée - champ électrique et alumine. L'ensemble du travail vise à proposer des conditions de fonctionnement optimales pour l'amélioration du transfert de masse au niveau de la membrane, et donc, du débit de perméation.

4. MATERIEL EXPERIMENTAL ET MODE OPERATOIRE.

4.1. L'INSTALLATION.

Dans le but de réaliser notre étude nous avons réalisé le dispositif expérimental suivant (Fig.4.1):

- un bac de charge (1) alimentant le dispositif expérimental (3 litres),
- une pompe centrifuge (2) assure la recirculation de la solution à ultrafiltrer,
- une pompe volumétrique (3) permettant de faire varier la pression dans le système par pulsations successives (environ 0,05 bar par pulsation). La pompe est mise hors circuit dès l'obtention de la pression désirée,
- un échangeur de chaleur (4) permet de travailler à température constante,
- un débitmètre (5) et deux vannes (6) permettent le contrôle de la vitesse de circulation et le contrôle de la pression transmembranaire,
- une cellule (7) pouvant être montée en ultrafiltration et en électro-ultrafiltration,
- deux manomètres (8) permettent la lecture des pressions à l'amont aval et à l'aval de la cellule,
- un multimètre (9), un galvanomètre (10) et une alimentation stabilisée (11) sont les appareils de mesure et de contrôles du champ électrique en électro-ultrafiltration.

un thermomètre (12) à mercure placé dans le bac de charge, nous indique à tout moment la température de la solution.

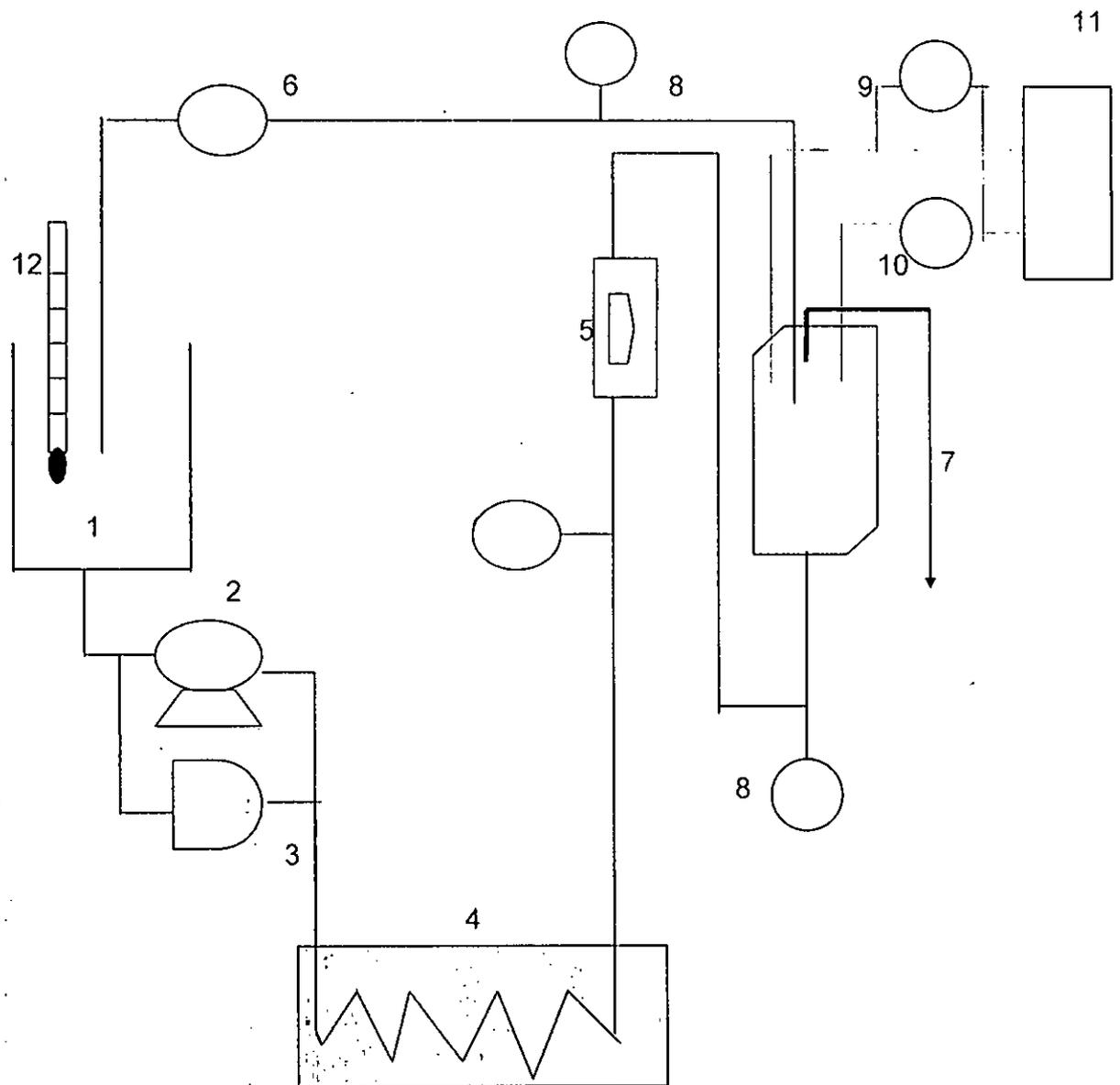


Fig. 4.1 – Schéma du montage en U.F et E.U.F

4.2. DESCRIPTION DE LA CELLULE

La cellule (Fig.4.2) est composée de deux compartiments en Plexiglas, l'un destiné à recueillir la solution à ultrafiltrer, l'autre à recueillir le perméat. Ces deux compartiments sont séparés par une grille déployée (Fig.4.3) en métal platiné jouant le rôle de promoteur de turbulence et d'anode en électro-ultrafiltration, suivi de la membrane placée sur un support poreux.

A l'opposé de la grille, dans le compartiment perméat, est placée une plaque plane de métal platiné: c'est la cathode.

L'écoulement se fait de façon tangentiel.

4.3. Les membranes

Les membranes organiques utilisées sont du type GR 51 PP et GR 61pp.

Leur seuil de coupure sont respectivement de 50 000 et 20 000 Daltons. Leur partie active est en polysulfone tandis que leur support est en polypropylène.

La membrane IRIS 3065 a un seuil de coupure de 25 000 Daltons. Elle est en polyvinylidène fluoride

La surface effective des membranes est de 51 cm².

4.4. Les solutions

Lors de notre étude, la solution biologique utilisée est une solution de sérum albumine bovine ("Bovin Serum Albumin") B.S.A.

4.4.1. L'électrolyte

La solution électrolytique utilisée est obtenue par dissolution de chlorure de sodium 0,15 M dans de l'eau distillée préfiltrée.

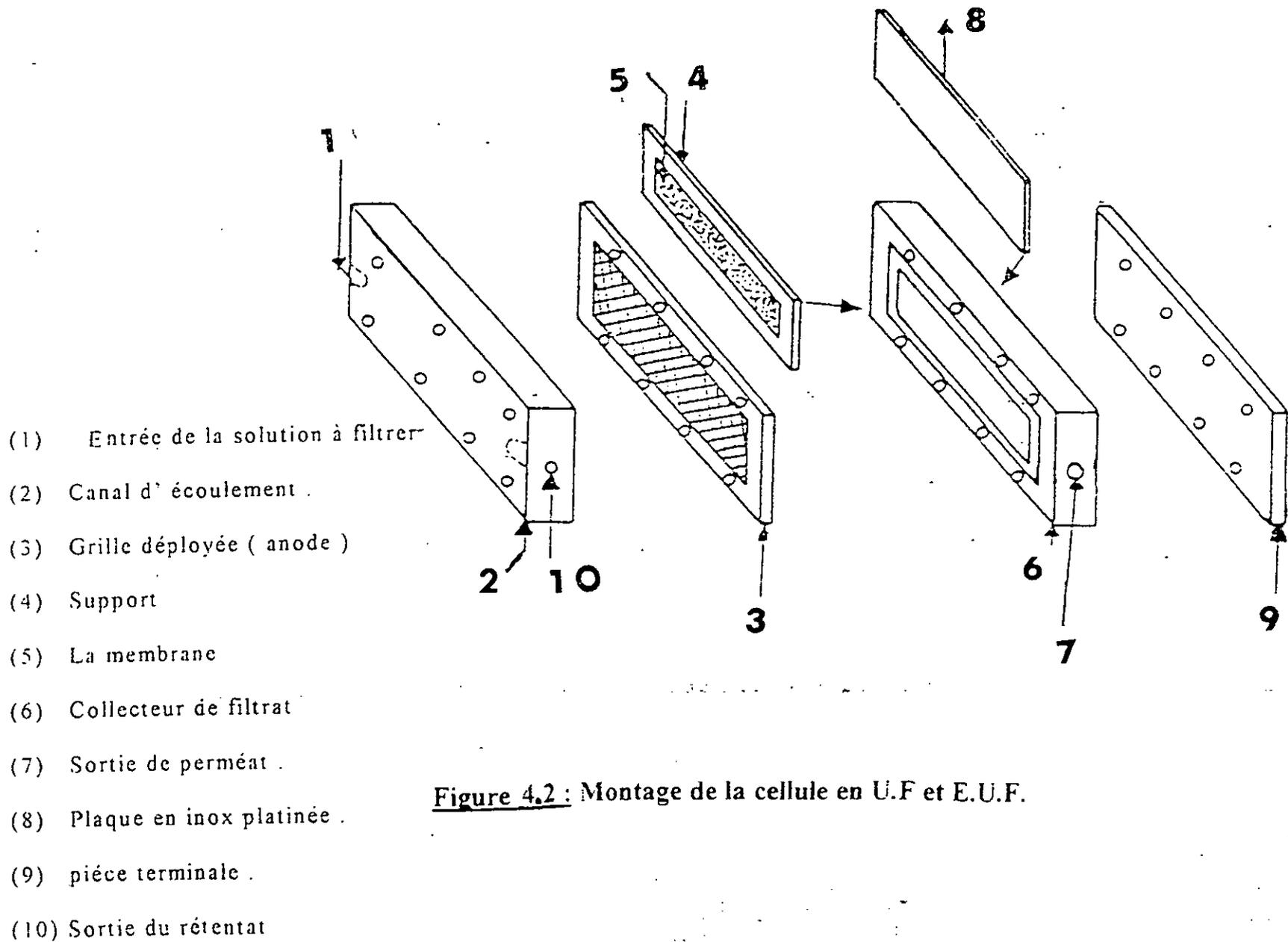


Figure 4.2 : Montage de la cellule en U.F et E.U.F.

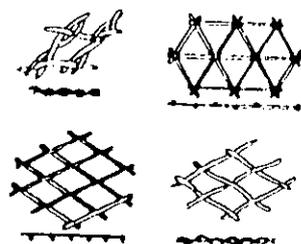


Figure 4.3: Grille déployée en métal platiné

4.4.2. La solution tampon

La solution tampon est une solution phosphate sodique préparée dans les proportions suivantes:

KH_2PO_4	9,1 g/l
$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,9 g/l

Ce tampon permet de maintenir nos solutions protéiques à un pH égale à 7,2

4.4.3. La B.S.A

Nous avons utilisé dans cette étude, pour fluides biologiques, des solutions "modèles" de B.S.A reconstituées à partir de poudre de B.S.A commercialisée par SIGMA Co., sa pureté est de 98%, elle contient 15,7% d'azote et son poids moléculaire est de 69 000 Daltons. Rappelons que cette protéine est de bas point isoélectrique.

4.5. Caractéristiques des solutions

Les solutions sont azidées à 0,02% afin d'éviter le développement bactérien et de faciliter leur conservation à 4°C.

La variation de la viscosité μ , en fonction de la concentration en macromolécules, suit la loi de la forme [98]:

$$\mu = 0,0009086 \exp(0,00244C^2) \quad (33)$$

La diffusivité des macromolécules en solution aqueuse peut être estimée au moyen de l'équation de Flory. Elle varie avec la viscosité, et donc avec la concentration, ainsi qu'avec la température suivant la loi de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{h \cdot T}{6 \pi \mu R_p} \quad (34)$$

où h : constante de Boltzmann

T : température

μ : viscosité dynamique

R_p : rayon de la particule de diffusion

La valeur du coefficient de diffusion varie peu dans les domaines de nos conditions de travail. SELVEY et al., 1987 [99] ont mesuré les coefficients de diffusion de solutions aqueuses de B.S.A et les trouvent relativement proches jusqu'à une concentration de B.S.A de 100g/l. N. MAMERI 1987 [100] travaillant sur l'ultrafiltration de macromolécules confirment que dans un domaine précis de travail, la concentration influe peu sur le coefficient de diffusion.

La masse volumique des solutions est simplement calculée à partir de la teneur massique en protéines, au moyen de la relation:

$$\rho = \frac{\text{Masse du soluté} + \text{Masse du solvant}}{\text{Volume du solvant}} \quad (35)$$

la connaissance de ρ et de μ nous permet de calculer le nombre de Reynolds en fonction de la vitesse de la solution dans la cellule et donc de connaître le régime d'écoulement à l'intérieur de celle-ci.

Pour une solution de B.S.A à 10g/l, à pH=7,2 et T=22°C circulant à une vitesse de 0,544 m/s, les caractéristiques physiques de cette solution sont les suivantes:

Masse volumique	$\rho = 1010 \text{ kg/m}^3$
Viscosité	$\mu = 9,10 \cdot 10^4 \text{ Pa.s}$
Diffusivité	$D = 6,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Reynolds	$Re = 12668$

4.6. SUIVI DES EXPERIENCES

Tout au long de nos expériences, nous contrôlons et ajustons le débit de recirculation et la pression transmembranaire.

Après chaque expérience, la perméabilité de la membrane à l'eau distillée préfiltrée est déterminée. S'il y a un fort colmatage, nous prenons des conditions de décolmatage plus vigoureuses.

Pour déterminer le flux de perméation, nous effectuons les mesures de débit par empôtage rapporté à l'unité de surface de la membrane.

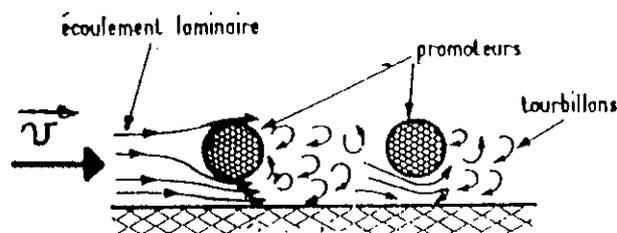
Le perméat extrait en continu est en permanence recyclé dans le bac d'alimentation afin de maintenir la concentration constante en protéines dans la boucle de recirculation.

La mesure de perméation au solvant des membranes neuves «préconditionnées» (c'est à dire ayant subies un rinçage, une adsorption pendant 24 heures, puis un rinçage abondant) nous renseigne sur leur perméabilité hydraulique.

En reprenant ensuite les conditions de vitesse et de pression de l'ultrafiltration, nous avons menés les mêmes expériences en électro-ultrafiltration avec toutefois une variante pour chacune des membranes.

4.7. L'oxyde d'aluminium. Alumine. Al_2O_3 .

L'alumine utilisée est sous forme de poudre blanche insoluble dans l'eau. Sa granulométrie est comprise entre 0,062 mm et 0,2 mm. Les figures 4.3.a,b et c représentent l'action de promoteur de turbulence granulaire inerte de l'alumine au voisinage de la membrane. Les grains d'alumine sont générateurs de tourbillons.



a/

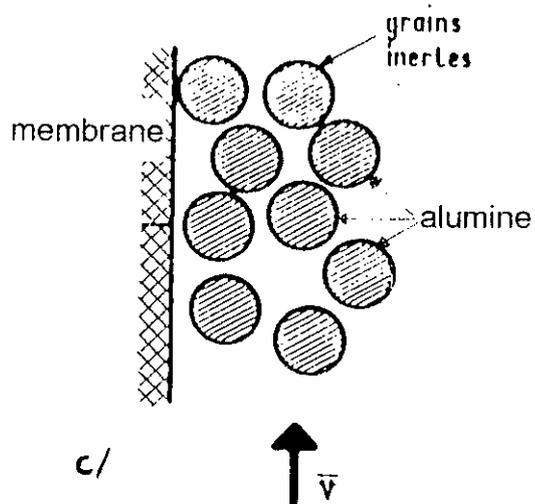
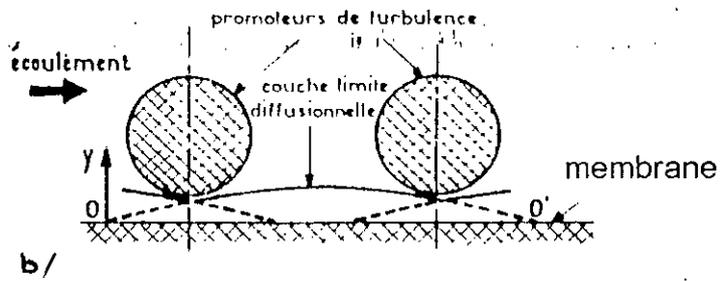


Figure 4.4: Action de promoteur de turbulence granulaire inerte au voisinage de la membrane.

4.8. Alimentation électrique.

Un générateur de tension stabilisée continu de 0-15 V et 0-30 V permet d'imposer le voltage désiré. Le champ électrique responsable de la migration des protéines est déterminé par la valeur de la tension appliquée rapportée à la distance entre les électrodes dont la valeur est de 2,3 cm.

4.9. REGENERATION DE LA MEMBRANE

En fin d' ultrafiltration, nous réalisons un cycle complet de nettoyage du système et de la membrane in situ. Ce cycle comporte les phases successives de circulation :

- d'eau chaude à 40°C,
- *5 mn sans pression,
- *5 mn avec pression,
- d'une solution de détergent,
- *10 mn sans pression,
- *10 mn avec pression,
- d'eau chaude,
- d'une solution alcoolisée,
- d'eau sous pression jusqu'à obtenir un rétentat et un filtrat clairs.

Le cycle de régénération est d'environ 60 mn.

Cette opération vise à retrouver les propriétés nominales de la membrane.

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET COMMENTAIRES

Toutes les expériences sont menées à une température de 22°C se stabilisant à 25°C lorsque l'expérience se poursuit au delà de 30 mn.

Le pH des solutions de départ est de 7,2 et reste constant en ultrafiltration. Lors de l'électro-ultrafiltration, le pH des solutions finales atteint une valeur de 6,7.

Régulièrement, deux à trois essais sont menés afin de s'assurer de la répétabilité des résultats obtenus.

5.1. MEMBRANE GR 61 PP.

5.1.1 Ultrafiltration au solvant

Cet essai est destiné à déterminer la perméabilité hydraulique de la membrane après mise en contact de celle-ci avec une solution proteique de B.S.A à 50 g/l pendant 18 heures à 20°C.

La figure 5.1 présente les perméabilités au solvant de la membrane neuve, de la membrane adsorbée et de la membrane après ultrafiltration avec une solution à 5 g/l de B.S.A. La membrane a une perméabilité initiale de $320 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Après adsorption, elle est de $280 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$, soit un abattement de 12%. Ce qui montre une affinité de la membrane envers la B.S.A. Ceci pourrait s'expliquer par la charge globale nette de la BSA, négative à ce pH, qui est éloignée par répulsion électrostatique à l'aide des charges négatives de la membrane correspondant aux groupes sulfonates dont est constitué le polymère de la membrane

5.1.2. Ultrafiltration de solutions de B.S.A

5.1.2.1. Influence de la pression

L'étude de l'influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat à différentes vitesses de recirculation a été menée pour des solutions de B.S.A à des concentrations de $C=5 \text{ g/l}$, $C=16 \text{ g/l}$, et $C=32 \text{ g/l}$ (Fig.5.2, 5.3 et 5.4). Les vitesses de recirculation sont pour chacune des concentrations de $v=0,277 \text{ m/s}$; $v=0,554 \text{ m/s}$, $v=0,831 \text{ m/l}$, $v=1,108 \text{ m/s}$, $v=1,385 \text{ m/s}$ et $v=1,662 \text{ m/s}$.

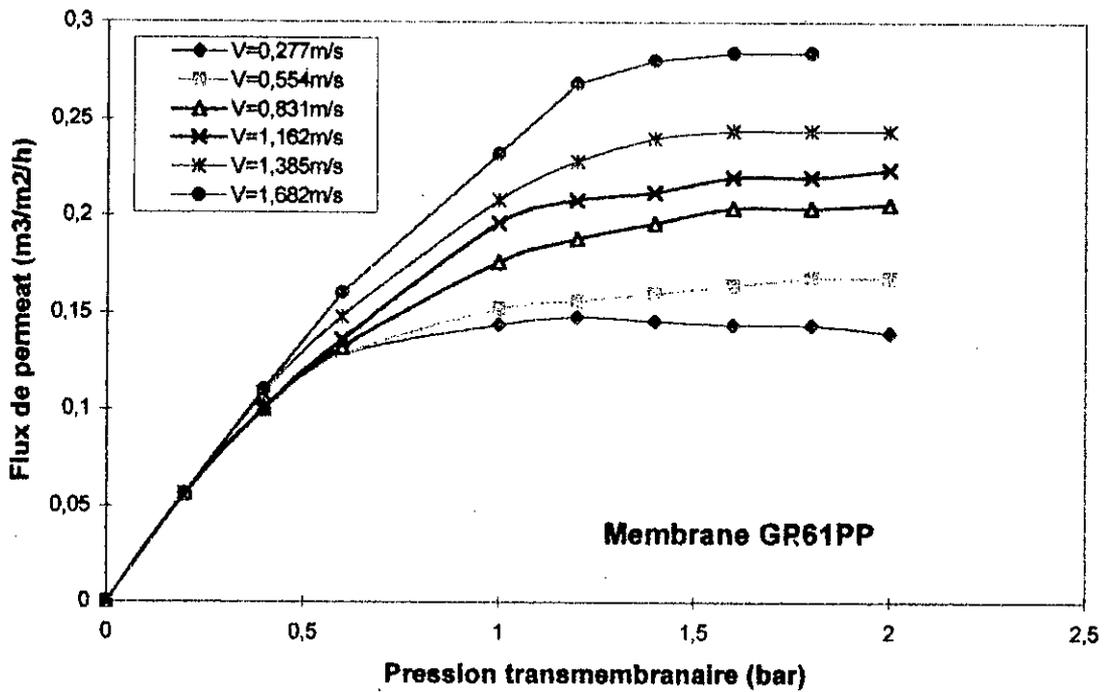


Figure 5.3 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat, concentration en BSA 16g/l, T=20°C, pH=7.2

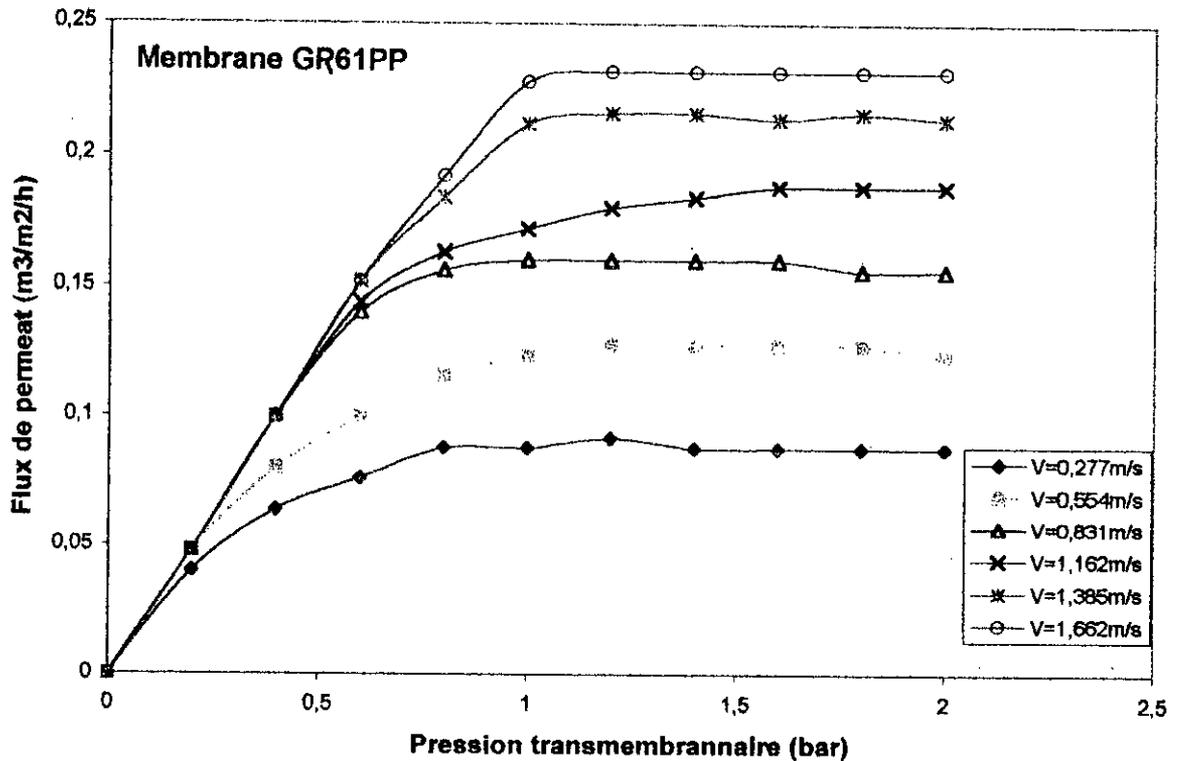


Fig.5.4 influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat concentration en BSA 32g/l, T=20°C, pH=7,2

La pression transmembranaire varie de $\Delta P=0,1$ bar à $\Delta P=2$ bars.

Toutes les courbes ont la même allure. Le flux de perméat augmente linéairement avec l'augmentation de la pression pour ensuite se stabiliser à une pression transmembranaire toujours supérieure à 1 bar. Pour l'ensemble des résultats de l'ultrafiltration le flux de perméat est d'autant plus grand que la vitesse est importante.

Trois conclusions peuvent être déduites de ces expériences:

- 1- la vitesse perturbe l'établissement de la couche de polarisation de concentration. Le régime d'écoulement du fluide à l'intérieur de la cellule est laminaire pour les vitesses de $v=0,118$ m/s et de $v=0,277$ m/s il est turbulent transitoire pour les vitesses de $v=0,544$ m/s et de $v=0,831$ m/s, turbulent à partir de la vitesse $v=1,108$ m/s
- 2- Au delà d'une certaine pression limite, qui augmente toutefois avec la vitesse, l'établissement de la couche de polarisation limitant le flux de perméation est irrémédiable. Le flux de transfert de matière est maximal "ou plutôt atteint une limite", il y a alors colmatage de la membrane.
- 3- L'augmentation de la concentration initiale en protéine contribue à la réduction du transfert de matière du solvant. Le flux de perméation J_v se tassant lorsque la concentration augmente.

5.1.2.2. Influence du temps d'ultrafiltration.

Les figures 5.5 à 5.9 illustrent le flux de perméat en fonction du temps et cela pour les mêmes vitesses utilisées lors de l'établissement des courbes de polarisation que précédemment en fixant la pression à 1 et à 1,6 bars La concentration est de $C_0=5$ g/l (Fig. 5.5 et 5.6).

Pour les vitesses de $v=0,277$ m/s, $v=1,108$ m/s et $v=1,662$ m/s, les pressions transmembranaires sont, pour les vitesses données, de $\Delta P=0,8$ bar, $\Delta P=1,2$ bar et $\Delta P=1,8$ bars. La concentration est de $C_0=32$ g/l (Fig. 5.7, 5.8 et 5.9).

Pour l'ensemble des courbes, nous observons d'abord une diminution rapide du flux de perméat pendant les dix premières minutes pratiquement dans tous les cas de figures, suivi d'une stabilisation de ce flux. Cette évolution est expliquée par

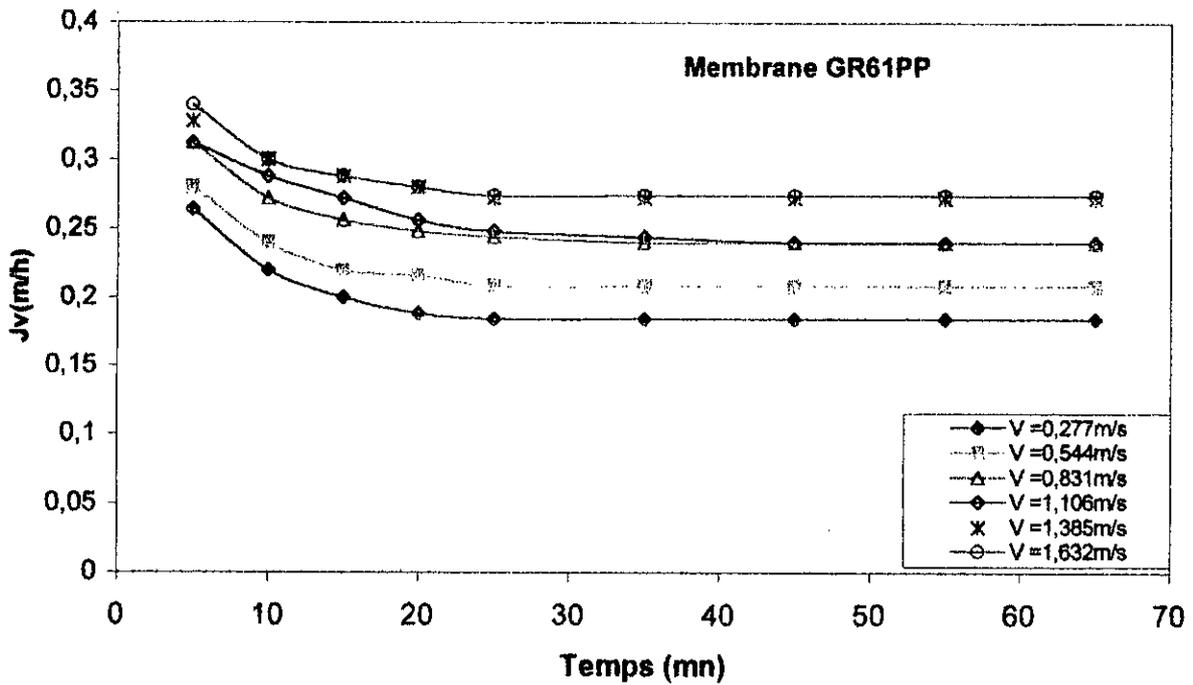


Fig. 5.5 influence de la vitesse sur le débit de perméat
 BSA = 5g/l; $\Delta P = 1$ Bar; $T = 25$ °C; $pH = 7.2$

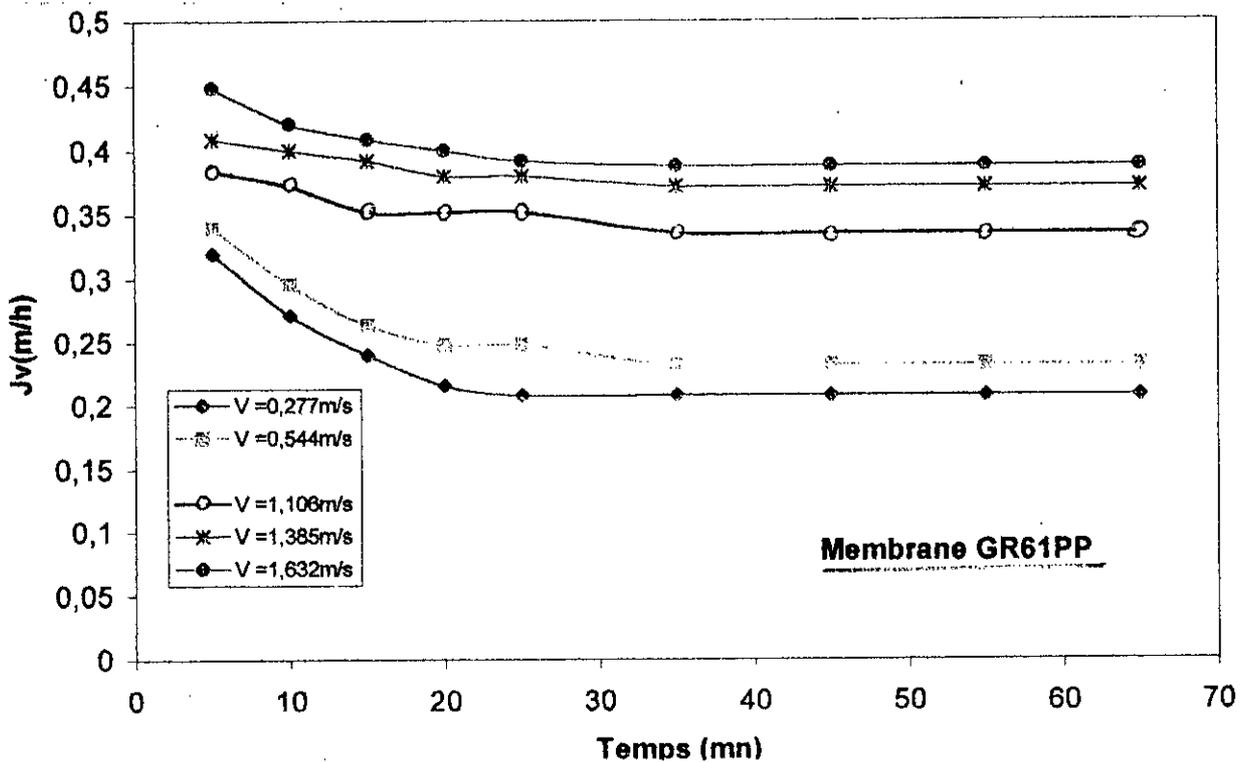


Fig. 5.6 Influence de la vitesse de recirculation sur le flux de perméat en fonction du temps
 Concentration en BSA $C_0 = 5$ g/l, $T = 22$ °C, $\Delta P = 1,6$ Bar, $pH = 7,2$

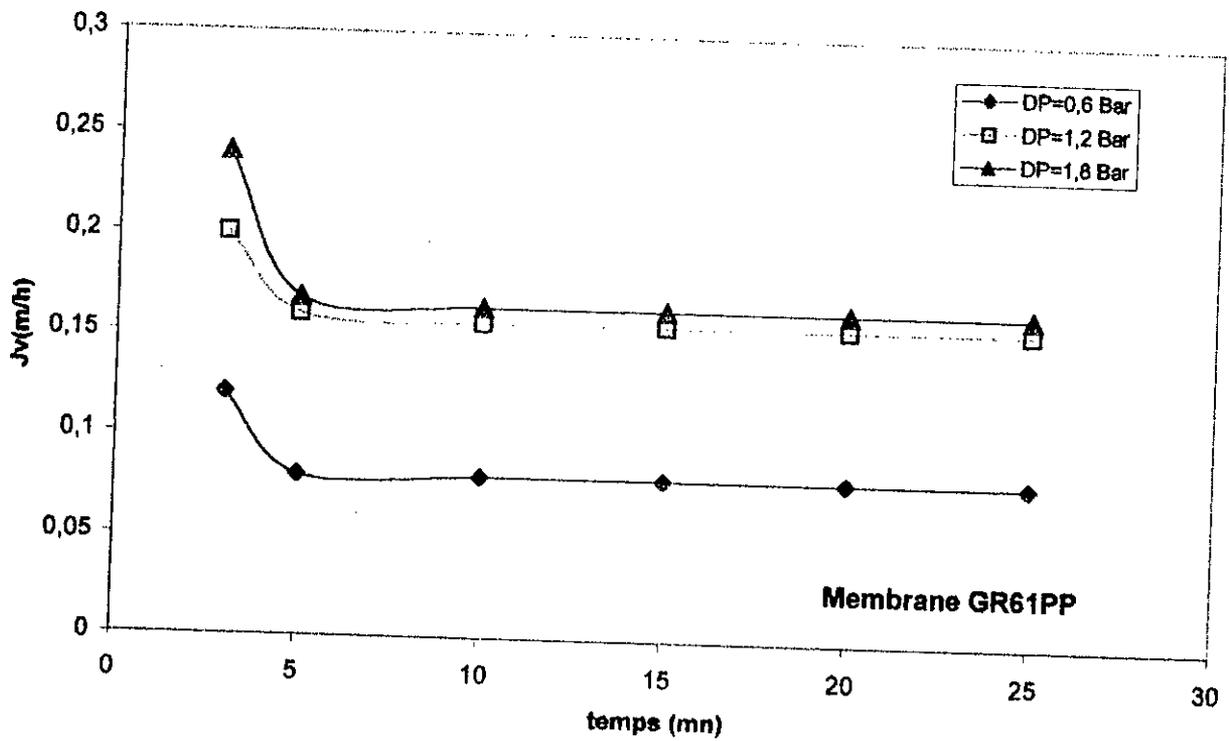


Fig. 5.7 Influence de la pression transmembranaire sur le flux du perméat en fonction du temps
 $Co=32$ g/l, $V=0,277$ m/s, $pH=7,2$, $T=22$ °C

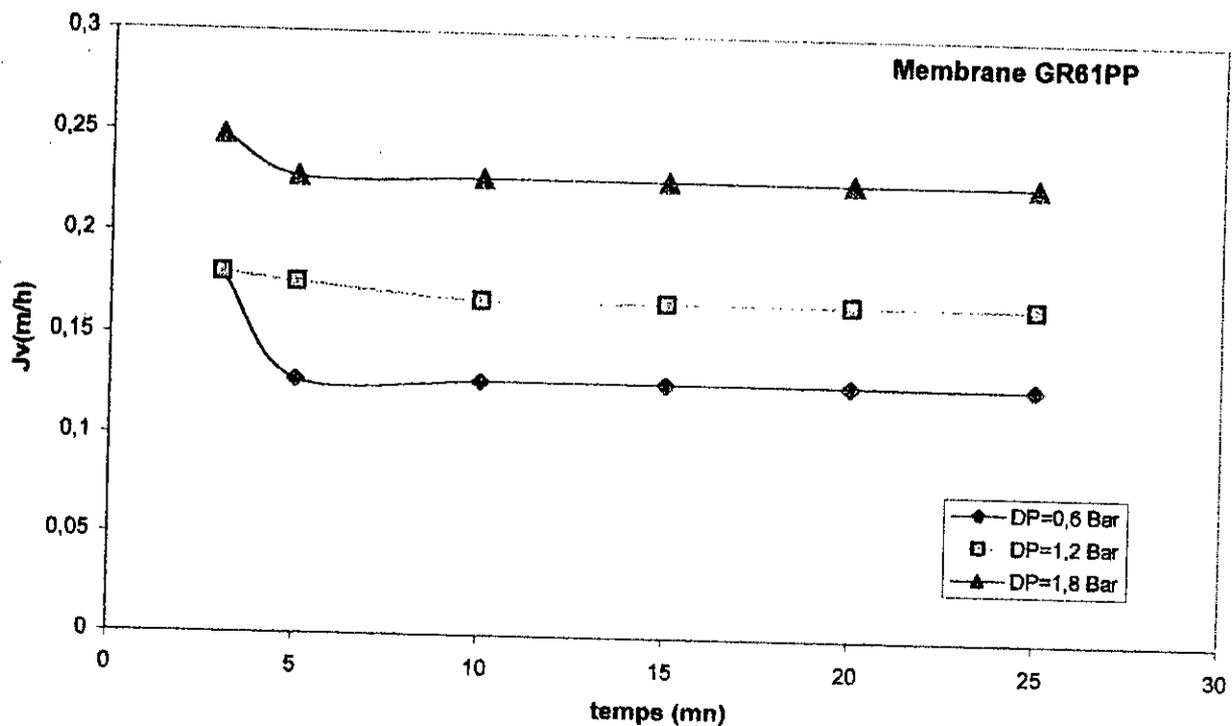


Fig. 5.8 Influence de la pression transmembranaire sur le flux du perméat en fonction du temps
 $Co=32$ g/l, $V=1,108$ m/s, $pH=7,2$, $T=22$ °C

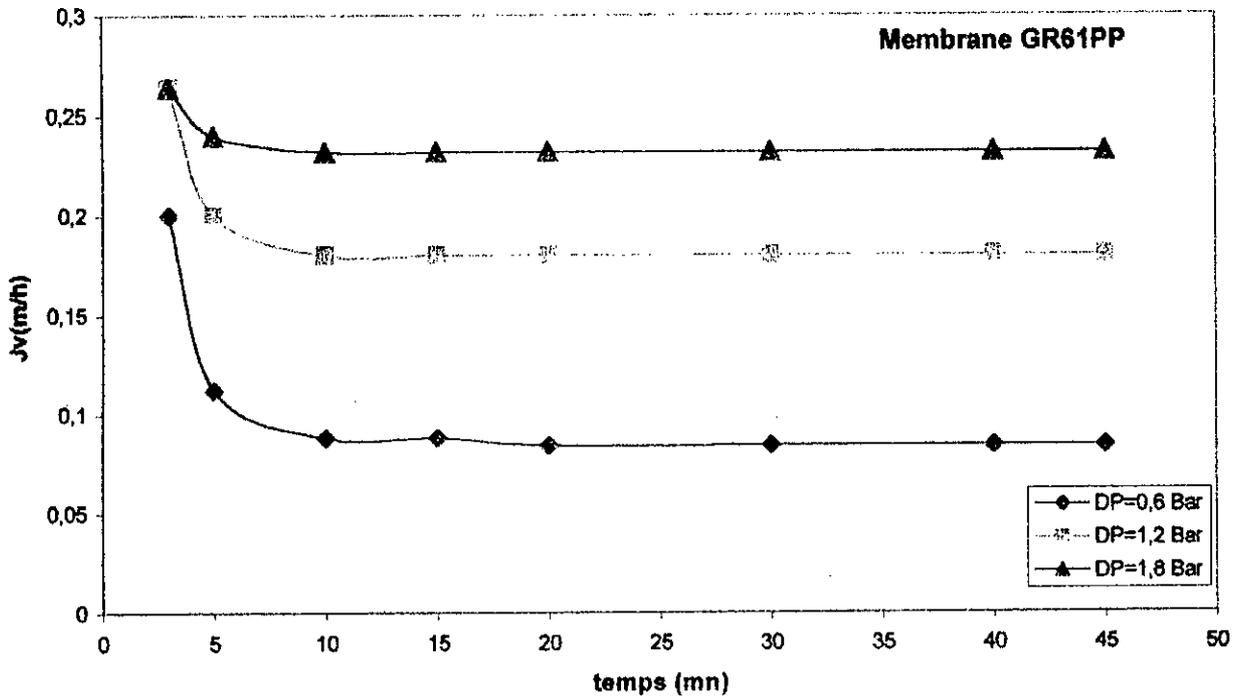


Fig. 5.9 influence de la pression transmembranaire sur le flux du perméat en fonction du temps
 $C_0=32 \text{ g/l}$, $V=1,662$, $\text{pH}=7,2$, $T=22 \text{ }^\circ\text{C}$

l'établissement d'un équilibre entre le déplacement des macromolécules vers la membrane par convection et l'éloignement des macromolécules par la turbulence régnante à proximité de la membrane.

5.1.2.2.1. Effet de pression

Toutes les courbes (Fig.5.5 à 5.9) attestent qu' en premier lieu, il y a diminution du débit de perméat -ce qui correspond à la mise en place de la polarisation et du colmatage- puis qu'ensuite cette grandeur se stabilise à une valeur d'équilibre.

La mise en place de la polarisation est d'autant plus rapide que la solution est concentrée. Lorsque les pressions imposées sont supérieures à la pression d'établissement de la polarisation, le flux de perméat diminue avec la pression.

Ceci s'explique par le fait qu'au delà de l'établissement de la polarisation, la pression a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche de polarisation et donc la résistance de la membrane.

5.1.2.2.2. Effet de la vitesse de recirculation

Au vu des résultats expérimentaux, il se dégage une tendance générale à l'augmentation du débit de perméat avec la vitesse dans le domaine des faibles et moyennes vitesses de recirculation du fluide..

Paradoxalement, ces vitesses correspondent à un régime laminaire ($v=0,277$ m/s, $Re= 3066$) et transitoire turbulent ($v= 0,544$ m/s, $Re=6030$).

L'établissement du régime turbulent commence à $v=1,108$ m/s ($Re=12260$)

Ce qui fait penser que le promoteur de turbulence (anode en électro-ultrafiltration) ne peut jouer son rôle que si la turbulence n'est pas naturellement importante et que c'est surtout dans un écoulement laminaire ou dans écoulement transitoire que le promoteur de turbulence peut s'avérer intéressant. Il est clairement établi que la combinaison du champ électrique avec le promoteur de turbulence (grille en métal déployé) n'aurait de l'impact qu'à des faibles vitesses de recirculation.

5.1.2.2.3. Effet de concentration

Lorsque l'on passe d'une faible concentration à une concentration plus importante (de $C_0=5$ g/l à $C_0=32$ g/l), il y a diminution de la vitesse de perméation. Cette décroissance est plus rapide dans le domaine des concentration élevées (Fig. 5.7, 5.8 et 5.9). Les temps d'atteinte du palier relevés respectivement pour les concentration de $C_0=5$ g/l ($t= 20$ mn) et $C_0=32$ g/l ($t= 5$ mn) aux différentes vitesses ne sont pas les mêmes.

L'augmentation de la concentration de la solution est la cause d'apport supplémentaire de solutés à la paroi membranaire qui modifient les interactions membrane-solution dans le sens d'une fixation plus importante de protéines à la membrane.

5.1.3. Electro-ultrafiltration combinée avec un promoteur de turbulence:

Rappelons que le promoteur de turbulence fixe est du type grille déployée et a le rôle d'électrode (anode) en électro-ultrafiltration.

5.1.3.1. Mesure de la densité de courant dans la cellule d' E.U.F

L'intensité du champ électrique, E , ayant son importance en E.U.F., l'intensité I et la tension U sont suivis en permanence. Nous constatons que nous opérons en zone faradique dans le domaine de tension U utilisé (Fig.5.10).

5.1.3.2. Détermination du flux électro-osmotique.

La figure 5.11 montre l'effet du champ électrique sur le flux de perméation du solvant pur. Le flux au champ nul ($E=0$ V/m) est induit par la légère pression (non lisible sur notre manomètre) due à la vitesse nécessaire à la compensation de la perte de charge dans la cellule et au maintien de la température dans celle ci.

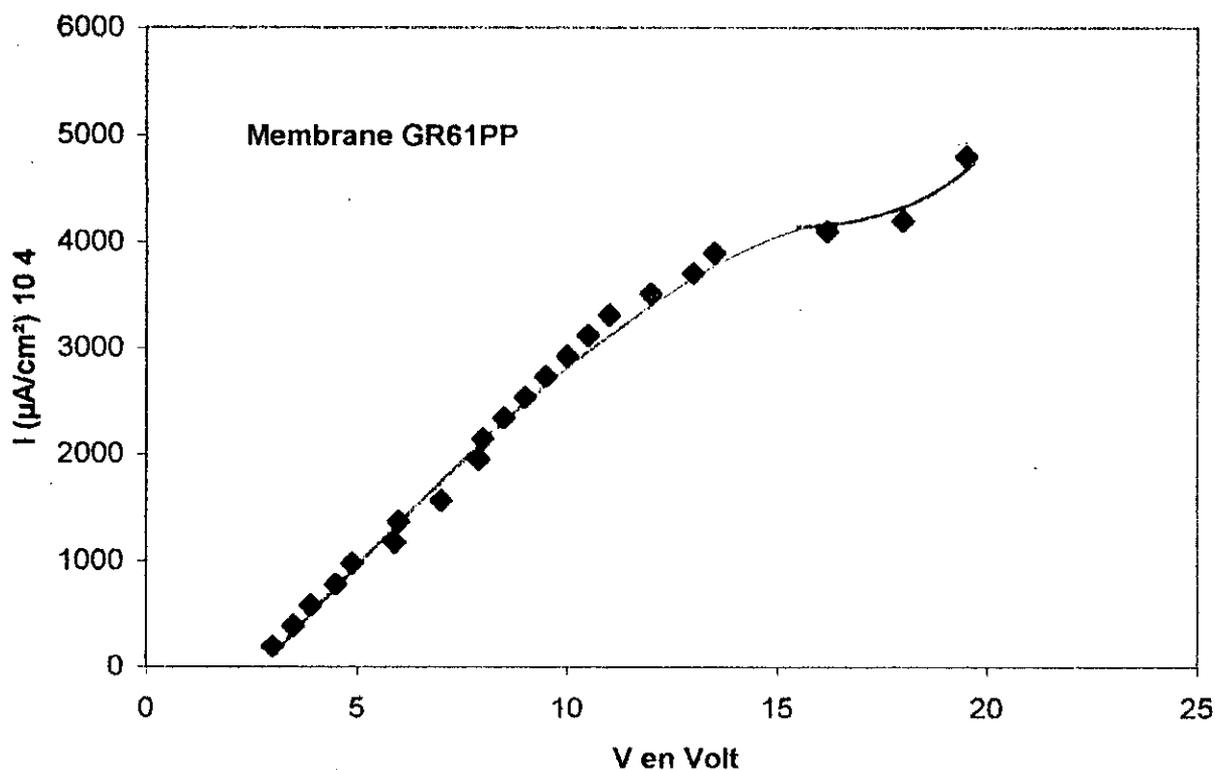


Fig. 5.10 Evolution de courant en fonction de la tensions électrique.
solvant pH:7 , T= 20 °C

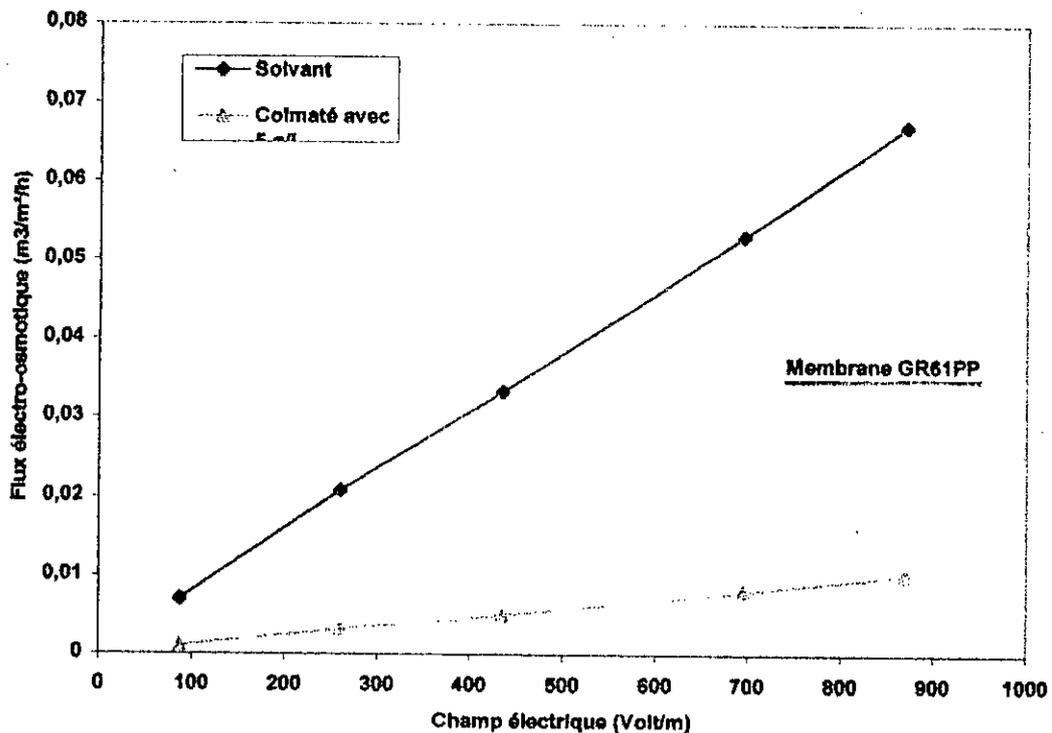


Fig. 5.11 Evolution du flux électro-osmotique en fonction du champ électrique
 Concentration en BSA 5 g/l, T=20 °C, pH7.2 , DP =0.1 bar

Le principe de détermination du flux électro-osmotique consiste à appliquer un champ électrique de part et d'autre de la membrane. Les électrodes sont à égale distance de la membrane. Lorsque les niveaux de fluide sont à l'équilibre, la différence de niveau des solutions entre le niveau initial et l'état d'équilibre correspond au transport par électro-osmose à travers la membrane.

Le calcul du flux électro-osmotique se fait à partir des mesures de variations du volume de perméat en fonction du temps.

La pente $K_{e0}=21,1 \text{ m}^2/\text{sV}$ de la droite représente le coefficient électro-osmotique de la membrane propre et $K_{e0c}=3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sV}$ est le coefficient électro-osmotique de la membrane conditionnée avec une solution de B.S.A de $C_0=5 \text{ g/l}$.

Ceci nous permet de dire qu'au cours du temps, pour une électro-ultrafiltration donnée, le flux varie. Cela s'explique qualitativement par l'augmentation de la polarisation de concentration due à l'électro-osmose elle même.

Les produit $K_{e0} \cdot E$ et $K_{e0c} \cdot E$ donnent les flux électro-osmotiques J_{e0} et J_{e0c} pour

une membrane propre et conditionnée. Cela nous permet d'évaluer l'importance du flux électro-osmotique pour la membrane aux différents champs électriques.

Nous observons que l'augmentation du champ de $E=87 \text{ V/m}$ à $E=870 \text{ V/m}$ permet une amélioration du flux, celle-ci passant de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ à $65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ (de $6,5 \text{ l/m}^2/\text{h}$ à $65 \text{ l/m}^2/\text{h}$). Ce qui n'est pas à négliger.

LENTSCH (71) montre que le flux électro-osmotique peut atteindre 15% du flux total du solvant pour une membrane polysulfonée. Par contre VISVANATHAN (55) et RIOS (64) ont montré que ce flux est négligeable.

5.1.3.3. Effet du champ électrique sur les performances de l'U.F de la B.S.A:

Les figures 5.12, 5.13 et 5.14 montrent l'évolution du flux de perméat en fonction du champ électrique pour des vitesses de $v=0,138 \text{ m/s}$, $v=0,277 \text{ m/s}$ et $v=0,544 \text{ m/s}$ pour une pression de $\Delta P=1,8 \text{ bar}$ et des concentrations de B.S.A $C_0=5 \text{ g/l}$, $C_0=16 \text{ g/l}$ et $C_0=32 \text{ g/l}$.

Nous observons une linéarité entre le flux de perméat et le champ électrique jusqu'à une valeur maximale. Au delà la courbe s'incurve. Il y a donc établissement de la couche de polarisation de concentration jusqu'à des champs électriques de l'ordre de $E_1=700 \text{ v/m}$ pour une vitesse de $v=0,138 \text{ m/s}$ (régime laminaire) et de $E_2=450 \text{ V/m}$ pour les vitesses $v=0,277 \text{ m/s}$ et $v=0,544 \text{ m/s}$ (régime turbulent transitoire).

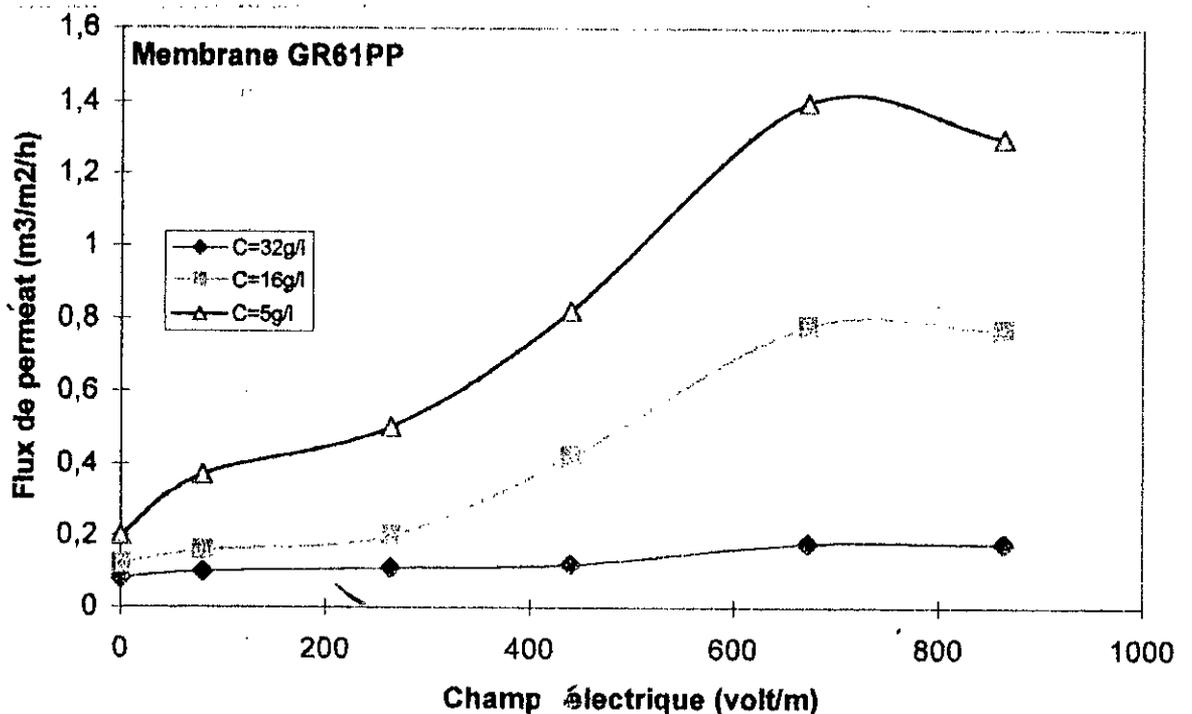


Fig.5.12 Evolution du flux de perméat en fonction du champ électrique, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.2$, $\Delta P=1.8\text{bar}$, $v=1.308\text{m/s}$

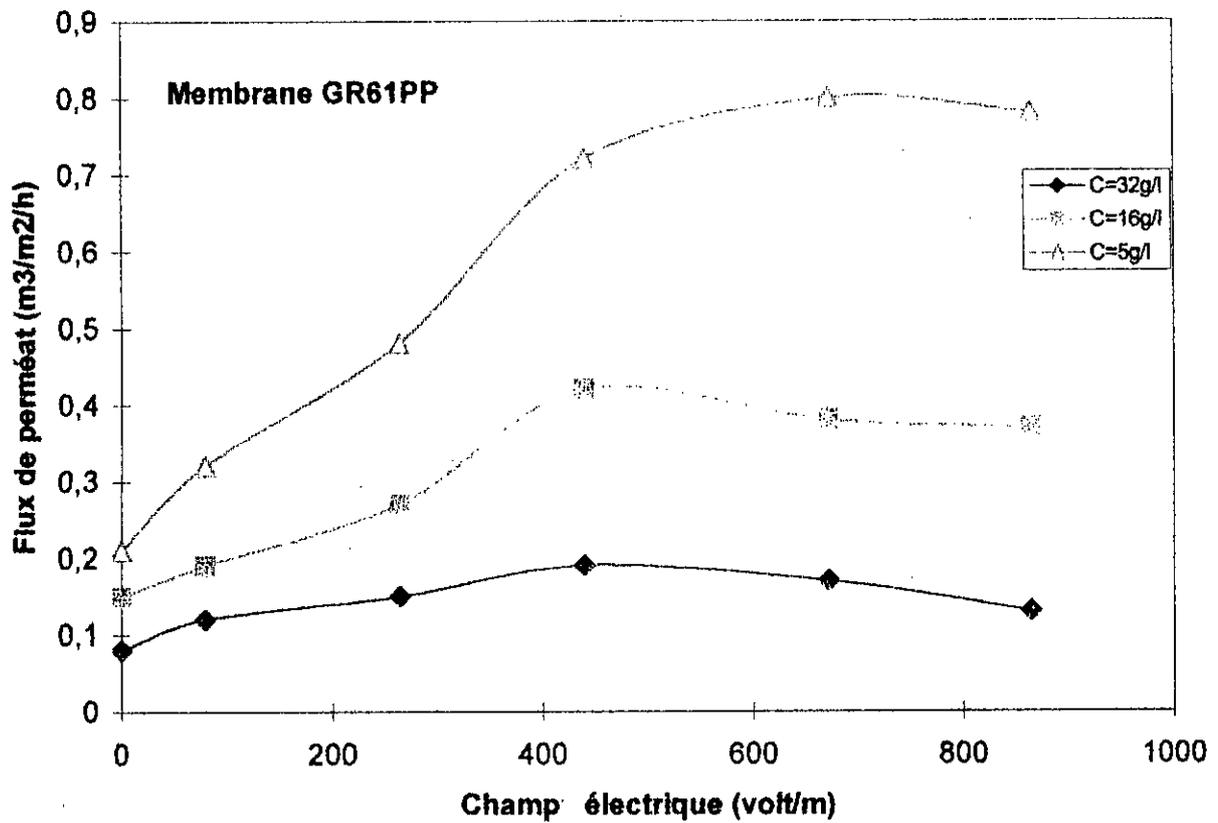


Fig.5.13 Evolution du flux de perméat en fonction du champs électrique, T=20°C, pH=7.2, DP=1.8bar, V=0.277m/s

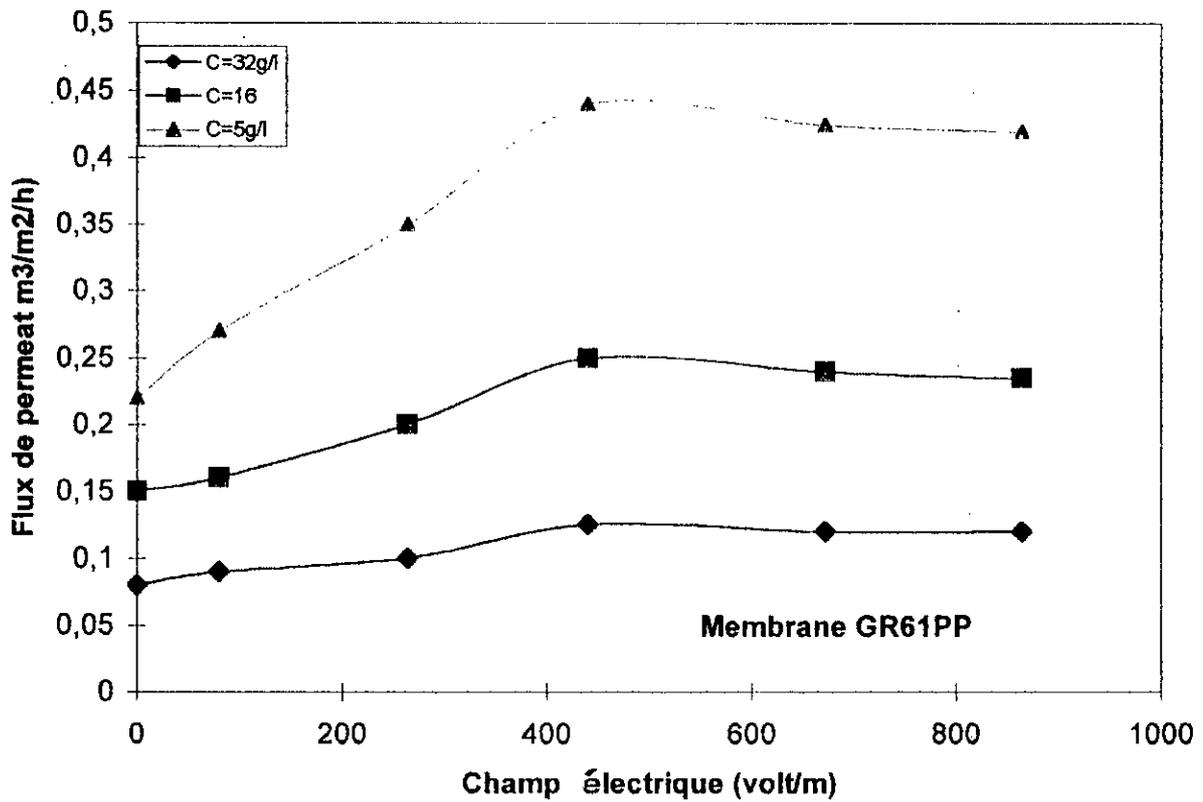


Fig.5.14 Evolution du flux de perméat en fonction du champs électrique, T=20°C, pH=7.2, ΔP=1.8bar, V=0.544m/s

E_1 et E_2 correspondent aux champs à partir desquels le transport de la B.S.A par migration électrophorétique et par diffusion ne compense plus la convection moléculaire vers la membrane. Ces mêmes observations ont été décrites par LENTSCH 1993 [71].

5.1.3.4 Effet de pression

Nous appliquons à la membrane le protocole expérimental suivant. Pour des vitesses $v=0,277$ m/s, $v=0,544$ m/s et $v=0,831$ m/s et des pressions de 0 à 2 bars pour des concentrations $C_0=5$ g/l, $C_0=16$ g/l et $C_0=32$ g/l, nous faisons varier la tension appliquée au système de $U=10$ V et $U=16$ V correspondant à des champs électriques $E=260$ V/m, $E=435$ V/m et $E=695$ V/m.

Nous relevons simultanément les évolutions du flux de perméation J_v , de l'intensité électrique I et du pH du fluide (Fig.5.15 à 5.23). En comparant les résultats plusieurs faits sont à remarquer:

- 1- un premier fait est le gain considérable en flux de perméation imputable à l'utilisation du champ électrique E . Les valeurs du flux J_v relevées à l'équilibre en électro-ultrafiltration sont 2 à 3 fois supérieures à celles relevées en ultrafiltration.
- 2- Les paliers indiquant les valeurs limites des flux de perméation traduisant la polarisation secondaire sont obtenus à des pressions plus importantes comparativement à l'U.F classique (1,7 bars en E.U.F et 1 bar en U.F).
- 3- Le pH du perméat passe de 7,2 à 7,9. ceci résulte probablement d'une production, par électrolyse, d'ions OH^- à la cathode. Le pH du rétentat varie peu et devient légèrement acide (pH=6,8).
- 4- Le débit de perméation augmente linéairement avec la pression appliquée jusqu'à une valeur limite due à la concentration de polarisation. Cette limite de pression dépend du champ appliqué et de la vitesse tangentielle du fluide. IRITANI [70] signale la même proportionalité entre le champ E et le flux de perméat.

5.1.3.5. Effet de vitesse

Déjà cité au paragraphe 5.1.2.2.2, nous confirmons que notre dispositif combinant le champ électrique et le promoteur de turbulence (grille), est plus

intéressant aux faibles vitesses. En effet, nous observons par rapport au cas où l'on opère sans champ, que les résultats sont d'autant meilleurs sous champ électrique que la vitesse est plus faible.

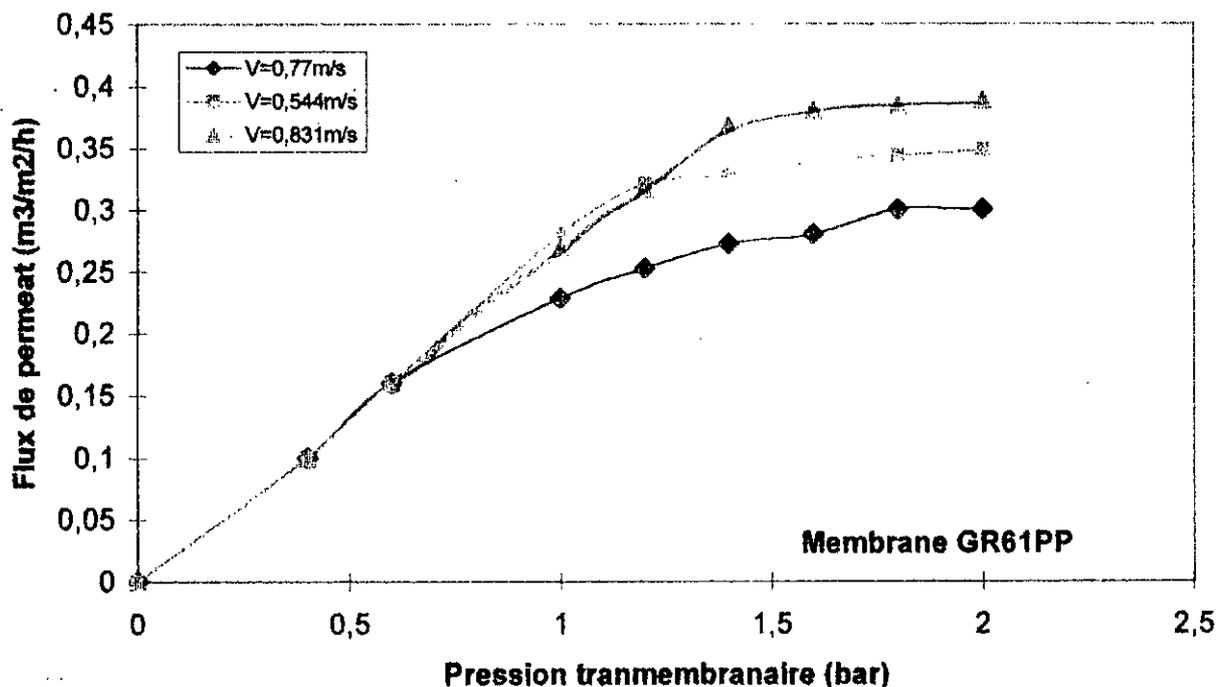


Fig.5.15 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de permeat, concentration en BSA 5g/l, T=20°C, pH=7.1 , E=260 V/m

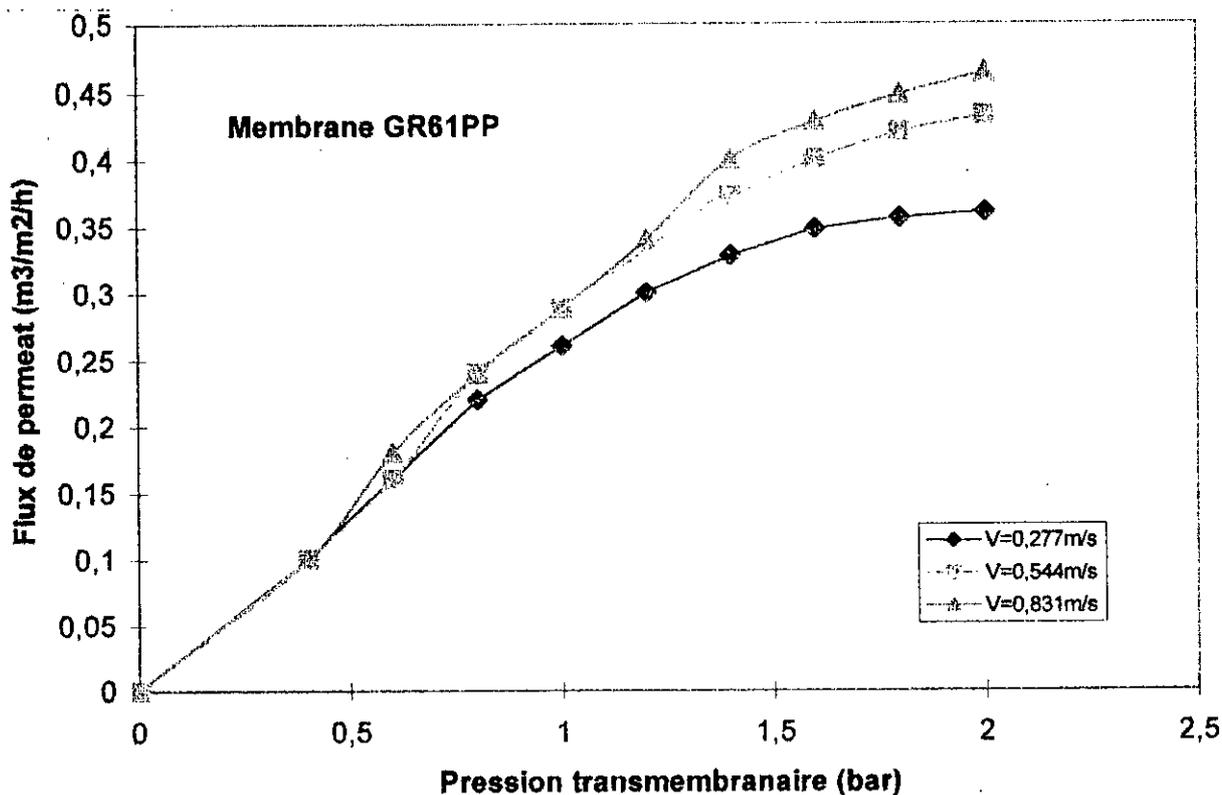


Fig.5.16 Evolution du flux de permeat en fonction de la pression transmembranaire Concentration en BSA 5g/l, T=20°C, pH=7.2, E=435 V/m

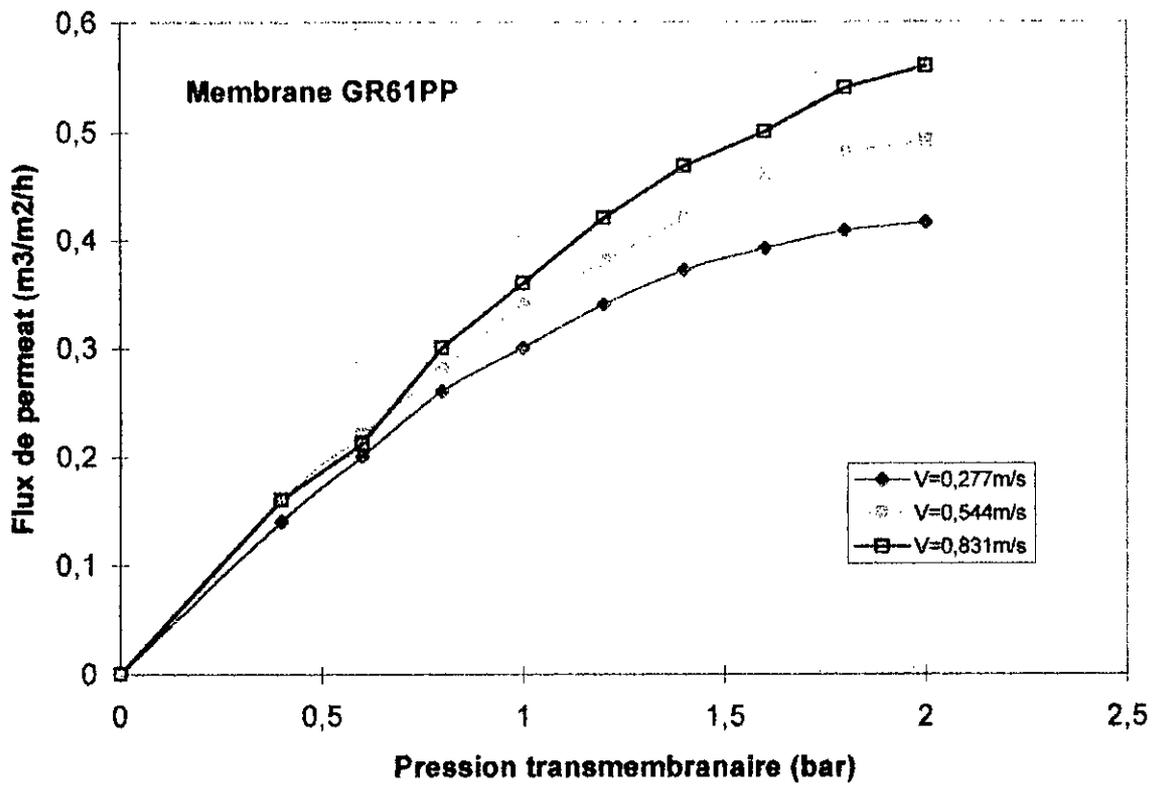


Fig.5.17 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de permeat, concentration en BSA 5g/l, T=20°C, pH=7.2, E=695V/m

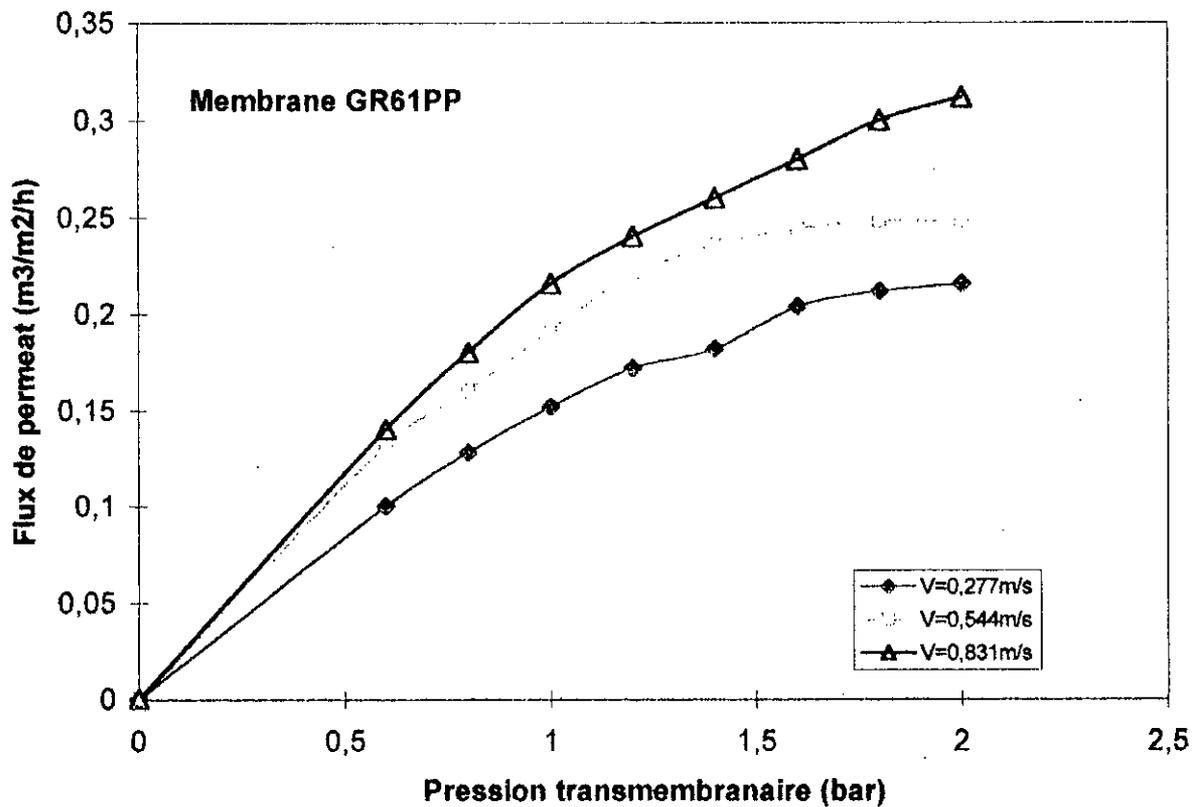


Fig.5.18 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de permeat, concentration en BSA 16g/l, T=20°C, pH=7.2, E=260V/m

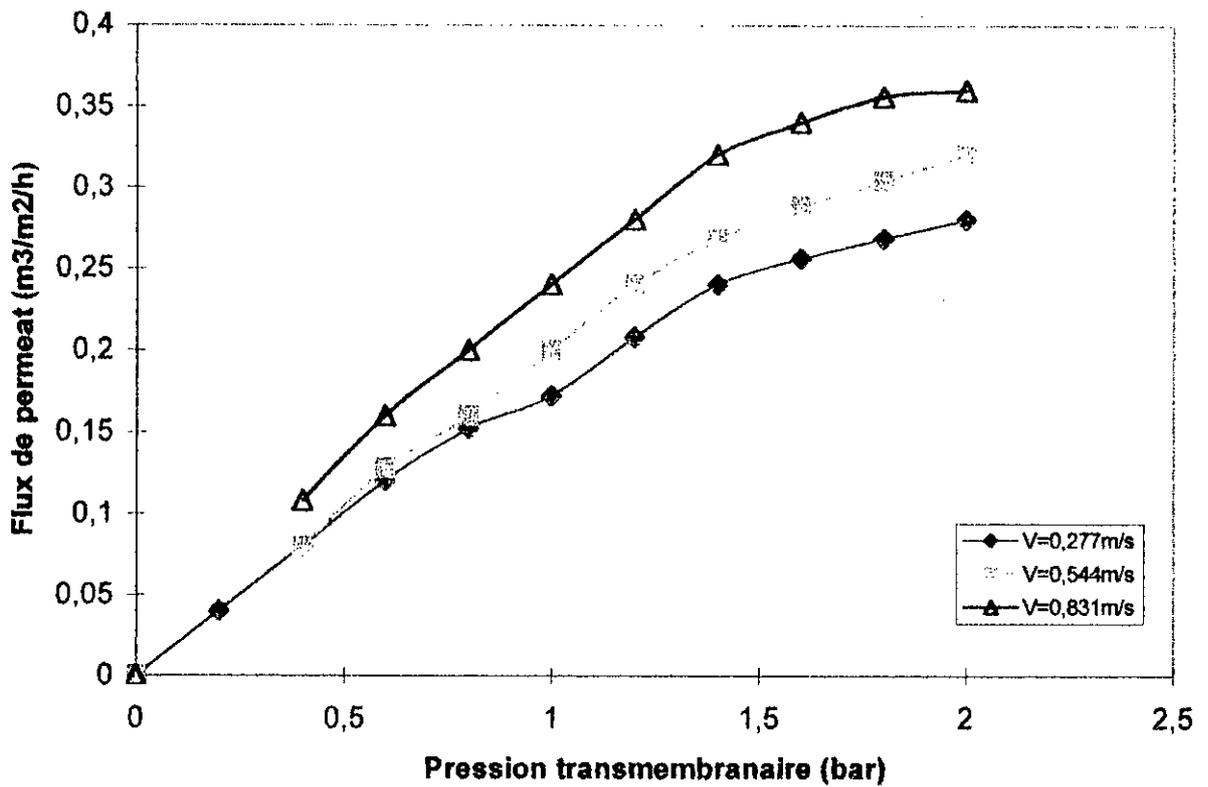


Fig.5,19 Influence de la pression transmembranaire en fonction du flux de perméat concentration en BSA $C_o=16\text{g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.2$, $E=435\text{V/m}$

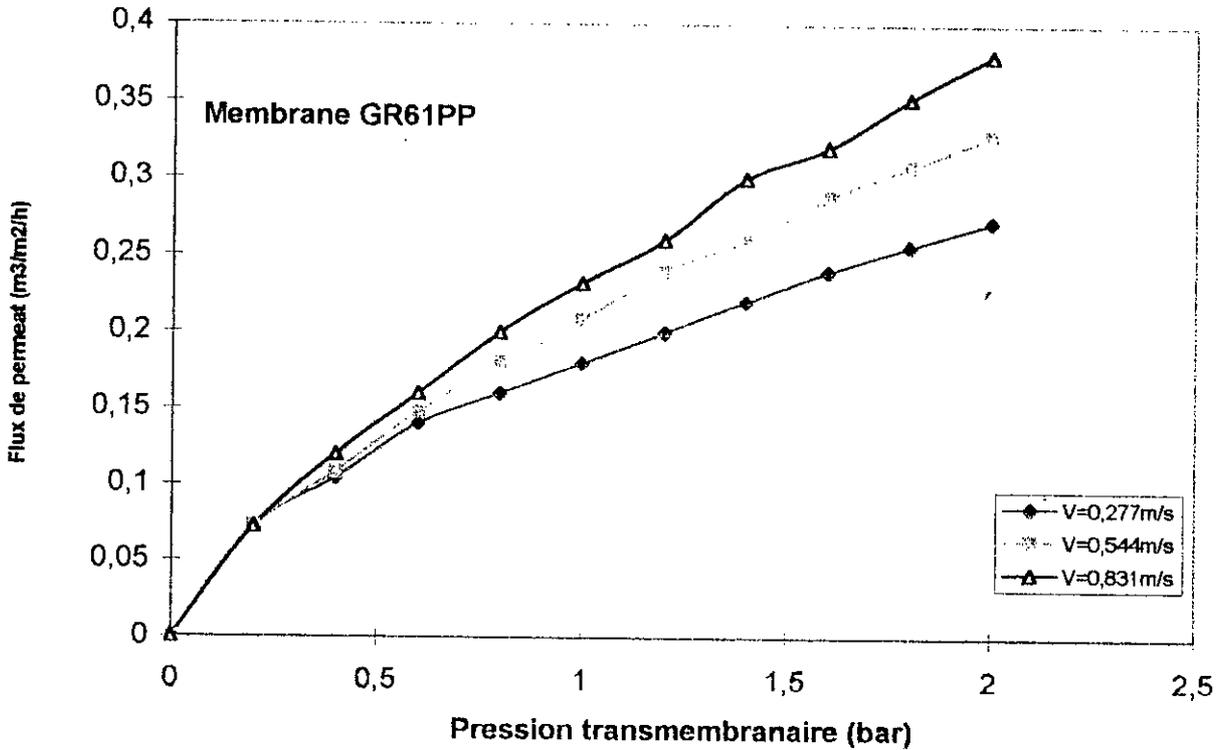


Fig.5.20 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat. concentration en BSA $C_o=16\text{g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.2$, $E=695\text{V/m}$

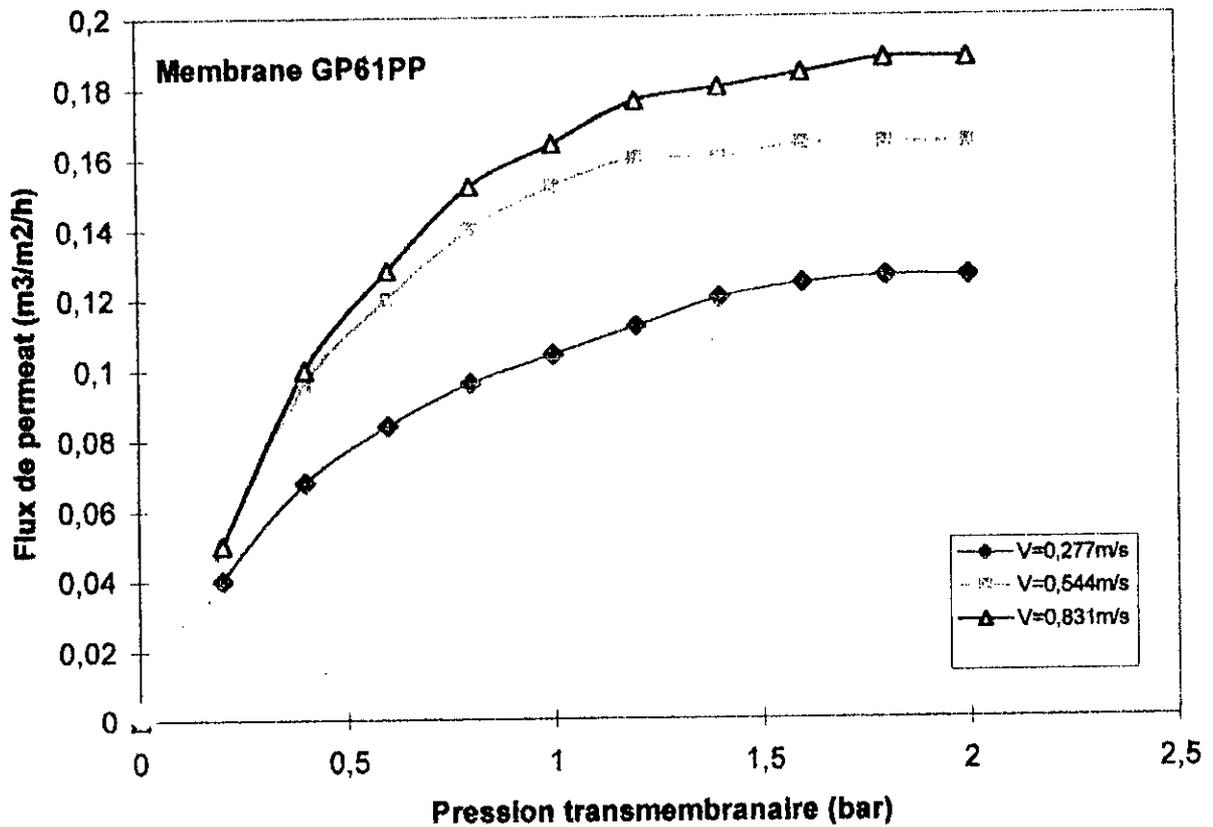


Fig.5.21 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de permeat.
concentration en BSA Co=32g/l, T=20°C, pH=7.2, E=260V/m

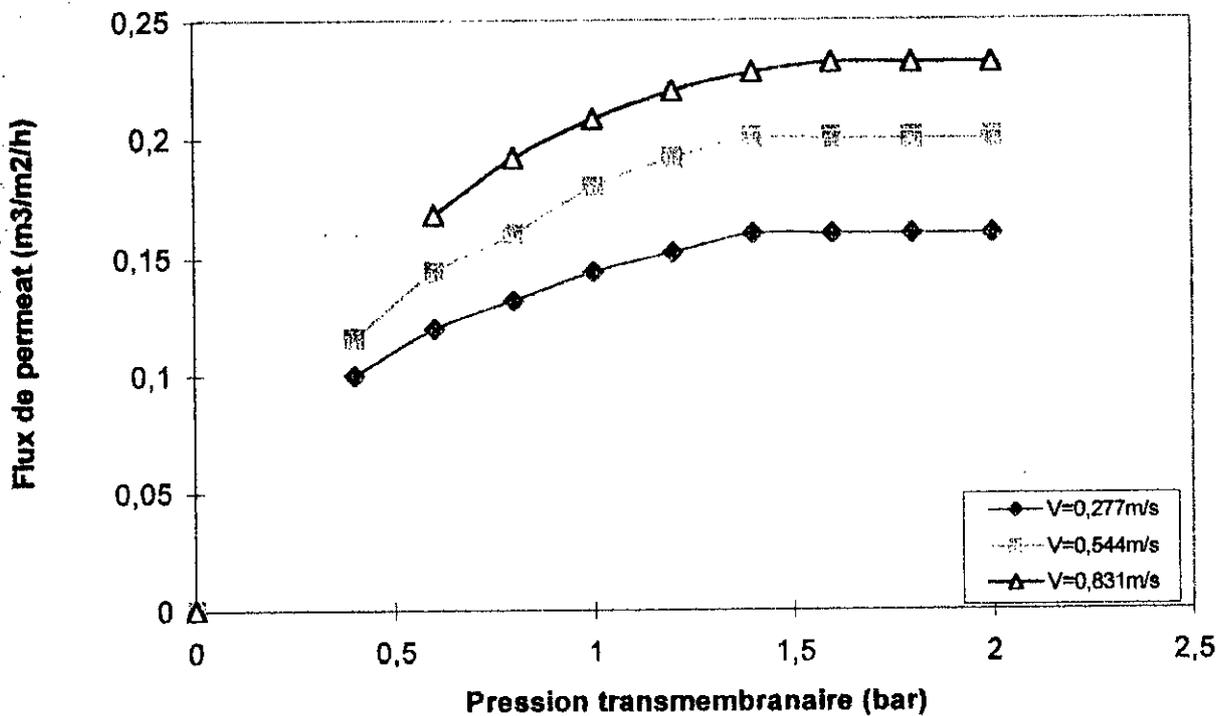


Fig.5.22 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de permeat.
concentration en BSA Co=32g/l, T=20°C, pH=7.2, E=435V/m

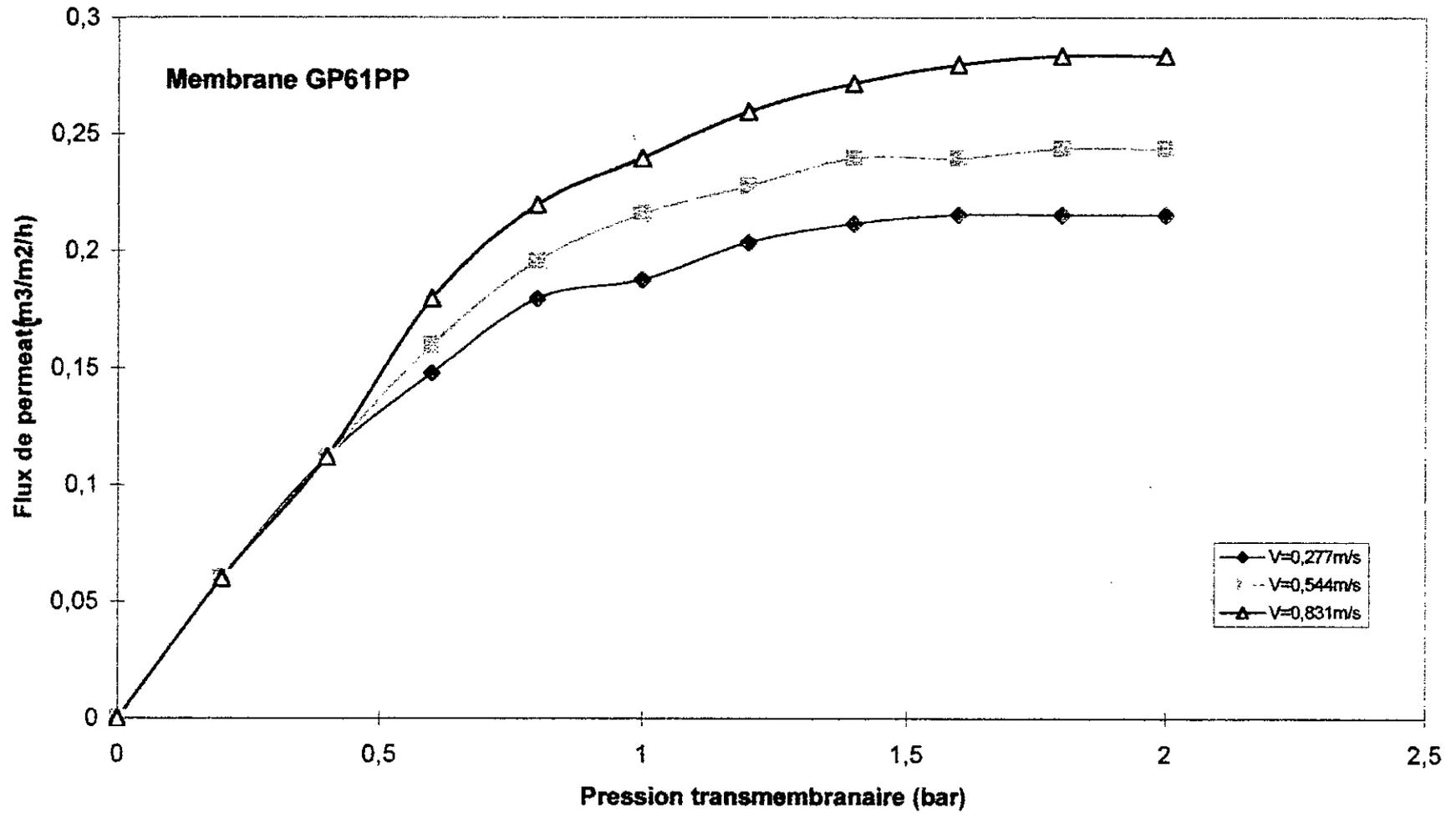


fig.23 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de permeat, concentration en BSA $C_0=32g/l$, $T=20^{\circ}C$, $pH= 7.2$, $E=695V/m$

5.2. MEMBRANE GR 51 PP.

5.2.1 Essai d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température moyenne de 22° C en plongeant la membrane d'ultrafiltration dans une solution de B.S.A à une concentration de $C_0=6\text{g/l}$. le temps de contact est de 24 heures, en milieu tampon à $\text{pH}=7,2$ ce qui est suffisant pour atteindre une perméabilité indépendante du temps.

Après avoir rincé abondamment la membrane , nous testons la perméabilité de la membrane au solvant.

La même opération est réalisée après U.F de 1 heure avec une solution de B.S.A de concentration $C_0=6\text{ g/l}$.

Les résultats des différentes perméabilités hydrauliques de la membrane ainsi traitée sont (Fig.5.24):

membrane neuve	$L_p= 8,12\text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$
membrane adsorbée	$L_p=7,38\text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$
membrane après U.F	$L_p= 4,78\text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$

Un abattement de 10% de la perméabilité pour la membrane adsorbée montre l'affinité de celle ci envers la protéine. L'abattement de 42% de la perméabilité par rapport à la membrane adsorbée montre l'importance du colmatage.

5.2.2. Ultrafiltration à l'eau distillée et au solvant

Le but de ses essais est d'observer l'influence de la vitesse de recirculation à une pression de 1 bar pour l'eau distillée et pour le solvant (eau+ NaCl+tampon).

Toutes les courbes ont la même allure (Fig.5.25 et 5.26). Il y a une légère diminution du flux de perméat qui est suivie tout de suite après par une stabilisation de ce flux qui atteint une valeur constante par rapport au temps. Ceci est expliqué par la transition du régime d'écoulement dans le système jusqu'à atteindre le régime stationnaire.

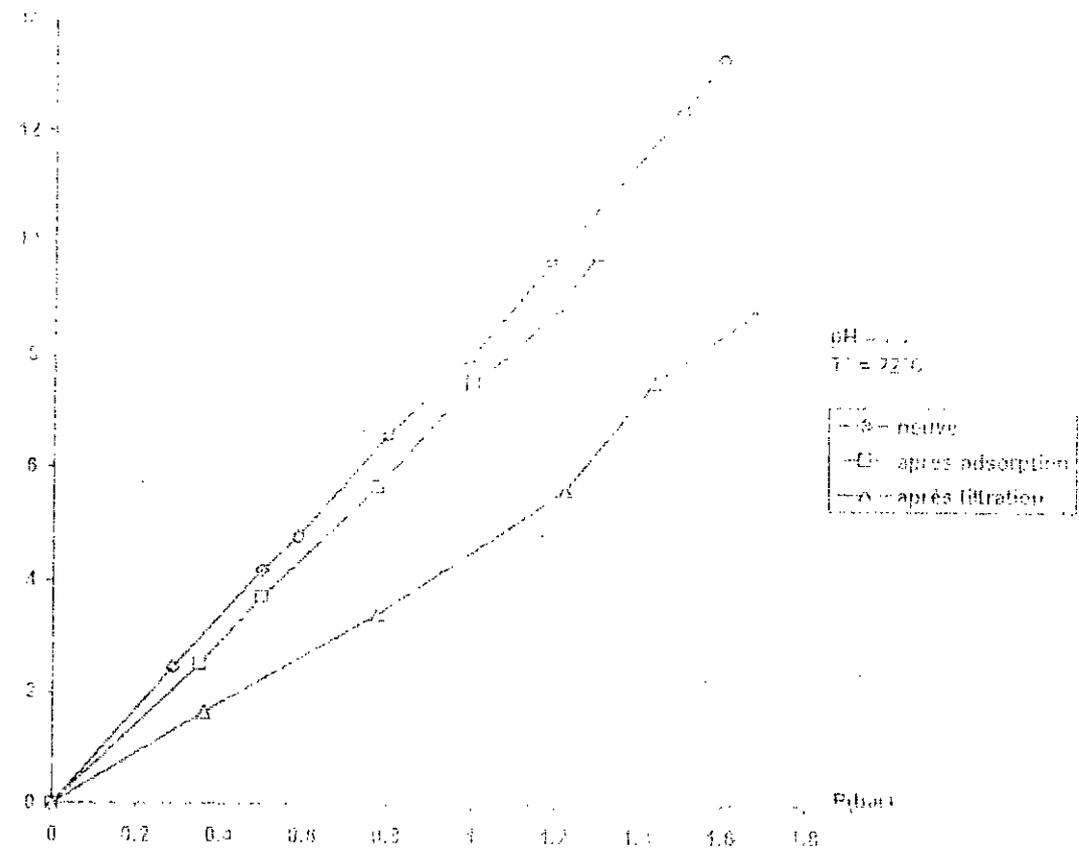


Fig. 5.24: Filtration tangentielle du solvant sur membrane neuve, après adsorption et après ultrafiltration

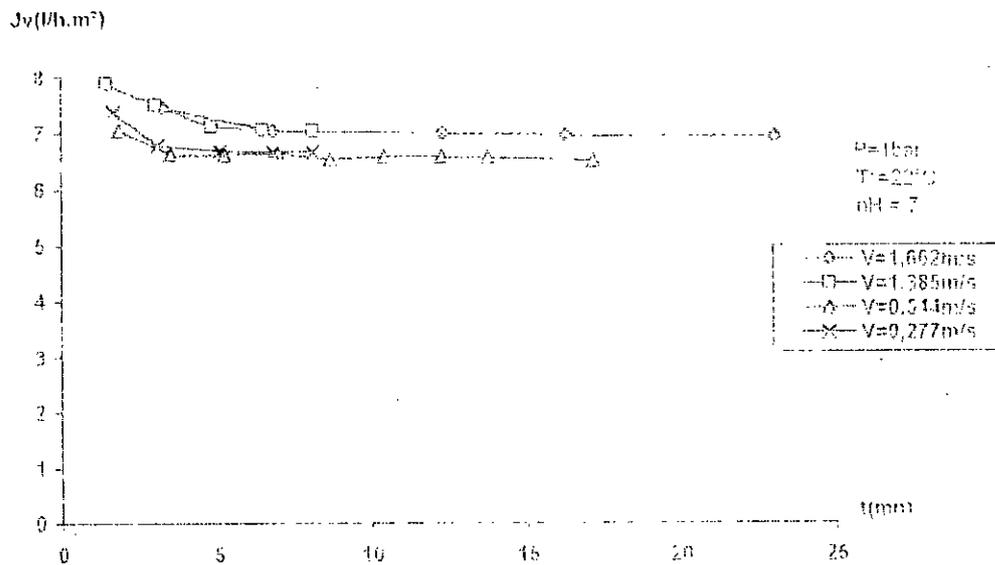


Fig. 5.25: Filtration tangentielle d'eau distillée sur membrane propre, Variation du flux de perméat en fonction du temps

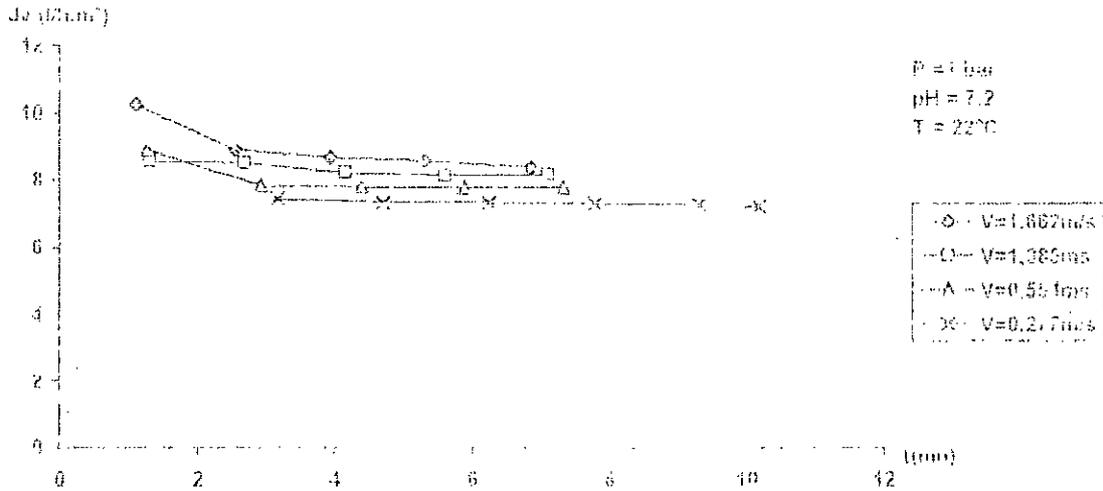


Fig 5.26: Filtration tangentielle du solvant sur membrane propre.
Variation du flux de perméat en fonction du temps.

La vitesse n'a pas d'effet significatif sur le débit de perméat aussi bien pour l'eau distillée que pour le solvant. Par contre, il est important de signaler que dans les mêmes conditions opératoires la perméabilité au solvant augmente de 13% par rapport au flux transmembranaire de l'eau distillée. Il semble que la force ionique du solvant modifie les interactions membrane-solution de façon notable dans le sens de l'amélioration du flux de perméation en modifiant la résistance de la membrane à la filtration.

En présence du chlorure de sodium NaCl à $\text{pH}=7,2$, la membrane acquiert une charge négative. Les forces de répulsion électrostatique prévalent entre la membrane et les ions négatifs Cl^- du chlorure de sodium dissous. Ce qui a pour effet d'élargir les pores de la membrane.

5.2.3. Ultrafiltration de solutions de B.S.A

Sur la figure 5.27 nous avons représenté les variations du flux de perméat J_v en fonction du temps pour une concentration $C_0=12 \text{ g/l}$, une pression $\Delta P=1 \text{ bar}$ à différentes vitesses de recirculation. Les figures 5.28 et 5.29 illustrent les résultats expérimentaux obtenus pour les variations du flux en fonction de la pression transmembranaire à différentes vitesses de recirculation.

Contrairement aux résultats attendus, l'ultrafiltration à faible vitesse de

recirculation et à une pression élevée ne provoque pas une forte polarisation. Cette dernière est atteinte lentement surtout pour la vitesse $v=0,118$ m/s (régime laminaire) Fig. 5.27. Ce résultat confirme, comme pour la membrane GR 61 PP, que le promoteur de turbulence type grille installé dans la cellule d'ultrafiltration perturbe bien l'établissement de la couche de concentration de polarisation lorsque nous travaillons en régime non turbulent.

Les figures 5.28 à 5.32 montrent que la polarisation apparaît aux pressions importantes (au delà de 1 bar). Le flux de perméat est alors indépendant de la pression. Nous sommes dans ce cas en présence d'un gel au voisinage de la membrane.

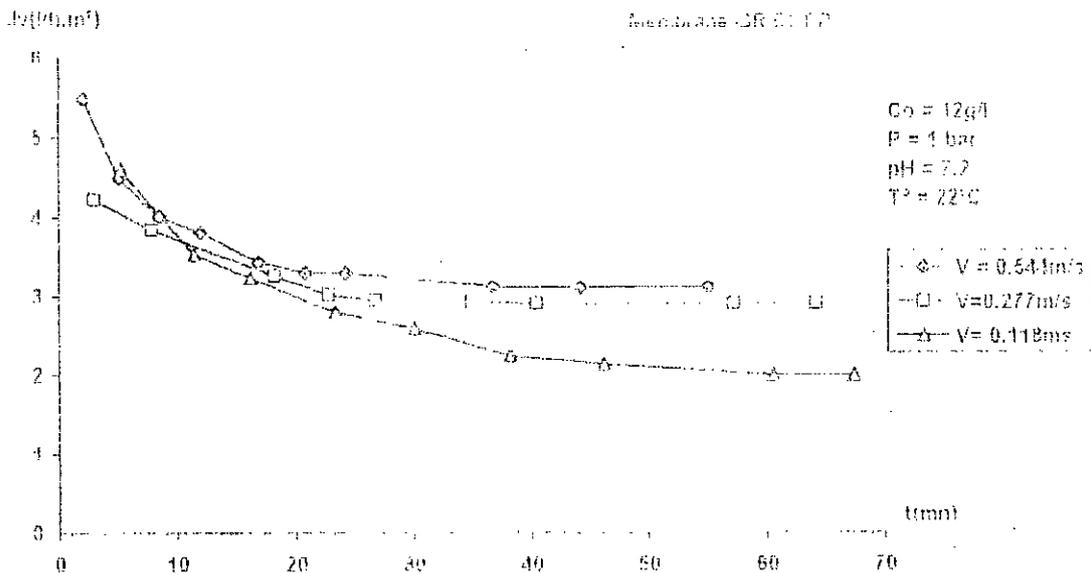


Fig 5.27: Ultrafiltration d'une solution de BSA variation du flux de perméat pour différentes vitesses de recirculation.

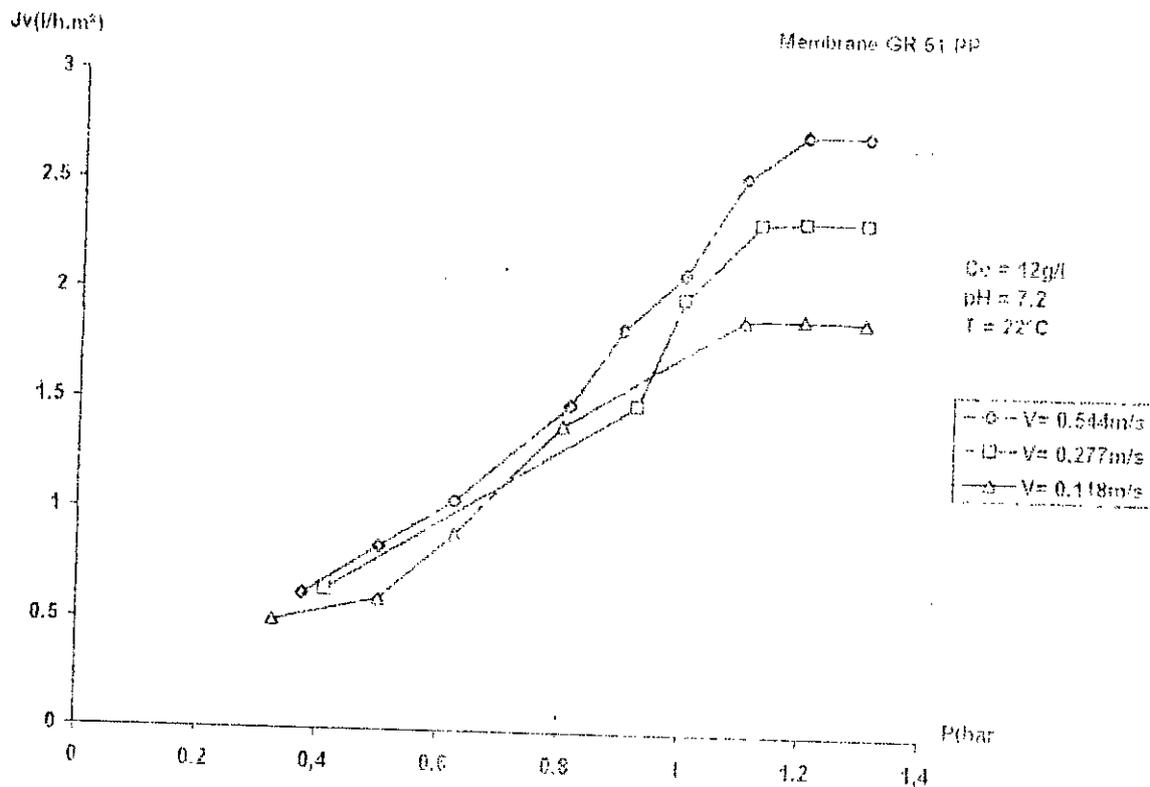


Fig 5.28: Ultrafiltration d'une solution de B.S.A.
Variation du flux de perméat pour différentes vitesses de recirculation

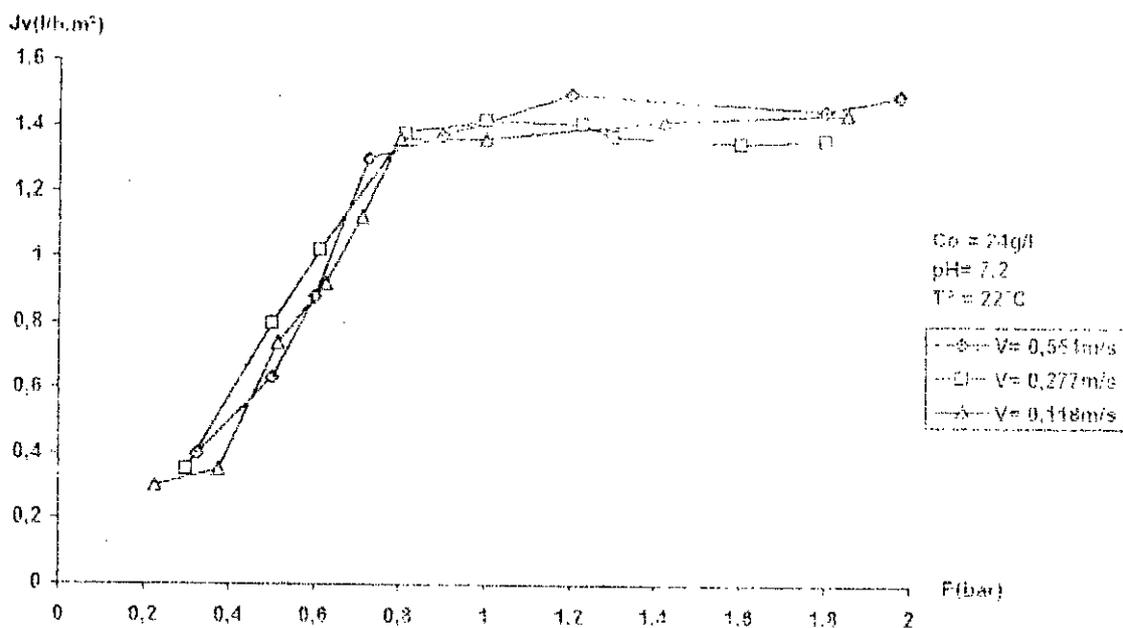


Fig 5.29: Ultrafiltration d'une solution de B.S.A.
Variation du flux de perméat en fonction de la pression à différentes vitesses de recirculation.

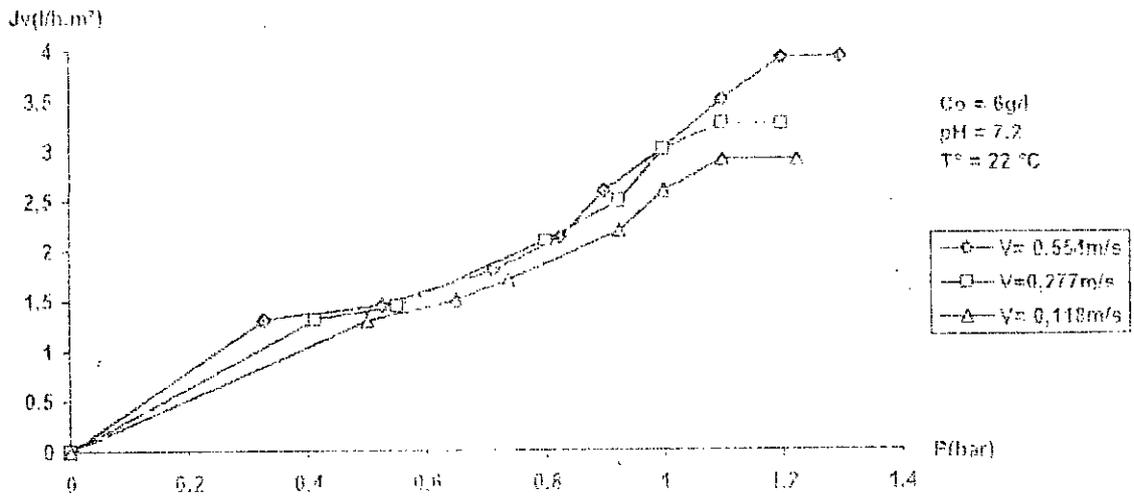


Fig 5.30: Ultrafiltration d'une solution de BSA.
Variation du flux de perméat en fonction de la pression à différentes vitesses de recirculation.

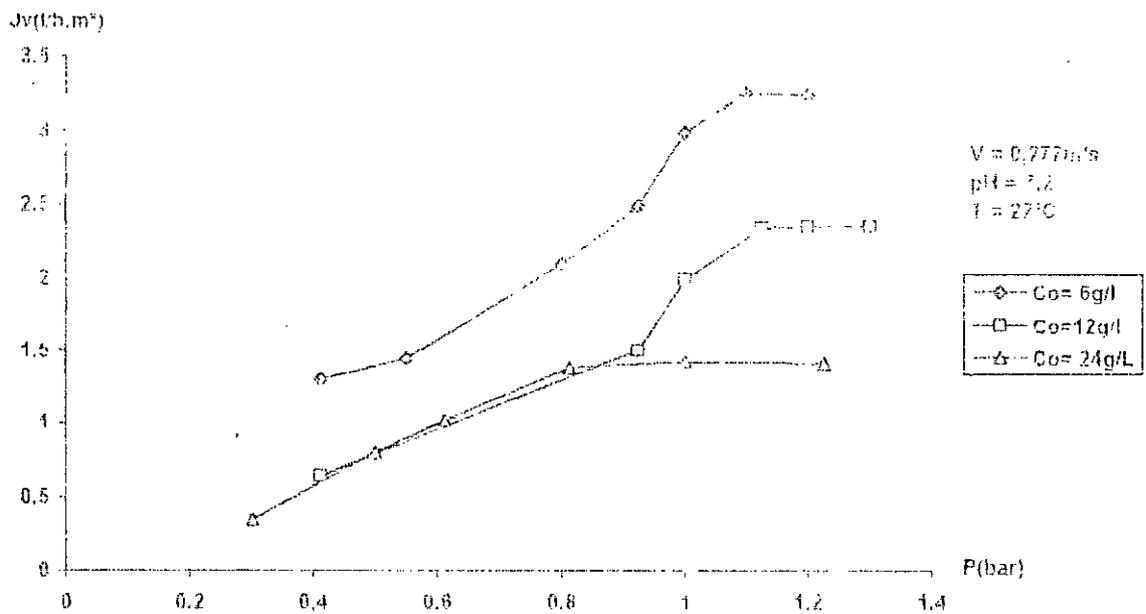


Fig 5.31: Variation du flux de perméat en fonction de la pression à différentes concentrations de BSA.

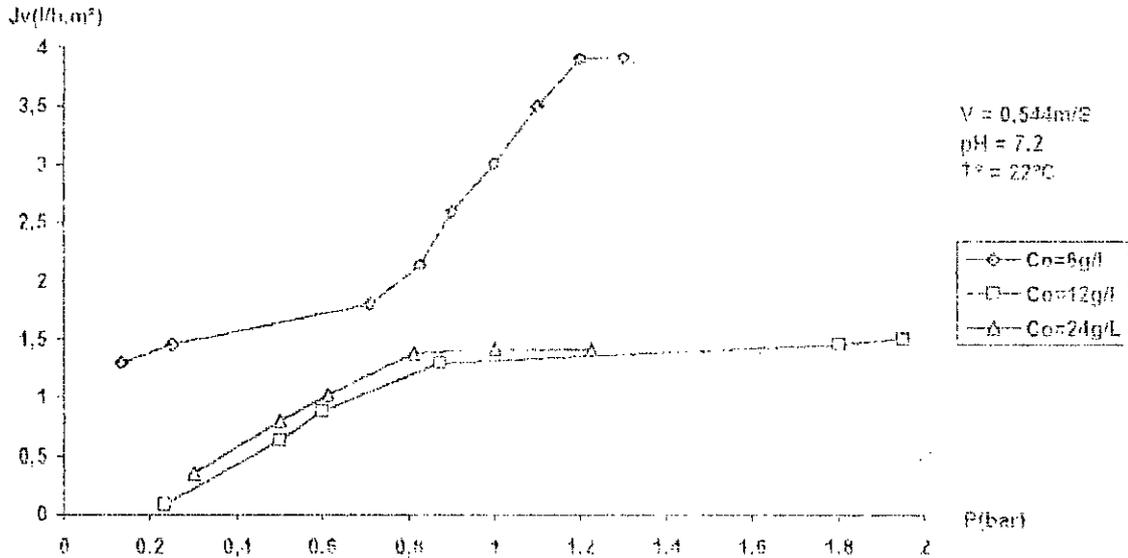


Fig.5.32: Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour différentes concentration de BSA.

5.2.4. Ultrafiltration sous champ électrique

La figure 5.33 est la courbe intensité-potential. Sur la plage de tension U appliquée, la loi d'Ohm est vérifiée.

Différents modes d'applications du champ électrique ont été effectués. Nous avons fait varier successivement l'intensité de E ($E=0 \text{ V/m}$ à $E=783 \text{ V/m}$) en mode continu ou en mode discontinu.

Tous les essais ont été menés à $\Delta P=1 \text{ bar}$ et à $C_0=12 \text{ g/l}$ (Fig.5.34 à 5.37).

5.2.4.1. Champ électrique fixe

Les résultats consignés sur les figures 5.34 et 5.35 sont obtenus suite à un démarrage de l'électro-ultrafiltration sous un champ électrique donné dont la valeur est comprise entre 0 à 478 V/m. Après atteinte du régime d'équilibre, le système est nettoyé puis nous effectuons une filtration avec un champ électrique différent.

Les courbes attestent en premier lieu de l'importance du sens d'application du champ électrique. La position de l'anode du côté rétentat est bénéfique vu le gain obtenu par la croissance du flux de perméat. La position de l'anode a un effet d'attraction sur les molécules (négatives à ce pH) de la solution. Ceci est due à la migration électrophorétique des macromolécules loin de la membrane.

L'application de E conduit à une réduction du colmatage interne des pores de la membrane par les molécules de B.S.A et du dépôt de ces mêmes macromolécules sur la surface de la membrane.

On note que la vitesse de filtration augmente lorsque le potentiel électrique appliqué augmente. Pour le cas de la membrane GR 51 PP, nous confirmons les résultats obtenus avec la membranes GR 61 PP, à savoir, que quelque soit la valeur du champ électrique une nette amélioration du flux de perméat est constaté par rapport à l'U.F classique et cela pour les deux vitesses de recirculation utilisées. Le gain en flux de perméation avoisine les 100% lorsque E varie de $E=0$ V/m à $E=4,78$ V/cm.

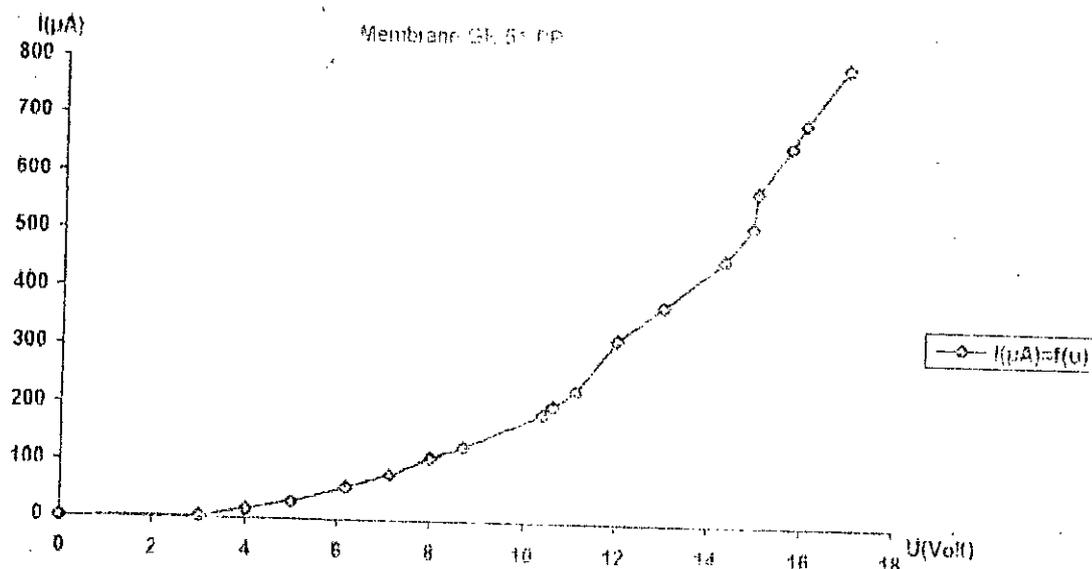


Fig.5.33: Courbe Intensité-Potentiel.

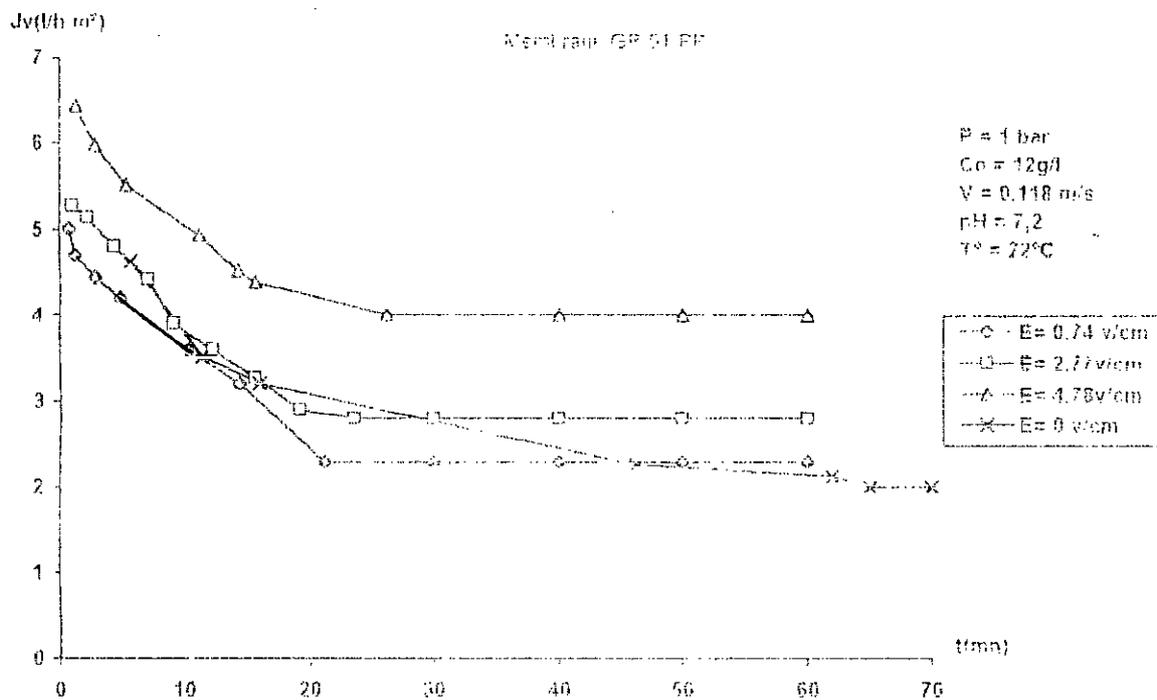


Fig.5.34: Ultrafiltration d'une solution de BSA à différents champs électriques.
 Variation de la vitesse de perméat en fonction du temps.

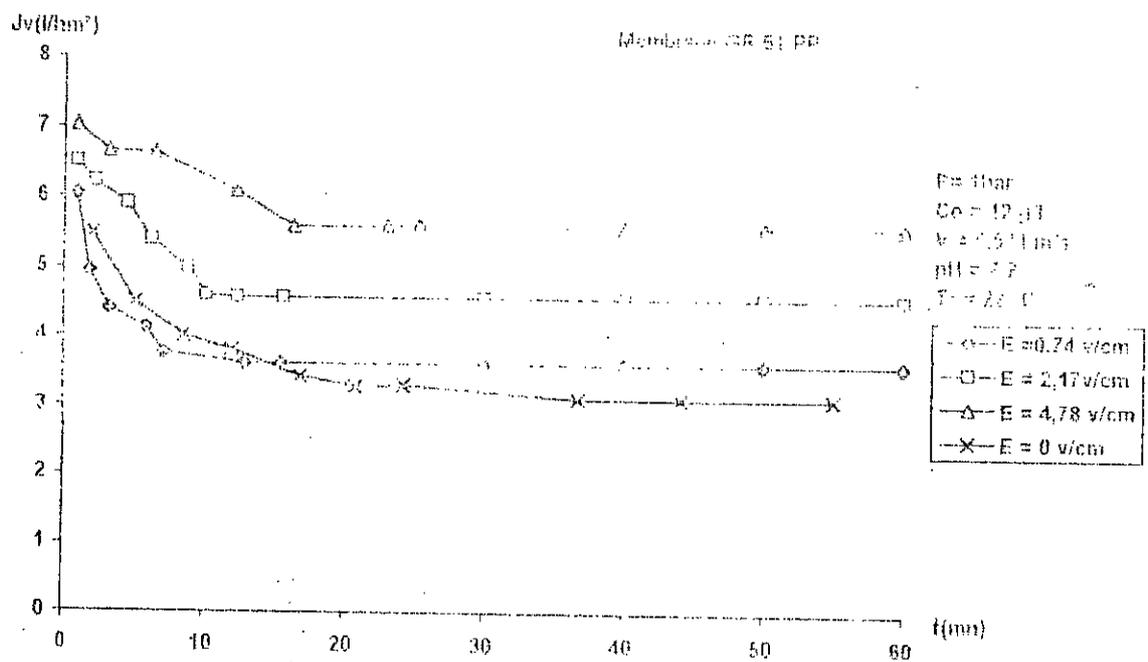


Fig.5.35: Ultrafiltration d'une solution de BSA à différents champs électriques .
Variation de la vitesse du flux de perméat en fonction du temps.

5.2.4.2. Champ électrique fixe non constant.

Pour une concentration $C_0=12$ g/l, une vitesse $v=0,544$ m/s et une pression transmembranaire $\Delta P=1$ bar, nous avons fait varier le champ E de façon irrégulière de 0 à 7,8 V/cm (Fig.5.36).

L'observation de cette figure montre une courbe en cascade sur laquelle l'on a une élévation de J_v en fonction de E . La réponse à l'excitation électrique est très rapide comme le montre la figure à $t=25$ mn et entre $t=60$ et 80 mn. Nous pouvons à volonté atteindre le régime d'équilibre ou l'empêcher de s'établir. Il est donc possible de favoriser l'établissement de la couche de polarisation ou de la détruire. VIVONI-ASSISE [77] décrit le même phénomène.

Nous constatons que la valeur du flux J_v à l'équilibre n'est pas retrouvé. Ceci est révélateur des interactions solvant-membrane que l'on déplace probablement par effet de champ. La membrane resterait plus longtemps pour atteindre l'équilibre (20 mn dans nos conditions) avec une charge globale négative plus importante.

5.2.4.3. Champ électrique fixe, constant.

Dans les mêmes conditions opératoires utilisées lors de l'étude avec champ électrique non constant, la figure 5.37 illustre clairement l'effet de l'application de l'augmentation régulière du champ électrique.

Tout au début de l'expérience, il n'y a pas de tension imposée au système. La figure 5.38 illustre l'évolution du champ électrique E appliqué au cours de la présente l'expérience.

L'ultrafiltration se fait uniquement par la force motrice $\Delta P=1$ bar. Le débit du régime d'équilibre atteint ($t=25$ mn), le champ $E=217$ V/m est appliqué. Immédiatement le flux de perméat augmente et en un temps relativement court un nouvel équilibre hydrodynamique est atteint ($\Delta t=10$ mn). Le même phénomène est aussi observé quand le champ E varie de 217 à 348; 348 à 652; 652 à 783 V/m avec des temps d'équilibre atteints de plus en plus courts. Le flux augmente respectivement aux différents champs électrique de 25, 37, 68 et 93%.

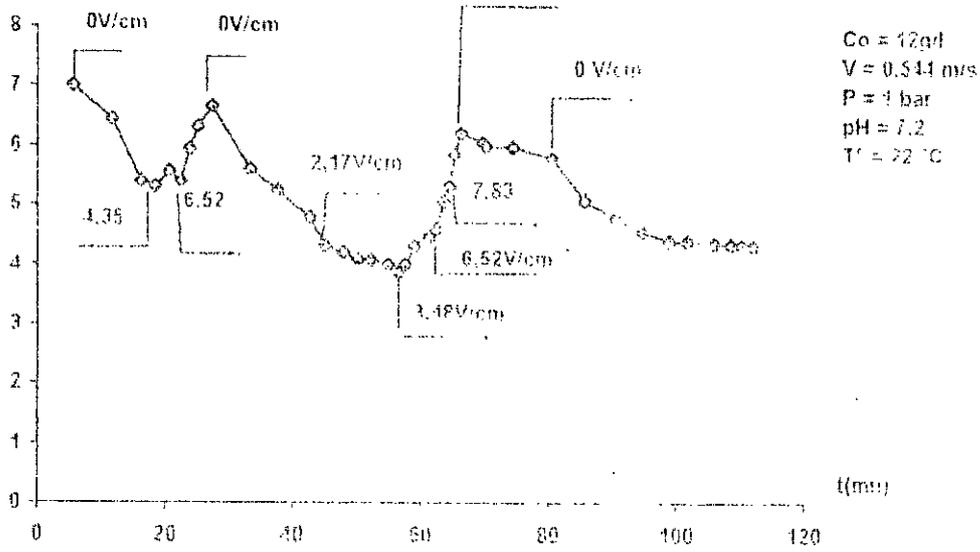


Fig.5.36: Ultrafiltration d'une solution de BSA.
Influence du champ électrique.

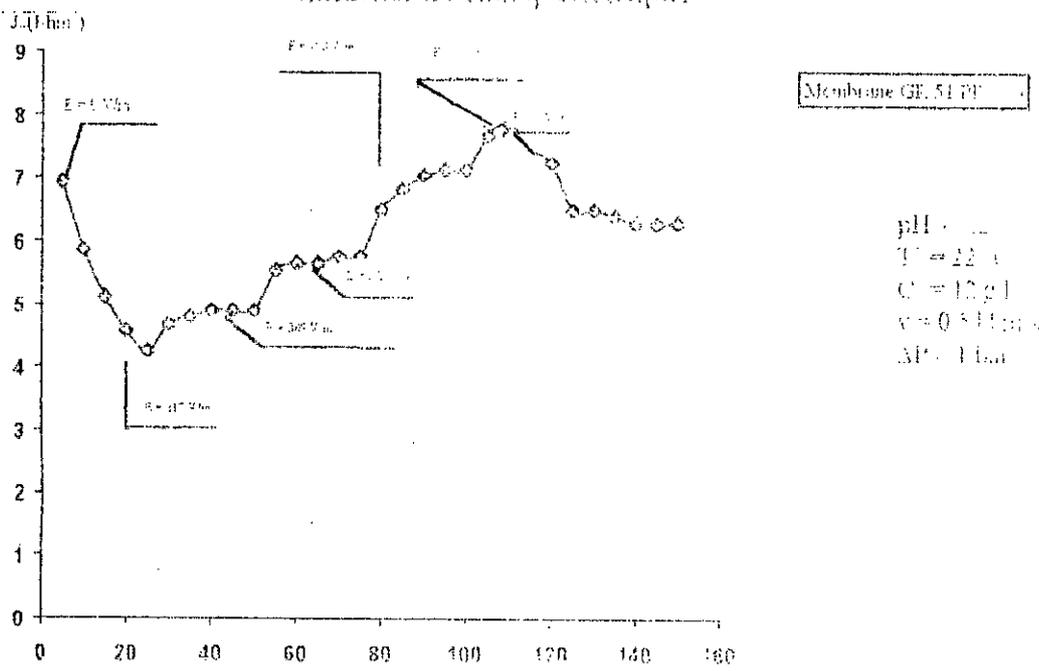


Fig.5.37: Ultrafiltration d'une solution de BSA.
Influence du champ électrique.

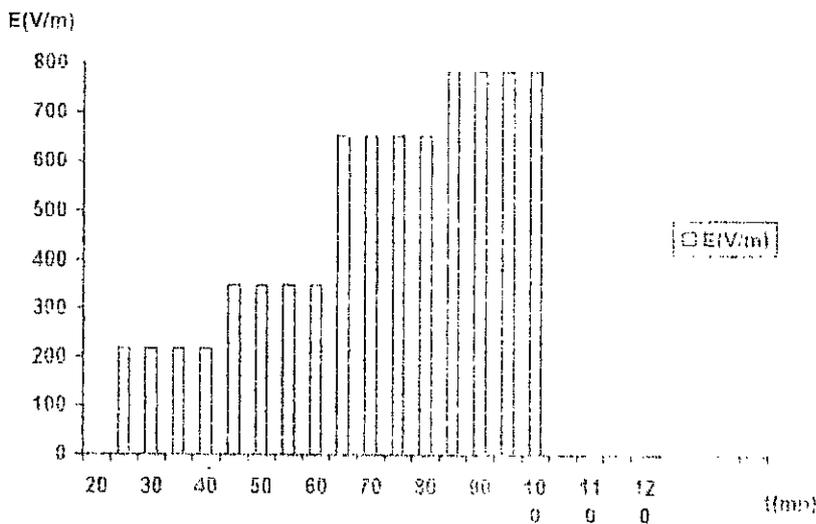


Fig.5.38: Evolution du champ E appliqué au cours du temps.

La force électrophorétique s'applique sur les molécules et tend à les maintenir éloignées de la membrane. Cela se traduit par la maîtrise de la couche de polarisation et des interactions membrane-solution dans le sens de l'amélioration du flux de perméat. RIOS [64] observe le même phénomène qui confirme la réversibilité des mécanismes qui ont tendance à limiter le flux en ultrafiltration

Comme pour l'expérience précédente l'électro-ultrafiltration au champ nul ($E=0$) provoque une chute de flux de perméat qui reste toutefois supérieur à l'ultrafiltration classique dans les mêmes conditions opératoires.

5.3 MEMBRANE IRIS 3065.

Cette partie expérimentale concerne l'ultrafiltration et l'électro-ultrafiltration de solutions de B.S.A sur une membrane IRIS 3065.

L'ultrafiltration a été menée avec un champ constant, pulsé et pulsé combiné avec le promoteur de turbulence granulaire qu'est l'alumine activée.

5.3.1. Essais de perméabilité

Les essais de perméabilités nous ont permis de déduire la perméabilité (Fig.5.39) de cette membrane dans plusieurs cas de figure. Nous avons ainsi déduit la perméabilité de la membrane à l'eau distillée, à l'eau courante et au solvant qui est respectivement de 90, 82 et de 81 $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Ces résultats montrent que la présence de sels dissoutes dans l'eau courante et dans le solvant influent sur la perméabilité et que l'environnement ionique est important dans les interactions membrane-solution.

5.3.1.2. Perméabilité en fonction de la température

Le but de ce test est de mettre en évidence l'influence de la température sur la perméabilité de la membrane. L'observation de la figure 5.40 nous permet de constater que la perméabilité de la membrane varie linéairement avec la température. Cela indique montre qu'il est important de travailler à température fixe. Ces résultats sont conformes à la loi de Poiseuille stipulant qu'une faible viscosité induit un flux de perméat plus important : l'élévation de température conduisant à

une diminution de viscosité.

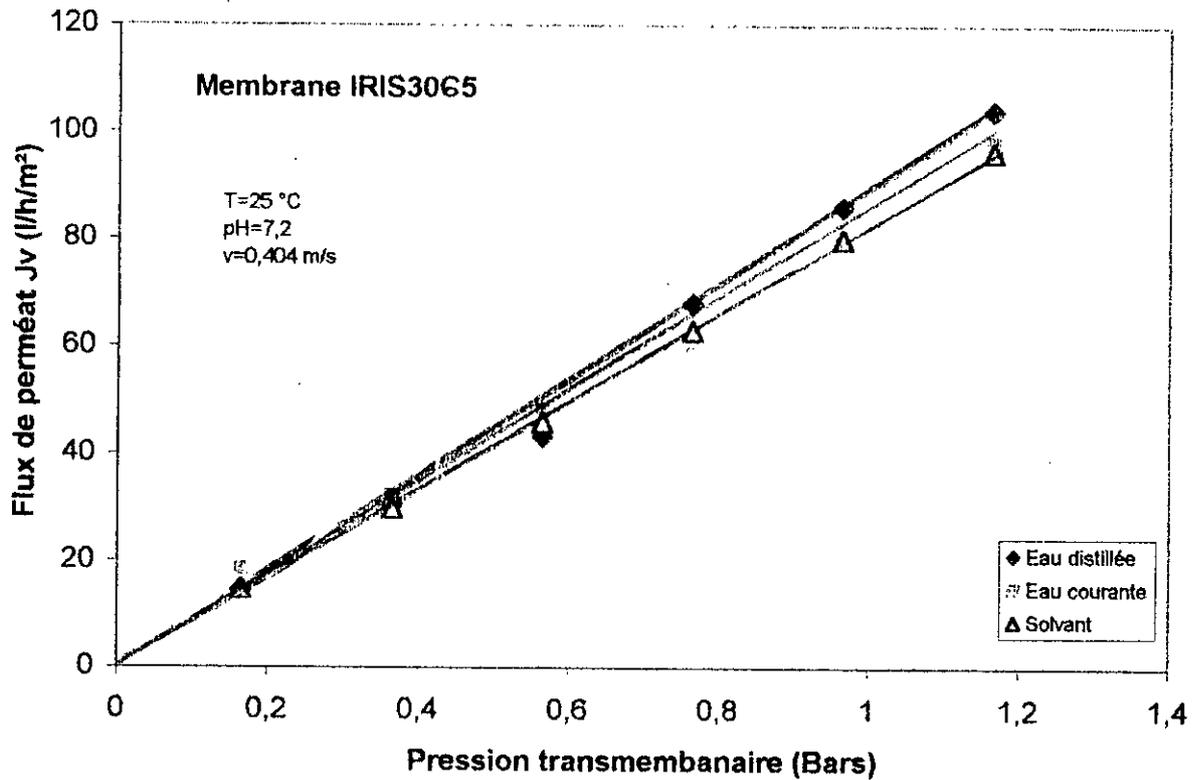


Fig. 5.39 Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour l'eau distillée, l'eau courante et le solvant pour une membrane neuve

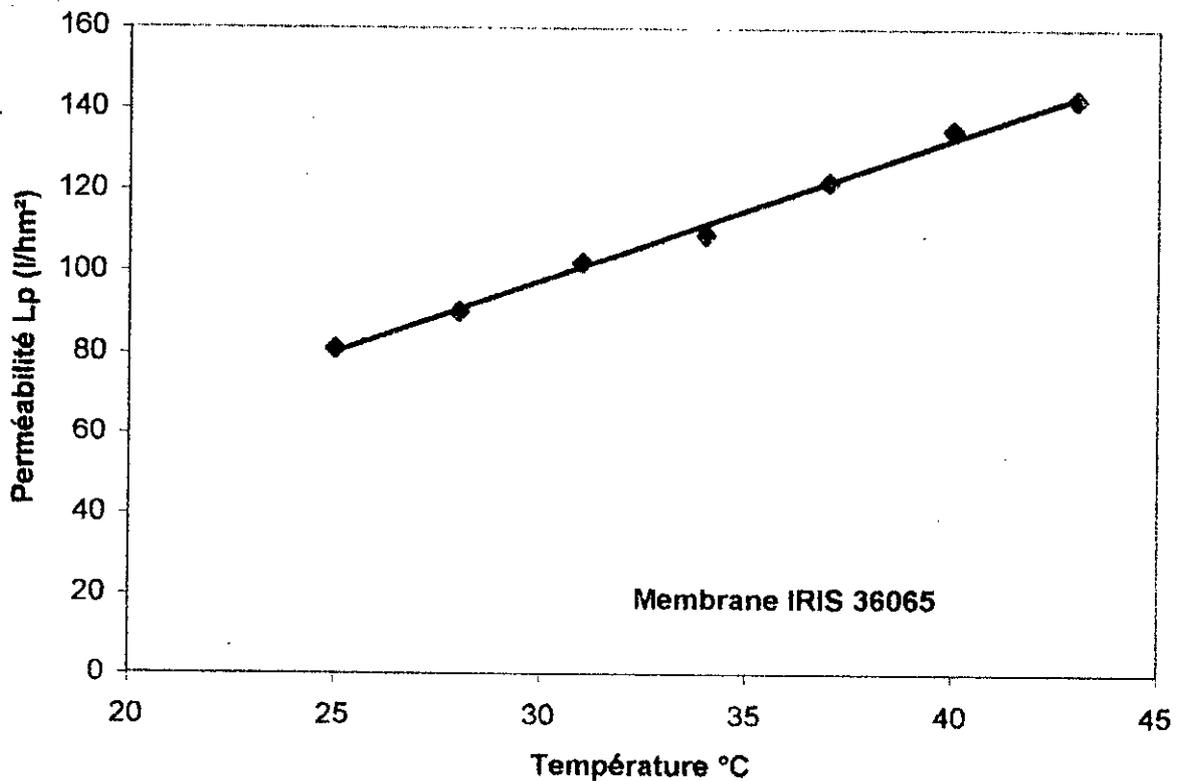


Fig. 5.40 Evolution de la perméabilité de la membrane en fonction de la température, ($v=0,4$ m/s, pH=7,2, $\Delta P=1$ bar)

5.3.2. Ultrafiltration au solvant

Nous avons étudié dans ces essais l'évolution du flux de perméat du solvant en fonction du temps d'ultrafiltration pour les vitesses de recirculation $v=0,3$ m/s, $v=0,4$ m/s et $v=0,5$ m/s avec une pression de $\Delta P=1$ bar (Fig.5.41).

La diminution du flux est toujours observée et la stabilisation de celui-ci est obtenue à $t=25$ mn pour chacune des vitesses de recirculation utilisées. De même qu'une augmentation du flux de perméat J_v est observée: la vitesse de recirculation influant l'établissement du régime d'équilibre.

5.3.3. Ultrafiltration de solutions protéiques

Dans le but de saisir le comportement de la membrane vis à vis de la pression, de la vitesse de recirculation et du temps d'ultrafiltration, nous avons mené ces expériences avec une solution de B.S.A de concentration $C_0=3$ g/l pour trois vitesses et à une pression $\Delta P=1$ bar (Fig.5.42). Nous constatons que pour l'ensemble des vitesses de recirculation utilisées, le régime permanent est atteint à des temps inférieurs à 15 minutes.

5.3.3.1. Influence de la pression

Comme pour les membranes GR 61 et GR51, le flux de perméat J_v augmente avec la pression transmembranaire. Celui-ci devient pratiquement indépendant de cette dernière au delà de $\Delta P=1,3$ bars (Fig.5.43). Le flux limite augmente avec l'augmentation de la vitesse, les mêmes conclusions que les membranes précédentes peuvent être émises.

5.3.4. Electro-ultrafiltration de solutions de B.S.A.

Le figure 5.44 illustre l'évolution classique de l'intensité I en fonction de la tension U pour le solvant à $v=0$ m/s et $v=0,4$ m/s.

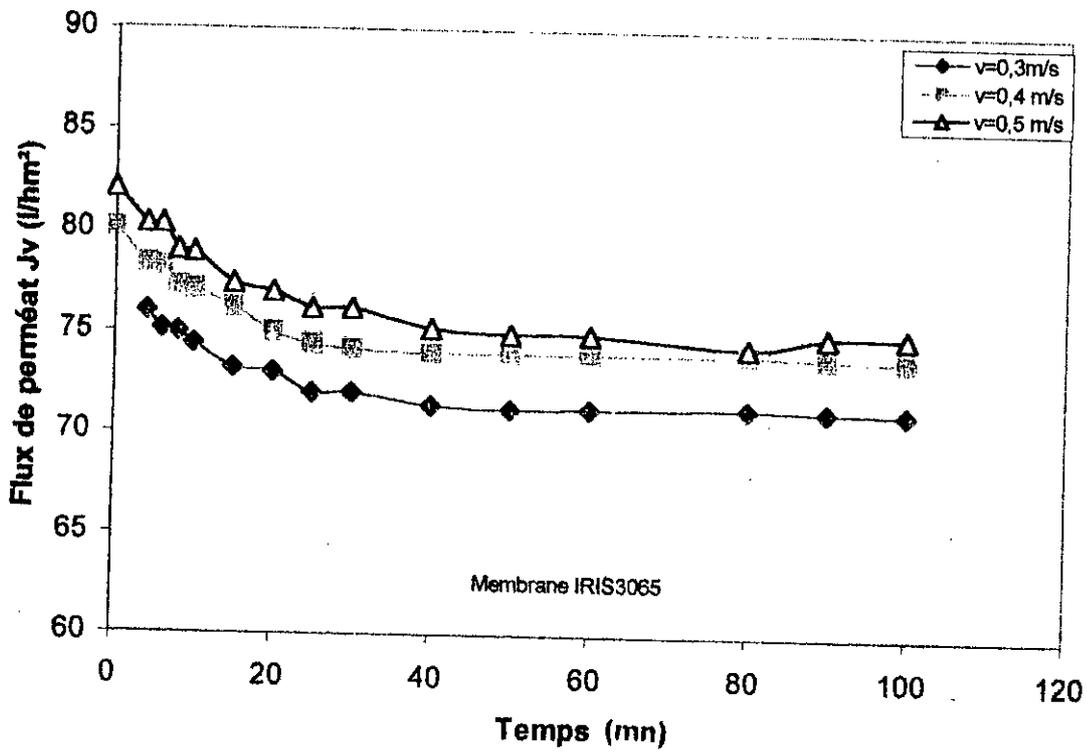


Fig. 5.41 Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour le solvant pour différentes vitesses.

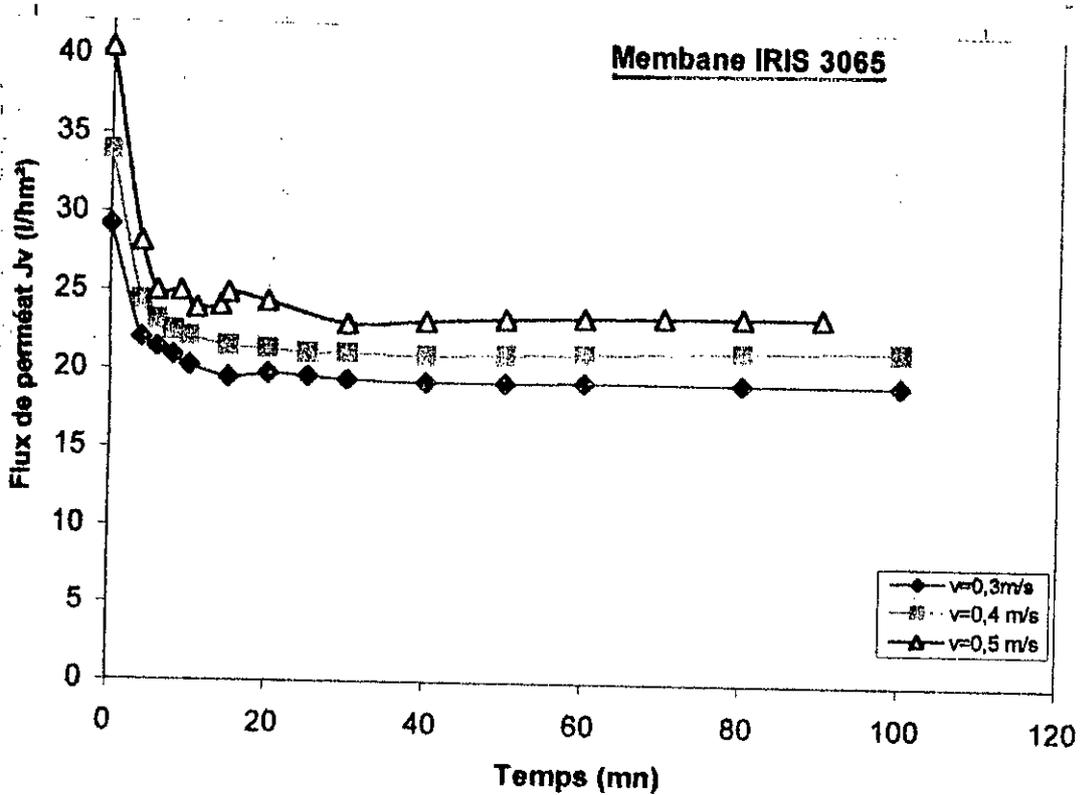


Fig. 5.42 Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour une solution de BSA à différentes vitesses de recirculation. BSA Co=3 g/l, pH=7.4, T=22°C, ΔP=1 bar

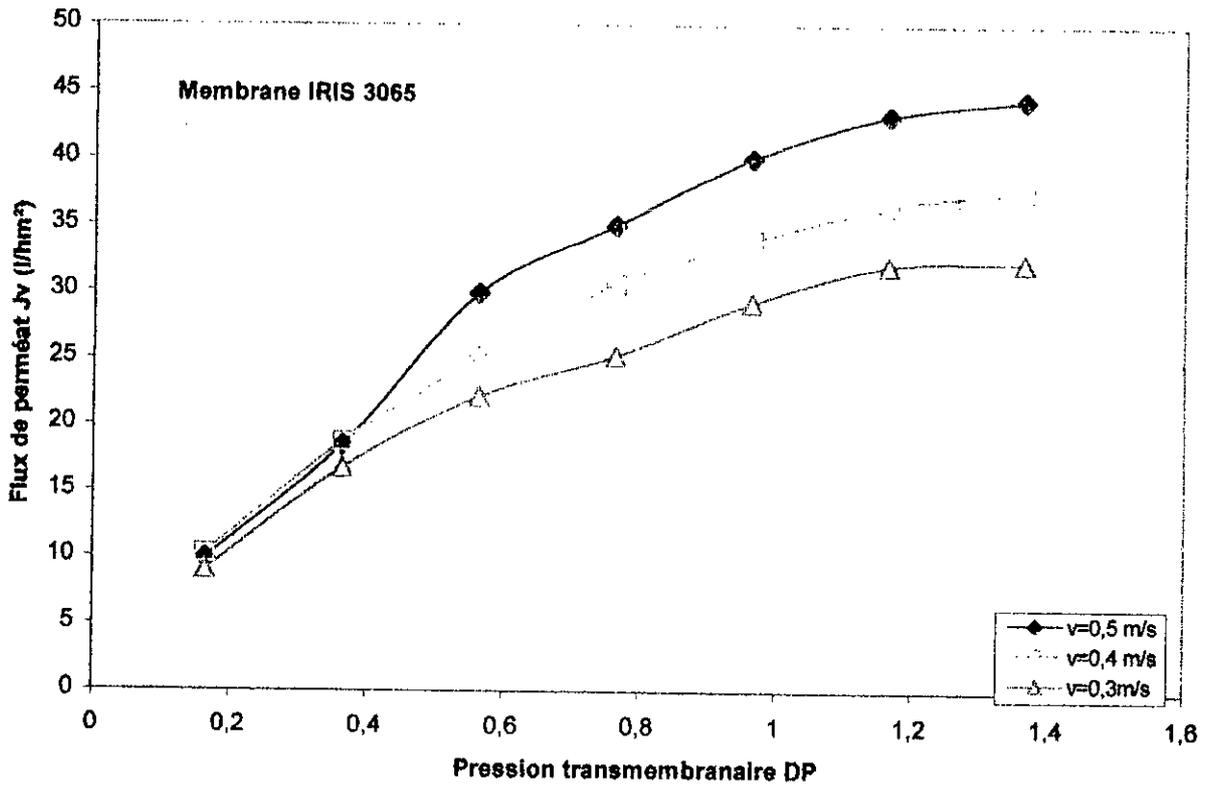


Fig. 5.43 Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour différentes vitesses

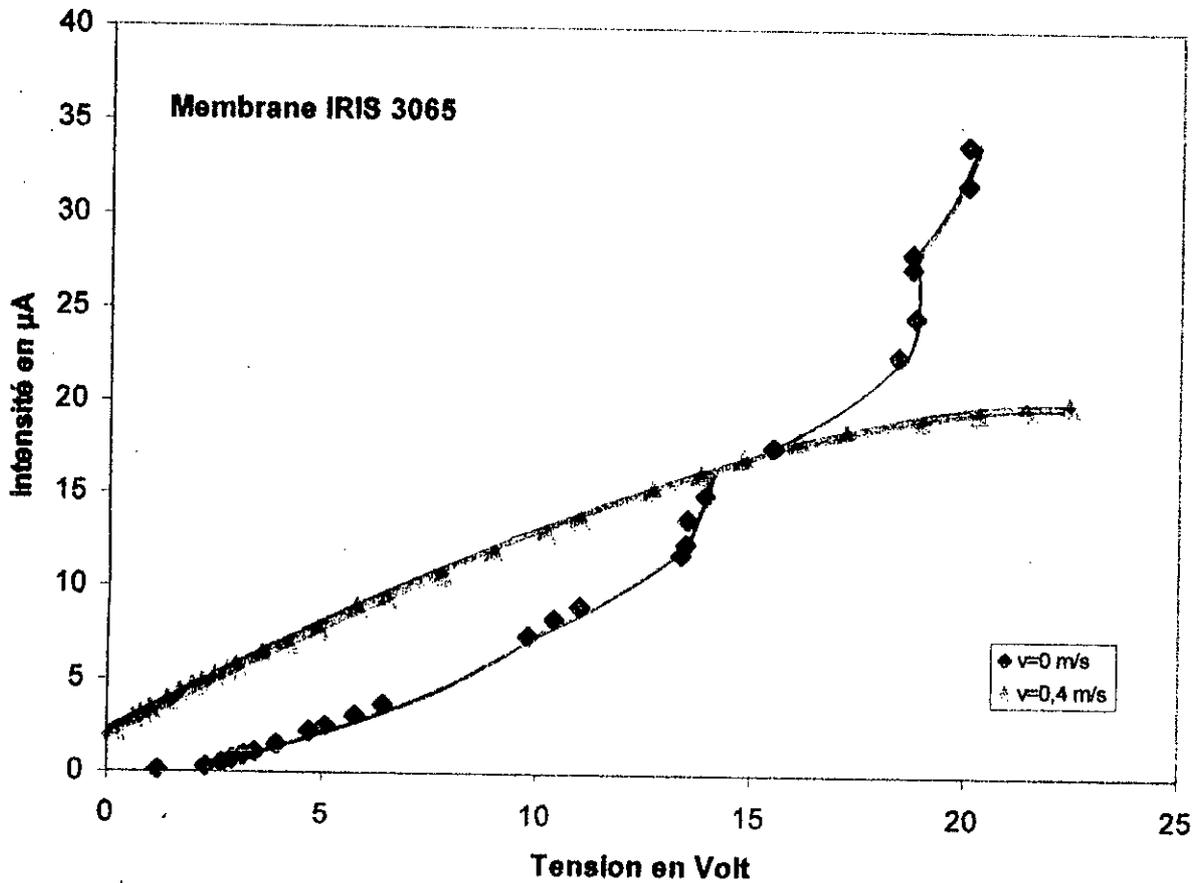


Fig. 5.44 Courbes Intensité-Potentiel à vitesse nulle et à $v=0.4$ m/s, $\Delta P=0$ bars, $pH=7,1$, $T=25^\circ C$,

5.3.4.1. Champ électrique constant (non pulsé).

Les expériences ont été menées aux conditions opératoires suivantes: concentrations de $C_0=3$ g/l et $C_0=10$ g/l, des champs $E=87$ V/m, $E=200$ V/m et $E=700$ V/m, une vitesse $0,4$ m/s et une pression $\Delta P=1$ bar.

5.3.4.1.1. Effet de pression

Une amélioration du flux plutôt négligeable est observée aux champs $E=87$ V/m et $E=200$ V/m. Par contre, curieusement, le flux limite est atteint pour $E=700$ V/m à faible pression $\Delta P=0,4$ bar (Fig.5.45). Cela peut s'expliquer par la présence de champs électriques assez élevés. L'environnement ionique au niveau de la couche de la polarisation est modifié par une électromigration des ions de loin plus mobiles que la protéine. Ce qui se traduit avec une solubilité plus faible et une tendance à se précipiter à de faible concentration.

Cette expérience a été répétée trois fois pour s'assurer de la répétabilité des résultats.

5.3.4.2.2. Effet du champ électrique

Une électro-ultrafiltration de solutions de B.S.A à $C_0=3$ g/l et $C_0=10$ g/l pour la même vitesse $0,4$ m/s et une pression de $\Delta P=1$ bar (Fig.5.46 et 5.47) a été entreprise. La confirmation de la faible amélioration du flux de perméat (16% pour $C_0=3$ g/l et $C_0=10$ g/l pour $E=200$ V/m (Fig. 5.46) est établie.

Par contre pour $C_0=10$ g/l à $E=700$ V/m (Fig. 5.47) le flux est majoré de 66% par rapport à l'ultrafiltration classique dans les mêmes conditions opératoires : ce qui montre bien le changement de comportement de la membrane vis à vis de la solution sous un champ $E=700$ V/m.

5.3.4.2. Champ électrique pulsé.

La figure 5.48 montre l'évolution de I en fonction du temps pour deux champs électriques différents pulsés à 30 mHz avec un ratio de pulsation "marche/arrêt" de 30 s/ 30 s (c'est à dire que pendant 30 s le champ électrique E est

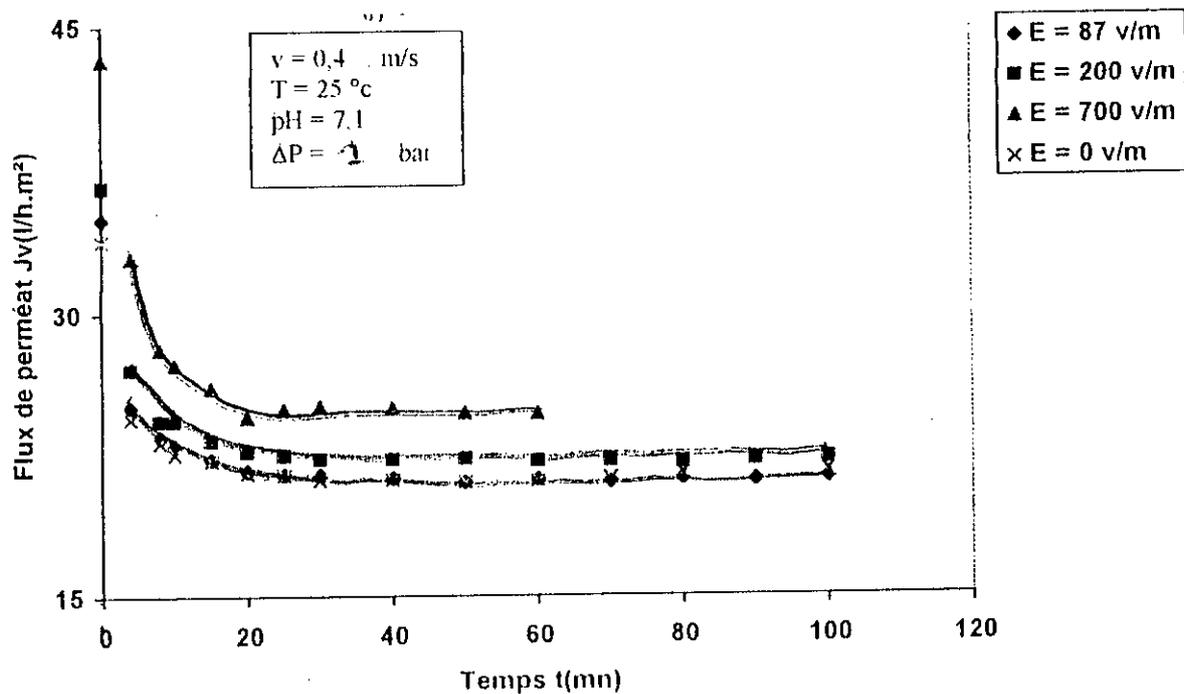


Figure 5.45 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différents champs électrique.

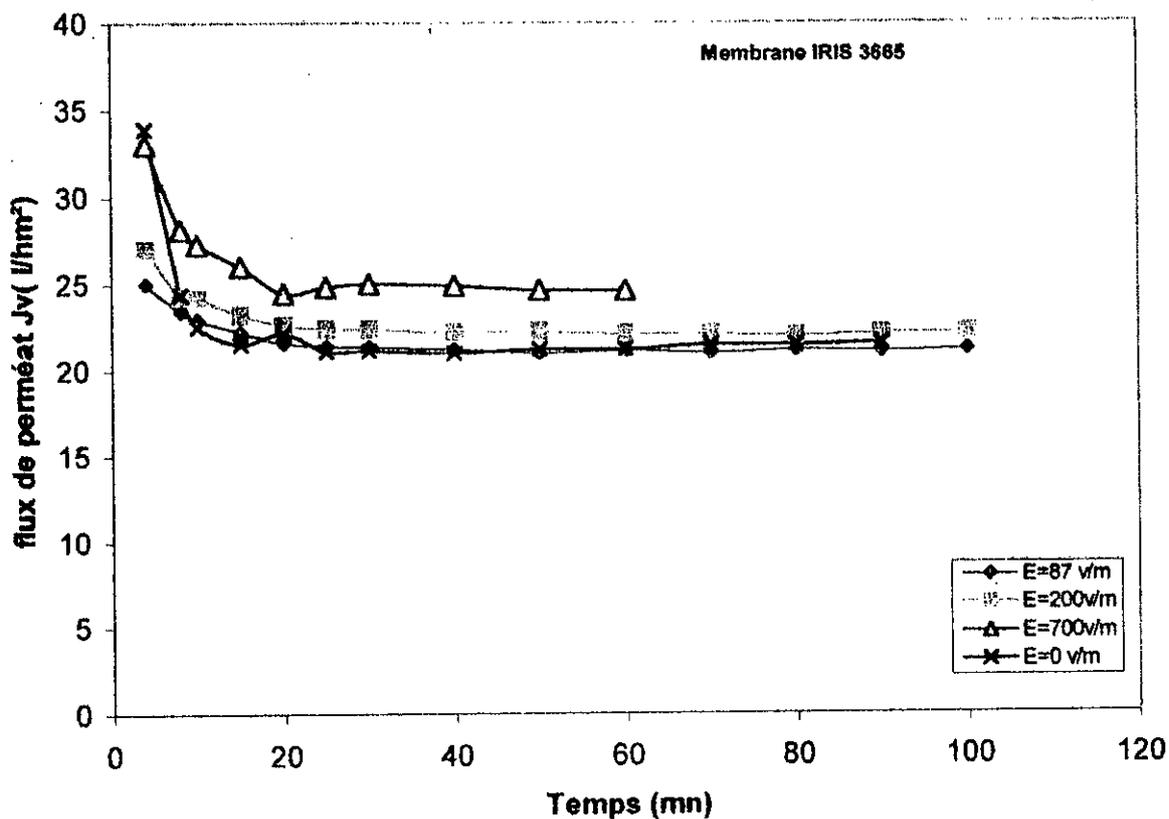


Fig.5.46 Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différents champs électrique $C_o = 3\text{g/l}$, $T = 25\text{°C}$, $\text{pH} = 7,1$, $\Delta P = 1\text{bar}$

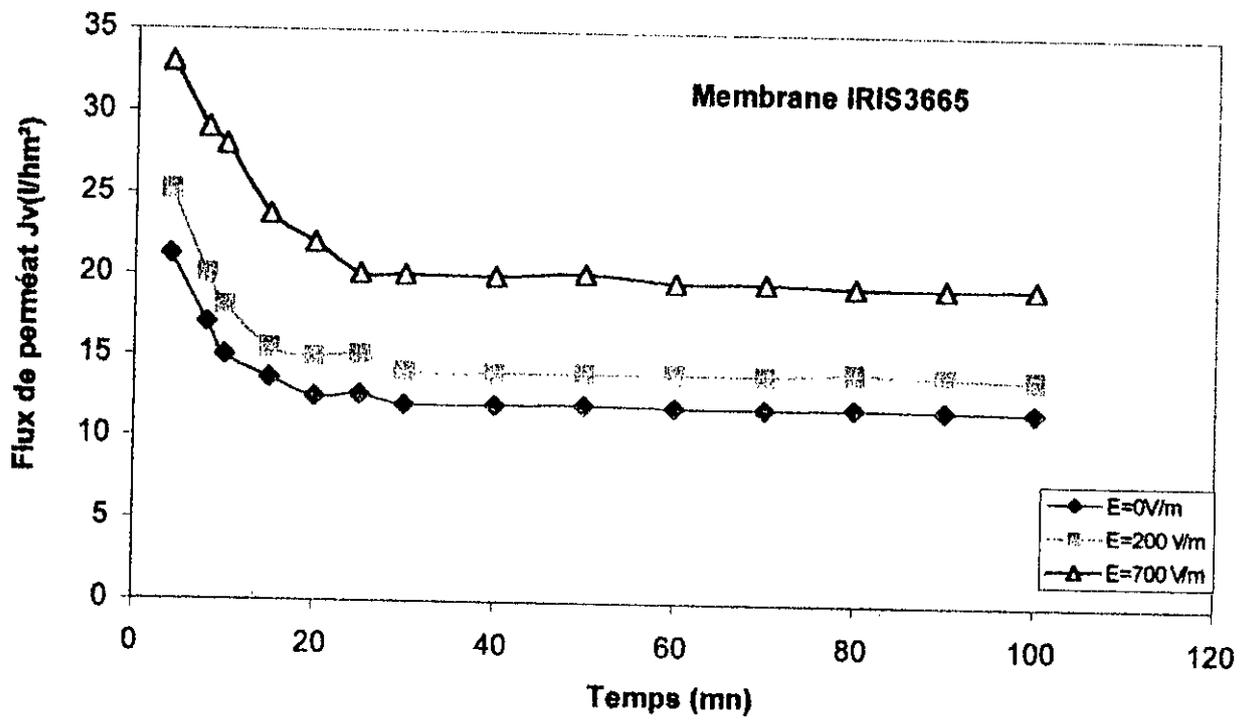


Fig. 5.47 Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour une solution de BSA à différentes valeurs de E , $C_0 = 10$ g/l, $pH=7,2$, $T=22^\circ C$, $pH=7,2$

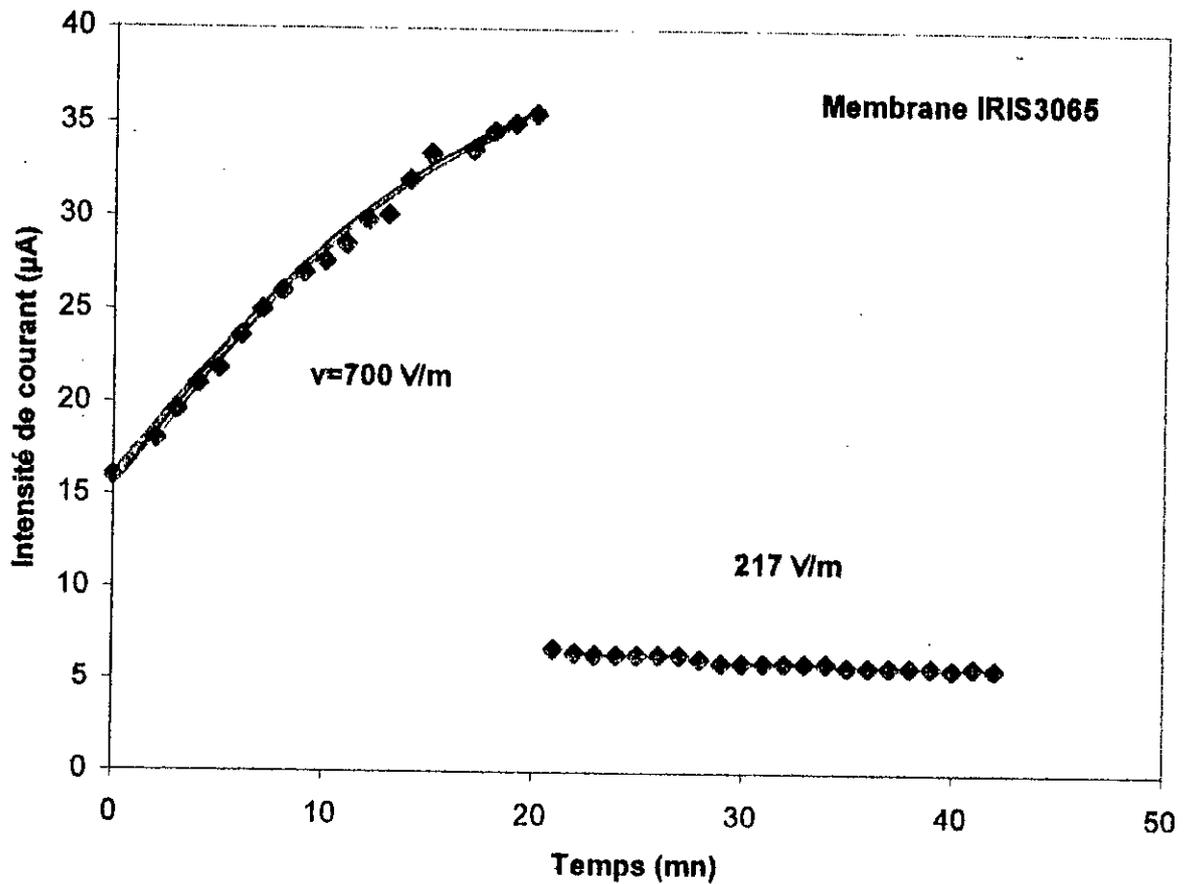


Fig 5.48 Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps pour deux valeurs de champ électrique différents pulsés à 30 mHz, ($V=0,4$ m/s, $pH=7,1$, $\Delta P=1$ bar, $T=25^\circ C$)

appliqué et pendant les 30 s suivantes le champ E est nul). L'intensité I du courant traversant la cellule est notée toutes les 30 secondes. L'intensité I suit une loi linéaire de 15 à 35 μA pendant t_1 et elle est constante et égale à 5 μA pendant le temps t_2 . Nos résultats concordent avec ceux de YUKAWA et al., [72] lorsqu'ils travaillent sur l'E.U.F de solutions de gélatine.

Pour la figure 5.49 ($C_0=3$ g/l, $v=0,4$ m/s et $\Delta P=1$ bar) le champ $E=700$ V/m est appliqué pendant un temps $t_1=20$ mn puis brutalement ramené à $E=217$ V/m pendant le temps $t_2=25$ mn.

L'observation des résultats conduit à certaines conclusions qu'il est bon de relever :

- 1- l'effet du champ pulsé sur le flux limite moyen obtenu lors du champ non pulsé avec la solution de B.S.A à $C_0=3$ g/l (Fig.5.49) est majoré de 30% par rapport à une E.U.F avec $E=700$ V/m non pulsé et de 100% par rapport à l'U.F classique ($E=0$ V/m) dans les mêmes conditions opératoires. Par contre pour $E=700$ V/m, le flux chute brutalement pour atteindre la même valeur qu'au champ nul.
- 2- L'effet du champ électrique est effectif au bout de 5 mn. Nous voyons bien que l'établissement de la polarisation de concentration est par deux fois éliminée au cours de l'application du champ électrique $E=700\text{V/m}$

La figure 5.50 ($C_0=10$ g/l, $v=0,4$ m/s et $\Delta P=1$ bar) illustre l'évolution de l'intensité I pour un champ $E=700$ V/m en fonction du temps. Elle montre une atteinte d'un courant limite stabilisé à 12 μA au bout de du temps $t=20$ mn L'effet du champ pulsé sur le flux limite moyen obtenu avec le champ $E=700$ V/m pour $C=10$ g/l (fig ;5.51) oscille entre les valeurs extrêmes de $J_v=60$ $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ et $J_v=40$ $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. L'amélioration en flux de perméat est de 150% par rapport à l'E.U.F et de 440% par rapport à l'U.F classique.

Le champ $E=700$ V/m produit bien une modification de l'environnement ionique de la solution et des interaction membrane-solution en perturbant l'établissement de l'équilibre de polarisation.

La figure 5.52 résume les différentes expériences pour $C=10$ g/l et $E=700$ V/m. Cette figure montre qu'il est assez difficile d'expliquer comment cet apport supplémentaire de perméat peut être attribué au seul flux électrophorétique. Toutefois, il est possible qu'un flux électro-osmotique soit subitement créé et qu'il vienne, combiné avec une modification de la viscosité de la solution par le champ

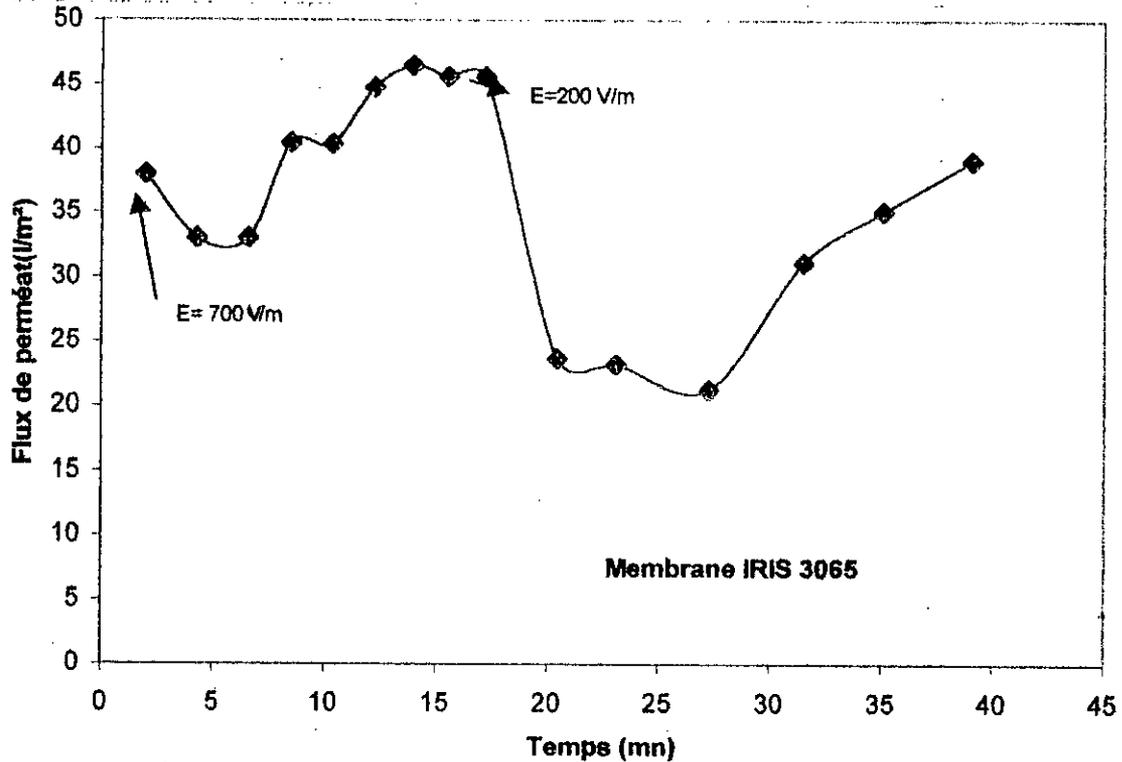


Fig. 5.49 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour deux champs électriques différents pulsés à 30 mHz
 $C_0=3$ g/l, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,1$, $\Delta P=1$ bar, $v=0,4$ m/s

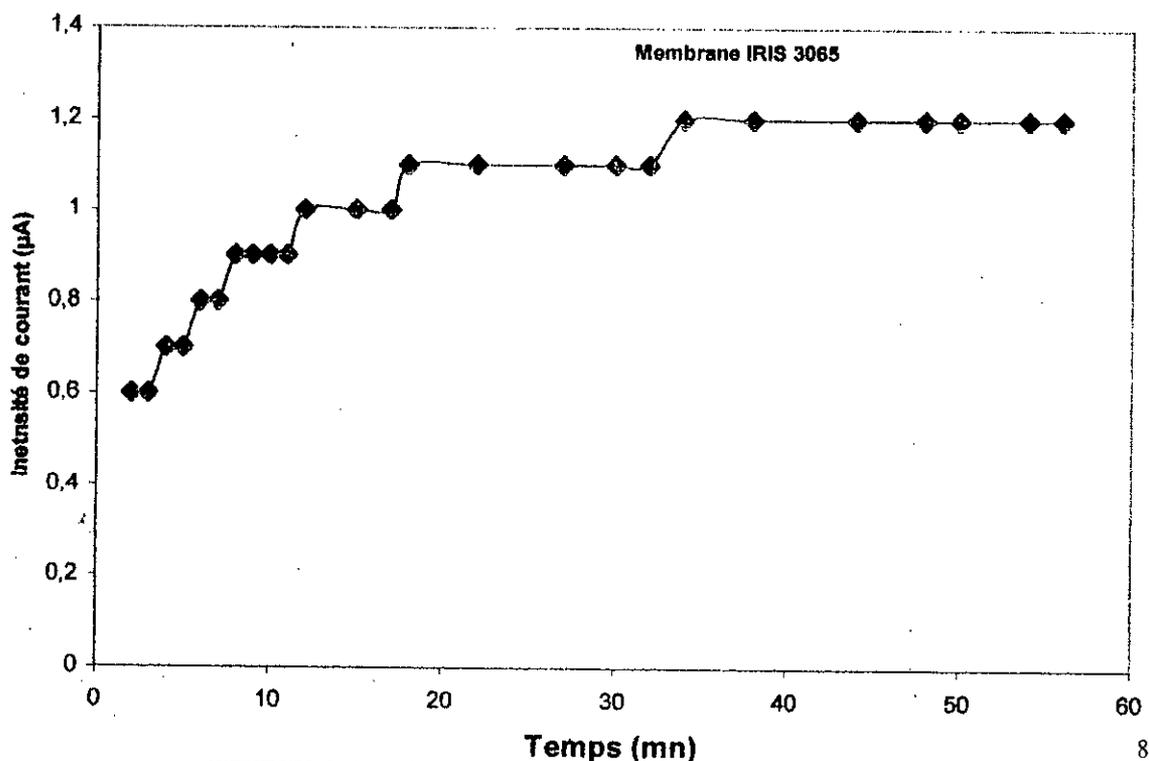


Fig. 5.50 Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps pour un champ électrique pulsé à 30 mHz, $C_0=10$ g/l, $v=0,4$ m/s, $E=700$ V/m

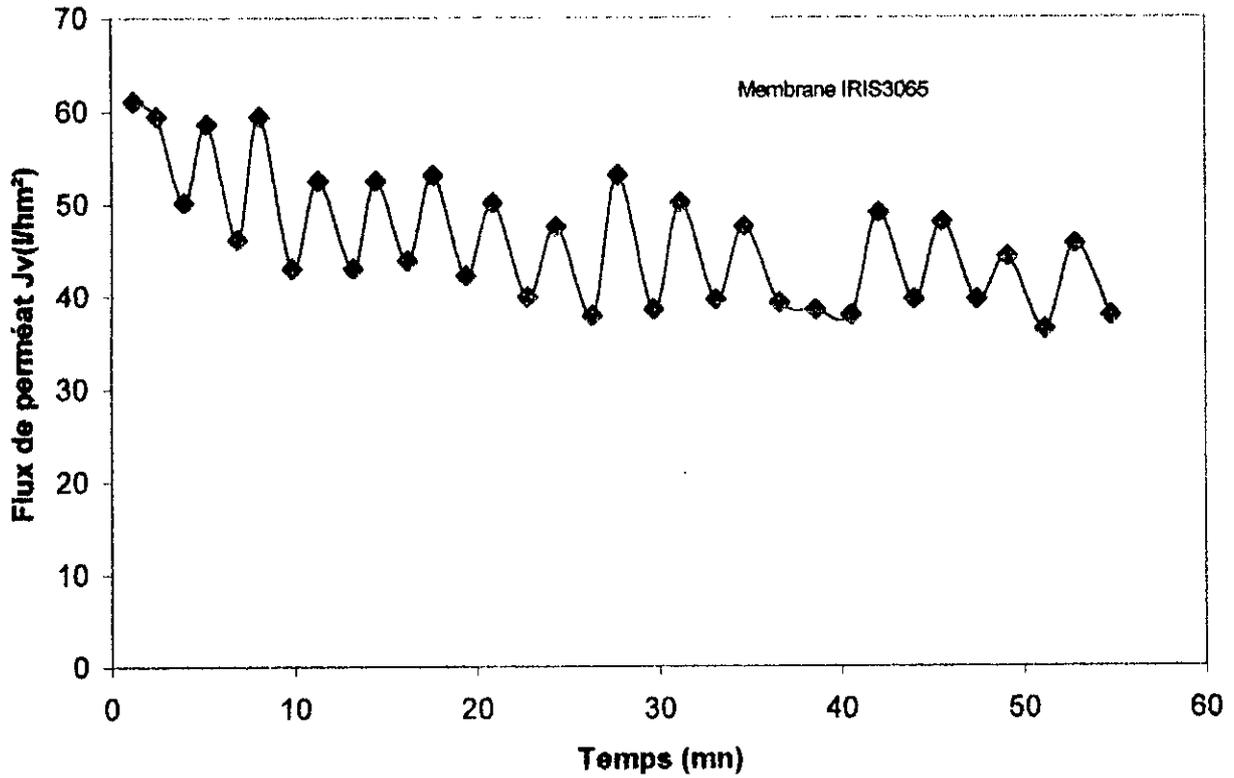


Fig. 5.51 Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour un champ électrique pulsé à 30 mHz , $E=700$ V/m, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.1$, $\text{DP}=1$ bar, $V=0.4$ m/s, $\text{Co}=10$ g/l

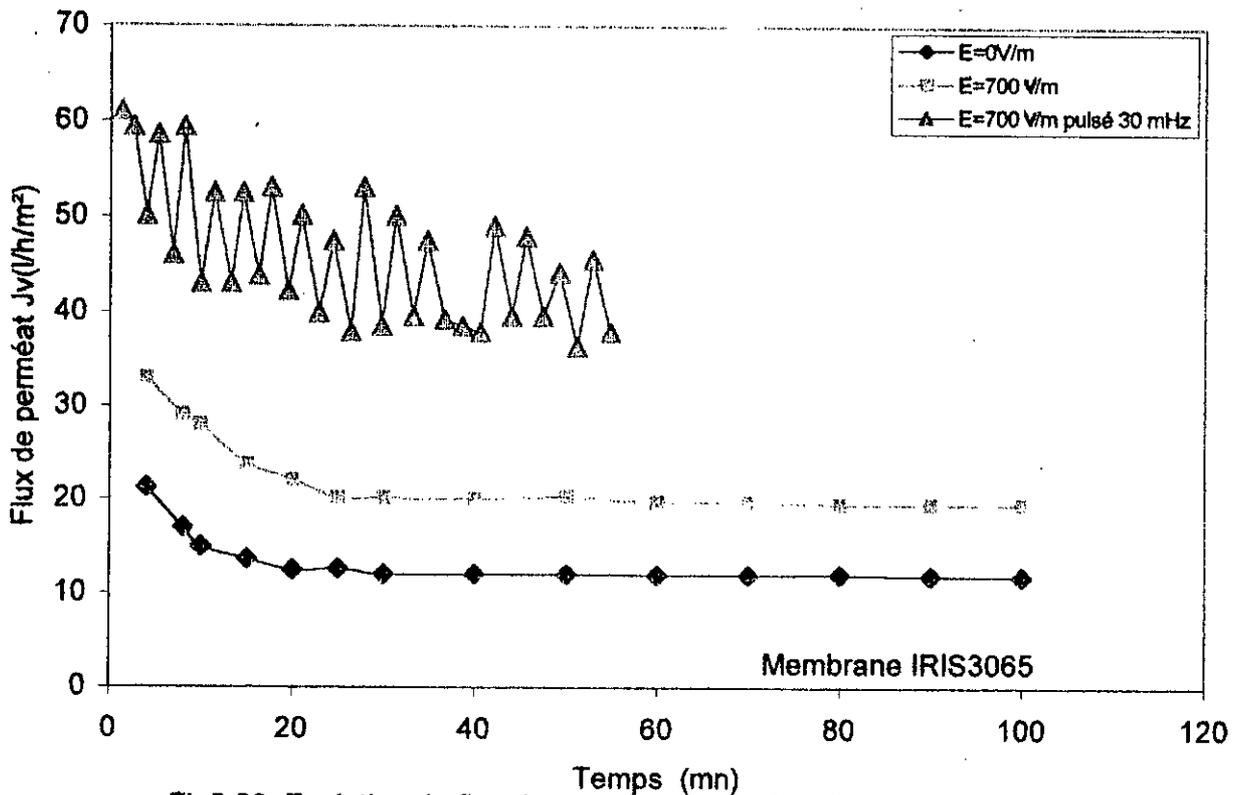


Fig.5.52 Evolution du flux de perméat en fonction du temps

électrique, induire une réduction appréciable de la polarisation de concentration.

L'introduction de la perturbation due aux "chocs" électriques, lors de l'instant "marche/arrêt" du champ E , sur les molécules chargées conduisent certainement à l'amélioration du flux. ROBINSON et al., [66], WAKEMAN, [65] et JURADO[68] décrivent ce phénomène.

5.3.5. Couplage champ électrique-alumine

Afin de réduire les différents effets de la polarisation, il est habituellement admis d'augmenter le cisaillement tangentiel au niveau de la membrane par l'action de la vitesse ou par l'insertion de grille (notre cas) ou de plaque perforée. Pour améliorer le flux de perméat J_v nous allons combiner au champ électrique et au promoteur de turbulence fixe qu'est la grille un autre promoteur de turbulence mobile sous forme de grains inertes: l'alumine.

Néanmoins des précautions d'injections de l'alumine dans le système sont à prendre pour éviter tout endommagement de la membrane.

5.3.5.1. Effet de la pression

L'expérience est menée avec une solution de B.S.A à $C_0=3$ g/l, $v=0,4$ m/s et en présence d'une masse fluidisée d'alumine $m_{al}=300$ mg (Fig5.53).

L'observation des résultats montre que la présence d'alumine dans le circuit améliore le flux J_v de 130% par rapport à l'U.F classique ($E=0$ V/m, voir Fig. 5.43) La combinaison champ électrique-alumine n'a pratiquement que très peu d'effet sur le flux J_v .

5.3.5.2. Effet de champ

La figure 5.54 est le résultat de l'ultrafiltration en présence d'alumine (300 mg introduit dans le bac de charge) avec $E=0$ V/m et $E=700$ V/m en continu. Les flux sont respectivement de $55 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et de $60 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. L'amélioration du flux est de 9% par rapport à l'U.F avec alumine seule ($E=0$ V/m).

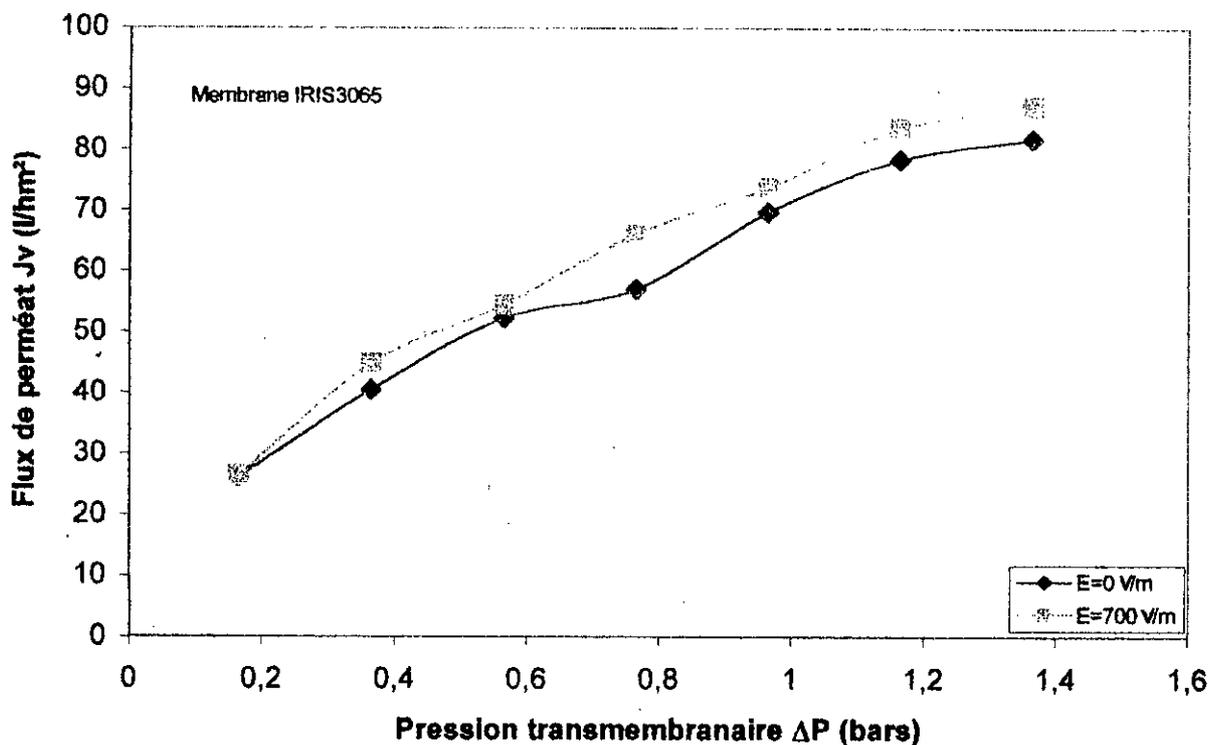


Fig. 5.53 Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire avec $\text{mAl}=100 \text{ mg/l}$, ($\text{pH}=7,1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{Co}=3 \text{ g/l}$, $v=0,4 \text{ m/s}$)

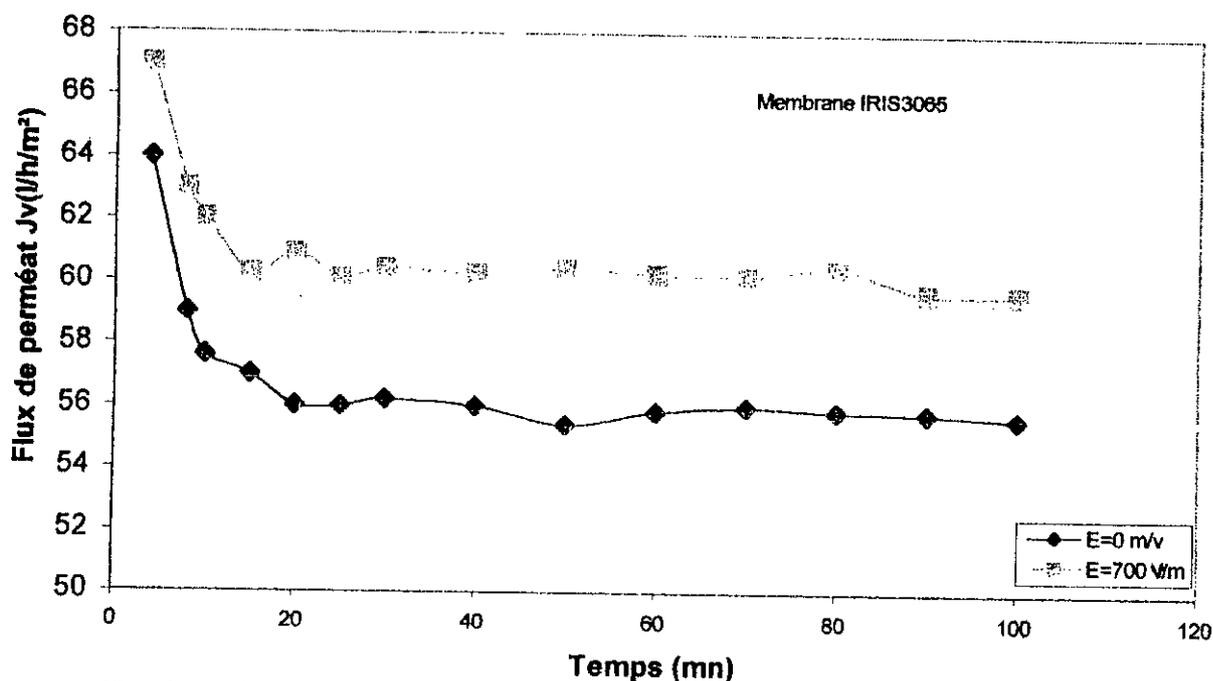


Fig. 5.54 Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour une solution de BSA à 3 g/l et en présence d'alumine $V=0,4 \text{ m/s}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,2$, $\text{mAl}=100 \text{ mg/l}$, $\text{Co}=3 \text{ g/l}$

Ce qui veut dire que la présence de Al_2O_3 comme promoteur de turbulence granulaire mobile est prépondérante sur l'effet du champ électrique qui est constant dans ce cas.

Les résultats de la figure 5.55 sont obtenus dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience précédente. Nous opérons pendant 20 mn avec $E_1=700$ V/m pulsé ensuite pendant 20 mn avec $E_2=217$ V/m pulsé également.

Le flux moyen après établissement du régime d'équilibre est de $48 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ pour E_1 et de $40 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ pour E_2 . Mais contrairement au champ pulsé seul avec E_1 (Fig. 5.49) dans ce cas le flux oscille entre deux valeurs de J_v . De même, dans ce cas aussi le couplage champ électrique-alumine n'a pas influencé les valeurs du flux.

La figure 5.56 résume l'ensemble des résultats obtenus avec une solution de B.S.A à $C_0=3 \text{ g/l}$, $v=0,4 \text{ m/s}$, $\Delta P=1 \text{ bar}$ aux différents champs $E=0 \text{ V/m}$, $E=200 \text{ V/m}$ et $E=700 \text{ V/m}$ pulsé ou non pulsé et en présence d'alumine $m_{al}=100 \text{ mg/l}$.

Il en résulte que:

- 1- L'accroissement du flux J_v est dû à la turbulence engendrée dans la cellule par les grains d'alumine,
- 2- l'agitation incessante des particules d'alumine contribue à l'amélioration du transfert de matières,
- 3- Le couplage du champ électrique et de l'alumine n'a pas influencé les valeurs du flux de perméat. Cette constatation se retrouve chez les auteurs RIOS [64] et RAKARIORISOA [75].

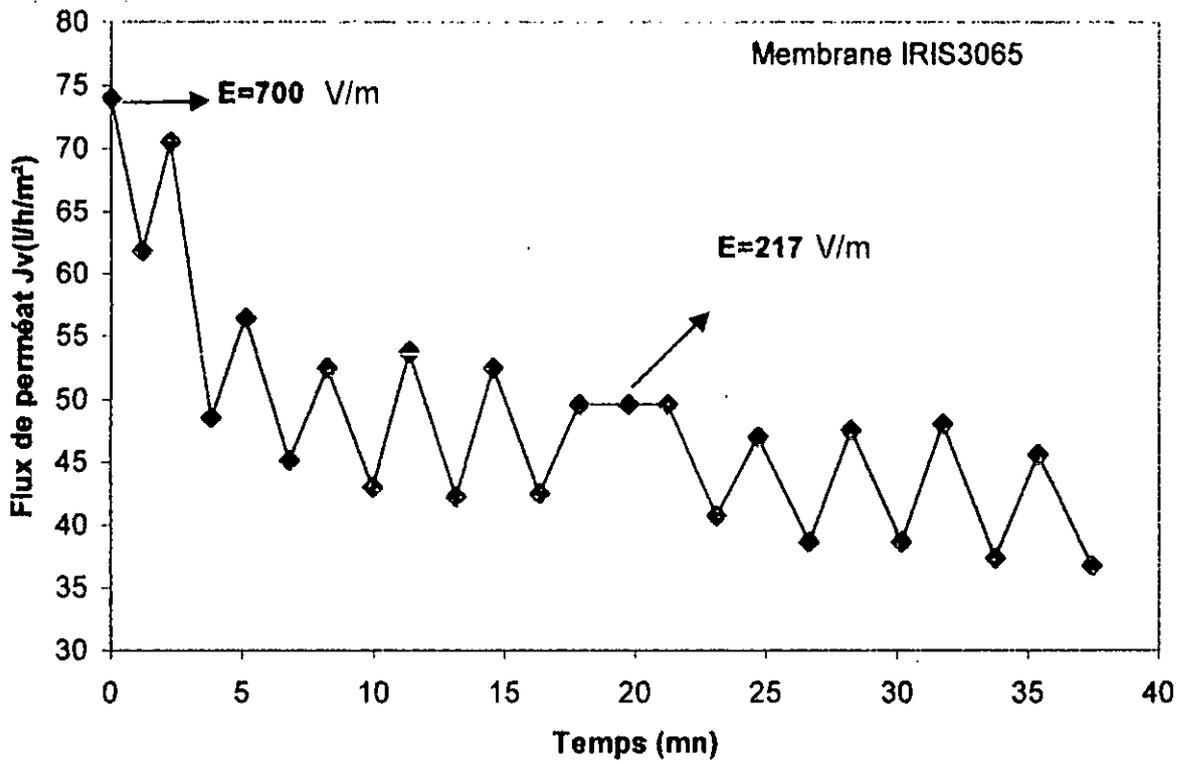


Fig. 5.5: Evaluation du flux de perméat en fonction du temps pour deux valeurs de champ électrique pulsé en présence d'alumine: $C_0=3$ g/l, pH=7,1, T=25 °C, mA=300mg.

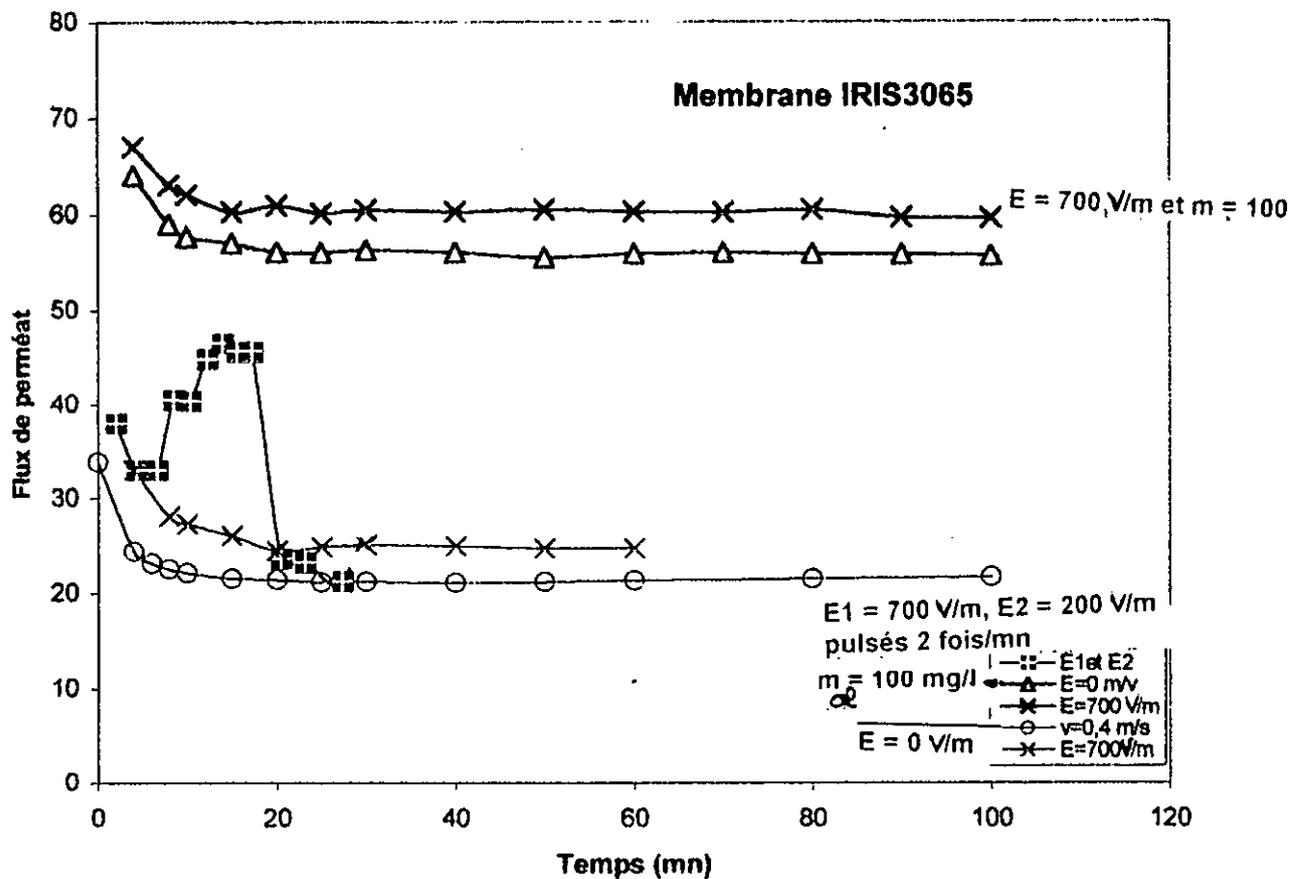


Fig. 5.6 Comparatif des évolutions du flux de perméat en fonction du temps ($C_0=3$ g/l, T=22 °C, $\Delta P=1$ bar, $v=0,4$ m/s, pH=7,2)

CONCLUSION

Au regard des résultats obtenus au cours de ce travail, consacré à l'ultrafiltration de solutions de B.S.A sur trois membranes organiques différentes, l'amélioration du flux de transfert de matière constitue un vaste domaine dont la physico-chimie des interactions entre la membrane et la solution sont loin d'être élucidés.

A cet égard, nous nous sommes limités à l'étude de quelques paramètres physico-chimiques influençant la diminution de la couche de polarisation.

L'étude de l'effet du champ électrique sur les trois membranes a montré que ce procédé peut être utile et efficace pour réaliser la réduction de la couche de polarisation de concentration et ainsi améliorer les performances de l'ultrafiltration.

Le champ électrique pulsé a donné des résultats plus intéressants que ceux obtenus par d'autres techniques, tout en réduisant l'importance de la chaleur produite, de la consommation d'énergie et des réactions aux électrodes qui peuvent changer le pH du milieu et dénaturer le produit à ultrafiltrer.

Le champ pulsé combiné à l'alumine n'ont pas donné les résultats escomptés et se sont avérés peu intéressants comme technique.

C'est surtout dans un écoulement laminaire ou de transition que les promoteurs de turbulences peuvent s'avérer intéressants. La mise en place d'obstacles inertes fixes (grille) ou mobiles (grains d'alumine) au voisinage immédiat de la membrane permet d'accroître, à vitesse donnée, le coefficient de transfert de matière.

La poursuite de ces travaux serait d'aboutir à la solution la plus économique possible en terme de compromis entre la qualité du produit traité et le coût de revient pour l'obtention de ce produit. Un bilan énergétique doit être considéré en regard des gains en surface de membranes installées ainsi que de leur entretien.

Ce travail montre que ce procédé peut être utile et efficace pour réaliser la séparation de molécules biologiques chargées à condition de développer des études approfondies concernant les mécanismes qui régissent l'électro-ultrafiltration et l'effet des variables opératoires (flux, champ électrique, conductivité et charges des molécules...).

BIBLIOGRAPHIE

1- J.P. BRUN

Procédés de séparation par membranes
Ed. Masson, Paris, 1989

2- H.F. RIDGWAY, M.G. RIGBY and D.G. ARGO.

Bacterial adhesion and fouling of osmosis membranes
Journal American Water Works , 77 (1985) 97-106

3- W.F. BLATT, A. DAVID, A.S. MICHAELS and L.NELSON.

Solute polarisation and cake formation in membrane ultrafiltration: cause, consequences and control techniques.
in Membrane Sciences and Technology. Ed. J.E. Flin, New York, 1970 pp. 47-97

4- M.C. PORTER.

Concentration polarisation with membrane ultrafiltration
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11 (1972) 234-249

5- S. BRUIN, A KIKKERT, J.A.G. WELDRING, and J. HIDDING.

Overview of concentration polarisation in ultrafiltration.
Desalination ,35 (1980) 223-242

6- T.B. CHOE, P. MASSE, A. VERDIER and M.J. CLIFTON.

Flux decline in batch ultrafiltration: concentration, polarisation and cake formation
J. Memb. Sci., 26 (1986) 1-15

7- J.D. HENRY and R.C. ALFRED.

Concentration of bacterial cells by cross-flow filtration.
Dev. Ind. Microbiol., 13 (1972) 177-190

8- M.C. PORTER

Liquid with dissolved solid
in Handbook of Separation Technics for Engineers.
Ed. Mac Graw Hill. New York, 1979

9- G. TRÄGÄRDH and K. ÖLUND

A method for characterisation of U.F membranes
Desalination, 58 (1986) 187-198

10- S. POYEN, N. MAMERI, M. PORTIER et B. BARIOU

Les différentes modélisation pour la caractérisation des membranes d'ultrafiltration
Bull. Soc. Sc., 59, 1-4 (1988) 11-35

11- M. MULDER

Nature of membrane
in Membrane in bioprocessing. Theory and application.
Ed. Chapman et Hall. New York, 1993 pp. 13-54

12- S. LOEB and S. SOURIRAJAN

Sea water demineralization by means of an osmotic membranes.
Adv. Chem. Ser., 38 (1962) 117-132

13- Z. SADAoui, C. MOLINA, F. CHARBIT, G. CHARBIT

Ultrafiltration et procédés traditionnels de la parfumerie: une voie nouvelle.
4^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés. Grenoble, Sept., 1993

14- H.C. VAN DER HORST

Fouling of organic membranes during processing of dairy liquids .
in Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membrane Process Membrane Filtration.
I.D.F. Special Issue, 9504 (1995) 36-52

15- P BLANPAIN, M.Y. JAFFRIN et B.B. GUPTA

Application du débit pulsé à la microfiltration tangentielle de jus de pomme sur
membrane minérale sur un pilote muni d'une boucle de recirculation
Récents progrès en génie des procédés, 5, 15 (1991) 129-134

16- J. BOHDZIEWICZ and M. BODZEK

Ultrafiltration preparation of liquid pectinolytic enzyme solution from citric acid
fermentation broth.
Récents progrès en génie des procédés, 6, 22 (1992) 449-454

17- M.M. DAL-CIN, F. McLELLAN, C.N STRIOEZ and A. KUMAR

Membrane performance with a pulp mill effluent: relative contribution of fouling
mechanisms
J. Memb. Sci., 120 (1996) 273-285

18- R. ALVAREZ, F.A. RIERA, L.J. ANDRES, A. BRAZUELO, T.R. IGLESIAS

Milk concentration by diafiltration in U.F membranes
Récents progrès en génie des procédés, 6, 22 (1992) 477-482

19- A.S. MICHAELS .

New separation technique for chemical the process industries
Chem. Eng. Prog., 64 (12) (1968) 31-43

20- W.F. BLATT, D. DRAVID, A.S. MICHAELS and L.NELSON .

Solute polarisation and cake formation in membrane: cause, consequences and
control techniques
in Membrane Sciences and Technology. Ed. by Flinn, Plenum Press, New York,
1970

21- A.S. MICHAELS, H. REIHANIAH and C.R. ROBERTSON .

J. Memb. Sci., 16 (1983) p.237

22- M.W. CHUDACEK and G.A. FANE .

The dynamics of polarisation in unstirred and stirred ultrafiltration
J. Memb. Sci., 21 (1984) 145-160

23- D.D. DO and A.A. ELHASSADI

A theory of limiting flux in a stirred batch cell
J. Memb. Sci., 26 (1985) 113-132

24- V.L. VILKER, C.K. COLTON and K.A. SMITH

Part 2. Theoretical and experimental study of albumin ultrafiltered in a unstirred cell.
AIChE Journal, 27, 4 (1981) 637-645

25- I. BOULANOUAR

Modélisation de la couche de polarisation en osmose inverse, nanofiltration et ultrafiltration
Thèse de Doctorat. Université de Rennes1, 1994.

26- W.S. OPONG and A.J. ZIDNEY

Effect of membrane structure and protein concentration on the osmotic reflection coefficient.
J. Memb. Sci., 72 (1992) 277-292

27- W.S. SENYO and A.J. ZIDNEY

Hydraulic permeability of protein layers deposited during ultrafiltration.
J. Colloid Interfaces Sci. , 142 (1991) 41-60

28- A.G. FANE and J.M. RADOVITCH

Membrane systeme in : Separation process in biotechnology
Ed. J.A. Asenjo. New York, 1990 pp. 209-262

29- A. SUKI, A.G. FANE and C.J.D. FELL

Flux decline in protein filtration
J. Memb. Sci., 21 (1984) 269-275

30- W.M. CLARK, A. BANSAL, M. SONTAKKE and Y.A. MA

Protein adsorption and fouling in ceramic ultrafiltration membranes
J. Memb. Sci., 55 (1991) 21-38

31- G. GRUND, C.W. ROBINSON and B.R. GLICK

Protein type effects on steady-state cross flow membrane. ultrafiltration fluxes and protein transmission.
J. Memb. Sci., 70 (1992) 177-192

32- G. GRUND, C.W. ROBINSON and B.R. GLICK

Cross-flow ultrafiltration of proteins.
Proceeding of the 34th Oholo Conference Eilat, 1990 pp.423-437

33- R.W. FIELD

Transport processes in membrane systems.
in Membranes in Bioprocessing. Theory and Applications.
Ed. Chappman & Hall. New york, 1993

34- J.L. HARRIS

Influence of gel layer rheology on ultrafiltration flux on wheat starch effluent.
J. Memb. Sci., 29 (1986) 97-109

35- F. COEURET, A. STOKCK

Éléments de génie électrochimique
Ed.Tec. et Doc. Paris, 1984

36- V. GEKAS and B. HALLSTROM

Mass transfert in the membrane concentration polarisation layer under turbulent cross-flux
J. Memb. Sci., 30 (1987) 153-170

37- J.À. HOWEL

What is a membrane?
in Membrane in Bioprocessing. Theory and Application.
Ed. Chappman et Hall. New York, 1993

38- International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C)

Therminology for membranes and membranes processes.
J. Memb. Sci., 120 (1996) 149-159

39- H.H. SCHWARZ, E. BOSSIN and D. FANTER

Skin layer characterisation of anisotropic membranes for ultrafiltration.
J. Memb. Sci., 12 (1982) 101-106

40- J.H. HOWEL

Design of membrane systems
in Membranes in Bioprocessing. Theory and Application.
Ed. Chappman & Hall. New York, 1993

41- B. BARIOU, S. POYEN, N. MAMERI, M. PORTIER

Prediction of rejection coefficients in ultrafiltration.
J. Memb. Sci., 43 (1989) 47-67

42- J.F. QUINSON, N. MAMERI, L. GUIHARD and B. BARIOU

The study of the swelling of an ultrafiltration membrane under the influence of solvents by thermoporometry and mesurement of permeability
J. Memb. Sci. , 58 (1991) 191-200

43- J.J.S. SHEN and R.F. PROBSTEIN

Turbulence promotion and hydrodynamic optimisation in an ultrafiltration process.
Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.,18 ,3 (1979) 547-554

44- G.M. RIOS, H. RAKOTOARISOA and B. TARODO de la FUENTE

Basic transport mechanisms of ultrafiltration in presence of fluidised particule.
J. Memb. Sci., 34 (1987) 331-343

- 45- **Q. GAN, R.W. FIELD, M.R. BIRD, R. ENGLAND and J.A. HOWEL.**
Beer clarification by cross-flow microfiltration fouling mechanism and flux enhancement.
Chem. Eng. Res. Des., 75, 1 (1997) 3-8
- 46- **E. SPIAZZI, H. BOILEAU, J. LENOIR and A. GRANGEON**
Set-up of a new generation of pulsed flow regime in tubular membrane in order to avoid fouling. Récents progrès en génie des procédés, 6, 22 (1992) 277-282
- 47- **W. KAMINSKI and J. STAWCZYK**
An effect of vortex flow on fluxes in ultrafiltration plate frame modules.
J Memb. Sci., 123 (1995) 157-164
- 48- **H. MALLUBHOTLA and G. BELFORT**
Flux enhancement during Dean vortex microfiltration.
J. Memb. Sci., 125 (1997) 75-91
- 49- **C.S. PARNHAM and R.H. DAVIS.**
Protein recovery from bacterial cell debris using crossflow microfiltration with backpulsing.
J Memb. Sci., 118 (1996) 259-268
- 50- **S. REDKAR, V. KUBERKAR and R.H. DAVIS.**
Modeling of concentration polarisation and depolarisation with high-frequency backpulsing.
J. Memb. Sci., 121 (1996) 229-242
- 51- **C. WILHARM, V.G.J. RODGERS**
Significance of duration and amplitude in transmembrane pressure pulsed ultrafiltration of binary protein mixtures.
J. Memb. Sci., 121 (1996) 217-228
- 52- **M. MEIRELES, P. AIMAR and V. SANCHEZ**
Albumin denaturation during ultrafiltration: effects of operating conditions and consequences on membrane fouling.
Biotech. and Bioeng., 38 (1991) 528-534
- 53- **M. BIER**
Electronic membrane processing Membrane Processes in Industry and biomedicine. Ed. Plenum Press, New York, 1971
- 54- **F.C. COOPER, Q.M. MEES and M. BIER**
Water purification by forced flow electrophoresis.
J. San. Eng. Div., A.S.C.E 91, 13 (1965)
- 55- **C. VISVANATHAN, R. BEN AIM, S. VIGNESWARAN**
Electro-microfiltration in chromium wastewater treatment.
Desalination, 71 (1989) 265-276

- 56- **J. D. HENRY, L.F. LAWLER and C.H.A. KUO**
A solid /liquid separation process based on cross flow and electrofiltration.
Aiche Journal , 23, 6 (1977) 851-859
- 57- **K. NEMETH**
The availability of nutriments in the soil as determined
Adv. Agron., 31 (1979) 155-187
- 58- **K. NEMETH**
Application of electro-ultrafiltration in agricultural production
Plant and Soil, 64 (1982) 1-138
- 59- **S.A BUFO, M.D.R. PIZZIGALO, F. MATTENCI and L.**
Preliminary characterisation of soil organic matter extration by electro-ultrafiltration
The Science of Total Environnement 81/82 (1989)
- 60- **K.H. MUHLING, D. STEFFENS and K. MENZEL**
Determination of phitotoxic soil aluminium by electro-ultrafiltration
Z. Pflanzenernahr. Bodenk, 151, 5 (1988) 267-271
- 61- **J.M. RADOVICH, N.S. MASON and R.E. SPARK**
Coupling electrophoresis with for improved processing of plasma proteins.
Sep. Sci. and Tech., 15, 8 (1980) 1491-1498
- 62- **B.D. FAIR and A.M. JAMIESSON**
Effect of electrodynamic interaction in translationnal diffusion of bovine serum albumin at finite concentration.
J. Coll. Int. Sci., 73, 1 (1980) 130-134
- 63- **C. GUIZZARD, F. LEGAULT, N. IDRISSE, A. LARBOT and C. GAVACHE**
Electronically conductive minerale membranes designed for electro-ultrafiltration
J..Memb. Sci., 38 (1988) 127-138
- 64- **G.M. RIOS, H. RAKATOARISOA and B. TARODO DE LA FUENTE**
Básic transport mechanisms of ultrafiltration in the presence of an electric field.
J Memb. Sci., 38 (1988) 147-159
- 65- **R.J. WAKEMAN and E.S. TARLETON**
Experiments using electricity to prevent fouling in membranes filtration..
Filtration and Separation May/June (1986)
- 66- **C.W. ROBINSON, M.H. SIEGEL, A. CONDEMINE, C. FEE and B.R. GLICK**
Pulsed-electric-field cross-flow ultrafiltration of bovine serum albumine
J. Memb. Sci., 80 (1993) 209-220
- 67- **D. ZHOU, H. ZHAO, W.E PRICE and G.G. WALLACE**
Electrochemically controlled transport in a dual conducting polymer membrane systeme.
J. Memb. Sci., 98 (1995) 173-176

68- J. JURADO and B.T. BELLHOUSE

Application of electric fields and vortex mixing for enhanced ultrafiltration.
Filtration and Separation, May (1994) 273-281

69- G. DAUFFIN, F.L KERHERVE, P. AIMAR, D. MOLLE and F. NAU

Electrofiltration of solution amino-acids or peptides.
Lait, 75 (1995) 105-115

70- E. IRITANI, K. OHASHI and T. MURASE

Analysis of filtration mechanism of dead-end electro-ultrafiltration for proteinaceous solutions
J. Chem. Eng. of Japon, 25, 4 (1992) 383-388

71- S. LENTSCH, P. AIMAR and J.L. OROZCO

Enhanced separation of albumin-poly (ethylene glycol) by combination of ultrafiltration and electrophoresis
J. Membr. Sci., 80 (1993) 221-232

72- A YUKAWA H., SHIMURA K., SUDAA and MANIWA.

Cross flow electro-ultrafiltration for colloidal solution of protein.
J. of Chem. Eng. of Japan, 16, 4 (1983) 305-311

73- C VISVANATHAN

Rôle de la fraction colloïdale et influence d'un champ électrique sur les phénomènes de colmatages en microfiltration tangentielle.
Thèse de Doctorat. I.N.P.T. Toulouse, 1988

74- C. VISVANATHAN and R. BEN AIM

Enhancing electrofiltration with the aid of electro-osmotic backwashing arrangement
Filt. Sep., 27 (1990) 42-44

75- H. RAKOTOARISOA

Influence d'un promoteur de turbulence fluidisé en ultrafiltration et électro-ultrafiltration
Thèse de Doctorat. I.N.P de Grenoble, 1986

76- A. CHERGUI

Amélioration des performances de l'ultrafiltration par promoteurs de turbulences.
Thèse de Magister. E.N.P Alger, 1992

77- D. VIVONI-ASSICE.

Influence d'un champs électrique continu sur le transfert de solvant en ultrafiltration.
Thèse de Doctorat. Toulouse, 1989

78- C.K. LEE and J. HONG.

Characterisation of electric charges in microporous membranes
J. Memb. Sci., 39 (1988) 79-88

- 79- **J.M. RADOVITH, N.S. MASSON and R.E. SPARKS.**
Coupling electrophoresis with ultrafiltration for improved processing of plasma proteins.
Sep. Sci. Tech., 15 (1980) 1491-1498
- 80- **J.M. RADOVITCH and I.M. CHAO.**
Electro-ultrafiltration of a cationic electrodeposition paint
J Coating Tech., 54 (1982) 33-40
- 81- **J.M. RADOVITH and B. BEHAM.**
Concentration and diafiltration of albumin with an electric field.
Sep. Sci. Tech., 18, 3 (1983) 223-228
- 82- **F. NAU, F.L. KERHERVE, J. LEONIL, G. DAUFIN and P. AIMAR.**
Separation of B.casein peptides trough ultrafiltration inorganic membranes.
Bio-separation, 3 (1993) 205-213
- 83- **W.R. BOWEN**
Electrochemical aspects of microfiltration and ultrafiltration.
in Membrane in bioprocessing. Theory and application.
Ed. Chapman & All. New York, 1993.
- 84- **E.S. TARLETON and R.J. WAKEMAN**
Microfiltration enhancement by electrical and ultrasonic force field.
Filtration and Separation, 27, 3 (1990) 192
- 85- **E.S. TARLETON and R.J. WAKEMAN**
Electro-acoustic crossflow microfiltration.
Filtration and Separation, Sep/Oct (1992) 425-432
- 86- **P. LOUISOT**
Biochimie Générale et Médicale.
Ed. SIMEP, Paris, 1983
- 87- **E. IRITANI, T. WATANABE and T. MURASE**
Effects of pH solvent density on dead-end upward ultrafiltration.
J. Memb. Sci., 69 (1992) 87-97
- 88- **E. MATTHIASSEN**
The role of macromolecular adsorption on fouling of ultrafiltration membranes.
J Memb. Sci., 16 (1983) 23-36
- 89- **R.G. NEL, S.F. OPPENHEIM and V.G. RODGERS**
Effects of solution properties on solute and permeate flux in bovine serum albumin-IgG ultrafiltration. Biotechnol. Prog., 10 (1994) 539-542
- 90- **A.G. BOZZANO and C.E. GLATZ**
Separation of protein from polyelectrolytes by ultrafiltration.
J. Memb. Sci., 55 (1991) 181-198

91- T.B. CHOE, P. MASSE and A. VERDIER

Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solution: polyacrylic acid and bovine serum albumin

J. Memb. Sci., 26 (1986) 17-30

92- M.Y. JAFFRIN, L.H. DING, C. COUVREUR and P. KHARI

Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes.

J. Memb. Sci., 124 (1997) 233-241

93- S. BAKLOUTI, P. AIMAR and V. SANCHEZ

Adsorption et transfert de matière en ultrafiltration.

Lait, 64 (1984) 206-216

94- W.S. OPONG and A.L. ZIDNEY

Diffusive and convective protein transport through asymmetric membranes.

AIChE Journal, 37, 10 (1991) 1497-1510

95- V.L. VILKER, C.K. COLTON, K.A. SMITH and D.L. GREEN

The osmotic pressure of concentrate protein and lipoprotein solution and its significance to ultrafiltration

J Memb. Sci., 20 (1984) 63-71

96- S. MOHSNI and M.A. RIAHI

Analyse et valorisation des rejets sanguins des abattoirs

Actes de la Deuxième Conférence Maghrébine de Génie des Procédés. Gabès, Avril 1996

97- S. NAKATSUKA and A.S. MICHAELS

Transport and separation of protein by ultrafiltration through sorptive and non-sorptive membranes.

J. Memb. Sci., 69 (1992) 189-221

98- W.N. GILL, D.E. WILEY, C.J.D. FELL and A.G. FANE

Effect of viscosity on concentration polarisation in ultrafiltration

AIChE Journal, 34, 9 (1988) 1563-1567

99- C. SELVEY and H. REISS

Kinetic effects in transport at the membrane-solute interface.

J. Memb. Sci., 30 (1987) 75-96

100- N. MAMERI

Contribution à l'étude de l'ultrafiltration: Caractérisation des membranes ; Etude de la couche de polarisation.

Thèse de Doctorat. Université de Rennes , 1987

NOMEMCLATURE:

a	paramètre de l'équation
C	concentration en soluté $M.L^{-1}$
C_0	concentration initiale en soluté $M.L^{-1}$
C_g	concentration en soluté dans la couche de gel $M.L^{-1}$
C_{gel}	concentration en soluté dans la couche de gel $M.L^{-1}$
C_m	concentration en soluté au voisinage de la membrane $M.L^{-1}$
C_p	concentration en soluté dans le perméat $M.L^{-1}$
D	coefficient de diffusion moléculaire du soluté $L^2.T^{-1}$
d_h	diamètre hydraulique de la cellule L
J_v	flux de perméat à travers la membrane $L^3.L^{-2}.T^{-1}$
J_{elu}	flux de perméat à travers la membrane due à l'électro-ultrafiltration $L^3.L^{-2}.T^{-1}$
J_{elo}	flux de perméat à travers la membrane due à l'électro-osmose $L^3.L^{-2}.T^{-1}$
J_{ul}	flux de perméat à travers la membrane due à l'ultrafiltration $L^3.L^{-2}.T^{-1}$
L_p	perméabilité hydraulique de la membrane $M^{-1}.L^2.T$
K	coefficient de transfert de masse (ou de matière)
N_p	nombre de pore par unité de surface
R	taux de rétention
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
t	temps en seconde ou minute
v	vitesse de recirculation $L.T^{-1}$
U	tension appliquée (volt)
I	intensité du courant (ampère)
x	coordonnée d'espace L

- ΔP pression transmembranaire $M.L^{-1}.T^{-2}$
- $\Delta \Pi$ différence de pression osmotique $M.L^{-1}.T^{-2}$
- μ viscosité du solvant $M.L^{-1}.T^{-1}$
- ρ masse volumique $M.L^{-3}$
- σ coefficient de réflexion de la membrane
- ζ potentiel zêta de la membrane