

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Résumé

L'accès à l'eau douce est un enjeu majeur pour les décennies à venir pour certaines régions du monde, ce qui nécessite une action immédiate. Face à l'insuffisance des ressources en eau conventionnelles et à la demande croissante en eau potable, des ressources alternatives non-conventionnelles peuvent être exploitées, à savoir l'eau de mer et les eaux saumâtres. Malheureusement, ces dernières présentent des taux de salinité élevés et dans certains cas elles peuvent contenir des éléments indésirables tels que les fluorures et les nitrates. Avec les techniques classiques, le traitement est moins performant, ce qui fait, il faut faire appel aux techniques modernes, à savoir les techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.

Dans ce cadre, une étude sur le comportement hydrodynamique et physicochimique de cinq membranes commerciales de nanofiltration (NF270 et NF90) et d'osmose inverse (BW30, BW30LE, SW30HR) était nécessaire en vue de comprendre au mieux leurs fonctionnements. Pour cela, nous avons développé quatre types de caractérisation : hydrodynamique, électrique, morphologique et de mouillabilité. Ensuite, une étude sur leurs performances en termes de rétention des sels chlorures et sulfates à différents niveaux de salinité et avec la mise en évidence des phénomènes de transport de matière (convection et diffusion). Les expériences précédentes nous ont menés à faire le choix de trois membranes (NF270, NF90 et BW30) pour étudier l'élimination des ions fluorures et nitrates dans l'eau en fonction des différents paramètres opératoires (pression, pH, concentration et type de sel) et dans différents systèmes (simple et en mélange). Les résultats ont montré des taux d'abattelements supérieurs à 90%. Comparant à la NF270 et à la BW30, la membrane NF90 s'est avérée efficace pour une défluoruration partielle et sélective, ainsi qu'elle peut être appropriée pour l'élimination des nitrates à un faible excès. Au niveau de la station de traitement des eaux souterraines, nous avons étudié la possibilité d'amélioration du procédé de défluoruration et la valorisation du concentrât en utilisant un matériau naturel (adsorbant d'Opoka).

Mots clés: Eau potable, Nanofiltration, Osmose inverse, Caractérisation, Salinité, Fluorures, Nitrates, Transfert de matière, Concentrât, Adsorption, Simulations.

Abstract

Access to fresh water is a major challenge for the coming decades for some parts of the world, which requires immediate action. Facing the scarcity of conventional water resources and the increasing of drinking water demand, alternative non-conventional resources can be exploited, namely seawater and brackish water. Unfortunately, these resources have high salinity levels and in some cases may contain as well undesirable elements such as fluoride and nitrates. With conventional techniques, the treatment is less efficient, which makes it necessary to use advanced techniques, like reverse osmosis and nanofiltration.

In this context, an investigation on hydrodynamic and physicochemical behaviors of five commercial nanofiltration membranes (NF270 and NF90) and reverse osmosis membranes (BW30, BW30LE, SW30HR) was necessary in order to better understand their operations. For this, we have developed four types of characterization: hydrodynamic, electrical, morphological and of wettability. Then, their performances have been studied in terms of chloride and sulfate salts retention with different levels of salinity and with highlighting mass transfer phenomena (convection and diffusion). These previous experiments have led us to choose three membranes (NF270, NF90 and BW30) to study fluoride and nitrates removal from water as function of different operating parameters (pressure, pH, concentration and type of salt) and in different systems (simple and in mixture). The results have shown rejection rates above 90%. Compared with NF270 and BW30, the NF90 membrane has been shown to be effective for partial and selective defluoridation, and may be suitable for nitrates removal in slight excess. In the groundwater treatment plant, we investigated the possibility of improving the defluoridation process and the valorization of the concentrate using a natural material (Opoka adsorbent).

Résumé

L'accès à l'eau douce est un enjeu majeur pour les décennies à venir pour certaines régions du monde, ce qui nécessite une action immédiate. Face à l'insuffisance des ressources en eau conventionnelles et à la demande croissante en eau potable, des ressources alternatives non-conventionnelles peuvent être exploitées, à savoir l'eau de mer et les eaux saumâtres. Malheureusement, ces dernières présentent des taux de salinité élevés et dans certains cas elles peuvent contenir des éléments indésirables tels que les fluorures et les nitrates. Avec les techniques classiques, le traitement est moins performant, ce qui fait, il faut faire appel aux techniques modernes, à savoir les techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.

Dans ce cadre, une étude sur le comportement hydrodynamique et physicochimique de cinq membranes commerciales de nanofiltration (NF270 et NF90) et d'osmose inverse (BW30, BW30LE, SW30HR) était nécessaire en vue de comprendre au mieux leurs fonctionnements. Pour cela, nous avons développé quatre types de caractérisation : hydrodynamique, électrique, morphologique et de mouillabilité. Ensuite, une étude sur leurs performances en termes de rétention des sels chlorures et sulfates à différents niveaux de salinité et avec la mise en évidence des phénomènes de transport de matière (convection et diffusion). Les expériences précédentes nous ont menés à faire le choix de trois membranes (NF270, NF90 et BW30) pour étudier l'élimination des ions fluorures et nitrates dans l'eau en fonction des différents paramètres opératoires (pression, pH, concentration et type de sel) et dans différents systèmes (simple et en mélange). Les résultats ont montré des taux d'abattements supérieurs à 90%. Comparant à la NF270 et à la BW30, la membrane NF90 s'est avérée efficace pour une défluoruration partielle et sélective, ainsi qu'elle peut être appropriée pour l'élimination des nitrates à un faible excès. Au niveau de la station de traitement des eaux souterraines, nous avons étudié la possibilité d'amélioration du procédé de défluoruration et la valorisation du concentrât en utilisant un matériau naturel (adsorbant d'Opoka).

Mots clés: Eau potable, Nanofiltration, Osmose inverse, Caractérisation, Salinité, Fluorures, Nitrates, Transfert de matière, Concentrât, Adsorption, Simulations.

Abstract

Access to fresh water is a major challenge for the coming decades for some parts of the world, which requires immediate action. Facing the scarcity of conventional water resources and the increasing of drinking water demand, alternative non-conventional resources can be exploited, namely seawater and brackish water. Unfortunately, these resources have high salinity levels and in some cases may contain as well undesirable elements such as fluoride and nitrates. With conventional techniques, the treatment is less efficient, which makes it necessary to use advanced techniques, like reverse osmosis and nanofiltration.

In this context, an investigation on hydrodynamic and physicochemical behaviors of five commercial nanofiltration membranes (NF270 and NF90) and reverse osmosis membranes (BW30, BW30LE, SW30HR) was necessary in order to better understand their operations. For this, we have developed four types of characterization: hydrodynamic, electrical, morphological and of wettability. Then, their performances have been studied in terms of chloride and sulfate salts retention with different levels of salinity and with highlighting mass transfer phenomena (convection and diffusion). These previous experiments have led us to choose three membranes (NF270, NF90 and BW30) to study fluoride and nitrates removal from water as function of different operating parameters (pressure, pH, concentration and type of salt) and in different systems (simple and in mixture). The results have shown rejection rates above 90%. Compared with NF270 and BW30, the NF90 membrane has been shown to be effective for partial and selective defluoridation, and may be suitable for nitrates removal in slight excess. In the groundwater treatment plant, we investigated the possibility of improving the defluoridation process and the valorization of the concentrate using a natural material (Opoka adsorbent).

Keywords: Drinking water, Nanofiltration, Reverse osmosis, Characterization, Salinity, Fluoride, Nitrates, Mass transfer, Concentrate, Adsorption, Simulations.

À mes chers parents.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Abdelhadi LHASSANI, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, de m'avoir accordé sa confiance et d'avoir accepté de guider mes premiers pas dans la recherche au sein de son laboratoire, et aussi pour sa disponibilité, son soutien et ses conseils qu'il m'a apportés durant cette thèse, ce dont je lui suis très reconnaissant.

Un grand merci au Professeur Marina VALENTUKEVICIENE du Département Génie de l'Eau à la Faculté Génie de l'Environnement de l'Université Technique de Vilnius Gediminas en Lituanie pour son accueil et sa disponibilité pendant la durée de mon stage dans son laboratoire.

Je tiens à remercier le Professeur Mustapha IJJAALI, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.

Je remercie également le Professeur Saad ALAMI YOUNSSI de la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, le Professeur Mohamed TAKY de la Faculté des Sciences de Kenitra et le Professeur Mehdi CHAOUCH de la Faculté des Sciences Dhar Mahraz de Fès d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je tiens à témoigner mes sincères remerciements à Monsieur Lahcen MESSAOUDI, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, Monsieur Fouad KHALIL et Monsieur Hichan ZAITAN, Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie de même le Professeur Saad IBNSOUDA et le Docteur Hassan BARKAI du Laboratoire de Biotechnologie Microbienne de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour leur aide et leur contribution à la réalisation des mesures d'angle de contact.

Enfin, je n'oublie pas ma famille qui a consenti des sacrifices et des encouragements qui ont permis la réalisation d'un travail passionnant.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	i
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES SYMBOLES	xi
Introduction Générale	vi
Partie I : Etude Bibliographique	5
Chapitre I : Disponibilité et Qualité des ressources en eau	6
1. Introduction	7
2. Disponibilité des ressources en eau	7
2.1. Distribution de l'eau sur Terre.....	7
2.2. Répartition des ressources en eau au Maroc.....	9
3. Qualité de l'eau.....	10
3.1. Conditions naturelles influant la qualité de l'eau	10
3.2. Activités humaines affectant la qualité de l'eau.....	10
3.3. Macropolluants et micropolluants	12
3.4. Gestion de la qualité de l'eau	12
Chapitre II : Etat de l'art sur les techniques de dessalement et de traitement des eaux contaminées par l'excès des fluorures et des nitrates	14
1. Introduction	15
2. Dessalement des eaux naturelles	16
2.1. Eaux salées naturelles.....	16
2.2. Dessalement.....	16
2.3. Techniques de dessalement	17
2.3.1. Procédés thermiques.....	18
2.3.1.1. <i>Distillation à multiples effets (MED)</i>	19
2.3.1.2. <i>Distillation flash à multiple étage (MSF)</i>	19
2.3.1.3. <i>Compression de vapeur (VC)</i>	20
2.3.2. Procédés membranaires.....	20
2.3.2.1. <i>Osmose inverse (OI)</i>	20
2.3.2.3. <i>Electrodialyse (ED)</i>	22
2.4. Processus énergie renouvelable – dessalement.....	22
2.5. Gestion de la saumure	25
3. Fluorures et nitrates dans les eaux	27
3.1. Distribution des fluorures et des nitrates dans les eaux naturelles	27
3.2. Risques sanitaires liés aux fluorures et nitrates	28
3.3. Techniques de traitement.....	29
3.3.1. Elimination des ions fluorures.....	29
3.3.1.1. <i>Précipitation</i>	30
3.3.1.2. <i>Procédé à membrane</i>	30
3.3.1.3. <i>Adsorption</i>	31
3.3.2. Élimination des ions nitrates	33
3.3.2.1. <i>Dénitrification biologique</i>	34
3.3.2.2. <i>Dénitrification chimique</i>	34

3.3.2.3. Échange d'ion	34
3.3.2.4. Technique à membrane	35
3.3.2.5. Adsorption	35
Chapitre III : Généralités sur les membranes	37
1. Introduction	38
2. Principe de la séparation à membrane	38
3. Classification des membranes.....	39
3.1. Matériaux membranaires	39
3.1.1. Membranes inorganiques	39
3.1.2. Membranes organiques	39
3.2. Types de membranes	41
3.2.1. Membranes poreuses.....	41
3.2.1. Membranes denses	42
3.2.1. Membranes échangeuses d'ions.....	42
3.3. Structure des membranes	42
3.3.1. Membranes symétriques.....	42
3.3.2. Membranes asymétriques.....	42
3.3.3. Membranes composites.....	43
4. Procédés membranaires à gradient de pression	43
4.1. Domaine de filtration.....	43
4.2. Géométrie des membranes et configuration des modules	45
4.3. Applications pour le traitement des eaux naturelles.....	47
4.4. Phénomène limitant la séparation membranaire.....	48
4.4.1. Polarisation de concentration	48
4.4.2. Colmatage.....	51
4.5. Mode de filtration.....	52
4.5.1. Filtration frontale.....	53
4.5.2. Filtration tangentielle	53
5. Caractérisation des membranes	53
5.1. Caractérisation de la surface de la membrane	53
5.1.1. Charge de surface	54
5.1.1.1. Origine de la charge de surface d'une membrane	54
5.1.1.2. Double couche électrique.....	54
5.1.1.3. Potentiel zêta et point isoélectrique	56
5.1.1.4. Potentiel d'écoulement (PE)	57
5.1.2. Mouillabilité de surface.....	59
5.1.2.1. Angle de contact.....	60
5.1.2.2. Théorie de la tension superficielle	61
5.1.3. Topographie de surface par la microscopie électronique à balayage	63
5.2. Performances d'une membrane	63
5.2.1. Perméabilité hydraulique.....	63
5.2.2. Rétention observée	65
Chapitre IV : Principes fondamentaux des phénomènes de transport dans les membranes de NF et d'OI.....	67
1. Introduction	68
2. Sélectivité et transport de matière dans les membranes NF et OI	68
2.1. Mécanismes de séparation dans l'OI	68
2.2. Mécanismes de séparation dans la NF	69

2.3. Paramètres influents du transport de soluté en NF et OI	71
2.3.1. Influence de la concentration du soluté	71
2.3.2. Influence de la valence du soluté	71
2.3.3. Nature du mélange d'ions.....	73
3. Modélisation du phénomène de transport.....	74
3.1. Types de modèles de transport.....	74
3.2. Modèles de la thermodynamique des processus irréversibles	75
3.3. Théorie du modèle SKK	77
3.4. Quantification du flux diffusif et convectif	79
Partie II : Matériels et méthodes.....	81
1. Pilote de filtration membranaire de laboratoire.....	82
1.1. Pilote de filtration NF/OI.....	82
1.2. Membranes étudiées.....	83
1.3. Caractérisation des membranes.....	84
1.3.1. Dispositif de mesure du potentiel d'écoulement	84
1.3.2. Microscope électronique à balayage à dispersion d'énergie (MEB-EDX).....	85
1.3.3. Mesures de l'angle de contact	86
1.4. Expériences de la filtration.....	87
1.4.1. Tests de perméabilité.....	87
1.4.2. Tests de rétention des sels	88
1.4.2.1. Solutions simples de sels	88
1.4.2.2. Solutions en mélange binaire de sels	88
1.4.3. Analyses physico-chimiques	89
1.4.3.1. pH.....	89
1.4.3.2. Conductivité, TDS et salinité.....	89
1.4.3.3. Titrage des ions HCO_3^-	89
1.4.3.4. Électrodes sélectives d'ions fluorures et nitrates	89
1.4.4. Réactifs chimiques.....	90
2. Station de traitement des eaux souterraines	90
2.1. Description de la station étudiée	90
2.2. Adsorbants utilisés pour le traitement du concentrât	92
2.3. Caractérisation microscopique et spectroscopique des adsorbants	93
2.3.1. MEB-EDX :.....	93
2.3.2. Fluorescence des rayons-X.....	93
2.4. Outils du test d'adsorption	93
2.5. Analyses physico-chimiques de l'eau	93
2.5.1. Ions fluorures.....	93
2.5.2. Ions calcium.....	94
2.5.3. Ions magnésium.....	94
2.5.4. Ions hydrogénocarbonate.....	94
2.5.5. Conductivité, TDS et pH	94
2.6. Logiciel de simulation pour l'application des membranes.....	94
Partie III : Résultats et Discussions	96
Chapitre I : Caractérisation des membranes organiques de nanofiltration et d'osmose inverse	97

1. Introduction	98
2. Caractérisation hydrodynamique des membranes NF/OI	98
2.1. Perméabilité hydraulique à l'eau pure	98
2.2. Perméabilité hydraulique aux solutions électrolytiques	100
3. Caractérisation électrique des membranes NF/OI	103
3.1. Détermination du point isoélectrique (PIE)	103
3.2. Influence de la concentration sur le PIE	105
3.3. Influence de la nature de l'électrolyte sur le PIE	106
4. Caractérisation morphologique et analyse élémentaire des membranes NF/OI	107
5. Phénomènes de mouillabilité et analyse interfaciale des membranes NF/OI	109
5.1. Evaluation qualitative du degré d'hydrophilie	109
5.2. Détermination des composants de tension superficielle γ^{LW} , $\gamma^{(-)}$ et $\gamma^{(+)}$	112
5.3. Détermination de l'énergie libre d'adhésion et de cohésion	113
5.4. Corrélation entre perméabilité hydraulique (L_w), angle de contact (θ) et l'énergie d'adhésion (ΔG_{12})	114
6. Conclusion	115
Chapitre II : Mécanismes du transfert des sels en nanofiltration et en osmose inverse	116
1. Introduction	117
2. Rétention des chlorures et sulfates	117
2.1. Effet de la pression appliquée	117
2.2. Effet du type d'électrolyte	118
2.3. Effet de concentration	121
2.4. Effet du taux de conversion	122
3. Modélisation de la rétention des ions chlorures et sulfates	123
3.1. Détermination des paramètres phénoménologiques σ et L_s	123
3.2. Quantification de la part convective et diffusive du transfert de matière	126
3.3. Détermination du seuil de coupure (S_c) à partir des données de C_{conv}	128
4. Conclusion	129
Chapitre III : Applications au traitement des ions fluorures et nitrates par nanofiltration	130
1. Introduction	131
2. Élimination sélective des fluorures et mécanismes de séparation	131
2.1. Rétention des fluorures à un système simple	131
2.2. Rétention des fluorures en mélange binaire	133
2.3. Modélisation de la rétention des fluorures	135
3. Élimination des nitrates et paramètres influents	138
3.1. Influence du pH	138
3.2. Influence du type de sel	139
3.3. Influence du contre-ion sur la rétention du nitrate en mélange binaire	140
3.4. Influence du co-ion sur la rétention du nitrate en mélange binaire	141
4. Conclusion	142
Chapitre IV : Amélioration des performances d'un procédé de défluoruration des eaux souterraines (Kretinga, Lituanie)	144
1. Introduction	145
2. Traitement du concentrât par la technique d'adsorption	145

2.1. Caractérisation des adsorbants utilisés	145
2.1.1. Microstructure et microanalyse de l'Opoka	145
2.1.2. Analyse des adsorbants par FRX.....	147
2.2. Efficacité des adsorbants utilisés	148
2.2.1. Expériences d'adsorption des ions fluorures	148
2.2.2. Analyse de l'isotherme d'adsorption.....	149
3. Simulation de la défluoruration des eaux souterraines par nanofiltration	152
3.1. Outils de simulation.....	152
3.2. Performance de simulation	154
4. Conclusion.....	163
Conclusion Générale	164
Perspectives	170
Références	173
Annexes	190
<i>Annexe (1) : Spectres EDX des membranes étudiées de NF et d'OI.....</i>	191
<i>Annexe (2) : Publications et Communications liés à la thèse.....</i>	192
<i>Publications</i>	192
<i>Publications dans des actes de colloques</i>	191
<i>Communications</i>	193

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Les réserves en eau dans le monde	8
Figure I. 2 Répartition mondiale du stress hydrique (FAO 2011).....	9
Figure I. 3. Capacité total de dessalement installée par source d'alimentation en eau dans le monde .	17
Figure I. 4. Capacité globale de dessalement installée par technologie (Kucera 2014)	18
Figure I. 5. Évaluation du coût du dessalement par osmose inverse de l'eau saumâtre (a) et de l'eau de mer (b). Selon Miller (2003)	21
Figure I. 6. Les combinaisons possibles entre le processus de dessalement avec les énergies renouvelables. Adapté de Xevgenos et al. 2016.....	23
Figure I. 7. Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane.....	39
Figure I. 8. Dessin schématique illustrant les différentes structures des membranes synthétiques (Drioli et Giorno 2010).....	43
Figure I. 9. Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre de pores avec leurs mécanismes de séparation (Werber et al. 2016).....	44
Figure I. 10. Représentation schématique de la polarisation de concentration	48
Figure I. 11. Filtration en mode frontal (a) et tangential (b)	52
Figure I. 12. Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ; Ψ_0 : Potentiel de surface ; Ψ_β : Potentiel au PHI ; Ψ_d : Potentiel au PHE ; ζ : Potentiel zêta. (Bouranene 2008).....	55
Figure I. 13. Schéma explicatif de l'origine du potentiel d'écoulement (Fievet et Szymczyk 2002) ..	57
Figure I. 14. Représentation schématique de la mesure du potentiel d'écoulement (PE) : coefficient de potentiel d'écoulement. $\Delta\phi_s$: potentiel d'écoulement (Fievet et Szymczyk 2008)	58
Figure I. 15. Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.....	60
Figure I. 16. Angle de contact θ formé par une goutte d'eau sur une surface hydrophile (a) et hydrophobe (b).....	60
Figure I. 17. Schéma représentant les interactions électrons-matière	63
Figure I. 18. Représentation des phénomènes de transport dans le retentât et au travers de la membrane (NF et OI). C_m , C_p et C_o représentent respectivement la concentration en soluté au niveau de la membrane, au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat.....	71
Figure II. 1. Photographie du pilote de filtration NF/OI, LCA-FSTF.....	82
Figure II. 2. Schéma descriptive du pilote de filtration NF/OI, LCA-FSTF	83
Figure II. 3. Schéma de la section transversale d'une membrane composite à couche mince FilmTec	83
Figure II. 4. Structure du polyamide constituant la couche active des membranes NF et OI étudiées (DOW 2013).....	84
Figure II. 5. Schéma et photographie du dispositif de mesure du potentiel d'écoulement (SP), LCA-FSTF.....	85
Figure II. 6. (a) Schéma et (b) photographie de l'appareil de mesure de l'angle de contact, LBM- FSTF	87
Figure II. 7. Représentation schématique de la station de traitement des eaux souterraines de la région Kretinga, Lituanie.....	91

Figure II. 8. Adsorbants utilisés pour le traitement du concentrât ; (a) adsorbant naturel d'Opoka et (b) Résiduel ferrique du lavage à contre-courant.....	92
Figure III. 1. Flux de l'eau pure en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes membranes NF et OI étudiées ($T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6.5$)	99
Figure III. 2. Flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes membranes NF et OI étudiées avec une solution électrolytique en solutions NaCl (0.1M) à une température de 25°C	101
Figure III. 3. Flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes membranes NF et OI étudiées avec une solution électrolytique en Na_2SO_4 (0.1M) à une température de 25°C	102
Figure III. 4. Evolution du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les membranes NF/OI étudiées avec une solution en KCl (1mM) à 20°C	104
Figure III. 5. Evolution du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les différentes concentrations en KCl (Membrane NF270, $T=20^{\circ}\text{C}$)	105
Figure III. 6. Evolution du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les différentes solutions électrolytique (KCl, CaCl_2 et K_2SO_4) (NF270, $[\text{Sel}]=10^{-3}\text{ M}$, $T=20^{\circ}\text{C}$)	107
Figure III. 7. Vues de surface des membranes étudiées; (a) NF270, (b) NF90, (c) BW30LE, (d) BW30 et (e) SW30HR (Agrandissement $\times 5\,000$)	108
Figure III. 8. Images des gouttes d'eau pure posées sur la surface des membranes étudiées de nanofiltration; (a) NF270 et (b) NF90, et d'osmose inverse; (c) BW30LE, (d) BW30 et (e) SW30HR, à une température de 20°C	110
Figure III. 9. Caractéristiques de perméabilité (L_w) et de mouillabilité (θ et $-\Delta G_{12}$) des membranes NF et OI.....	114
Figure III. 10. Rétention du NaCl en fonction de la pression appliquée pour les membranes NF et OI ($\text{NaCl } 10^{-3}\text{ M}$, $\text{pH}=6.4$, $Y=5\%$, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	117
Figure III. 11. Rétention du Na_2SO_4 en fonction de la pression appliquée pour les membranes NF et OI ($\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-3}\text{ M}$, $\text{pH}=6.4$, $Y=5\%$, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	119
Figure III. 12. Rétention du MgSO_4 en fonction de la pression appliquée pour les membranes NF et OI ($\text{MgSO}_4 10^{-3}\text{ M}$, $\text{pH}=6.4$, $Y=5\%$, $T=25^{\circ}\text{C}$).....	119
Figure III. 13. Les rétentions observées en fonction des différentes valeurs de taux de conversion pour les membranes NF et OI ($\text{NaCl } 0.1\text{M}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5$).....	123
Figure III. 14. Evolution de la rétention des sels NaCl, Na_2SO_4 et MgSO_4 en fonction du flux de perméat pour la membrane NF270. Les courbes ont été ajustées par le modèle SKK.....	124
Figure III. 15. Evolution de la concentration du perméat C_p en fonction de $1/J_v$ pour les membranes NF et OI étudiées ((a) $\text{NaCl } 10^{-3}\text{ M}$; (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-3}\text{ M}$; $\text{pH}=6.4-6.5$; $Y=5\%$; $T=25^{\circ}\text{C}$).....	128
Figure III. 16. Rétentions observées des ions F^- , HCO_3^- , NO_3^- , I^- , Cl^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée avec la NF270 ($[\text{anion}]=10\text{mg/L}$, $Y=5\%$, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5-7.4$).....	132
Figure III. 17. Rétentions observées des F^- , HCO_3^- , NO_3^- , I^- , Cl^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée avec la NF90 ($[\text{anion}]=10\text{mg/L}$, $Y=5\%$, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5-7.4$).....	132
Figure III. 18. Rétentions observées des F^- , HCO_3^- , NO_3^- , I^- , Cl^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée avec la BW30 ($[\text{anion}]=10\text{mg/L}$, $Y=5\%$, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5-7.4$).....	133
Figure III. 19. Rétention de F^- en mélange binaire en fonction de la concentration pour chaque anion ($\Delta P=10\text{bars}$, $Y=5\%$, $[\text{F}^-]=10\text{ mg/L}$, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5-7.9$).	134
Figure III. 20. Concentration de F^- dans le perméat en fonction de la concentration de l'anion pour chaque mélange binaire ($\Delta P=10\text{bars}$, $Y=5\%$, $[\text{F}^-]=10\text{ mg/L}$, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5-7.9$).	135
Figure III. 21. Evolution de la rétention des F^- en fonction du flux de perméat pour les membranes NF et OI étudiées. Les courbes ont été ajustées par le modèle SKK.....	136

Figure III. 22. La rétention du NO_3^- en fonction de la concentration et du pH pour les différentes membranes NF et OI étudiées ($\Delta P=10\text{bars}$, $T=24^\circ\text{C}$)	138
Figure III. 23. Rétention d'ions nitrate avec les différents sels de nitrate en fonction du pH d'alimentation pour les membranes NF et OI étudiées ($[\text{NO}_3^-]=100\text{mg/L}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $T=24^\circ\text{C}$)	139
Figure III. 24. Rétention de NO_3^- en mélange binaire de $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-]=100\text{mg/L}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $Y=15\%$, $T=24^\circ\text{C}$).....	140
Figure III. 25. Rétention de NO_3^- en mélange binaire de $\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($[\text{NO}_3^-]=100\text{mg/L}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $Y=15\%$, $T=24^\circ\text{C}$).....	142
Figure III. 26. Image agrandie $\times 5000$ de l'adsorbant Opoka-1	146
Figure III. 27. Image agrandie $\times 5000$ de l'adsorbant Opoka-2	146
Figure III. 28. Données expérimentales de l'adsorption des ions fluorures avec (a) l'Opoka et (b) le RFL, ajustées à la forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.....	150
Figure III. 29. Données expérimentales de l'adsorption des ions fluorures avec (a) l'Opoka et (b) le RFL, ajustées à la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir	151
Figure III. 30. Paramètres fournis par les logiciels de simulation d'OI et de NF	154
Figure III. 31. Simulation par ROSA (interface des données sur l'eau d'alimentation).....	154
Figure III. 32. Simulation par ROSA (interface données de la configuration du système)	155
Figure III. 33. Diagramme du système NF à un étage (Config. Config. #NF90)	158
Figure III. 34. Diagramme du système NF à deux étages (Config. Config. #NF90/90).....	159
Figure III. 35. Diagramme du système NF à deux étages (Config. Config. #NF90/270).....	159
Figure III. 36. Diagramme du système NF à trois étages (Config. #NF90/270/270)	160
Figure III. 37. Evolution du taux de conversion ($Y\%$) à travers les éléments (membranes) dans les configurations #NF90, #NF90/90, #NF90/270 et NF90/270/270	160
 Figure IV. Schéma représentant le procédé de défluoruration par NF avec un traitement du concentrât par adsorption sur colonne	1608
 Figure A. 1. Spectre EDX de la membrane NF270	191
Figure A. 2. Spectre EDX de la membrane NF90	191
Figure A. 3. Spectre EDX de la membrane BW30LE.....	191
Figure A. 4. Spectre EDX de la membrane BW30.....	191
Figure A. 5. Spectre EDX de la membrane SW30HR.....	191

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1. Ressources en eau au Maroc (Hassan et al. 2011).	9
Tableau I. 2. Quelques exemples de contaminants, leurs sources et leurs effets sur la qualité de l'eau (Peters et al. 2005)	11
Tableau I. 3. Classification de l'eau de source selon la quantité de solides dissous	16
Tableau I. 4. Marges des coûts pour les diverses technologies ER – D (Xevgenos et al. 2016).	24
Tableau I. 5. Principales caractéristiques des méthodes de traitement ou de décharge de la saumure (Mickley 2009, Xevgenos et al. 2016)	26
Tableau I. 6. Les concentrations excessives en fluorures et nitrates signalées dans les eaux souterraines pour certaines régions au Maroc (El Jaoudi et al. 2014, MDCE 2014, Marouane et al. 2015)	28
Tableau I. 7. Études d'isotherme d'adsorption de l'élimination du fluor par certains adsorbants avec leurs capacités d'adsorption.	33
Tableau I. 8. Propriétés des principaux matériaux membranaires organiques (Zeman et Zydney 1996, Remigy et Desclaux 2007)	40
Tableau I. 9. Classification des membranes selon leurs modes de séparation (Ulbricht, 2006)	41
Tableau I. 10. Principaux avantages et inconvénients de différents modules (Dach 2008)	45
Tableau I. 11. Les contaminants préoccupants dans les sources d'eau naturelle et les technologies membranaires qui peuvent atteindre les objectifs de traitement (Werber et al. 2016)	47
Tableau I. 12. Facteurs semi-empiriques (a, b, c et d) intervenant dans les corrélations entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt.	50
Tableau I. 13. Rayons de Stokes et énergies d'hydratation de quelques ions (Marcus 1994)	72
Tableau I. 14. Différents modèles de transport en filtration membranaire avec les mécanismes de transport correspondants	75
Tableau II. 1. Caractéristiques des membranes données par le fournisseur (DOW 2013)	84
Tableau II. 2. Propriétés de la tension superficielle des liquides purs utilisés pour les mesures de l'angle de contact (Barkai et al. 2016)	86
Tableau II. 3. Caractéristiques des électrodes sélectives aux ions F^- et NO_3^-	89
Tableau II. 4. Les caractéristiques des eaux souterraines fournis par la station de traitement pour la région Kretinga, Lituanie.	91
Tableau III. 1. Perméabilité hydraulique à l'eau pure (L_w) des membranes étudiées	97
Tableau III. 2. Les perméabilités hydraulique aux solutions salines (L_w') comparées à celles à l'eau pure avec les pressions critiques correspondantes aux différentes membranes NF et OI	99
Tableau III. 3. Le coefficient du potentiel d'écoulement (SP) et le point isoélectrique (PIE) des membranes NF et OI étudiées	101
Tableau III. 4. Analyse élémentaire de la surface des membranes NF et OI étudiées	106
Tableau III. 5. Valeurs de l'angle de contact mesurées avec de l'eau pure pour les membranes étudiées de NF et d'OI à une température de 20°C	108
Tableau III. 6. Les angles de contact mesurés et les composants de tension superficielle évalués pour les membranes NF et OI étudiées	109
Tableau III. 7. Energie libre d'adhésion ΔG_{12} et l'énergie libre de cohésion ΔG_{121} des membranes étudiées de NF et d'OI	110

Tableau III. 8. Rétention de NaCl et de Na ₂ SO ₄ à trois concentrations différentes et à trois pressions pour les membranes NF et OI étudiées.....	118
Tableau III. 9. Résumé des paramètres phénoménologiques de transfert de matière déterminés pour les différents systèmes membrane/sel	122
Tableau III. 10. Paramètres de transfert de matière J_{diff} et C_{conv} pour les différents systèmes membrane/sel étudiés	125
Tableau III. 11. Seuils de coupure (Sc) déterminés pour les membranes NF.....	126
Tableau III. 12. Paramètres phénoménologiques de transfert des ions fluorures σ et L_s obtenus par l'application du modèle SKK sur les différents systèmes étudiés.....	133
Tableau III. 13. Résultats de la microanalyse chimique des éléments abondants dans l'opoka naturelle et le RFL.....	143
Tableau III. 14. Résumé du contenu élémentaire de l'opoka naturelle et du RFL analysé par le FRX	144
Tableau III. 15. Caractéristiques physico-chimiques du concentrât avant et après traitement avec l'opoka naturelle et le RFL.....	146
Tableau III. 16. Les paramètres nécessaires à l'application des isothermes d'adsorption	146
Tableau III. 17. Paramètres d'équilibre de l'isotherme de Freundlich et de Langmuir déterminés à partir des données expérimentales de l'adsorption des ions fluorures avec l'Opoka et le RFL	147
Tableau III. 18. Limites de fonctionnement des membranes NF270 et NF90 recommandés par le fournisseur (DOW 2013).....	149
Tableau III. 19. Composition chimique après déferrisation des eaux souterraines de la région Kretinga, Lituanie.....	150
Tableau III. 20. Résultats des simulations sur le logiciel ROSA –DOW pour la défluoruration par les membranes commerciales de nanofiltration.....	152
Tableau III. 21. Résultats de simulation de la qualité d'eau de perméat et de concentrât des configurations Config. #NF90, #NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270	158

LISTE DES SYMBOLES

Nomenclature :

n	Nombre de Freundlich (-)
A	Aire de la section d'écoulement (m^2)
C_i	Concentration de l'ion i (mol/L)
C_o	Concentration initiale du soluté (mol/L)
C_c	Concentration du soluté dans le concentrât (mol/L)
C_{conv}	Concentration due à la convection dans le perméat (mol/L ou g/L)
C_e	Concentration à l'équilibre d'adsorption (mg/L)
C_{int}	Concentration du soluté dans la membrane (mol/L)
C_m	Concentration du soluté à la surface de la membrane (mol/L)
C_p	Concentration du soluté dans le perméat (mol/L)
D	Coefficient de diffusion de l'ion (m^2/s)
d_h	Diamètre hydraulique du canal d'écoulement
F	Constante de Faraday (=96485 C/mol)
I	Force ionique (mol/L)
I_c	Courant de conduction (A)
I_s	Courant d'écoulement (A)
J_{diff}	Densité de flux du soluté due à la diffusion (mol/s)
J_s	Densité de flux de soluté transféré à travers la membrane (mol/s)
J_v	Densité de flux volumique du perméat (m/s ou L/h.m ²)
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
K	Coefficient de transfert de masse (m/s)
K_F	Constante de l'isotherme de Freundlich ($L^{1/n} mg^{(1-1/n)}/g$)
K_L	Constante de l'isotherme de Langmuir (L/mg)
L_w	Perméabilité de la membrane (L/h.m ² .bar)
N_A	Nombre d'avogadro
M	Masse molaire (g/mol)
PE	Coefficient de potentiel d'écoulement (mV/bar)
P_c	Pression critique ou efficace (Pa)
P_s	Perméabilité au soluté (L/h.m ² .bar)
L_s	Perméabilité au soluté (L/h)
q_e	Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbent à l'équilibre (mg/g)
q_{max}	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)
Q_v	Flux volumique (L/h)
Q_p	Flux volumique du perméat (L/h)
Q_c	Flux volumique du concentrât (L/h)
r_i	Rayon de Stokes de l'ion i (m)
r_p	Rayon des pores (m)
R	Constante des gaz parfaits (J/K.mol)
R_e	Nombre de Reynolds (-)
R_{cal}	Rétention calculée selon le modèle SKK (-)
R_{obs}	Rétention observée (-)
S	Aire de la section d'écoulement (m^2)
S_c	Seuil de coupure (Dalton)
Sc	Nombre de Schmidt (-)

Sh	Nombre adimensionnel de Sherwood (-)
T	Température (K)
v	Vitesse du fluide (m/s)
z_i	Valence de l'ion i (-)

Lettres grecques :

δ	Epaisseur de la couche limite (m)
ε₀	Permittivité du vide (8,854.10 ⁻¹² F/m)
ε_r	Constante diélectrique du solvant (-)
ΔG₁₂	Energie libre d'adhésion(mJ/m ²)
ΔG₁₂₁	Energie libre de cohésion(mJ/m ²)
ΔP	Pression transmembranaire (bar)
Δx	Epaisseur de la membrane (m)
Δπ	Gradient de pression osmotique (bar)
ΔΨ	Potentiel électrique à travers les pores (V)
ΔΨ₀	Potentiel électrostatique de surface (V)
ΔΨ_B	Potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz interne (V)
ΔΨ_D	Potentiel de Donnan (V)
ΔΨ_d	Potentiel dans le plan d'Helmholtz externe (V)
Δφ_s	Potentiel d'écoulement (V)
H	Viscosité dynamique de la solution (Pa.s)
K⁻¹	Longueur de Debye (m)
ρ	Masse volumique (kg/m ³)
σ	Coefficient de réflexion (-)
ψ	Potentiel électrique local à l'intérieur du pore (V)
ζ	Potentiel zêta (V)
γ^{LW}	Composant de tension superficielle Lifshitz-van der Waals (mJ/m ²)
γ⁺	Composant de tension superficielle de l'acide (accepteur d'électron) (mJ/m ²)
γ⁻	Composant de tension superficielle de la base (donneur d'électron) (mJ/m ²)

Abréviations :

AFM	Microscope à force atomique
AC	Acetate de cellulose
CC	Couche compacte
CD	Couche diffuse
DCE	Double couche électrique
ED	Electrodialyse
EDX	Energie Dispersive de rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
MED	Distillation à multiple effets
MENA	Moyen-Orient et Nord d'Afrique
MF	Microfiltration
MSF	Distillation flash à multiple étage
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PA	Polyamide
PEI	Polyetherimides
PES	Polyéthersulfone
PI	Polyimides
PSf	Polysulfone

PVDF	Polymère du fluorure de vinylidène		
OMS	Organisation Mondiale de Santé		
PE	Potentiel d'écoulement		
PHE	Plan de Helmholtz Externe		
PHI	Plan de Helmholtz Interne		
PIE	Point isoélectrique		
SKK	Spiegler-Kedem-Katchalsky		
TDS	Sels totaux dissous (g/l)		
UF	Ultrafiltration		
RFL	Résiduel ferrique de lavage		
VC	Compression	de	vapeur

| Introduction Générale

L'eau, une ressource vitale pour l'existence, une matière essentielle dans la vie quotidienne et même une nécessité pour le développement économique et social et pour la durabilité environnementale. Sa disponibilité dans le monde diminue principalement sous l'effet de la croissance démographique et du changement climatique. L'accès à l'eau potable est devenu un problème géopolitique majeur dans le monde, particulièrement dans les régions arides situées dans le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord. La gestion de demande en eau douce dans les régions où les réserves sont insuffisantes ne suscite pas seulement l'utilisation des ressources conventionnelles (tel que les lacs, les fleuves, les cours d'eau, les puits et les forages), mais également l'exploitation des ressources non-conventionnelles, comme le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Dans un autre point, la dégradation de la qualité des ressources en eau renouvelables (les eaux souterraines ou de surface) destinées pour la boisson pose un autre obstacle devant l'énorme demande en eau potable et cette pollution d'eau peut être liée, soit à la pollution due aux activités humaines, comme l'agriculture, l'industrie et les déchets domestiques, ou soit aux phénomènes naturels, comme la pollution géogénique des eaux due aux certains sols ou sédiments.

La qualité de l'eau est un aspect essentiel de toutes les ressources en eau, ainsi que pour les ressources en eaux renouvelables. La pollution des eaux de surface et des eaux souterraines est révélée essentiellement par des changements dans leur composition chimique ou d'autres caractéristiques (physiques et biotiques), entraînant généralement une qualité d'eau moins favorable. Ainsi, le degré de dégradation des eaux destinées à la consommation humaine est évalué sur la base des normes de qualité de l'eau potable. À titre d'exemple, l'utilisation des terres agricoles représente la plus grande menace de la pollution diffuse pour la qualité des eaux souterraines à l'échelle mondiale (Zhou 2015). Au Maroc et comme dans la plupart des pays agricoles, en conséquence de décennies d'application d'engrais et d'épandage de fumier d'animaux, des augmentations importantes de la concentration des nitrates ont été documentées dans les systèmes de puits privés et municipaux (Marouane et al. 2015). En particulier, cela réduira ou nuira à l'aptitude de l'eau souterraine à être utilisée comme eau potable, à moins qu'elle soit traitée. En tant que résultat direct ou induit de l'action humaine, la pollution des eaux souterraines ne doit pas être confondue avec les déficiences naturelles de la qualité de l'eau, comme la salinité élevée ou comme les niveaux excessifs de certains éléments (fluorure, bicarbonate, iode, etc.).

Au cours des trois dernières décennies, les technologies à membrane ont montré leur performance pour la production de l'eau potable par rapport aux techniques

conventionnelles. Comme un exemple, le dessalement d'eau de mer par la technique d'osmose inverse qui est une technique datant des années 60, elle représente aujourd'hui plus de la moitié (63%) de la capacité de production mondiale d'eau potable par dessalement, ayant dépassé les procédés thermiques. La raison à cela est la consommation énergétique par mètre cube d'eau dessalée qui est environ 7 fois inférieure en osmose inverse qu'en distillation à multiples effets (Kucera 2014). Ainsi, l'utilisation des membranes d'OI avec une perméabilité à l'eau plus élevée, mais à des rejets moins élevés des solides dissous (l'osmose inverse à passe pression), semblaient être d'une grande amélioration pour la technologie de séparation membranaire applicable pour la déminéralisation partielle des eaux saumâtres. En 1980, l'intérêt des chercheurs à l'application des membranes d'OI à basse pression pour l'adoucissement de l'eau a fait naître aux premières applications de la nanofiltration (Hilal et al. 2004).

La NF offre plusieurs avantages par rapport à l'OI, comme une pression de travail plus faible, un flux élevé, une forte rétention d'anions multivalents et des composés organiques avec un seuil de coupure compris entre 100 et 1000 Da et des investissements relativement faibles. Pour cette raison, la NF représente aujourd'hui plus de 10% du marché de dessalement des eaux saumâtres (Mohammad et al. 2015). Pour plus de qualité et de rentabilité, la recherche poursuit ses efforts pour comprendre et modéliser les paramètres qui relient les phénomènes de séparation en NF avec le flux et le rejet des solutés chargés et non-chargés (Talaiepour et al. 2017). Dans le contexte de la potabilisation, la NF est connue comme un processus performant pour la déminéralisation de l'eau, telle que l'élimination des ions fluorure et nitrate (Hoinkis et al. 2011). Sauf que le choix de la membrane appropriée nécessite une étude préliminaire et détaillée sur la relation entre la complexité des phénomènes de transfert de matière en NF avec les propriétés physico-chimiques du système membrane/solution. Cette approche conduira à une meilleure prédiction des possibilités d'application de la NF sur la défluoruration aussi bien que sur la rétention des nitrates dans des conditions optimales.

Les objectifs de ce travail s'appuient sur les performances de différentes membranes de NF et d'OI pour la déminéralisation, en particulier pour la rétention des ions chlorures et sulfate, aussi bien que pour les ions fluorures et nitrates, ainsi sur les paramètres influençant la dualité entre les mécanismes de transfert de matière. De plus, des essais d'amélioration d'un procédé de défluoruration par OI des eaux souterraines de la région Kretinga (Lituanie) dans lequel, le concentrât doit être traité avant rejet et la possibilité de remplacer la technique d'OI par la NF pour plus de productivité.

La première partie de cette étude fournit une revue bibliographique sur l'état de l'art de l'application des procédés membranaires pour la potabilisation. Il comprend dans son premier chapitre des généralités sur les ressources en eau (quantité et qualité) à l'échelle mondiale et nationale. Dans le deuxième chapitre de cette partie, une synthèse bibliographique expose les descriptions détaillées des différentes techniques de dessalement, de défluoruration et d'élimination des nitrates. Les généralités et les aspects théoriques sur les membranes sont présentés dans le troisième et le quatrième chapitre.

La deuxième partie présente les matériels et les méthodes utilisés pour les travaux réalisés au laboratoire. Ainsi, les méthodes analytiques et les techniques de caractérisation étudiées ont été exposées dans ce même chapitre.

Dans la troisième partie nous présentons les différents résultats obtenus des travaux effectués, à savoir, (i) la caractérisation des membranes commerciales étudiées de NF et d'OI en termes de perméabilité hydraulique, de charge de surface, de morphologie et de mouillabilité, (ii) leurs performances pour la rétention des ions chlorures et sulfates en fonction de différents paramètres opératoires avec la détermination des paramètres phénoménologiques et hydrodynamiques du modèle simplifié de transfert de matière Spiegler-Kedem-Katchalsky, (iii) les paramètres influents de l'élimination sélective des ions fluorures et nitrates dans un système simple et en mélange binaire avec l'application du modèle SKK pour étudier la dualité entre le mode de transfert diffusif et convectif pour le cas des ions fluorures, et (iv) l'amélioration d'une station de défluoruration par OI des eaux souterraines de la région de Kretinga (Lituanie) par une étude sur le traitement du concentrât par un moyen urgent et disponible (matériaux adsorbants Opoka et RFL) et la possibilité de remplacer la technique de l'OI par la NF qui consomme généralement moins d'énergie.

| Partie I : Etude Bibliographique

|Chapitre I : Disponibilité et qualité des ressources en eaux

1. Introduction

Indispensable à la vie, l'eau est le principe vital qui rend possible la vie sur Terre. Et ce, à un point tel, que si l'Homme veut conquérir l'univers, il devra y trouver de l'eau. Autrement, l'eau est un élément nécessaire pour le développement social, économique et environnemental. Cette source finie et vulnérable est devenue le nouvel or. Cela est dû en grande partie à la croissance démographique (Vorosmarty et al. 2010) et aux changements climatiques, résultant la fonte des glaciers et l'intensification du cycle de l'eau avec potentiellement plus d'inondations et de sécheresses (Schwarzenbach et al. 2010). Le manque de l'eau potable concerne principalement les pays possédant des réserves limitées ou bien se trouvant dans les zones arides telles que le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord (Sowers et al. 2011).

Vu que la demande en eau est en pleine progression, la disponibilité mineure de l'eau ne peut pas être augmentée en utilisant seulement les ressources conventionnelles telles que les eaux superficielles et les nappes d'eau souterraine. Pour relever ce défi, il est important de mettre au point des technologies efficaces et durables pour exploiter les ressources en eau non conventionnelles (par exemple l'eau de mer, les eaux souterraines saumâtres et les eaux usées) pour accroître l'approvisionnement en eau au-delà de ce que peut être obtenu du cycle hydrologique (Shannon et al. 2008). Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres offre une gamme de bienfaits sur le plan socioéconomique et environnemental en fournissant un approvisionnement en eau potable de haute qualité sans limiter les écosystèmes naturels d'eau douce (Lattemann et Höpner 2008).

2. Disponibilité des ressources en eau

2.1. Distribution de l'eau sur Terre

L'eau recouvre environ 70 % de la surface de notre planète, son volume total est estimé à 1.38 milliard de km³. Si la Terre est bien la planète de l'eau, c'est avant tout la planète de l'eau salée dans les mers intérieures et les océans, mais aussi dans certaines nappes souterraines, soit 97.5% du volume comme il est représenté dans la Figure I. 1. Il ne reste donc plus que 2.5 % pour l'ensemble des eaux douces. Dans ce faible pourcentage, les glaces et les neiges permanentes représentent 69.6%, tandis que les eaux souterraines représentent 30.1% avec un volume estimé de 10 000 milliards de m³ (Margat et van der Gun, 2013). Le 0.4% restent représente les ressources en eau douce superficielle telles que les lacs et les rivières.

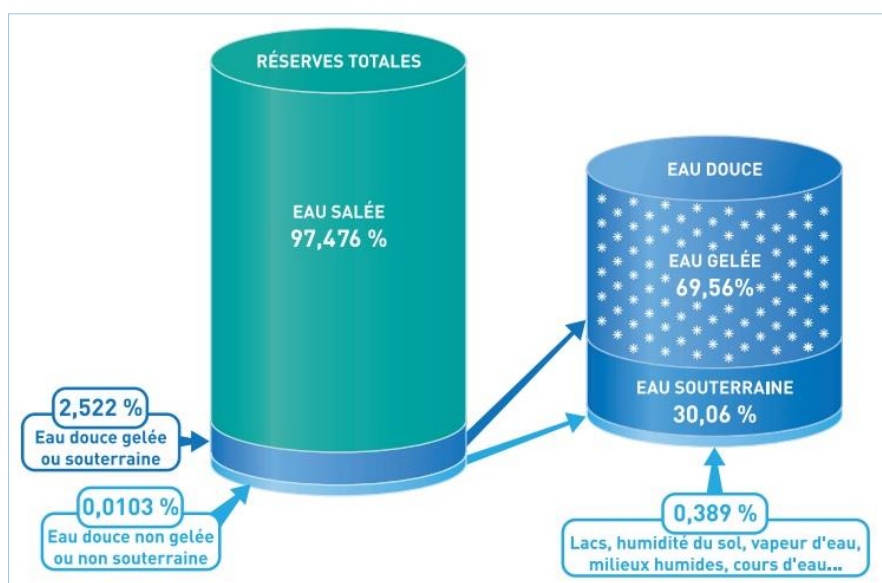


Figure I. 1. Les réserves en eau dans le monde

Afin d'évaluer les besoins humains locaux par rapport à la disponibilité de l'eau, les ressources annuelles en eau renouvelable doivent être comparées aux prélèvements humains actuels et futurs estimés à l'échelle locale. L'indicateur de stress hydrique est défini comme le rapport entre les prélèvements annuels d'eau divisés par les ressources d'eau renouvelables annuelles. En 2016, l'UNESCO a estimé que 2.8 milliards de personnes étaient sous le stress hydrique avec 2.3 milliards de personnes supplémentaires (environ 5 milliards de personnes en total) sera affecté jusqu'à 2050. Le principal problème de l'eau dans les années à venir sera celui des approvisionnements insuffisants et incertains, vu que la demande croissante dans de nombreuses régions du monde a dépassé les quantités finies de réserves d'eau existantes. En se basant sur les bassins majeurs comme le montre la carte de la Figure I.2, le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord sont parmi les régions les plus souffrantes du stress hydrique (FAO 2011).

Quand il n'y a pas assez d'eau potable pour une population donnée, la menace de la crise de l'eau est réalisée. Les Nations Unies et d'autres organisations mondiales considèrent une variété de régions pour avoir des crises de l'eau d'intérêt mondial (UNESCO 2016). D'autres organisations, telles que l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, font valoir qu'il n'y a pas une crise de l'eau dans de tels endroits, mais des mesures doivent encore être prises pour éviter une (FAO 2011).

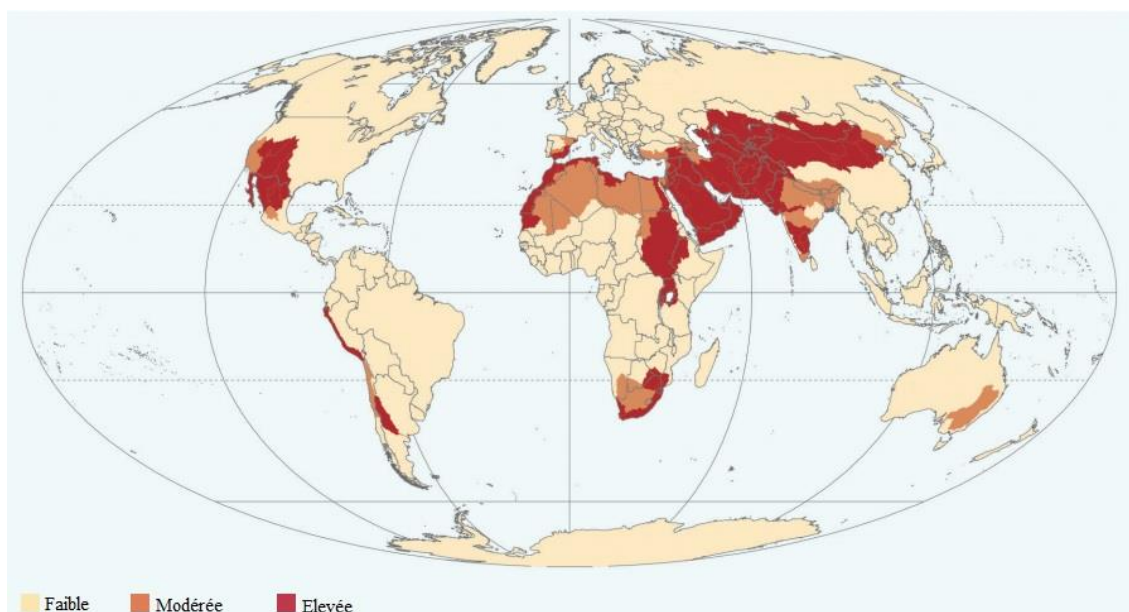


Figure I. 2Répartition mondiale du stress hydrique (FAO 2011)

2.2.Répartition des ressources en eau au Maroc

Les ressources en eau au niveau mondial, régional et local connaissent actuellement un certain nombre de menaces liées aux activités humaines et aux processus naturels. Au Maroc, l'eau est plutôt rare. Les ressources en eau naturelles renouvelables (eau superficielle et souterraine), selon les dernières évaluations, à près de 22 milliards de m³ par an, soit l'équivalent de près de 700 m³/hab./an, ce qui est largement inférieur au « seuil de pénurie » fixé par le PNUD (Programme des Nations Unies pour le développement) à 1 000 m³/hab./an. Cette disponibilité passerait en dessous de 500 m³/hab./an dès 2025 : il s'agit du seuil dit de « pénurie absolue » (Hassan et al. 2011). Durant les trois dernières décennies, le gouvernement marocain a mené une politique volontariste sur la voie de la maîtrise de la mobilisation de ses ressources en eau naturelles renouvelables (eau superficielle et souterraine) et non conventionnelles (eau de mer, eau saumâtre et eau usée). Le Tableau I.1 représente la disponibilité des ressources en eau au Maroc en quelques chiffres.

Tableau I. 1.Ressources en eau au Maroc (Hassan et al. 2011).

Ressources en eau renouvelable		
Ecoulement moyen d'eau de surface (Mm ³ /an)	Ressources souterraines	
	Ressources renouvelables naturelles(Mm ³)	Ressources renouvelables totales(Mm ³)
18 025	3 912.1	4 929.1*

*1 017 Mm³/an proviennent des retours d'eau d'irrigation par les eaux de surface.

3. Qualité de l'eau

La disponibilité de l'eau ne comprend pas seulement sa quantité, mais également sa qualité. Après tout, de même que les conditions de sécheresse peuvent réduire la quantité d'eau disponible, la mauvaise qualité de l'eau peut diminuer également l'approvisionnement des ressources en eau. À mesure que la population mondiale a augmenté, la qualité de l'eau est devenue aussi une question importante (UNESCO 2009). Les humains apprenaient à exercer le contrôle de la quantité d'eau et en même temps ils ont trouvé également différentes eaux variées en qualités telles que la température, la couleur, le goût, l'odeur, etc. Ils ont noté que ces qualités influencent sur l'aptitude de l'eau à certains usages. L'eau salée n'était pas adaptée à l'alimentation humaine ou animale et la consommation de certaines eaux peut causer certaines maladies avec différents degrés de gravité (Boyd 2015).

3.1. Conditions naturelles influant la qualité de l'eau

Les différentes formes d'eau dans la nature, telles que les rivières, les cours d'eau, les lacs, les zones humides, les estuaires, les océans, les mers et les eaux souterraines, ont toutes des caractéristiques uniques de qualité de l'eau. Ces caractéristiques sont influencées par les activités humaines aussi bien que par les conditions naturelles dans l'environnement. Les conditions naturelles les plus importantes sont la géologie et le climat (Boyd 2015).

3.2. Activités humaines affectant la qualité de l'eau

Beaucoup d'activités humaines menacent la qualité de l'eau. Certaines de ces activités se sont produites depuis plusieurs générations et certaines ont débuté plus récemment. Le Tableau I.2 de cette section passe en revue ces activités par rapport aux certains contaminants, leurs sources et leurs effets sur la qualité d'eau dans l'environnement.

Tableau I. 2.Quelques exemples de contaminants, leurs sources et leurs effets sur la qualité de l'eau(Peters et al. 2005)

Contaminant	Source principale	Exemples de sources/contaminants	Quelques effets primaires
Matériau organique	Eaux usées domestiques, eaux usées industrielles et activités agricoles	Décharges urbaines d'eaux usées non traitées ou traitées, décharges des usines de papier, écoulement de cour de ferme et d'engraissement	La décomposition de la matière organique utilise de l'oxygène de l'eau, ce qui tue le biote aquatique
Éléments de traces (métaux lourds)	Industrie et minière	Élimination ou fuite inadéquate des sels d'argent provenant du traitement du film, dépôt atmosphérique des cendres volantes de la combustion des combustibles fossiles	persister dans la végétation, les sédiments et les zones humides, et s'accumuler dans le biote. Toxique pour les humains et les organismes aquatiques
Salinisation	Lixiviation et précipitation des sels des sols par irrigation vers les eaux souterraines	Irrigation des cultures ou de l'horticulture dans les zones arides ou semi-arides	l'intrusion d'eau salée dans l'eau douce provoque l'eau douce pour devenir non potable
Nutriments (N et P)	Les eaux de ruissellement des terres agricoles, les fuites de fosses septiques et évacuation des eaux usées, les dépôts atmosphériques d'azote	Déversement d'engrais inorganique ou de fumier provenant de parcelles de culture et d'élevage d'animaux, déversements d'effluents d'eaux usées dans les cours d'eau, migration des nutriments dans les lixiviats des fosses septiques à travers les eaux souterraines vers des cours d'eau ou des lacs	Les nutriments stimulent la croissance des plantes aquatiques provoquant l'eutrophisation (proliférations d'algues), des concentrations élevées de nitrate dans l'eau potable peuvent provoquer une méthémoglobinémie (syndrome du bébé bleu)
Agents pathogènes	Eaux usées et des eaux pluviales urbaines mobilisatrices des matières fécales humaines et animales	Bactéries - E. coli, Salmonella, Shigella Virus - Hépatite A, Rotavirus Protozoaires - Giardia, Cryptosporidium	Les maladies infectieuses sont répandues à travers de l'eau potable contaminée conduisant à la diarrhée et aux maladies intestinales et aux parasites et à l'extrême causant la mortalité
Pesticides et herbicides	Utilisation agricole, usage urbain	Applications saisonnières sur les terres cultivées et le ruissellement au cours du printemps, le ruissellement des zones urbaines et suburbaines, les eaux usées domestiques	Toxique pour l'humain et le biote aquatique

3.3. Macropolluants et micropolluants

Les polluants chimiques de l'eau peuvent être divisés en deux catégories; (i) le nombre relativement faible de macropolluants, qui se produisent généralement au milligramme par litre et comprennent des éléments nutritifs tels que l'azote (Gruber et Galloway 2008), les espèces phosphorées (Filippelli 2008), les constituants organiques naturels (Jorgenson 2009) ainsi que la salinité qui est généralement dû à l'intrusion de sel marin dans les eaux souterraines en raison de la surexploitation des aquifères et de l'élévation du niveau de la mer (Vincent 2005). (ii) La deuxième catégorie représente les milliers de traces de micropolluants organiques et inorganiques, synthétiques et naturelles qui peuvent être présents dans l'eau naturelle au niveau du nanogramme au microgramme par litre, ces contaminants sont souvent d'origine industrielle, comme ils peuvent être d'origine agricole vu l'énorme décharge des pesticides chaque année (Bockstaller et al. 2009). La composition géologique des aquifères dans certaines régions du monde est la principale cause de l'extraction des éléments toxiques dans l'approvisionnement en eau potable. Les principaux éléments préoccupants sont l'arsenic, le fluor, le sélénium et quelques autres, comme le chrome et l'uranium (Schwarzenbach et al. 2010).

À première vue, la distinction entre micro et macropolluants peut sembler arbitraire. En théorie, tout produit chimique peut se produire au niveau macro ou micro. Pourtant, il est significatif de distinguer deux situations très différentes. Alors que les macropolluants sont peu nombreux et généralement assez bien définis spatialement, les micropolluants sont nombreux et omniprésents (Schirmer and Schirmer 2008).

3.4. Gestion de la qualité de l'eau

La vie sur Terre est positivement liée à l'eau. La diminution des ressources en eau douce, l'augmentation de la population et les exigences industrielles rendent la protection et la préservation de ces ressources d'autant plus importantes. La situation est particulièrement préoccupante dans les pays semi-arides et arides avec une population et une industrie en croissance où les ressources en eaux souterraines sont rares et les précipitations ne sont pas uniformes. Tandis que, des budgets et du temps doivent être consacrés à la construction d'infrastructures pour le transport de l'eau potable et saine. De ce fait, il est nécessaire d'établir des mesures sur la qualité actuelle des ressources en eau de surface et des eaux souterraines pour contrôler la pollution de l'eau.

La qualité de l'eau est un terme appliqué pour indiquer l'adéquation de l'eau à diverses utilisations. Chaque type d'utilisation de l'eau nécessite certaines caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Cependant, la qualité de l'eau n'est presque jamais constante, et les variations sont causées par des changements dans la concentration de toutes les entrées de masse d'eau (Asadollahfardi 2015). De telles variations, comme on a vu dans les sections précédentes, peuvent être naturelles ou artificielles.

Le suivi de la qualité de l'eau est l'effort de trouver des informations quantitatives sur les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau à l'aide d'un échantillon statistique (Sander 1983). Le suivi signifie la surveillance de l'écoulement continu de l'eau afin de s'assurer qu'aucune loi ou règlement ne soit interrompu. Cette surveillance de la qualité d'eau est la première étape à considérer pour la lutte contre la pollution de l'eau de surface et des eaux souterraines.

L'objectif principal du projet mondial de surveillance de la qualité de l'eau douce, le Système Mondial de Surveillance de l'Environnement (GEMS/ WATER), présente un exemple descriptif de la complexité de la tâche d'évaluation et de sa relation avec la gestion pour offrir des évaluations de la qualité de l'eau aux gouvernements, la société scientifique et le public, sur la qualité de l'eau douce mondiale en relation avec la santé des écosystèmes humains et aquatiques et les préoccupations environnementales mondiales (Asadollahfardi 2015), en particulier:

- Décrire le degré de qualité de l'eau;
- Trouver et quantifier les tendances de la qualité de l'eau;
- Définir la cause des conditions et des tendances observées;
- Identifier les types de problèmes de la qualité de l'eau qui se produisent dans des zones géographiques spécifiques;
- Fournir les informations et les évaluations accumulées sous une forme destinée à la ressource.

En d'autres termes, la gestion de la qualité de l'eau est la gestion de la qualité de l'eau des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau; par conséquent, les organismes de gestion et de réglementation peuvent l'utiliser pour évaluer les alternatives et prendre les décisions nécessaires.

|Chapitre II :

Etat de l'art sur les techniques de dessalement et de traitement des eaux contaminées par l'excès des fluorures et des nitrates

1. Introduction

Le Maroc est un pays à cheval sur deux mers et il possède l'une des plus grandes réserves de phosphate au monde, ainsi il fait partie des 6 pays africains champions de l'agriculture. Ces trois facteurs bénéfiques à l'économie du pays sont avant tout, des sources majeures de la contamination des ressources en eaux naturelles dans certaines régions, respectivement, par l'excès de la salinité (Ettayfi et al. 2012, Zouhri et al. 2010), des ions fluorures (El Jaoudi et al. 2014) et des ions nitrates (Marouane et al. 2015), ce qui empêche l'exploitation de ces ressources pour répondre à l'immense demande en eau potable par la population. La salinité élevée qui se présente dans certaines eaux souterraines est généralement d'origine marine ou naturelle terrestre. D'autre part, la contamination des eaux naturelles par l'excès des ions fluorures est causée principalement par la pollution géogénique (ou naturelle), alors que dans le cas des ions nitrates, la pollution est due aux activités humaines, principalement par l'utilisation des engrais azotés dans l'agriculture (Margat et van der Gun 2013).

Cette pollution de l'eau de boisson peut favoriser la propagation de maladies graves telles que la déshydratation, la fluorose, les irritations, les allergies, l'avortement et les cancers. Le développement d'une solution à long terme pour le traitement des eaux saumâtres, ainsi que les eaux souterraines contaminées par F^- et NO_3^- est donc d'une importance cruciale. Cela nécessiterait une technologie appropriée de traitement et qui doit être techniquement simple, rentable, facilement transférable, en utilisant des ressources locales et accessibles particulièrement pour la communauté rurale.

La distillation, et la séparation à membrane (NF, OI et ED) sont les techniques les plus courantes pour le dessalement des eaux salées (Kucera 2014). Pour le cas de l'élimination de l'excès des ions fluorures et des nitrates d'une eau contaminée, les méthodes actuelles comprennent l'adsorption (Bhatnagar et al. 2011, Bhatnagar et Sillanpää 2011), l'échange d'ions (Castel et al. 2000, Milmile et al. 2011) et les processus membranaires tels que l'osmose inverse (Shen et al. 2016, Richard et al. 2010), l'électrodialyse (Elazhar et al. 2013, Pirshebet et al. 2016) et récemment la nanofiltration (Pontie et al. 2013, Shen et al. 2016, Ghaee et al. 2017). Dans ce chapitre, nous exposons les différentes techniques applicables pour chaque type de traitement.

2. Dessalement des eaux naturelles

2.1. Eaux salées naturelles

Selon les classifications des eaux salines en termes de TDS, l'eau est appelée saline, si la concentration totale de solides dissous (TDS) dépasse 15 000 mg/L et saumâtre si son TDS est entre 1 000 et 15 000 mg/L (Tableau I. 3). A une grande profondeur, les eaux souterraines sont principalement salées et fraîches dans la partie supérieure de la sous-surface. L'épaisseur de cette zone d'eau souterraine fraîche varie, mais dans la plupart des cas, elle est de quelques centaines de mètres, généralement inférieure à 500 mètres. Cependant, dans certaines zones, les eaux souterraines ne sont pas fraîches à ces profondeurs et aux profondeurs intermédiaires, mais saumâtres ou salées. En ce qui concerne l'origine de la salinité des eaux saumâtres, une distinction a été faite entre trois catégories: marine, terrestre naturelle et terrestre anthropique (Margat et van der Gun, 2013).

Tableau I. 3. Classification de l'eau de source selon la quantité de solides dissous

Source d'eau	TDS (mg/L)
Eau potable	< 1000
Eau légèrement saumâtre	1000 – 5000
Eau saumâtre avec modération	5000 – 15000
Eau fortement salée	15000 – 35000
Eau de Mer Moyenne	35000

2.2. Dessalement

Le dessalement est un terme général signifiant « élimination du sel ». Par convention, le dessalement est un procédé d'élimination des solides dissous dans l'eau, tels que les sels, les minéraux et les métaux, pour produire de l'eau douce. L'eau qui contient des quantités importantes de sels dissous est appelée eau salée et est exprimée comme la quantité de TDS dans l'eau en mg/L.

On pourrait se poser la question: « Pourquoi le dessalement? ». Le dessalement est devenu nécessaire pour plusieurs raisons, la plus convaincante de ce qui peut être: (i) la demande accrue de l'eau douce par la croissance de la population dans les climats arides et d'autres

zones géographiques avec un accès limité à l'eau de bonne qualité et de faible salinité, et (ii) l'accroissement par habitant de la demande d'eau douce due à l'industrialisation et à l'urbanisation, qui permet de disposer d'eau de bonne qualité (Kucera 2014).

Les sources d'eau d'alimentation pour le procédé de dessalement sont variées, elles peuvent aller de l'eau de mer aux aquifères salins. Bien que l'eau de mer représente la source d'eau d'alimentation pour la majorité des installations de dessalement dans le monde (59%), d'autres sources d'eau d'alimentation sont également utilisées (Figure I.3), comme l'eau saumâtre (21%), l'eau de rivière (9%), les eaux usées (6%) et l'eau pure (5%) (Voir aussi la figure

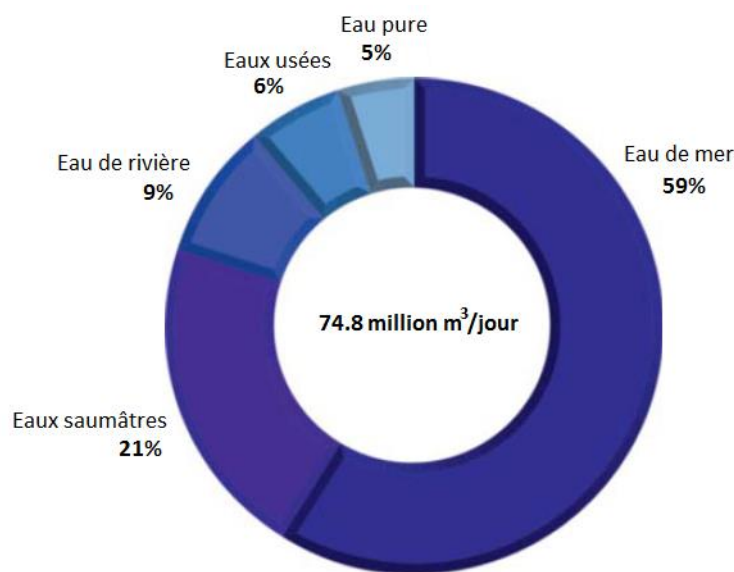


Figure I. 3. Capacité totale de dessalement installée par source d'alimentation en eau dans le monde

3)(Pankratz 2011).

En 2011, 15 988 usines de dessalement ont été installées et exploitées dans 150 pays avec une capacité de production totale d'environ 74.8 millions m³ d'eau douce par jour (Pankratz 2011). Près des deux tiers de l'eau dessalée est utilisée pour la production de l'eau potable. Le secteur industriel (25.8%) et les centrales électriques (5.8%) acceptent ensemble un tiers de la capacité mondiale de dessalement. Les 5.4% restant de l'eau dessalée sont utilisés pour l'irrigation, le tourisme, l'armée et d'autres applications (Xevgenos et al. 2016).

2.3. Techniques de dessalement

Différentes techniques de dessalement existent pour éliminer les sels dissous dans l'eau. Le dessalement a commencé dans son histoire par les procédés thermiques. Les procédés à membrane, tels que l'osmose inverse, ont contribué à promouvoir davantage le dessalement au cours des 30 dernières années (Kucera 2014).

Le dessalement de l'eau peut être réalisé par différentes techniques qui peuvent être classées en deux catégories: les procédés thermiques et membranaires. Les procédés thermiques peuvent être subdivisés en trois techniques suivantes: (i) Distillation à multi-effets (MED), (ii) Distillation flash à multiple étage (MSF) et (iii) Distillation par compression de vapeur. Les procédés membranaires sont subdivisés en: (i) Osmose inverse, (ii) Électrodialyse et (iii) Nanofiltration.

Le choix de la technologie utilisée pour le dessalement de l'eau dépend d'un certain nombre de facteurs spécifiques au site, notamment la qualité de l'eau de source, l'utilisation prévue de l'eau produite, la taille de l'installation, les coûts d'investissement, les coûts énergétiques et le potentiel de réutilisation énergétique (Al-Subaie et al. 2007). Comme la montre la Figure I.4, les technologies membranaires telles que l'osmose inverse domine dans les procédés de dessalement vu qu'elles offrent l'avantage d'une infrastructure plus petite, et le coût total de

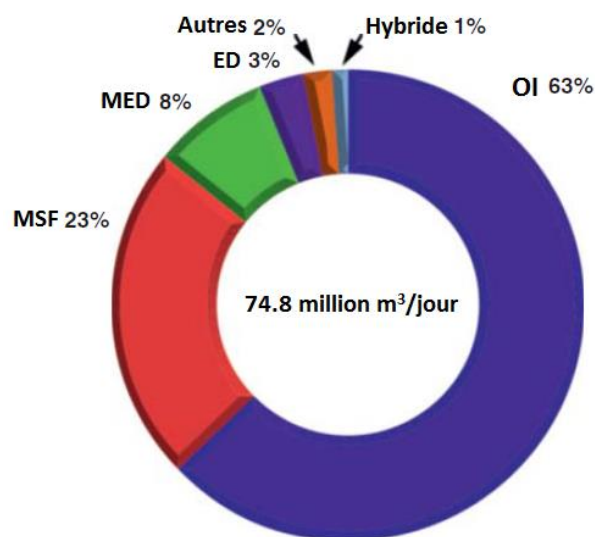


Figure I. 4. Capacité globale de dessalement installée par technologie
(Kucera 2014)

l'eau traitée par l'OI sont en concurrence avec les procédés thermiques.

2.3.1. Procédés thermiques

Ces techniques imitent le cycle hydrologique, en ce sens, l'eau salée est chauffée en produisant de la vapeur d'eau qui, à son tour, se condense pour former de l'eau douce, cette dernière est minéralisée par la suite pour la rendre adaptée à la consommation humaine. Les facteurs importants à prendre en considération pour ces méthodes de dessalement sont la température appropriée par rapport à sa pression ambiante et une énergie suffisante pour la vaporisation, pour la minimisation de l'énergie et le contrôle de la formation de l'échelle. L'énergie nécessaire à la vaporisation est généralement réduite par l'utilisation de multiples points d'ébullition dans des vaisseaux successifs dont chacun fonctionne à une température et une pression inférieures. La formation d'échelle est suivie en contrôlant la température supérieure du procédé ou en ajoutant des antiscalants à l'eau salée. Les procédés thermiques connus sont le processus de distillation à multiples effets (MED), le processus de distillation flash à multiples étages (MSF) et le processus de distillation par compression de vapeur (VC).

Les procédés thermiques sont les principales technologies de dessalement utilisées dans tout le Moyen-Orient, car ces technologies peuvent produire de l'eau de haute pureté à partir de l'eau de mer et en raison de la baisse des coûts de l'énergie dans la région.

2.3.1.1. Distillation à multiples effets (MED)

Le procédé de distillation à effets multiples est la méthode de dessalement la plus ancienne. Ce processus se produit dans une série de récipients (effets) et utilise les principes de l'évaporation et de la condensation à une pression réduite. En MED, une série d'effets d'évaporateur produisent de l'eau douce à des pressions progressivement plus faibles. L'eau bouillonne à des températures plus basses lorsque la pression diminue, de sorte que la vapeur ou l'effet d'eau du premier récipient sert à chauffer le deuxième, et ainsi de suite. Plus il y a de récipients ou d'effets, plus le rapport de performance est élevé.

La MED est le processus de distillation le plus approprié pour être entraîné par des capteurs solaires thermiques pour moyennes à haute capacité (Engelien et al. 2005, Fernández-Izquierdo et al. 2012).

2.3.1.2. Distillation flash à multiple étage (MSF)

Lorsque l'eau à dessaler atteint une température de 120°C, elle est introduite dans un « étage » où la pression est faible. L'eau chaude se refroidit pour fournir la chaleur de vaporisation et l'ébullition s'arrête quand l'eau atteint la température d'ébullition correspondant à la pression régnante dans l'étage considéré. Ce phénomène est reproduit ensuite dans un second étage où

règne une pression encore plus faible et ainsi de suite (Gambier et Badreddin 2004, Tayyebi et Alishiri 2014).

2.3.1.3. Compression de vapeur (VC)

La vapeur produite par l'évaporateur est aspirée par un compresseur. Il existe deux types principaux : compression de vapeur mécanique (MVC) et compression de vapeur thermique (TVC). Le flux d'entrée principal pour chacun de ces processus est différent ; dans le cas d'une MVC, il s'agit de la puissance mécanique exercée par le compresseur, dans le cas de la TVC, il s'agit de la puissance thermique de la vapeur motrice (Kuntz 2012).

2.3.2. Procédés membranaires

Les membranes ont la capacité de séparer sélectivement les sels et l'eau. En utilisant cette capacité, mais différemment dans chaque cas, trois processus de dessalement de l'eau par membrane ont été développés: osmose inverse (OI), nanofiltration (NF) et électrodialyse (ED).

Les technologies membranaires peuvent être utilisées pour le dessalement de l'eau de mer aussi bien que pour le dessalement des eaux saumâtres et la consommation d'énergie est proportionnelle à la teneur en sel de l'eau de source.

Par rapport aux processus de distillation thermique, les technologies membranaires ont généralement des coûts d'investissement plus faibles et nécessitent moins d'énergie, ce qui contribue à réduire les coûts d'exploitation. En effet, le progrès le plus important dans le domaine des systèmes à membrane est la réduction du coût du matériau membranaire approximativement par un facteur de 10 au cours des 30 dernières années (Khawaji et al. 2008).

2.3.2.1. Osmose inverse (OI)

Dans le processus d'osmose inverse (OI), la pression osmotique est surmontée en appliquant une pression externe supérieure à la pression osmotique sur l'eau d'alimentation. Ainsi, l'eau s'écoule dans le sens inverse du flux naturel à travers la membrane, laissant les sels dissous derrière avec une augmentation de la concentration de sel. Aucun chauffage ou changement de phase n'est nécessaire, l'énergie importante requise dans ce processus est la pression de l'alimentation en eau à dessaler. Une station typique de dessalement l'eau de mer de grande taille se compose de quatre composants principaux: prétraitement de l'eau d'alimentation, pompage à haute pression, séparation par membrane d'OI et post-traitement du perméat.

La Figure I. 5 illustre la répartition des coûts pour le dessalement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre par OI. Les catégories sont les mêmes pour les deux cas, et une comparaison montre que la principale différence est la consommation d'énergie qui augmente (de 11% à 44%) pour le traitement de l'eau de mer, tandis que les facteurs restants diminuent proportionnellement. Dans le processus d'osmose inverse, les systèmes de récupération d'énergie sont importants pour le dessalement l'eau de mer, car la réduction de la consommation d'énergie peut avoir un impact majeur sur le coût global de l'eau produite (Miller 2003).

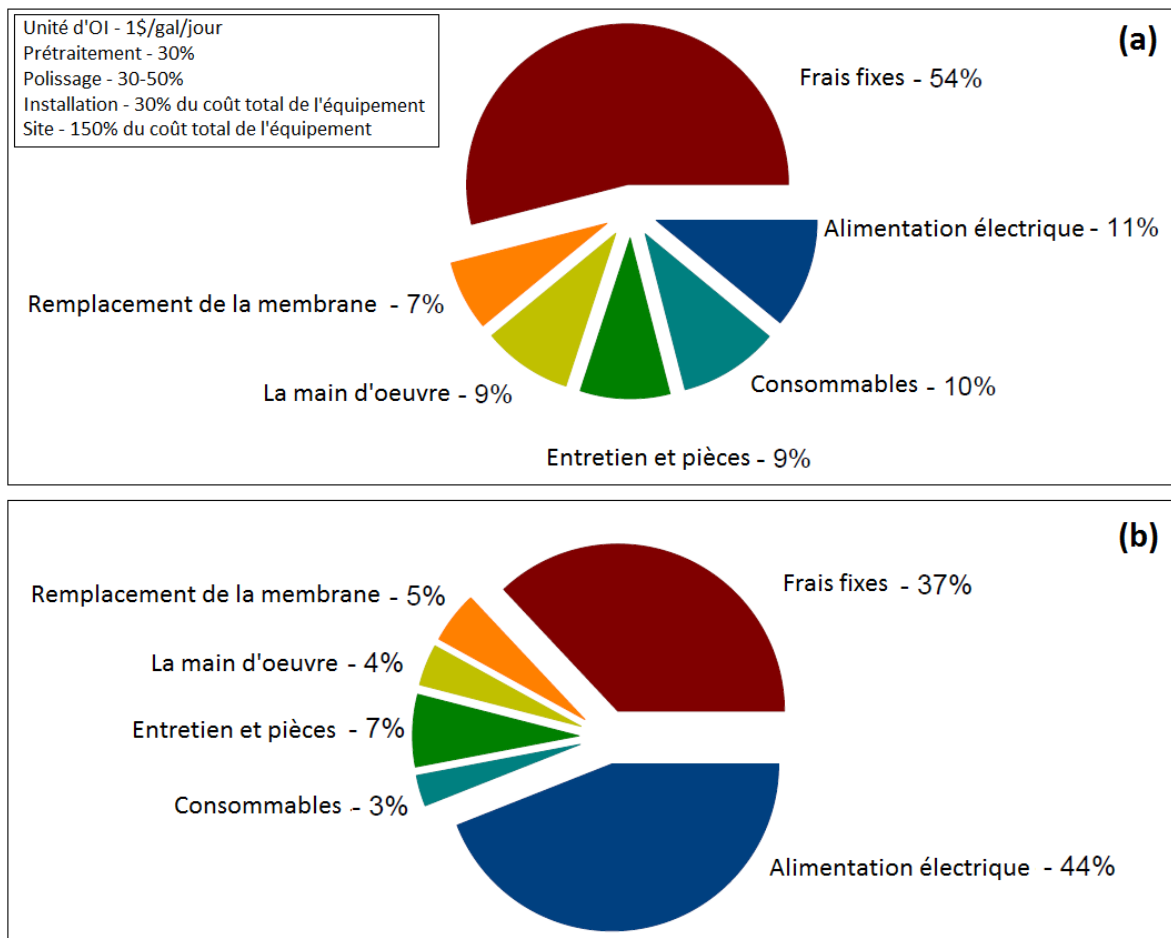


Figure I. 5. Évaluation du coût du dessalement par osmose inverse de l'eau saumâtre (a) et de l'eau de mer (b). Selon Miller (2003)

2.3.2.2. *Nanofiltration (NF)*

La membrane de nanofiltration (NF) fonctionne de façon similaire à l'osmose inverse, sauf que, avec la NF, il nécessite moins de pression en raison de la grande taille des pores de la membrane. La nanofiltration peut éliminer certains solides dissous totaux, mais cette méthode est souvent utilisée pour adoucir partiellement l'eau et réussit à éliminer les solides dissous.

Pour les eaux saumâtres à faibles TDS, la NF peut être utilisée comme un traitement autonome pour l'élimination des sels.

La technologie de nanofiltration (NF) est largement utilisée pour la production d'eau potable. Les applications de la NF dans le dessalement des eaux saumâtres à l'échelle mondiale sont augmentées en raison de leurs avantages qui offrent souvent une alternative précieuse en comparant à l'osmose inverse (OI) qui nécessite un coût énergétique plus élevé (Lhassani et al. 2017, Diawara 2008).

Dans des études récentes, la technique de nanofiltration a été étudiée pour le dessalement de l'eau de mer, en la utilisant dans un système à deux étages (Liu et al. 2013), en la combinant avec le processus d'échangeur d'ions (Hilal et al. 2015), en travaillant avec un système hybride d'osmose directe - nanofiltration (Tan et Ng 2010).

2.3.2.3. Electrodialyse (ED)

L'électrodialyse (ED) utilise une source de courant électrique et un certain nombre de canaux d'écoulement séparés par des membranes alternées anioniques et cationiques pour obtenir la séparation de l'eau et des sels dissous. Étant donné que la force motrice pour la séparation est un champ électrique, l'ED ne peut éliminer que les composants ioniques de la solution, contrairement à l'OI, à la NF ou à la distillation.

Dans le processus ED, l'eau salée est alimentée en parallèle à l'aide des compartiments séparés. Les cations et les anions migrent ensuite dans des directions opposées en réponse à la tension appliquée. En raison de la sélectivité de charge des membranes, la concentration ionique augmente et diminue dans les canaux alternés de l'appareil. Comme l'OI, l'énergie nécessaire pour séparer les ions de la solution augmente avec la concentration, d'où l'ED est généralement limité aux eaux saumâtres contenant seulement quelques milliers de ppm de solides dissous (Roux-de Balman 2006, Lee et al. 2002, Ortiz et al. 2005).

2.4. Processus énergie renouvelable – dessalement

Les procédés de dessalement nécessitent de grandes quantités d'énergie. Malheureusement, la plupart des grandes installations de dessalement dans le monde sont alimentées par des combustibles fossiles. La dépendance continue des procédés de dessalement pour produire de l'eau douce sur les sources d'énergie non renouvelables n'est plus une pratique durable en raison du risque d'épuisement des sources d'énergie disponibles et de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, d'où la nécessité de développer des processus renouvelables

et durables pour la production d'eau douce. Les combinaisons possibles « énergie renouvelable – dessalement » (ER-D) enregistrées sont présentées dans la Figure I. 6.

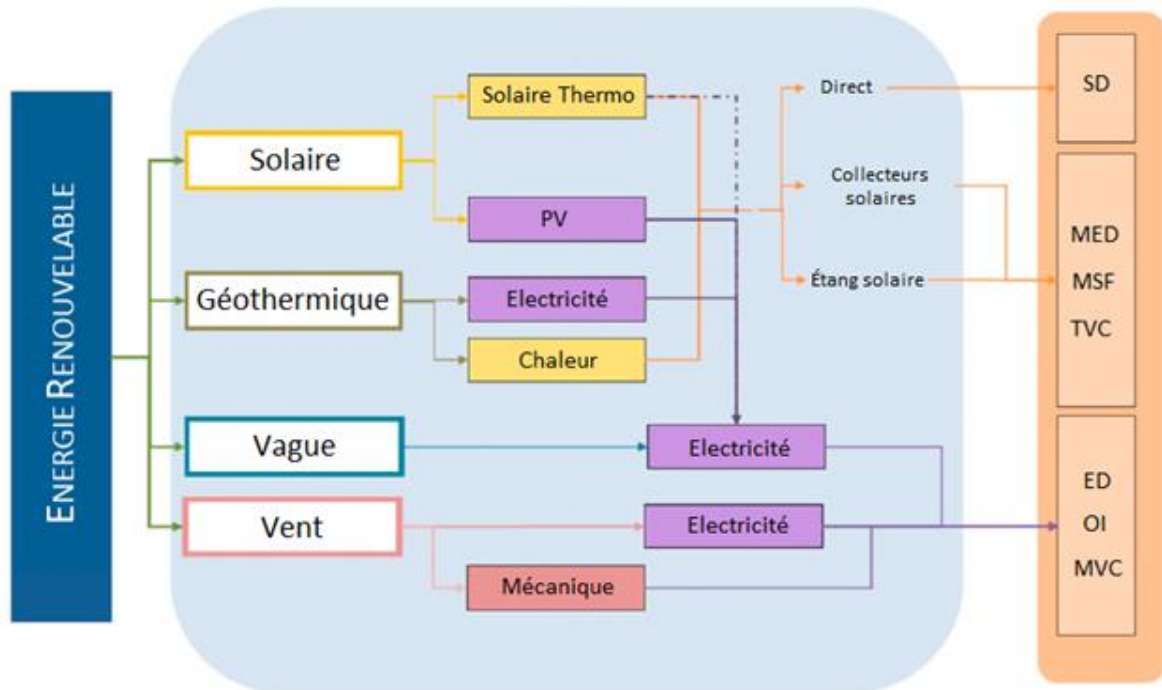


Figure I. 6. Les combinaisons possibles entre le processus de dessalement avec les énergies renouvelables. Adapté de Xevgenos et al. 2016

La consommation mondiale d'énergie est de 5.67×10^5 kJ dont 85.9 % proviennent de sources d'énergie non renouvelables ou épuisantes, tandis que 14.1 % proviennent de sources d'énergie renouvelable (IEA 2016). En outre, il convient de noter que le coût de la production d'électricité à partir de sources renouvelables est comparable à l'électricité conventionnelle reliée au réseau générée par les combustibles fossiles (Gude et al. 2010).

La majorité des sources d'énergie renouvelable fournissent une quantité variable d'énergie en fonction de plusieurs facteurs tels que la vitesse du vent, l'intensité du rayonnement solaire, etc. Cependant, les conceptions des usines de dessalement classiques sont basées sur un apport constant d'énergie, de sorte qu'il y a généralement une inadéquation entre l'offre et la demande d'énergie (Papapetrou et al. 2010).

Le potentiel technique et économique des ressources d'énergies renouvelables varie considérablement d'un pays à l'autre et à travers le monde. Par exemple, la région MENA (Moyen-Orient et Afrique du Nord) a un potentiel solaire très abondant, avec une grande disponibilité de la zone, ce qui signifie que la région MENA présente un avantage comparatif pour les applications solaires et surtout l'énergie solaire concentrée (ESC) (Fichtner 2011, The World Bank 2012). Le coût de la production d'eau potable varie considérablement en fonction du type de système « Énergie renouvelable – Dessalement » et du type d'eau traitée, comme le montre le Tableau I. 4.

Tableau I. 4. Marges des coûts pour les diverses technologies ER – D (Xevgenos et al. 2016).

Type de l'eau	Procédé ER – D	Le coût des différents systèmes ER-D (€/m ³)										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eau saumâtre	EC ¹ + OI, ED											
	PV ² – OI											
	PV – OI											
	Vent – OI											
	Vent – ED											
Eau de mer	EC + OI, MED, MSF, VC											
	PV – OI											
	Vent – OI											
	Vent – VC											
	Solaire thermique – MED											
	Géothermique – MED											

¹EC : Energie Conventionnelle,

²PV: photovoltaïque.

Les valeurs montrées dans le Tableau I.4 représentent des coûts prohibitifs pour le moment, la réduction des coûts est prévue en raison des améliorations technologiques. Trieb et Müller-

Steinhagen (2008) rapportent que le coût des systèmes ER-D devrait baisser à 0.9€/m³ d'ici 2050. La répartition des processus de dessalement couplés par des sources d'énergie renouvelables dans le monde est la suivante: osmose inverse 62%, électrodialyse 5%, MSF 10%, MED 10%, VC 5% et autres 4%, dont 43% des processus de dessalement sont alimentés par l'énergie solaire photovoltaïque, 27% par énergie solaire thermique, 20% par le vent et 10% par des combinaisons hybrides (Gude et al. 2010). Ainsi, on peut conclure que les sources d'énergie éoliennes et photovoltaïques en combinaison OI et VC conviennent aux applications de dessalement.

2.5. Gestion de la saumure

En raison de l'intérêt croissant pour le dessalement, la préoccupation concernant les problèmes environnementaux a augmenté. Il est largement suggéré que les saumures des unités de dessalement ont un fort potentiel d'impact préjudiciable sur les attributs physico-chimiques et écologiques des environnements récepteurs (Robertset al. 2010). Les coûts d'élimination de la saumure sont élevés aujourd'hui, entre 5 et 33% du coût total d'une unité de dessalement (Morillo et al. 2014), ce qui complique la mise en œuvre. Ce coût dépend de la qualité du concentrât, du niveau de traitement avant l'élimination, de la méthode d'élimination et du volume ou de la quantité du concentrât (Arnal et al. 2005). À l'heure actuelle, la plupart des unités de dessalement déchargent leurs saumures dans les eaux de surface. D'autres options d'élimination comprennent l'injection en puits profond, utilisation des étangs d'évaporations, irrigation par pulvérisation, élimination par les égouts et la concentration de la saumure par la technique du rejet liquide nul (RLN). Chaque méthode de gestion du concentrât possède des avantages et des impacts environnementaux et des limites différents.

Les principales caractéristiques des méthodes de traitement de la saumure et de décharge susmentionnées sont fournies dans le Tableau I. 5.

Tableau I. 5. Principales caractéristiques des méthodes de traitement ou de décharge de la saumure (Mickley 2009, Xevgenos et al. 2016)

Méthode	Coûts	Exigences foncières	Avantages	Contraintes
Décharge dans les eaux de surface	Faible capital, option souvent moins coûteuse	Mineures	Peut rejeter de gros volumes	Pollution thermique, réduction de l'oxygène dissous dans les eaux réceptrices, eutrophisation, toxicité, augmentation du pH et dégâts du biota. Nécessite souvent un permis de décharge
Élimination dans les égouts	Rentable, si les stations d'épuration et de traitement existantes à proximité	Mineures	Utilise une infrastructure existante, réduit la DBO de l'effluent résultant	Peut entraver l'utilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation, surcharger la capacité existante de la station d'épuration
Injection en puits profond	Coût efficace pour des volumes plus importants, coûts élevés du capital	Terrain requis pour le champ de puits d'injection	Aucun impact sur l'environnement marin	Risque de pollution des eaux souterraines
Etangs d'évaporations	Coûts élevées	Considérables	Possibilité de l'exploitation commerciale du sel, faibles efforts technologiques et de gestion	Ne convient que dans un climat sec, nécessité d'un système de stockage et de distribution, risque de pollution des sols et des eaux souterraines
Epandage (intérêt agricole)	Faible économie d'échelle	Considérables	Peut être utilisé pour irriguer des espèces tolérantes aux sels, aucun impact marin attendu	Convient avec des faibles flux de décharge Peut augmenter la salinité des eaux souterraines et des sols sous-jacents
Technique ZLD	Coûteux	Considérables	Peut exploiter commercialement le concentrât, aucun impact marin attendu	Processus à forte intensité énergétique

3. Fluorures et nitrates dans les eaux

3.1. Distribution des fluorures et des nitrates dans les eaux naturelles

Les concentrations élevées des ions fluorures dans les eaux naturelles, particulièrement dans les eaux souterraines, se produisent généralement dans des vastes ceintures géologiques associées (i) aux sédiments d'origine marine dans les zones montagneuses, (ii) aux roches volcaniques et (iii) aux roches granitiques et gneissiques. D'autre part, les eaux souterraines contaminées par l'excès des ions fluorures se caractérisent généralement par une faible teneur en calcium, particulièrement dans les aquifères contenant le bicarbonate de sodium trouvé dans les roches alcalines ignées ou métamorphiques ou bien dans les aquifères côtiers où l'échange de cations calcium par le sodium est observé dans les aquifères affectés par l'évaporation (cas des régions arides), les flux d'eaux souterraines sont généralement trop faibles pour produire une forte dilution des concentrations (Fawell et al. 2006). L'équipe du Centre international d'évaluation des ressources en eaux souterraines (IGRAC) a pu corréler la probabilité et l'abondance du fluor excessif avec le climat et la géologie d'une région donnée (Brunt et al. 2004), d'où elle a constaté que les fortes à moyennes concentrations excessives en fluor dans l'eau souterraine sont abondantes en Amérique du Sud (région des Andes et Brésil oriental), en Asie (nord-ouest et centre de la Chine, au nord-ouest et au sud de l'Inde, la péninsule arabique) et en Afrique (Vallée du Rift, Afrique de l'Ouest). La contamination des eaux naturelles par l'excès du fluor peut-être également dû à l'utilisation d'engrais phosphatés dans l'agriculture et les activités industrielles telles que l'industrie céramique et du charbon (Margat et van der Gun 2013).

Concernant la pollution par les nitrates, les sources de contamination des eaux souterraines sont répandues et incluent les déversements accidentels, les décharges industrielles et domestiques, les réservoirs de stockage, les activités agricoles et bien d'autres sources. Les activités agricoles sont probablement la source la plus importante de contamination des eaux souterraines par les nitrates. L'azote est un nutriment vital pour la croissance des plantes. Néanmoins, lorsque l'application d'engrais riche en azote dépasse la demande de la plante et la capacité de dénitrification du sol, l'azote peut se lixivier vers les eaux souterraines habituellement sous forme de nitrates (Azadpour-Keeley et Keeley 2005). De nombreuses études ont montré une corrélation élevée entre l'utilisation des terres agricoles et la concentration de nitrate dans les eaux souterraines (Ledoux et al. 2007, Almasriet Kaluarachchi 2007, Sebilo et al. 2013).

Ci-dessous dans le Tableau I.6, quelques chiffres récents concernant les concentrations excessives en fluorures et en nitrates détectées au niveau des eaux souterraines dans certaines régions au Maroc

Tableau I. 6. Les concentrations excessives en fluorures et nitrates signalées dans les eaux souterraines pour certaines régions au Maroc (El Jaoudi et al. 2014, MDCE 2014, Marouane et al. 2015)

Élément contaminant	Régions	Concentration (mg/L)	Normes marocaines	Normes WHO
Fluorure	Tan-Tan	3.441	0.7 – 1.5 mg/L	< 1.5 mg/L
	El Jadida	3.185		
	Yousseoufia	6.534		
	Benguerir	8.950		
Nitrate	Amsa	75	< 50 mg/L	< 50 mg/L
	Abda Doukkala	133		
	Mohammedia	400		
	Mnasra	327		

3.2. Risques sanitaires liés aux fluorures et nitrates

À des teneurs optimales, certains éléments peuvent avoir des effets positifs sur la santé humaine. Par exemple le fluor à une concentration optimale de 1 mg/L, il stabilise le système squelettique en augmentant la taille des cristaux d'apatite de l'os en plus d'une meilleure protection contre la carie dentaire (Ayoob et Gupta 2006, Pontie et al. 2006). Les nitrates aussi ont au moins des bénéfices pour la pression artérielle généralement pour les adultes, mais avec des teneurs dans l'eau potable qui doivent être inférieures à 50 mg/L (Hord et al. 2009).

34 millions, 26 millions et 5 millions représentent la population la plus exposée à l'excès de F^- dans l'eau respectivement en Chine, en Inde et au Mexique (Jadhav et al. 2015). L'ingestion d'un apport excessif en fluor, le plus souvent dans l'eau de boisson, peut causer une maladie chronique appelée « fluorose » qui altère les dents et les os. Il existe deux types de fluorose (Pontie et al. 2013), la première est la fluorose dentaire qui se caractérise par l'apparition de taches et de trous sur la surface des dents, cette phase est observée généralement chez la population qui consomme une eau fluorée avec des teneurs supérieures à 1.5 mg/L. Le

deuxième cas est la fluorose squelettique qui est due à l'exposition chronique à un niveau élevé de fluor qui dépasse 4mg/L. les symptômes de la fluorose osseuse sont notamment une raideur et une douleur au niveau des articulations avec un changement de la structure des os et des ligaments, ce qui entraîne une déficience musculaire et des douleurs. Récemment des études ont montré que le fluor est responsable de la neurotoxicité chez l'Homme (Grandjean et Landrigan 2014).

En ce qui concerne la pollution des eaux de boisson par les nitrates, les principaux risques sanitaires à considérer lors de la consommation des ions nitrate en quantité dépassant les limites établies par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) à 50 mg/L sont la méthémoglobinémie et la formation des nitrosamines (Golden et Weinstein 1998). La méthémoglobinémie est la résultante de l'oxydation de l'hémoglobine en méthémoglobine suite à une oxydation du fer ferreux en fer ferrique. De ce fait, l'hémoglobine sous cette forme oxydée ne pourra plus fixer l'oxygène nécessaire aux cellules (Levallois et Phaneuf 1992). Les personnes les plus menacées sont les nourrissons de moins de trois mois, les femmes enceintes ainsi que les personnes déficientes génétiquement en enzymes impliquées dans la réaction de transformation de la méthémoglobine (MetHb) (Gaudreau et Mercier 1998). Toutefois, la méthémoglobinémie n'est pas le seul risque associé à la présence des ions nitrate dans l'eau potable. Effectivement, on note des risques potentiels de cancérogénicité suite à la formation de nitrosamines et de nitrosamines plus connus sous le nom de composés N-nitroso via une réaction des dérivés des nitrites avec certains acides aminés. Environ 80% des nitrosamines et presque toutes les nitrosamines étudiées se sont montrés cancérogènes chez plusieurs espèces animales et donc suspectés de l'être chez l'homme par extrapolation (Casarett et al. 1980).

Les normes de l'eau potable pour l'ion fluorure et l'ion nitrate sont respectivement ; 0.8 – 1.5mg/L et <50mg/L selon les recommandations de l'Organisation mondiale de la santé, 0.7 – 1.2mg/L et <44mg/L aux États-Unis, 0.7 – 1.5mg/L et <50mg/L dans l'Union Européenne (Pontie et al. 2006, Hord et al. 2009).

3.3. Techniques de traitement

3.3.1. *Élimination des ions fluorures*

L'objectif de la « défluoruration » est de traiter l'eau contaminée afin de réduire la concentration en fluorures à des limites acceptables (<1.5 mg/L). Les techniques de défluoruration peuvent être classées en quatre principales catégories, à savoir les techniques

de précipitation, les méthodes à échange d'ions, l'adsorption et les procédés membranaires (Mohapatra et al. 2009).

3.3.1.1. Précipitation

Selon Ayoob *et al.* (2008), les méthodes de précipitation peuvent être divisées en deux catégories, (i) la précipitation du fluor par un réactif approprié à travers une réaction chimique et (ii) la co-précipitation du fluor, qui implique sa précipitation simultanée avec un macro-composant à partir de la même solution par la formation de cristaux mélangés, par adsorption, par occlusion ou par piège mécanique. Dans ce point, de nombreux produits chimiques ont été étudiés pour faire précipiter les ions fluorures dans l'eau, tels que

- Les composés à base de calcium ($Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ et $CaCl_2$) qui peuvent réagir avec l'ion fluorure pour former le composé insoluble CaF_2 (Reardon et Wang 2000);
- L'oxyde de magnésium (MgO) qui se transforme en hydroxyde ($Mg(OH)_2$) dans l'eau et qui va réagir par la suite pour former MgF_2 qui est pratiquement insoluble (Venkateswarlu et Rao 2000);
- Un mélange de composés à base de calcium ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) et de phosphate ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) pour obtenir le précipité $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ en plus du CaF_2 (He et Cao 1996);
- Les sels à base d'aluminium qui provoquent en général des réactions très complexes pour faire précipiter les ions fluorures (Bulusu 1984).

Échange d'ions

Les techniques à échange d'ion pour la défluoruration ont été traitées par plusieurs auteurs (Popat et al. 1994, Luo et Inoue 2004, Meenakshi et Viswanathan 2007, Solangi et al. 2009, Viswanathan et Meenakshi 2009). L'ion fluorure peut être éliminé jusqu'à 90-95% à travers une résine fortement échangeuse d'anions contenant des groupements fonctionnels d'ammonium quaternaire ($Matrix-NR_3^+Cl^-$) dont la force motrice qui provoque le remplacement des ions chlorures de la résine est due à la forte électronégativité des ions fluorures, sauf que l'efficacité peut être réduite en présence d'autres ions tels que le sulfate, le carbonate, le phosphate et l'alcalinité (Meenakshi et Maheshwari 2009).

3.3.1.2. Procédé à membrane

Les techniques membranaires comprenant l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse sont des méthodes développées pour l'élimination des F^- présent dans l'eau

potable (Pontié et al. 2013, Chakraborty et al. 2013, Elazhar et al. 2013, Shen et al. 2016). L'efficacité d'élimination des fluorures dans les procédés baromembranaires (NF et OI) peut atteindre jusqu'à 98%.

Il est bien connu que l'application de techniques de défluoruration constitue un grand défi dans les pays sous-développés. Malheureusement, parmi les 25 pays du monde confrontés à de graves problèmes de fluor ont un statut économique très bas. En effet, deux approches complémentaires doivent être développées à l'avenir en fonction des conditions locales: (i) la défluoruration à travers les argiles pour les zones rurales et (ii) la défluoruration utilisant la nanofiltration pour les zones urbaines.

3.3.1.3. Adsorption

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation de façon plus ou moins irréversible des molécules du soluté en contact avec la surface de ce solide sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant (Srimulari et al. 1998 ; Agarwal et al. 2003). Il existe deux types d'adsorption:

- L'adsorption physique, réversible, qui ne modifie pas l'identité chimique des molécules adsorbées ;
- L'adsorption chimique, irréversible, qui se caractérise par des liaisons chimiques entre l'adsorbat et des sites d'adsorption spécifique.

Il s'agit ainsi d'un phénomène de surface qui, dans le cas de la défluoruration, peut être réalisé sur un lit de particules. Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique des fluorures, mais nécessite de maîtriser le pH du milieu. La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant-adsorbat, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale en fluorures.

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption et les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

⇒ *Isotherme de Langmuir* :

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement de la surface du solide s'effectue en couche mono-moléculaire ;
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption ;
- Il n'y a pas de gêne stérique des molécules adsorbées sur deux sites voisins ;
- À l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut s'écrire sous la forme (Oladoja et al. 2016):

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{I-1}$$

Où C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbent à l'équilibre (mg/g), K_L (L/mg) est la constante de l'isotherme de Langmuir et $q_{\max}$ (mg/g) la capacité d'adsorption maximale.

⇒ *Isotherme de Freundlich* :

Contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante vis-à-vis du taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement. Puisque le taux de recouvrement est proportionnel à la quantité de substance adsorbée par unité de masse du produit adsorbé, on a la relation de Freundlich (Chung et al. 2015):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{I-2}$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad \text{I-3}$$

Avec K_F ($L^{1/n} \text{mg}^{(1-1/n)}/g$) est la constante de l'isotherme de Freundlich et $1/n$ est l'exposant de Freundlich. K_F et $1/n$ sont des constantes dépendent du système et de la température. K_F et $1/n$ sont des constantes isothermes qui indiquent respectivement la capacité et l'intensité de l'adsorption (Arias et Shen 2009).

Plusieurs matériaux adsorbants ont été utilisés dans des études précédentes pour une défluoruration efficace et économique, comme l'alumine activée (Ghorai et Pant 2005, Chauhan et al. 2007), le charbon actif (Gupta et al. 2009), la calcite (Turner et al. 2005), la poussière de scie activée (Vázquez-Guerrero et al. 2016), la coquille de noix de coco activée (Sathish et al. 2007), charbon osseux (Smittakorn et al. 2010), le sol activé (Wang et Reardon 2001), la coquille de gastéropode (Oladoja et al. 2016), l'hydroxyde ferrique

granulaire (Tang et al. 2009), etc. Les adsorbants les plus couramment utilisés sont l'alumine activée et le charbon actif et qui peuvent éliminer plus de 90% des ions fluorures présents dans une solution aqueuse avec une gamme de pH entre 5 et 6 (Meenakshi et Maheshwari, 2006). Le Tableau I.7 représente les différentes capacités d'adsorption pour certains adsorbants utilisés pour l'élimination des fluorures avec l'étude de leurs isothermes d'adsorption.

Tableau I. 7. Études d'isotherme d'adsorption de l'élimination du fluor par certains adsorbants avec leurs capacités d'adsorption.

Adsorbent	Capacité d'adsorption	Modèles d'isotherme applicables	Références
Alumine activée (γ - Al_2O_3)	0.86 mmol/g	Langmuir/Freundlich	Ku et Chiou 2002
Charbon activé modifié	15.9 mg/g	Langmuir/Freundlich	Daifullah et al. 2007
Hydroxyde ferrique granulaire	7 mg/g	Langmuir	Kumar et al. 2009
Chaux vive	16.67 mg/g	Langmuir	Islam et Patel 2007
Coquille de gastéropode calcinée	19.84 mg/g	Langmuir	Oladoja et al. 2016
Magnésie/Chitosane	2175 mg/kg	Freundlich	Sundaram et al. 2009
Zéolite naturelle modifiée	1.766 mg/g	Freundlich	Zhang et al. 2011
Céramique granulaire	12.12 mg/g	Freundlich	Chen et al. 2010

3.3.2. Élimination des ions nitrates

Actuellement, plusieurs technologies d'élimination des nitrates dans les eaux sont disponibles. L'utilisation d'une méthode plutôt qu'une autre peut dépendre de plusieurs facteurs, tels que : le coût de traitement, la simplicité du processus, l'utilité de l'eau produite et l'apparition ou non des produits secondaires (rejet). Ces méthodes peuvent être réparties en deux groupes principaux :

-Les méthodes biologiques, comprenant la dénitrification hétérotrophe et autotrophe,

- Les méthodes physico-chimiques, incluant la dénitrification chimique, l'adsorption; l'échange d'ions et les procédés membranaires (OI, NF et ED).

3.3.2.1. Dénitrification biologique

La dénitrification biologique se produit naturellement lorsque certaines bactéries utilisent l'ion nitrate comme accepteur final d'électrons dans leur processus de respiration en l'absence d'oxygène (Soares 2000, Gómez et al. 2002). Ce procédé peut être conduit par deux voies :

- La *dénitrification hétérotrophe*, qui nécessite un environnement riche en carbone organique qui est fourni par une source de carbone soluble, comme le saccharose (Soares 2000), le méthanol et l'éthanol (Gómez et al. 2002), ou insoluble, comme l'huile végétale (Hunter 2001), la réglisse (Hunter 2003), roseau géant (Ovez et al. 2006), la paille de blé (Schipper et al. 2004), des biopolymères (Boley et al. 2002) et du méthane (Islas-Lima et al. 2004).
- La *dénitrification autotrophe* est une technique qui se base sur une source de carbone minéral (CO_2), implique le soufre ou l'hydrogène comme donneur d'électrons pour la chaîne métabolique des bactéries (Liu et al. 2009).

3.3.2.2. Dénitrification chimique

La dénitrification chimique se produit principalement par la réduction des ions nitrates en ammoniacale suivie par un post-traitement de ce dernier. Plusieurs métaux, tels que le magnésium, le manganèse, le zinc, le chrome, le fer, le cadmium, l'étain, l'aluminium, et le plomb, peuvent réduire les ions nitrate (Sabzali et al. 2006, Huang et Zhang, 2004, Prusse et Vorlop 2001, Kumar et Chakraborty 2006). Le produit final de cette réduction dépend du pH, la température et le métal utilisé.

3.3.2.3. Échange d'ion

Dans un procédé de dénitrification par échange d'ions, les ions nitrates retirés de la phase liquide sont remplacés par des ions de la phase solide (résine). Ainsi, il se produit effectivement un échange d'ions et non seulement une élimination. Le procédé d'échange d'ions semble le plus adapté pour les petits fournisseurs d'eau contaminée par les ions nitrates en raison de sa simplicité, efficacité, sélectivité, régénération et son coût relativement faible (Boumediene et Achour 2004, Bae et al. 2002)

Plusieurs résines sélectives des ions nitrate ont été étudiées et développées par des chercheurs, les plus adaptées pour l'élimination des nitrates sont les résines spécifiques Purolite A 520E

(Samatya et al. 2006) et les résines anioniques Amberlite IRA 400-10 (Chabani et Bensmaili 2005, Chabani et al. 2009) qui possèdent une capacité d'adsorption maximale respectivement 81.97 mg/g et 769.2 mg/g à 25°C.

3.3.2.4. Technique à membrane

Les principaux procédés membranaires applicables pour l'élimination des nitrates dans les eaux sont décrits comme suit :

- En osmose inverse, le traitement est réalisé dans un système où l'eau brute s'écoule le long de la membrane de l'osmose inverse. L'eau traitée ou le perméat est accompagné avec une faible quantité d'ions nitrate et d'autres sels dissouts, passent à travers la membrane, tandis que le concentré de nitrate est retenu et évacué séparément. Ce procédé peut atteindre un rendement d'enlèvement d'ions nitrates de 98%. Pour arriver à de tels résultats, l'eau a d'abord subi un prétraitement entre filtre à sable et addition d'acide sulfurique et d'anti-tartre (Schoeman et al. 2003) ;
- La NF se situe à la transition entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, ce qui lui permet d'éliminer plus efficacement une large variété de composés présents dans l'eau tels que les ions nitrates. Une membrane de nanofiltration idéale pour l'enlèvement des nitrates doit avoir les pores serrés et être chargée négativement. Les taux de rétention obtenus de l'élimination des nitrates à travers la nanofiltration peuvent atteindre les 70% (Paugam et al. 2001) et même parfois les 90% (Kang et al. 2009) ;
- En électrodialyse, les ions nitrates sont transportés à travers des membranes semi-perméables depuis une solution peu concentrée, à une solution concentrée, par l'application d'un courant électrique direct. La pression de l'eau approvisionnement d'un système d'électrodialyse doit se situer entre 50 et 75 psi soit (345 à 578 Kpa) (Archana et al. 2012). Le traitement des ions nitrates par ED peut amener à un enlèvement de 99% (Kabay et al. 2007).

3.3.2.5. Adsorption

L'adsorption des nitrates dans les milieux aqueux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs depuis longtemps. De ce fait, plusieurs types d'adsorbants ont été testés pour l'enlèvement des nitrates de l'eau destinée à la boisson, tels que le charbon actif (Khani et al. 2008), la zéolite traitée au chitosane (Arora et al. 2010), les déchets agricoles comme la cellulose pure et les balles de riz (Orlando et al. 2002), les déchets industriels comme la boue rouge activée (Cengeloglu et al. 2006), les bioadsorbants (Chatterjee et al. 2009) et les nouvelles vagues

d'adsorbants nanostructurés comme les silicates mésoporeux et les nanoalumine (Bhatnagar et al. 2010).

|Chapitre III : Généralités sur les membranes

1. Introduction

Une membrane est une interphase entre deux phases adjacentes agissant comme une barrière sélective, régulant le transport de substances entre les deux compartiments. Les procédés de séparation membranaire sont connus depuis une centaine d'années. Cependant, il a fallu attendre les années 1960 pour voir, avec le développement des membranes synthétiques, la concrétisation industrielle de ces techniques (Degrémont 1989). Ces procédés présentent plusieurs avantages par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé est dans la plupart des cas réalisé à température ambiante, ainsi un milieu thermosensible peut être traité sans qu'aucun de ses constituants ne soit altéré (particulièrement important dans les industries agroalimentaires et la biotechnologie). Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très économique au niveau énergétique.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baromembranaires d'une manière générale, ainsi sur les différentes techniques de caractérisation des propriétés de surface et de performance.

2. Principe de la séparation à membrane

Le rôle d'une membrane est d'agir comme une barrière mince et sélective. C'est un matériau au travers duquel un transfert de masse peut avoir lieu sous l'effet d'une force motrice (Koros et al. 1996). Une membrane permet donc le passage ou l'arrêt de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare (Figure I.7). Le pouvoir séparatif résulte souvent d'une différence de vitesse de transfert des composants du fluide à séparer à travers la membrane. Cette vitesse est généralement déterminée par la force de transfert agissant sur les composants individuels, leur mobilité et leur interaction avec la membrane.

Les objectifs d'une séparation sont classés comme suit (Maurel 1993):

- Concentration : le composant désiré est présent à faible concentration et le solvant doit être éliminé ;
- Purification : les composants indésirables doivent être enlevés ;
- Fractionnement : un mélange doit être séparé en deux ou plusieurs composants souhaités ;

- Réaction à médiation : combinaison d'une réaction chimique ou biochimique avec un procédé de séparation par membrane pour augmenter le taux de réaction.

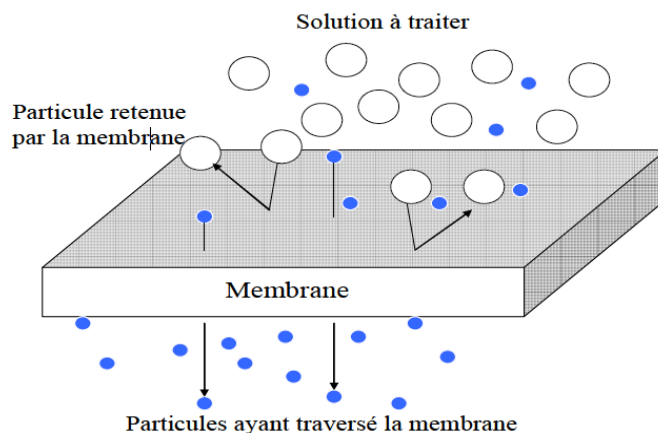


Figure I. 7. Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane

3. Classification des membranes

3.1. Matériaux membranaires

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Il existe différents types de membranes :

3.1.1. Membranes inorganiques

De nombreux matériaux minéraux, et notamment les céramiques, sont communément employés en tant que matériaux membranaires. Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Ces membranes minérales présentent certains avantages, en particulier une grande résistance thermique, chimique et mécanique, mais leur mise en œuvre est coûteuse et complexe (Werber et al. 2016).

Aujourd'hui, la classification la plus compréhensible semble être la classification par nature : membranes polymères organiques et membranes inorganiques.

3.1.2. Membranes organiques

Les membranes organiques, quant à elles, peuvent être mises en œuvre beaucoup plus aisément et à moindre coût, à partir d'une large variété de polymères synthétiques ou naturels,

réticulés ou non. C'est pour cette raison que les membranes organiques représentent aujourd'hui plus de 80% des systèmes utilisés dans le domaine de la filtration membranaire (Remigy et Desclaux 2007). Les polymères les plus couramment utilisés sont l'acétate de cellulose (AC), les polyamides, polyimides ou polyetherimides (PA, PI, PEI), le polysulfone (PSf), le polyéthersulfone (PES) et les polymères fluorés (PVDF). Le Tableau I.8 présente leurs principales propriétés.

Tableau I. 8. Propriétés des principaux matériaux membranaires organiques (Zeman et Zydney 1996, Remigy et Desclaux 2007)

	AC	PA / PI	PSf / PES	PVDF
Domaine d'utilisation	OI, NF, UF, MF	OI, NF, UF, MF	UF, MF	Haute UF, MF
Perméabilité	++	--	-	--
Mise en oeuvre	++	=	=	=
Prix	++	=	=	=
Résistance thermique	-- (35°C)	+ (70°C)	++ (> 80°C)	++ (> 80°C)
Résistance chimique	--	-	+	++
Résistance au chlore	--	--	++	++
Gamme de pH	-- (3,5 - 7)	= (2 - 12)	+ (1 - 13)	+ (1 - 12)
Sensibilité au Colmatage	++	--	--	=

-- : Très mauvais, - : Mauvais, = : Moyen, + : Bon, ++ : Très bon

3.1.3. Membranes hybrides

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes artificielles présentant une sélectivité et un flux élevés, ainsi qu'une bonne résistance thermique et chimique (Sforça et al. 1999).

Les matières organiques/inorganiques hybrides sont généralement classées dans deux catégories (Cot et al. 2000):

- Type I dans lesquelles seules des interactions comme van der Waals forment ou des liaisons hydrogène entre les parties organiques et inorganiques. Les matériaux hybrides peuvent être décrits ici comme micro ou nanocomposites dans lesquels une partie (organique ou inorganique) est dispersée dans l'autre partie agissant comme la matrice hôte ;

- Type II dans lequel une liaison covalente existe entre des parties organiques et inorganiques, résultant soit d'un matériau hybride homogène au niveau moléculaire, soit dans des matériaux inorganiques à surface élevée modifiés par une greffe superficielle des groupements organiques.

3.2. Types de membranes

Le mode de perméation et de séparation d'une membrane est dépendant de sa propre morphologie. La structure de la barrière des membranes peut être classée en fonction de leur caractère poreux (Tableau I.9). La surface de la membrane peut être une peau sélective dense, ne permettant qu'un transport diffusif ou une peau poreuse, permettant un écoulement visqueux du perméat. La séparation de la membrane est réalisée par la manipulation de ces morphologies de base. La combinaison entre les membranes poreuses et non-poreuses peut se réaliser en appliquant d'autres mécanismes supplémentaires, comme les potentiels électrochimiques et les interactions d'affinité (Werber et al. 2016).

Tableau I. 9. Classification des membranes selon leurs modes de séparation (Ulbricht, 2006)

Porosité de la barrière	Mécanismes de transferts		
	Exclusion stérique	Solution-diffusion	Exclusion électrochimique
Dense/Non-Poreuse	-	Osmose inverse (OI) Pervaporation (PV) Séparation de gaz (SG)	Electrodialyse (ED)
Diamètre des pores microporeux $d_p \leq 2$ nm	Nanofiltration (NF)	Nanofiltration (NF)	Dialyse (D)
Diamètre des pores mésoporeux $d_p = 2-50$ nm	Ultrafiltration (UF)	Dialyse	Electrodialyse
Diamètre des pores macroporeux $d_p = 50-500$ nm	Microfiltration (MF)	-	-

3.2.1. Membranes poreuses

Pour les membranes poreuses, le taux de transport et la sélectivité sont principalement par l'exclusion de taille (ou stérique). Néanmoins, des interactions des solutés avec la surface de la membrane peuvent altérer considérablement la performance de la membrane (Hurwitz et al. 2010). Un exemple important est le rejet de substances chargées dans des mélanges aqueux

par des membranes microporeuses(NF) en raison de leur potentiel de Donnan. De plus, avec des membranes méso et macroporeuses, l'adsorption sélective peut être utilisée pour un mécanisme de séparation alternatif. En théorie, des barrières poreuses pourraient être utilisées pour des séparations perméselectives, permanentes et très précises basées sur la différence de taille, la forme et les groupes fonctionnels (Ulbricht 2006).

3.2.1. Membranes denses

Pour les membranes non-poreuses (denses), les interactions entre les solutés et le matériau membranaire dominant le taux de rejet et la sélectivité. Le mécanisme de séparation dans ce type de membrane est décrit par le modèle solution-diffusion (Pontié, 1996). Dans le cas d'une membrane organique, les molécules d'eau et de soluté se séparent dans la couche active de la membrane, diffusent à travers la matrice polymère en dessous de leurs gradients de potentiel chimique et se décomposent dans la solution de perméat (Werber et al. 2016).

3.2.1. Membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions sont utilisées pour le transport sélectif d'ions vers les électrodes. Ces membranes peuvent être chargées négativement, positivement aussi bien que bipolaires. Deux mécanismes sont habituellement utilisés pour décrire le transport à travers des membranes chargées, à savoir, le mécanisme de diffusion de la solution avec effet Donnan et le mécanisme électrocinétique (Subramani and Jacangelo 2015).

3.3. Structure des membranes

Les membranes de filtration peuvent être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui les composent. Il convient de différencier trois structures principales : symétriques, asymétriques et composites (Remigy et Desclaux, 2007). Ceux-ci sont représentés sur la Figure I.8.

3.3.1. Membranes symétriques

Les membranes symétriques présentent une porosité uniforme sur la totalité de leur épaisseur.

3.3.2. Membranes asymétriques

Les membranes asymétriques auront une porosité variable dans leur épaisseur. Celles-ci révèlent deux parties distinctes : la (ou les) peau(x) très fine(s) et la sous-couche poreuse, beaucoup plus épaisse. Les propriétés de perméabilité et sélectivité sont principalement régies par la peau (couche filtrante) et les propriétés mécaniques de la membrane sont

majoritairement conférées par la sous-couche poreuse (support mécanique). Toutes les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique, car celle-ci permet l'obtention de flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique.

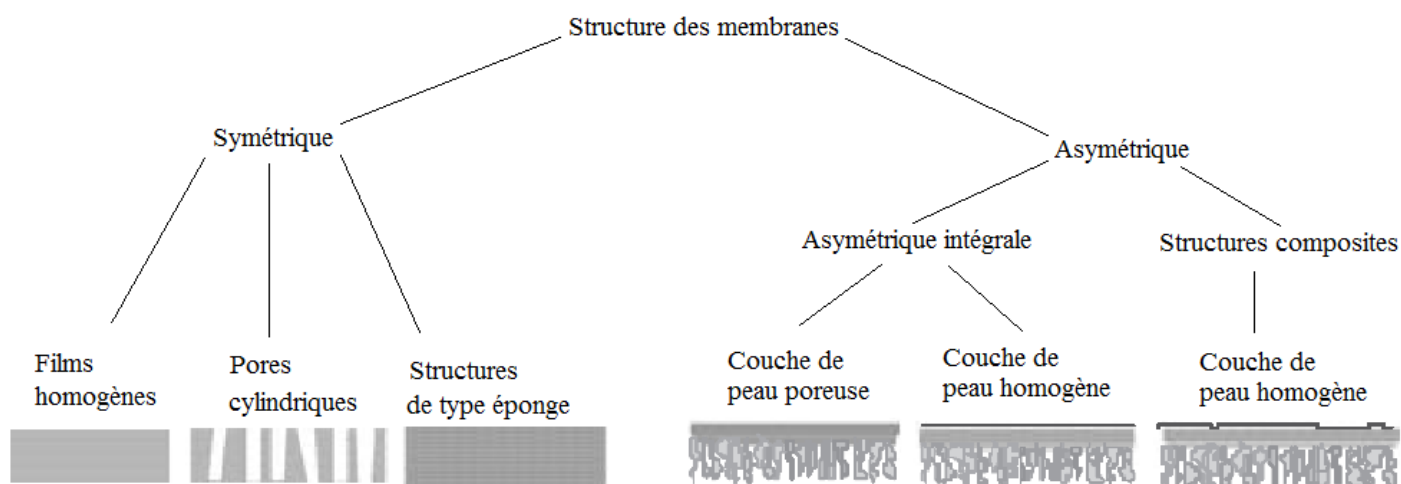


Figure I. 8. Dessin schématique illustrant les différentes structures des membranes synthétiques (Drioli et Giorno 2010)

3.3.3. Membranes composites

Une membrane est dite composite lorsque celle-ci est composée d'un assemblage de plusieurs couches de compositions chimiques différentes. On distinguera alors la couche active, de faible épaisseur et dont la porosité définira la sélectivité de la membrane et les couches de support, de porosité plus importante et garantissant la tenue mécanique de la membrane. D'une autre manière, une structure composite est décrite par une couche active mince déposée sur une sous-structure poreuse dans un processus en deux étapes. Dans ce cas, les structures de la couche active et du support sont généralement fabriquées à partir de matériaux différents (Drioli et Giorno 2010).

4. Procédés membranaires à gradient de pression

4.1. Domaine de filtration

Les performances de filtration des procédés membranaires utilisant la pression comme force agissante sont évaluées par les notions de productivité (perméabilité) et d'efficacité (sélectivité). Il est d'usage de séparer les membranes en différentes catégories selon leurs capacités de rétention, on définira ainsi des domaines de filtration. Les principaux domaines

de filtration en fonction de la taille moyenne de pores des membranes, ainsi que la correspondance avec les molécules et particules retenues sont représentés sur la Figure I.9.

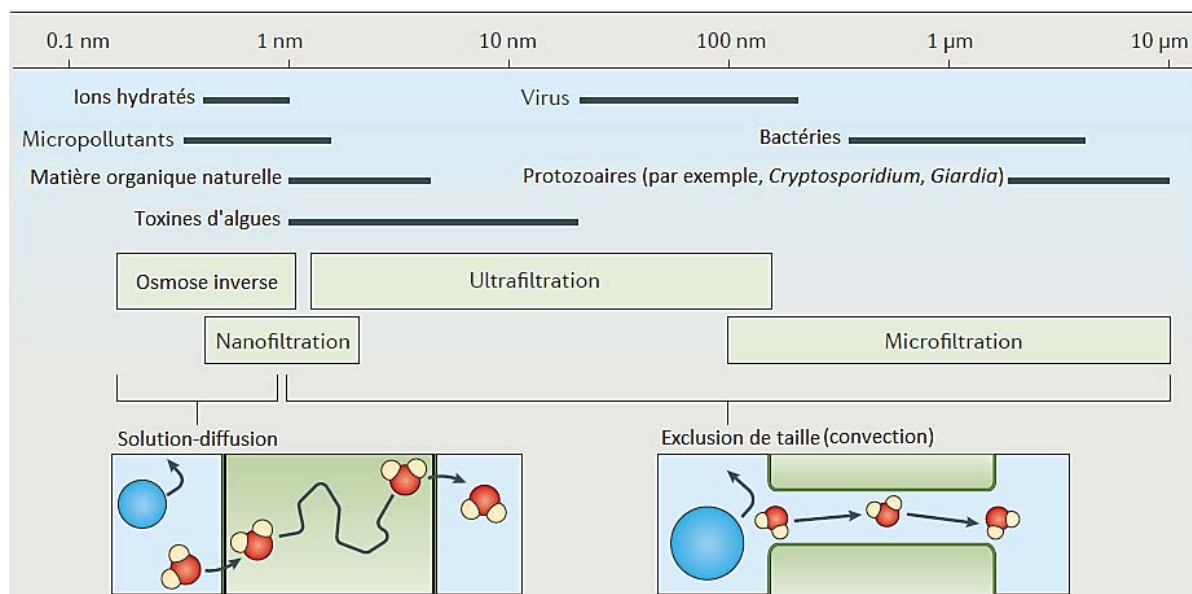


Figure I. 9. Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre de pores avec leurs mécanismes de séparation (Werber et al. 2016)

Selon les propriétés des membranes, on distingue donc les domaines suivants (Aimar et al. 2010a):

- L'Osmose Inverse (OI). Dans ce domaine, on utilise des membranes denses (sans porosité apparente) qui permettent de retenir la quasi-totalité des solutés, y compris les sels et ions métalliques. L'application principale de l'OI est le dessalement de l'eau de mer ainsi que la production d'eau ultra-pure.
- La Nanofiltration (NF). Ce domaine de filtration permet de retenir des sels ionisés multivalents et des composés organiques non-ionisés, de masses molaires supérieures à environ 300 g/mol. Il est généralement considéré que les membranes de NF retiennent des composés de taille minimale allant de 0,5 nm à 8 nm. L'application principale de la NF est la déminéralisation sélective (adoucissement) de l'eau.
- L'Ultrafiltration (UF). Les membranes d'UF présentent des diamètres de pores compris entre 2 nm et 100 nm. L'UF permet la rétention de molécules de masses molaires élevées telles que des polymères, protéines ou colloïdes.

- La Microfiltration (MF). Les membranes de MF permettent l'élimination de particules en suspension (séparation solide/liquide) de rayon hydrodynamique minimal compris entre 75 nm et 10 μm .

En termes de mécanismes de séparation, les membranes MF et UF sont poreuses et la séparation moléculaire est basée sur un mécanisme de tamisage ou d'exclusion de taille. Dans le cas de l'OI, la séparation est régie par un mécanisme de solution-diffusion dans lequel les molécules se répartissent dans la couche sélective de la membrane, se diffusent à travers la membrane et se désorbent dans le perméat. Pour la NF, le mécanisme de séparation est basé sur une combinaison de tamisage (convection) et de mécanismes de solution-diffusion. Ce segment sera traité et approfondi dans le chapitre qui suit.

4.2. Géométrie des membranes et configuration des modules

Les membranes de filtration se présentent sous différentes géométries. Il est possible de distinguer deux catégories principales : les membranes planes et les membranes à géométrie tubulaire. Les membranes planes, comme leur nom l'indique, se présentent sous la forme de films plans et qui sont utilisées en module plan et spiralé. Les membranes tubulaires se présentent sous forme de tubes de diamètres internes et externes variables et sont couramment désignées par le terme de fibres creuses. Leur utilisation est fonction de leur application, de la maintenance et de leur facilité de montage et de nettoyage. Les principaux avantages et inconvénients des différents modules sont donnés dans le Tableau I.10.

Tableau I. 10. Principaux avantages et inconvénients de différents modules (Dach 2008)

Forme du module	Tubulaire	Fibre creuse	Plan	Spiralé
Densité d'emballage (m^2/m^3)	Faible 10 - 300	Elevée 9000 - 30000	Faible 100 - 400	Elevée 300 - 1000
Diamètre hydraulique (mm)	5 - 15	0.1 - 1	1 - 5	0.8 – 1.2
Matériau membranaire	Organique Inorganique	Organique	Organique Inorganique	Organique
Remplacement des membranes	Tube	Module	Feuille	Cartouche
Risque de colmatage	Faible	Elevé	Moyen	Elevé
Coût	Elevé	Elevé	Elevé	Faible
Maintenance	Facile	Difficile	Facile	Difficile
Volume mort	Elevé	Faible	Faible	Faible

Module plan :

Ce type de module simple peut se présenter sous forme de plaques unitaires ou sous forme de cartouches dont le système utilise des membranes sous l'aspect de feuilles. Pour ce type de module, l'utilisateur a la possibilité de changer lui-même les membranes, soit pour tester de nouveaux types, soit pour remplacer celles défectueuses. Les inconvénients de ce type de module sont leur faible compacité ($100-400 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et leur investissement relativement élevé.

Module spirales :

Dans ce type de module, les membranes planes sont enroulées autour d'un tube perforé et creux destiné à collecter le perméat. L'eau à filtrer entre par l'une des extrémités du rouleau et passe axialement à travers la membrane. Pour pouvoir exercer la pression requise sur le fluide à traiter, les rouleaux de membranes sont insérés dans des corps tubulaires avec un système de joint assurant l'étanchéité aux extrémités. Un grillage de 0.8 à 1.2 mm d'épaisseur est placé entre les membranes afin de créer une turbulence dans la circulation du fluide. Ces modules sont assez compacts ($300 - 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) avec un volume mort faible et un coût d'investissement relativement faible. Ils sont cependant sensibles au colmatage et sont difficiles à nettoyer.

Modules tubulaires :

Ce type de module est constitué de tubes métalliques ou plastiques sur lesquels est fixée la membrane semi-perméable. L'eau à traiter circule, sous pression, à l'intérieur du tube et le perméat est collecté à l'extérieur du tube. Les tubes sont rassemblés en quelques dizaines dans un module et ils y sont disposés parallèlement les uns aux autres avec un espacement régulier. Pour les modules tubulaires, les opérations de prétraitement sont simplifiées et le nettoyage facile. Les modules tubulaires sont d'un investissement relativement élevé et ils ont l'inconvénient de consommer beaucoup d'énergie à cause des vitesses de circulation requises ($2 - 6 \text{ m/s}$) pour éviter les phénomènes de polarisation (Diop 2010).

Modules à fibres creuses :

Les membranes à fibres creuses sont de petites membranes tubulaires dont le diamètre est inférieur à 2 mm. Les membranes à fibres creuses sont des membranes autonomes. La couche sélective est suffisamment forte pour résister aux pressions de filtration. De ce fait, le flux à travers ces membranes peut être soit à l'intérieur comme à l'extérieur (Maurel 2006). Les chances de branchement d'une membrane à fibres creuses sont très élevées. Les membranes

ne peuvent être utilisées que pour le traitement de l'eau à faible teneur en matières solides en suspension. La densité d'emballage d'une membrane à fibres creuses est très élevée. Les cartouches contiennent plusieurs centaines de fibres. Les propriétés clés des modules de membrane efficaces sont une densité d'emballage élevée, un bon contrôle de la polarisation de la concentration et de colmatage et un faible coût d'exploitation et d'entretien.

4.3. Applications pour le traitement des eaux naturelles

Les technologies membranaires pour la purification de l'eau et le dessalement avec une séparation largement basée sur la taille incluent les processus de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI). Le Tableau I.11 fournit une introduction à ces processus pour le traitement de certains contaminants qui peuvent être présents dans les eaux naturelles.

Tableau I. 11. Les contaminants préoccupants dans les sources d'eau naturelle et les technologies membranaires qui peuvent atteindre les objectifs de traitement (Werber et al. 2016)

Eau naturelle	Contaminants clés	Objectif du traitement	Technologies membranaires	Problèmes et défis
Eau de mer	- Acide borique ; - Cations divalents.	- Réduire la salinité	- Prétraitement (UF et MF) ; - Dessalement (OI).	- L'énergie de dessalement ; - Décharge de la saumure.
Eau saumâtre	- Cations divalents	- Réduire la salinité	- Prétraitement (UF et MF) ; - Dessalement (OI).	- Décharge intérieur de la saumure saline.
Eau de surface	- Matière organique naturelle ; - Agents pathogènes microbiens ; - Micropolluants et toxines d'algues.	- Retirer les particules et les agents pathogènes microbiens ; - Réduire la matière organique naturelle.	- MF, UF, NF et OI	- Potentiel de colmatage élevé ; - Formation de sous-produits toxiques de lors de la désinfection par oxydation.
Eau souterraine	- Arsenic naturel, nitrates, fluorure, fer et manganèse ; - Cations divalents.	- Réduire le nitrate, le fer, le fluorure, le manganèse et / ou des ions formant du tartre.	- MF, UF, NF et OI	- Intrusion de l'eau de mer pour les aquifères près de l'océan ; - Surexploitation de

l'aquifère.

4.4. Phénomène limitant la séparation membranaire

En fonctionnement, l'accumulation de matière en surface de la membrane ou en profondeur est l'inconvénient majeur du procédé de filtration membranaire. Cette accumulation est imputable à des phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage (Aimar et al. 2010b). Ces phénomènes provoquent une baisse significative de la productivité d'une membrane. À pression constante, la perméabilité de la membrane diminue. Ou, en d'autres termes, pour conserver une densité de flux de perméation constante, la pression appliquée doit être plus importante.

4.4.1. Polarisation de concentration

Dans la science des membranes, la polarisation de concentration se réfère à l'émergence de gradients de concentration à une interface membrane-solution résultant du transfert sélectif de certaines espèces à travers la membrane sous l'effet de forces motrices transmembranaires (Figure I.10).

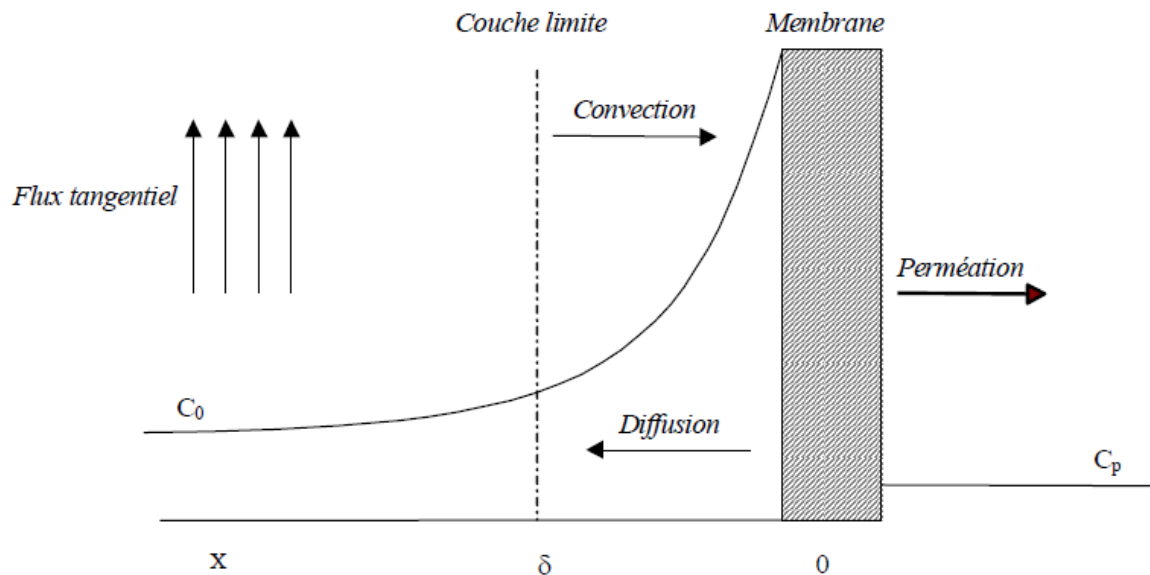


Figure I. 10. Représentation schématique de la polarisation de concentration

Le débit de perméation induit un phénomène de convection qui entraîne la solution vers la surface de la membrane, créant ainsi une densité de flux J_C . Les espèces retenues ou partiellement retenues s'accumulent alors à l'interface de la membrane et de la solution, entraînant une augmentation de concentration dans une zone nommée « couche limite », d'épaisseur δ . Cette augmentation de concentration localisée engendre un flux de diffusion de soluté J_D , antagoniste à J_C , pour tendre vers l'équilibre des concentrations. En régime stationnaire ($J_C = J_D$), l'influence de ce phénomène réversible sur la densité de flux de perméation J_v peut être simplement représentée par la théorie du film en intégrant l'équation de continuité sur l'épaisseur de la couche limite (Zydney 1997):

$$J_v = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \text{ avec } K = \frac{D}{\delta} \quad \text{I-4}$$

C_0 , C_m et C_p représentent respectivement les concentrations de soluté dans la solution, à la membrane et dans le perméat, D (m^2/s) le coefficient de diffusion du soluté dans la couche limite d'épaisseur δ (m).

K désigne le coefficient de transfert de matière qui dépend des conditions hydrodynamiques du procédé et des propriétés physico-chimiques de la solution (Scott 1995). L'estimation du coefficient peut être réalisée à travers la relation suivante :

$$K = \frac{D \times Sh}{d_h} \quad \text{I-5}$$

où Sh et d_h désignent respectivement le nombre de Sherwood et le diamètre hydraulique de la section d'écoulement.

Le diamètre hydraulique peut être calculé comme suivant :

$$d_h = \frac{4S}{P_w} \quad \text{I-6}$$

avec S l'aire de la section d'écoulement et P_w le périmètre mouillé de la section d'écoulement.

Pour étudier le régime d'écoulement, il existe différentes expressions pour calculer le nombre de Sherwood. Celles-ci sont du type (Sherwood 1934, Schweitzer 1999):

- Pour un écoulement laminaire :

$$Sh = a Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L} \right)^d \quad \text{I-7a}$$

- Pour un écoulement turbulent :

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad \text{I-7b}$$

Dans les relations I-7, a, b, c et d sont des coefficients semi-empiriques, L représente la longueur de la membrane, Re est le nombre de Reynolds qui caractérise le régime d'écoulement et Sc le nombre de Schmidt qui caractérise les écoulements de fluides dans lesquels interviennent simultanément la viscosité et le transfert de matière. Les nombres de Reynolds et de Schmidt sont des nombres adimensionnels définis respectivement par les équations suivantes :

$$Re = \frac{v d_h \rho}{\eta} \quad \text{I-8}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad \text{I-9}$$

avec v représente la vitesse de circulation de la solution d'alimentation et ρ sa masse volumique.

a, b, c et d sont des paramètres ajustables qui dépendent du type d'écoulement (laminaire - turbulent) et de sa géométrie. De nombreuses corrélations propres aux opérations membranaires existent quant aux écoulements dans des conduites cylindriques ou planes. Les principales, comme reportées par Bouchoux (2004), sont représentées dans le Tableau I.12.

Tableau I. 12. Facteurs semi-empiriques (a, b, c et d) intervenant dans les corrélations entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt.

Régime	a	b	c	d	Conditions
Laminaire	0.664	0.5	0.33	0.33	$L < 0.029 d_h Re$
Laminaire	1.86	0.33	0.33	0.33	$L > 0.029 d_h Re$
Turbulent	0.023	0.875	0.25	-	$1 < Sc < 1000$

Turbulent	0.0096	0.91	0.35	-	Sc > 1000
Avec espaceur UF	0.0096	0.51	0.6	-	Sc > 5.10 ⁶ Re < 10 3.10 ⁻³ < d _h /L < 7.10 ⁻³
Avec espaceur OI	0.065	0.875	0.25	-	Sc < 1000 100 < Re < 1000 2.10 ⁻³ < d _h /L < 4.10 ⁻³

4.4.2. Colmatage

Le colmatage est un phénomène se produisant à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps (Bouchoux 2004). Ce colmatage peut être d'origine chimique (adsorption), physique (formation de gel, précipitation, dépôt de surface, blocage de pores), ou biologique (prolifération bactérienne) (Gao et al. 2011). La couche de colmatage formée à la surface de membranes induit une résistance au flux supplémentaire, les membranes colmatées voient donc leur flux de perméation diminuer avec le temps.

Bien que, dans la bibliographie, les auteurs ne s'accordent pas toujours sur la notion de réversibilité des phénomènes, il peut néanmoins être pertinent de définir deux types de colmatage :

- Le colmatage superficiel (formation de gâteau), qui se produit à l'extrême surface de la membrane et que l'on pourra dans la plupart des cas éliminer par différents traitements mécaniques et chimiques (phénomène majoritairement réversible) ;
- Le colmatage en profondeur, qui se produit au sein même des pores de la membrane et qui en altèrera plus durablement, voire définitivement, perméabilité et sélectivité (phénomène généralement irréversible).

Les composés à l'origine du colmatage peuvent être de diverses natures, telles que (i) les matières organiques (protéines, pectines, différents polymères et gels,...), (ii) les oxydes et les hydroxydes (dioxyde de silicium, hydroxyde de fer,...), (iii) les sels minéraux (carbonate de

calcium, sulfate de magnésium...) et (iv) les films biologiques provenant du développement bactérien (biofilms).

De nombreux paramètres influencent la propension d'une membrane au colmatage. La physico-chimie de l'eau à traiter (pH, force ionique) mais surtout la taille, la concentration et la nature des molécules et particules qu'elle contient jouent un rôle majeur (Jones et al. 2001). D'autre part, des paramètres propres à la membrane influencent de façon importante le taux de colmatage. On peut citer en particulier la rugosité, la porosité, l'hydrophilie et la présence de charges en surface des membranes comme ayant un effet significatif sur le colmatage (Mousa et al. 2007). Enfin, les paramètres opératoires tels que la pression transmembranaire, la vitesse tangentielle et la température impacteront également de façon nonnégligeable les phénomènes de colmatage.

Un grand nombre de travaux portent sur la maîtrise du colmatage et ses conséquences sur les performances d'une séparation membranaire (Nabe et al. 1997, Kouti et al. 2002, Marchese et al. 2003, Susanto et al. 2008, Yi et al. 2010, Zou et al. 2011). Dans ce but, il est également possible de réaliser des prétraitements classiques (coagulation, floculation et sédimentation par exemple) afin de se débarrasser des entités les plus colmatantes.

4.5. Mode de filtration

Une opération de filtration membranaire peut être mise en oeuvre selon deux configurations

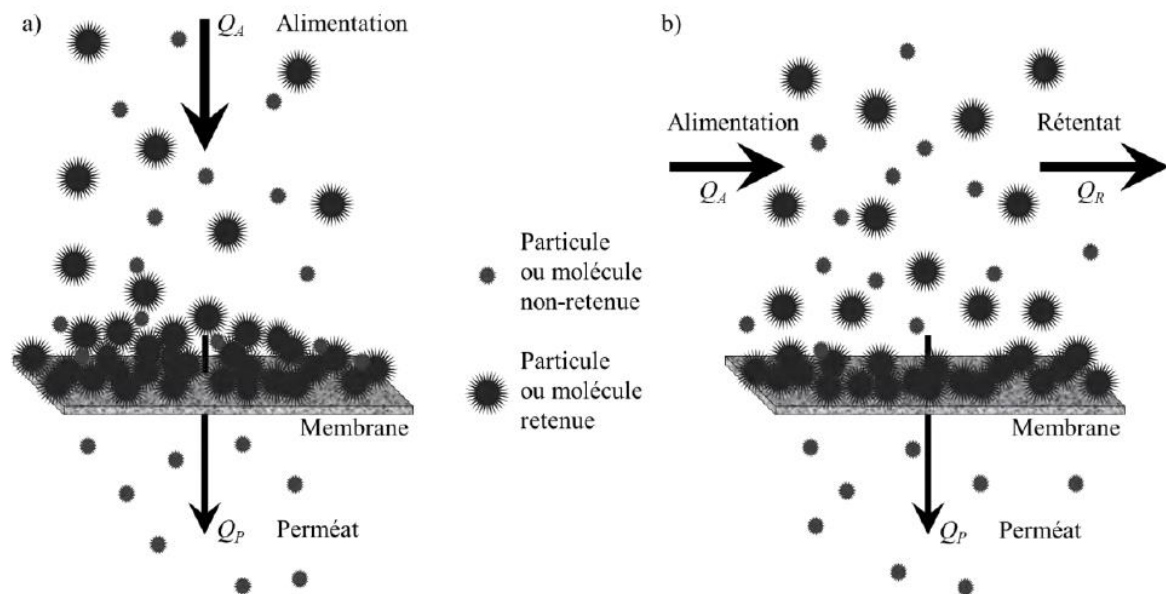


Figure I. 11. Filtration en mode frontal (a) et tangentiel (b)

différentes : en mode frontal ou tangentiel.

4.5.1. Filtration frontale

Dans le cas d'une filtration en mode frontal, le fluide à filtrer circule perpendiculairement à la membrane. Il en découle un débit de concentrât (ou retentât) Q_R nul (Figure I.11a). Ce mode de fonctionnement induit une accumulation importante d'espèces dissoutes ou en suspension à la surface de la membrane et les espèces retenues s'y accumulent très rapidement pour former un gâteau favorisant le colmatage et par conséquent une baisse importante de la perméabilité hydraulique de la membrane.

4.5.2. Filtration tangentielle

La filtration en mode tangentiel consiste à imposer au fluide à filtrer une circulation parallèle à la surface de la membrane. Dans ce mode de mise en oeuvre, il y a une entrée correspondant à l'alimentation et deux sorties qui sont le perméat qui correspond au passage d'une partie du flux initial à travers la membrane et le concentrât ou retentât qui représente le flux qui n'est pas passé à travers la membrane comme l'illustre la Figure I.11b.

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane limitant ainsi l'accumulation des particules et réduit par conséquent le processus de colmatage. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane et accélère par la suite le transport des solutés qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane vers le cœur de l'écoulement. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets de rétrotransport vers le cœur de l'écoulement sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est pour cette raison que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles.

5. Caractérisation des membranes

5.1. Caractérisation de la surface de la membrane

Dans la technologie des membranes, les chercheurs s'intéressent beaucoup aux caractéristiques de la surface de la membrane en raison de leur influence sur les propriétés de séparation (la perméabilité de la membrane, le taux de rejet et la sélectivité). Par exemple, la fonctionnalité de charge de la membrane influence la répartition des ions dans la solution en raison de l'exigence de l'électroneutralité du système (Schaep et Vandecasteele 2001).

L'hydrophilie de la surface de la membrane influe sur la perméabilité des membranes (Pearce 2007). La structure et la morphologie d'une membrane peuvent aider à expliquer les phénomènes de colmatage (Bowen et al. 1997).

Le potentiel d'écoulement (charge), l'angle de contact et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont principalement des techniques employées pour la caractérisation de la surface des membranes (Somovilla et al. 2016, Li et al. 2013, Lin et al. 2016).

5.1.1. Charge de surface

5.1.1.1. Origine de la charge de surface d'une membrane

La plupart des membranes organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec une solution aqueuse. L'origine de cette charge peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou des propriétés amphotères des sites de surfaces (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyelectrolytes, surfactants ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également être responsable de la charge de la surface ou tout du moins y contribuer. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire, mais également des caractéristiques physico-chimiques de l'environnement dans lequel la membrane fonctionne (Fievet et Szymczyk 2008).

5.1.1.2. Double couche électrique

Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influence sur la distribution spatiale des espèces chargés (tels que les ions) en solution au voisinage de la surface en raison de l'exigence de l'électroneutralité du système. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charges opposées et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une couche appelée double couche électrique (DCE) (Schaep et Vandecasteele 2001). Stern (1924) et Graham (1950) ont pu décrire la structure de la DCE par différents modèles. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) (Duclert 1990, Chevalier 1999). Ce modèle consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (CC) et la couche diffuse (CD) (Figure I.12).

Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents (Hunter 1981). Ils conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan de Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce dernier correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté qui est attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions entre les ions et la surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits adsorbés spécifiquement (Hunter, 1981). Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Par conséquent, l'ion pénètre au-delà du PHE et se positionne dans le Plan d'Helmholtz Interne (PHI) (Figure I.12).

Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0.5 et 1 nm (Hunter 1987, Sasidhar et Ruckenstein 1982).

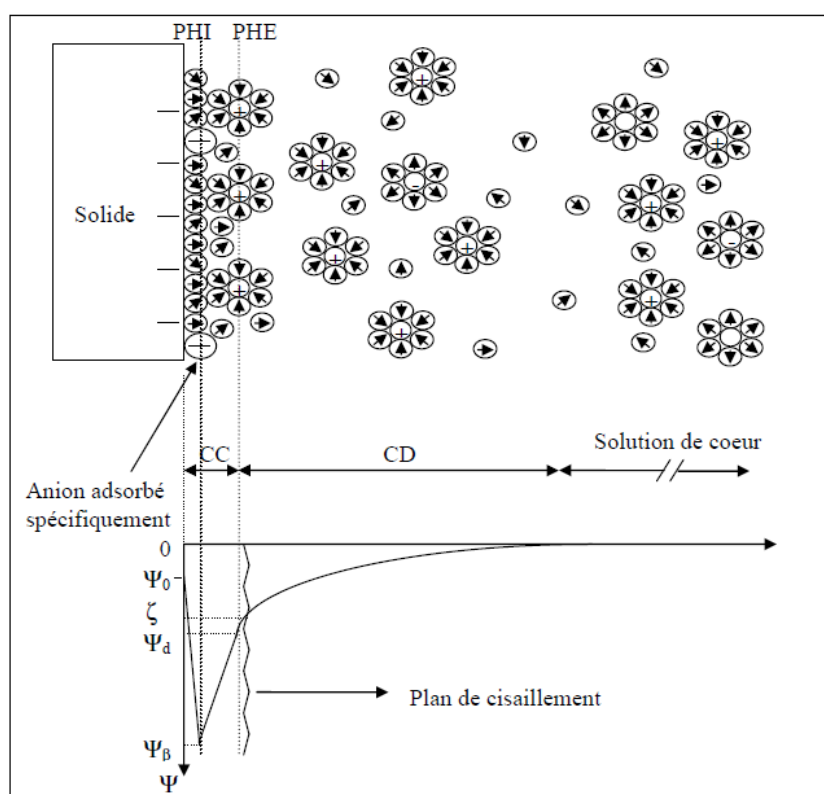


Figure I. 12. Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ; Ψ_0 : Potentiel de surface ; Ψ_β : Potentiel au PHI ; Ψ_d : Potentiel au PHE ; ζ : Potentiel zêta. (Bouranene 2008)

Le PHE marque la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre-ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur.

La longueur de Debye (κ^{-1}) est généralement considérée égale à l'épaisseur de la couche diffuse (Lyklema 1995), comme le montre l'équation I-10. Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} \right)^{-1/2} \quad \text{I-10}$$

F est la constante de Faraday, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température et I la force ionique de solution donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad \text{I-11}$$

Où C_i et Z_i sont respectivement la concentration molaire et la valence de l'ion i.

A partir de l'équation I-11, on constate que l'épaisseur de la CD est inversement proportionnelle à la racine carrée de force ionique de la solution. Le phénomène de diminution de l'épaisseur de la couche diffuse avec l'augmentation de la force ionique est désigné par le terme de compression de la DCE (Hunter 1987).

5.1.1.3. Potentiel zêta et point isoélectrique

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du matériau. Dès lors, les couches compacte et diffuse glissent l'une par rapport à l'autre. Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ) est défini comme le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique entre les deux couches. Il est généralement admis que le plan de cisaillement est pratiquement confondu avec le PHE (Hiemenz 1986). Le potentiel zêta (ζ) est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel régnant au niveau du PHE (ψ_d) (Hunter 1996).

Pour un certain pH, le potentiel zêta peut s'annuler pour déterminer le point isoélectrique (PIE). Le PIE correspond au pH pour lequel la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) possède zéro charge ou globalement nulle (Lykleman 1995). En général, le

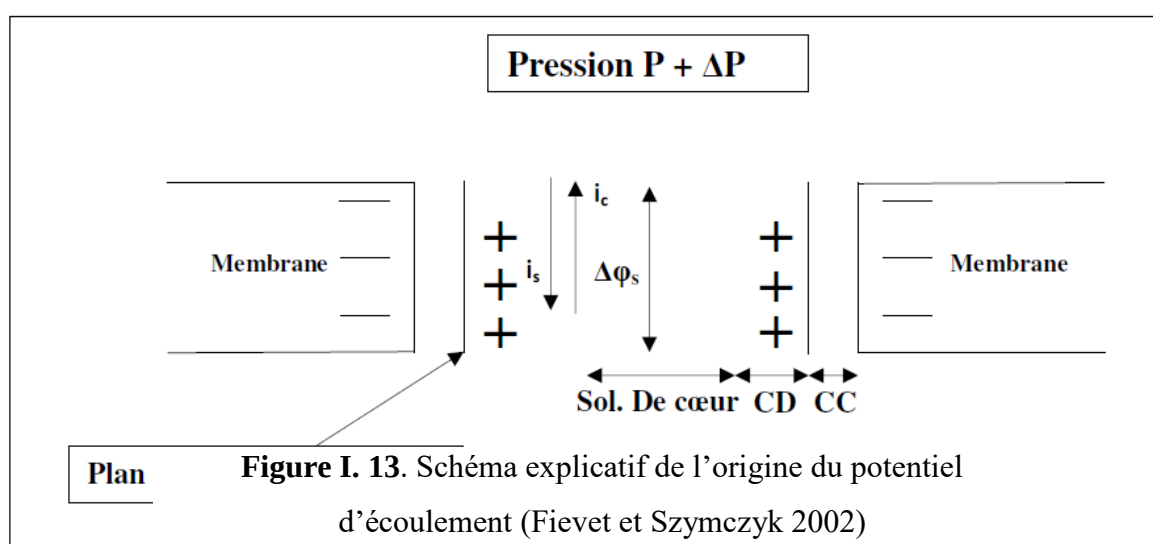
potentiel d'écoulement des membranes amphotères peut passer d'une valeur positive à une valeur négative lorsque le pH de la solution augmente. Pour le cas des membranes polyamide microporeuses, le PIE dépend de la force ionique et du type de la solution électrolytique en contact avec les matériaux organiques des membranes (Teixeira et al. 2005).

5.1.1.4. Potentiel d'écoulement (PE)

La mesure du potentiel d'écoulement constitue l'une des méthodes les plus attractives pour déterminer le potentiel zêta d'une membrane. Les mesures sont transversales (frontales) ou tangentielles (Szymczyk et Fievet 2003, Sbaï 2004, Fievet et al. 2004) selon la force motrice et le signal généré qui traversent la membrane étudiée sur toute son épaisseur ou restent tangentiels à la surface de la couche active. Les mesures transversales présentent l'avantage de pouvoir renseigner sur l'état de charge des parois de pore. Par ailleurs, la force motrice utilisée étant un gradient de pression, cette méthode peut être intégrée à une unité de filtration afin de suivre l'évolution des propriétés électrocinétiques de la membrane au cours de la filtration.

Pour introduire la notion de potentiel d'écoulement, considérons l'exemple d'un pore chargé négativement. Dans ce cas, la double couche électrique à l'interface solide-liquide renferme un excès de charges positives. L'application d'un gradient de pression à travers la membrane (c'est-à-dire à travers les pores) va déplacer les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_s (Figure I.13).

La différence de potentiel électrique résultant du déséquilibre de charges produit entre les extrémités des pores par le gradient de pression, génère un courant de conduction I_c opposé au flux convectif des charges. Un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants d'écoulement et de conduction est très vite atteint ($I = I_s + I_c = 0$). La différence de potentiel

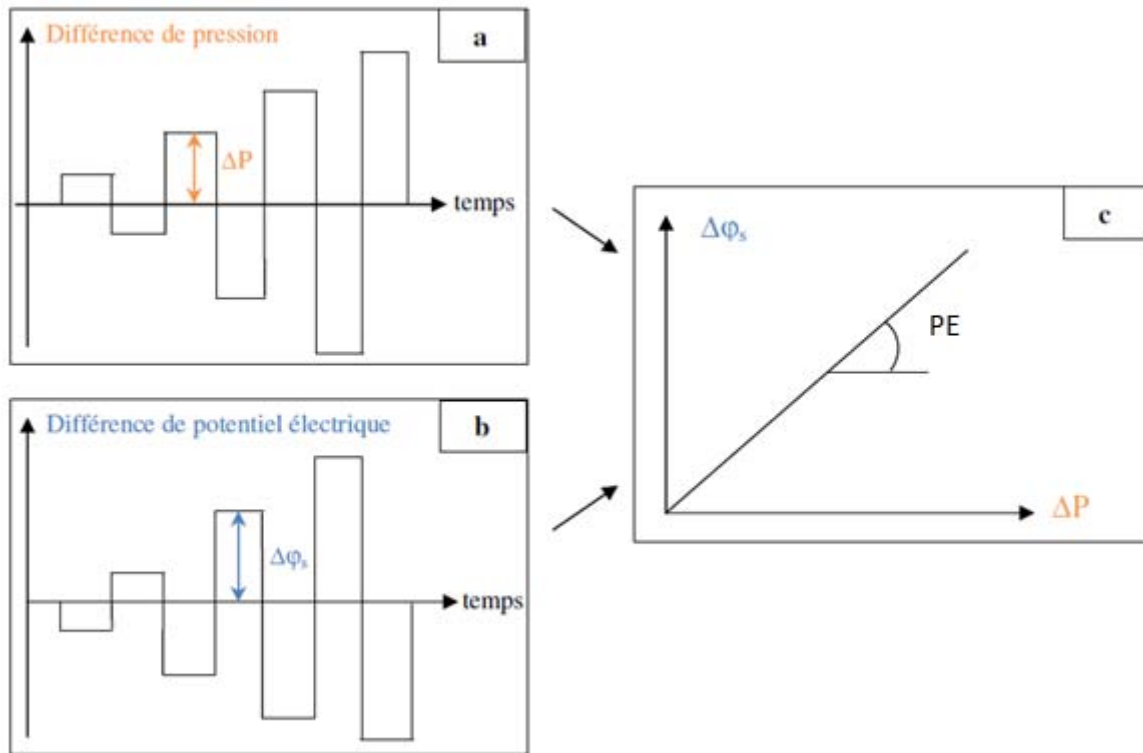


électrique mesurable aux extrémités des pores représente le potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$).

La méthode classique consiste à mesurer la différence de potentiel électrique à l'état stationnaire pour différentes surpressions (ΔP) appliquées (Figures I.14.a) et I.14.b). L'augmentation de la surpression accentue le déplacement local des ions dans la couche diffuse. La polarisation des pores devient de plus en plus importante, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$). Lorsque les solutions séparées par la membrane ont la même concentration ($\Delta C = 0$, condition requise dans la définition du potentiel d'écoulement), la variation de $\Delta\phi_s$ avec ΔP est linéaire (Figure I.14.c). La pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de potentiel d'écoulement (PE) :

$$SP = \left(\frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} \right)_{i=0; \Delta C=0} \quad \text{I-12}$$

Figure I. 14. Représentation schématique de la mesure du potentiel d'écoulement (PE) : coefficient de potentiel d'écoulement. $\Delta\phi_s$: potentiel d'écoulement (Fievet et Szymczyk 2008)



La relation d'Helmholtz-Smoluchowski (Hunter 1981) permet d'accéder au potentiel zêta (ξ) à partir des mesures de potentiel d'écoulement (PE) :

$$PE = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \xi}{\eta \lambda} \quad \text{I-13}$$

Avec λ et η représente respectivement la conductivité et la viscosité dynamique de la solution d'alimentation.

5.1.2. Mouillabilité de surface

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV} sur la Figure I.15.

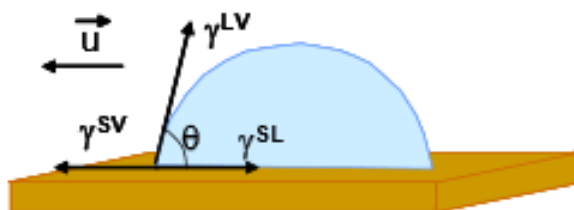


Figure I. 15. Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.

5.1.2.1. Angle de contact

L'angle de contact est défini comme l'angle formé par l'intersection de l'interface liquide-solide et l'interface liquide-vapeur (acquise géométriquement en appliquant une ligne tangente du point de contact du long de l'interface liquide-vapeur sur le profil de gouttelette). La coexistence de l'interface solide, liquide et vapeur est appelée «ligne de contact à trois phases». Dans la science des matériaux, une surface hydrophile est une surface qui est complètement mouillée par l'eau qui s'étend sur une grande surface du solide, tandis que pour une surface hydrophobe, l'eau forme des perles ou des gouttelettes. Le degré d'hydrophilicité est mesuré par l'angle de contact de la goutte d'eau avec la surface (Figure I.16). Pour une surface fortement hydrophobe, par exemple le polypropylène (PP), l'angle de contact est $\geq 90^\circ$. Tandis que pour une surface hydrophile, par exemple le polyamide (PA), l'angle de contact $< 90^\circ$. S'il est complètement mouillé (par exemple l'acétate de cellulose), l'angle de contact est nul.

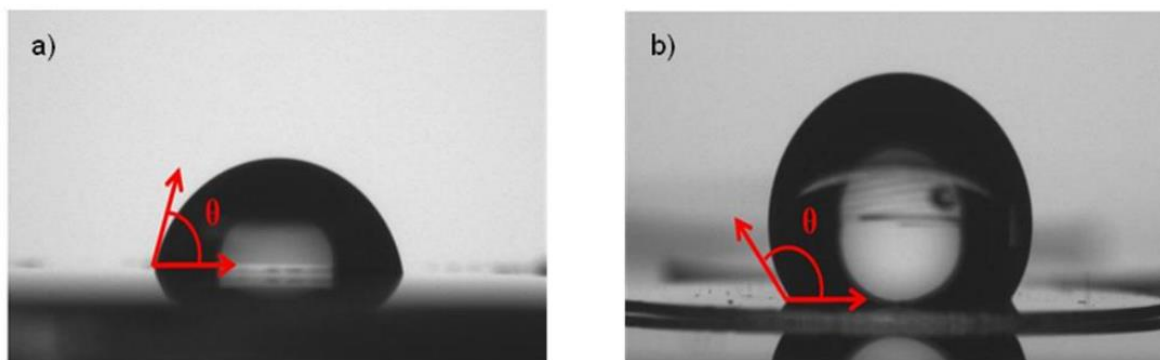


Figure I. 16. Angle de contact θ formé par une goutte d'eau sur une surface hydrophile (a) et hydrophobe (b)

Dans le domaine du traitement de l'eau, une membrane hydrophile entraîne généralement des procédures de mise en service faciles et des perméabilités élevées par rapport à la taille des pores, en plus, elle tend à résister à l'attachement des composés organiques sur la surface, et

une telle surface est considérée comme une faible surface de colmatage. Un inconvénient d'une membrane hydrophile est que la robustesse et la durabilité peuvent ne pas être aussi bonnes que pour les membranes hydrophobes (Pearce 2007). Cependant, l'hydrophobicité est essentielle pour maintenir la stabilité mécanique et chimique de la membrane (Mulder 2003).

5.1.2.2. Théorie de la tension superficielle

L'angle de contact est déterminé par une combinaison de tension superficielle et de forces extérieures (généralement de gravité). Théoriquement, l'angle de contact devrait être caractéristique pour un système solide-liquide donné dans un environnement spécifique (Snoeijer et Andreotti 2008).

Comme l'a décrit tout d'abord Thomas Young (1805), l'angle de contact d'une chute de liquide sur une surface solide idéale est défini par l'équilibre mécanique de la goutte sous l'action des trois tensions interfaciales montrées précédemment dans la Figure I.15. À l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{I-14}$$

avec γ_{LV} , γ_{SV} et γ_{SL} représentent les trois tensions superficielles respectivement pour l'interface liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide.

van Oss et al. (1988) ont proposé une généralisation de l'approche des composants de la tension superficielle de Fowkes qu'ils l'ont appelé l'approche Lifshitz-van der Waals/acide-base ou l'approche acide-base tout court. Ils ont prétendu que, pour tout liquide ou solide, la tension superficielle totale γ peut être caractérisée uniquement par trois composants, le composant de tension superficielle Lifshitz-van der Waals (LW) γ^{LW} , le composant de tension superficielle de l'acide γ^+ (accepteur d'électrons) et le composant de tension de surface de la base γ^- (donneur d'électrons), de sorte que :

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad \text{I-15}$$

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{1/2} \quad \text{I-16}$$

Où γ_i est la tension superficielle totale, γ^{LW} est le composant de tension superficielle de Lifshitz-van der Waals, γ^{AB} est le composant de la tension superficielle acide-base, et γ^+ et γ^-

sont respectivement les composants de tensions superficielles d'accepteur d'électrons et de donneur d'électrons dans la phase i.

La tension interfaciale entre les phases solide et liquide est donnée par l'approche acide-base (van Oss et Giese 1995) comme :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}\right)^{1/2} - 2\left(\gamma_S^+ \gamma_L^-\right)^{1/2} - 2\left(\gamma_S^- \gamma_L^+\right)^{1/2} \quad \text{I-17}$$

avec les termes S et L réfèrent respectivement à la phase solide et liquide.

Sous l'hypothèse de la négligeabilité de l'adsorption de vapeur ($\gamma_{LV} \approx \gamma_L$ et $\gamma_{SV} \approx \gamma_S$) (Kwok et al. 1994), la combinaison de l'équation I-14 de Young et l'équation I-17 nous amène à l'équation suivante :

$$\gamma_L (\cos \theta + 1) = 2(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad \text{I-18}$$

En vue de l'équation I-18, les propriétés du solide étudié (γ_S^{LW} , γ_S^+ et γ_S^-) peuvent être calculées par des solutions simultanées de trois équations à l'aide des mesures des angles de contact d'un liquide polaire et deux liquides apolaires sur un seul substrat solide.

Les énergies libres d'interaction entre un matériau donné (S) et un liquide donné (L) et d'interaction entre deux molécules ou particules de S solubilisées ou immergées dans L, notées respectivement ΔG_{SL} et ΔG_{SLS} , peuvent être calculées à travers les composants de la tension superficielle du solide en appliquant l'approche de van Oss et Good (1990) à travers les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta G_{SL} &= \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L \\ &= -2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}\right) \end{aligned} \quad \text{I-19}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{SLS} &= -2\gamma_{SL} \\ &= -2\left[\left(\left(\gamma_S^{LW}\right)^{1/2} - \left(\gamma_L^{LW}\right)^{1/2}\right)^2 + 2\left(\left(\gamma_S^+ \gamma_S^-\right)^{1/2} + \left(\gamma_L^+ \gamma_L^-\right)^{1/2} - \left(\gamma_S^+ \gamma_L^-\right)^{1/2} - \left(\gamma_L^+ \gamma_S^-\right)^{1/2}\right)\right] \end{aligned} \quad \text{I-20}$$

Cette approche nous a permis d'évaluer le degré d'hydrophobicité d'une surface. Dans ce contexte, si l'énergie libre solide-liquide (ou d'adhésion) ΔG_{SL} donne une idée fondamentale sur la mouillabilité d'un matériau, en contact avec l'eau, autrement si l'énergie ΔG_{SL} est très importante le matériau est très mouillable (van Oss 2007). D'autre part si l'énergie libre de cohésion ΔG_{SLS} est positive, un matériau peut être considéré comme hydrophile lors de

l'immersion dans l'eau, et si l'énergie libre est négative ΔG_{SLS} , le matériau est hydrophobe (van Oss et Giese 1995). Hurwitz et al. (2010) ont appliqué cette approche sur l'étude des paramètres physico-chimique de surface d'un matériel membranaire, et ils ont pu évaluer le degré de l'hydrophilicité d'une membrane organique.

5.1.3. Topographie de surface par la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm (dans le cas des matériaux rigides) et une grande profondeur de champ. Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon (Figure I.17) : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

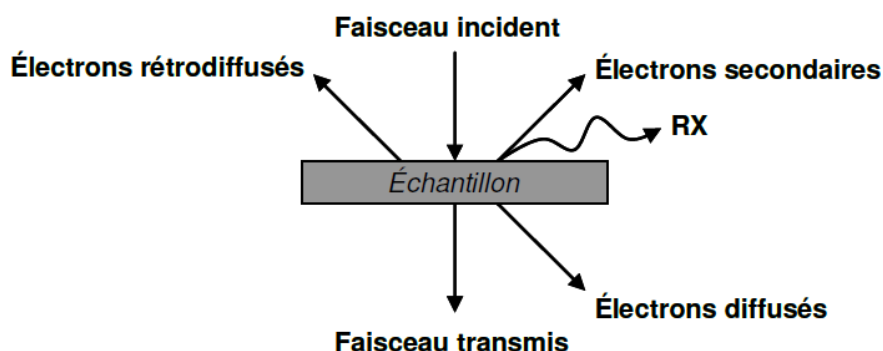


Figure I. 17. Schéma représentant les interactions électrons-matière

Plusieurs études ont utilisé la technique MEB pour caractériser la topographie de surface (Li et al. 2013, Lin et al. 2016) et la composition chimique (Hurwitz et al. 2010, Diop 2008) des membranes organiques de NF et d'OI. Li et al. (2013) ont étudié la morphologie des membranes composites polyamide, et les images obtenues ont été combiné avec les résultats de la technique de la microscopie à force atomique (AFM) pour expliquer la rugosité de la surface membranaire.

5.2. Performances d'une membrane

5.2.1. Perméabilité hydraulique

La perméabilité est un paramètre qui caractérise le transport du solvant à travers la membrane. Elle dépend principalement de la viscosité du fluide, de la taille des pores, de l'épaisseur et des propriétés chimiques de la membrane. Le flux de perméat à l'eau pure est décrit par la loi du Darcy :

$$J_v = \frac{Q_p}{A} = L_w \Delta P \quad \text{I-21}$$

Avec L_w (L/h.m².bar) est la perméabilité hydraulique de la membrane, Q_p (L/h) le débit de perméat et A (m²) représente la surface de la membrane.

Dans le cas d'une membrane d'OI ou de NF, le flux de perméat en présence d'un soluté qui est retenu par la membrane est plus faible, pour une même pression, que celui à l'eau pure. La différence de concentration de part et d'autre de la membrane induit une différence de pression osmotique ($\Delta\pi$) qui s'oppose à la différence de pression appliquée, dont l'équation I-21 devient :

$$J_v = L_w (\Delta P - \Delta\pi) \text{ avec } \Delta\pi = iRT \Delta C = iRT (C_m - C_p) \quad \text{I-22}$$

C_m et C_p étant les concentrations près de la membrane et dans le perméat respectivement et i le nombre d'espèces ioniques libres en solution.

Pour les applications des membranes d'UF et de MF, $\Delta\pi$ est généralement considéré comme négligeable.

La perméabilité hydraulique L_w reflète la structure poreuse de la membrane. Une valeur constante de perméabilité à l'eau pure, c'est-à-dire la relation entre le flux J_v de l'eau pure et la pression transmembranaire, pointe vers une porosité de la membrane inchangée. Si la linéarité n'est pas vérifiée, cela indiquera des changements de la structure poreuse de la couche active de la membrane (Kosutic et al. 2006). La perméabilité hydraulique d'une membrane peut être également étudiée avec une eau saline, ce qui permet de faire le choix et la comparaison de différentes membranes pour le traitement d'une eau bien spécifique. En plus, ça permet d'avoir une idée sur le comportement de la membrane vis-à-vis le flux de perméat en présence d'un sel. Dans ce cas, le paramètre L_w va dépendre également de la nature chimique de la solution saline (concentration et type de sel).

La température de l'alimentation influence également sur la perméabilité d'une membrane, l'augmentation de la température entraîne un accroissement du flux de perméat qui est dû à la

réduction de la viscosité de la solution. D'autres études ont interprété l'augmentation du flux par une modification de la structure de la membrane (ou augmentation du rayon de pore) avec la température (Diop 2010).

5.2.2. Rétention observée

La rétention observée est un paramètre fréquemment utilisé pour décrire les caractéristiques du taux de rétention (ou de rejet) d'une membrane. La rétention observée d'une membrane est fréquemment rapportée comme la rétention en pourcentage des électrolytes (NaCl, MgSO₄, NaF, ...). Étudier ce paramètre est une étape nécessaire à considérer lors du choix d'une membrane pour une application donnée. De nombreux auteurs ont utilisé ce paramètre pour déterminer les performances des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse vis-à-vis la rétention des solutés (Suen et al. 2007, Yang et al. 2007, Pontié et al. 2008, Kelewou et al. 2011).

La rétention observée d'une membrane (R_{obs}) pour un sel donné est calculée à travers la relation suivante :

$$R_{obs}(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{I-23}$$

Où C_p et C_0 sont respectivement les concentrations en sel dans le perméat et dans la solution d'alimentation.

Un procédé à membrane peut être défini également par le taux de conversion Y qui est en fonction du débit d'alimentation Q_0 et du débit de perméat Q_p , comme suit :

$$Y(\%) = \left(\frac{Q_p}{Q_0}\right) \times 100 \quad \text{I-24}$$

De nombreux auteurs ont rapporté que l'augmentation du taux de conversion au cours d'un processus de nanofiltration conduit à une diminution de la rétention sélective des ions monovalents (Bannoud 2001, Lhassani et al. 2001, Abouzaid et al. 2003...).

Dans un autre point, la plupart des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse ont une rétention de sels qui diffèrent selon le pH. Ce paramètre peut influencer sur l'état de charge de la surface active de la membrane aussi bien que sur la solution d'alimentation. Il convient toutefois de noter que, étant donné que différents fabricants de membranes utilisent différents matériaux pour produire la couche mince et active. De ce fait, le comportement de la couche

active en fonction du pH de la solution diffère d'une membrane à une autre selon le matériau qui la compose. En plus, le pH peut être responsable également des changements dans la solution d'alimentation, provoquant des changements dans la performance de la membrane; le changement de solubilité des ions à différents pH entraîne un taux de rejet différent et le changement de l'état de dissociation des ions à différentes plages de pH (Teixeira et al. 2005, Bellona et al. 2004).

|Chapitre IV :

Principes fondamentaux des phénomènes de transport
de matière dans les membranes de nanofiltration et
d'osmose inverse

1. Introduction

La nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) sont utilisées pour de nombreuses applications de traitement d'eau de petite à grande envergure. Les procédés de NF et d'OI sont des techniques à membranestrès efficaces pour enlever les sels dissous et les matières organiques d'une eau naturelle.

En ce qui concernela capacité de rétention d'une membrane, la NF se trouve entre le domaine de l'UF et celui de l'OI. D'autre part en termes de la structure, les membranes de NF peuvent avoir une structure poreuse, comme les membranes d'UF, ou dense (non-poreuse), comme les membranes d'OI. Dans les membranes poreuses, le transport d'espèces est réalisé en mode convectif qui est principalement influencé par l'exclusion stérique, c'est-à-dire que, la rétention des espèces dans ce cas est principalement liée à la taille des pores de la membrane et à la taille de l'espèce retenue. Tandis que, dans les membranes non-poreuses (denses), le transport d'espèces ne peut avoir lieu que par le matériau de la membrane lui-même, c'est-à-dire que l'espèce est d'abord dissoute dans la face d'entrée de la membrane, se déplace à l'intérieur du matériau membranaire par un processus de diffusion et finit par sortir de l'autre côté vers le filtrat (Drioli et Giorno 2010). Cependant, le positionnement du domaine de NF, qui est l'intermédiaire entre l'OI et l'UF, peut créer une dualité entre les mécanismes de transport (convection et diffusion) des espèces durant le processus de séparation par NF (Lhassani et al. 2001). Dans les séparations ioniques à base de membrane (NF et OI) pour le dessalement ou la déminéralisation de l'eau, l'exclusion stérique, l'effet de Donnan (exclusion électrostatique) et l'effet de la couche de polarisation influencent sur les mécanismes du transport ionique à travers la membrane.

L'un des objectifs de cette thèse est l'identification des phénomènes de transport et de sélectivité qui intervient lors de transfert de différents solutés (monovalents et bivalents) en milieux aqueux dans un mélange simple et dans un mélange complexe à travers des membranes sélectionnées de NF et d'OI. Pour cela, dans ce chapitre, nous nous bornons une description des phénomènes et leurs équations de transfert que nous serons amenés à utiliser par la suite.

2. Sélectivité et transport de matière dans les membranes NF et OI

2.1. Mécanismes de séparation dans l'OI

En osmose inverse les transferts de solvant et de soluté se font par le mécanisme de solubilisation-diffusion: toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent à travers la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci comme dans un liquide sous l'action d'un gradient de concentration et de pression (Maurel 2006, Pontié et al. 2008). Le transfert ne dépend donc plus de la dimension des particules, mais de leur solubilité dans le milieu membranaire. Les séparations sont donc d'origine chimique et sont liées au pouvoir solvant de la membrane d'OI (Jonsson et Macedonia 2010).

La sélectivité des membranes d'osmose inverse pour les différentes espèces chimiques dépend de leur possibilité de solvation par l'eau. Les espèces les plus fortement solvatées ont un taux de rejet toujours plus important. Pour une membrane organique chargée d'osmose inverse, on peut en tirer les indications suivantes:

- Les ions sont mieux retenus que les molécules ;
- Les protéines ont une rétention plus faible pour des pH proches du point isoélectrique ;
- Pour les acides faibles, le taux de rejet est élevé lorsque le pH est supérieur au pK ;
- Pour des ions de valence différente, le taux de rejet croît avec la valence des ions ;
- Pour des ions de même valence, le taux de rejet diminue si leur masse molaire augmente.

2.2. Mécanismes de séparation dans la NF

Les membranes NF couvrent le domaine de filtration intermédiaire entre l'UF et l'OI du point de vue de la taille des pores. Dans ce cas, on peut dire que la séparation des solutés en NF suit à la fois les mécanismes de séparation de l'UF et de l'OI (convection et diffusion) comme il est indiqué dans la Figure I.18. Ainsi l'exclusion stérique (taille des solutés), la répulsion des charges et l'exclusion diélectrique peuvent contribuer au processus de séparation. En fonction des caractéristiques physico-chimiques du soluté et de la membrane, la séparation peut être réalisée par un ou plusieurs mécanismes. En présence de particules solides ou de solutés dans le flux d'un fluide, des mécanismes de transport supplémentaires doivent être considérés, qui ne concernent généralement pas seulement l'interaction des particules avec les surfaces externes de la membrane et les parois intérieures des pores, mais aussi avec le liquide de transport ou avec le solvant.

La caractéristique la plus intéressante du procédé de NF est la possibilité de séparer les solutions électrolytiques basées sur la valence ionique et d'obtenir une rétention relativement complète de substances neutres telles que des sucres complexes. Dans le cas de solutés neutres, la séparation est principalement liée aux effets d'exclusion de taille qui est décrite par

le seuil de coupure (S_c) (ou masse moléculaire de coupure), ce dernier est un paramètre suffisant pour décrire l'efficacité de séparation d'une membrane de NF. Dans le cas de solutions électrolytiques, les propriétés de rejet de la membrane sont remarquablement affectées par le type et la valence des espèces ioniques ainsi que par le type de matériau de la membrane et dépendent fortement des conditions opérationnelles telles que le pH et la force ionique de la solution d'alimentation (Bandini et Bruni 2010).

La sélectivité dans les membranes de NF est donc à la fois d'origine physique par le coefficient de transfert et d'origine chimique par le coefficient de partage. Ainsi, les paramètres physiques tels que la pression, les débits, le taux de conversion influent sur le coefficient de transfert alors que les paramètres chimiques tels que le pH, la concentration, n'ont d'influence que sur le coefficient de partage (Diop 2010). En jouant sur les conditions opératoires, il est possible de modifier la sélectivité entre les différents solutés aussi bien en fonction de leurs tailles qu'en fonction de leurs propriétés chimiques. La rétention des solutés de dimension supérieure à celle des pores de la membrane est évidente, cependant des solutés de tailles très nettement inférieures aux pores peuvent aussi être retenus par la membrane. Cette rétention des solutés est donc essentiellement en fonction de leur énergie de solvation (Lhassani et al. 2000, Paugam et al. 2002, Diawara 2008).

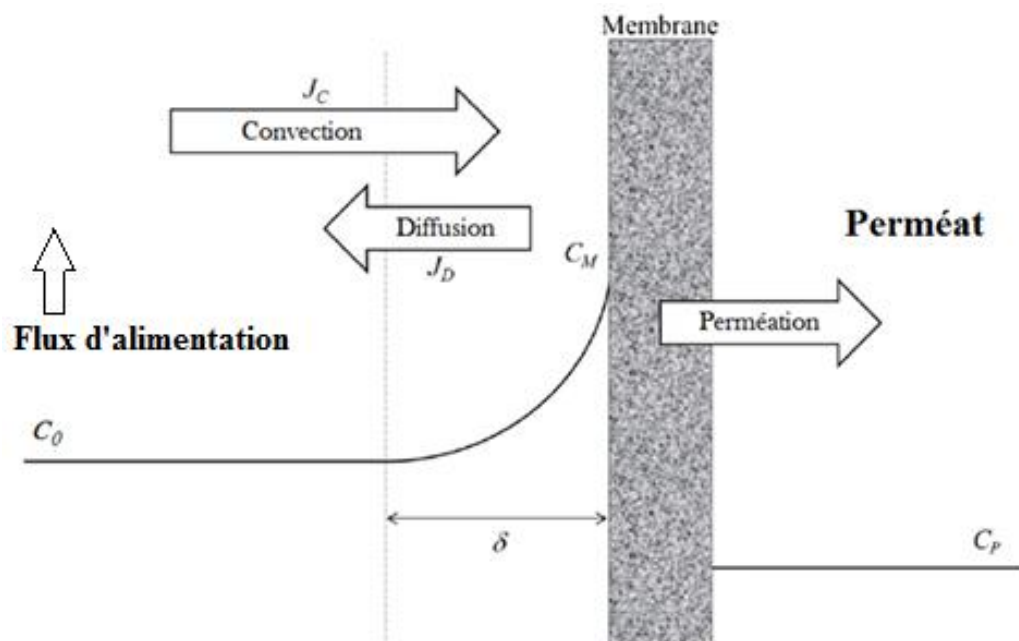


Figure I. 18. Représentation des phénomènes de transport dans le retentât et au travers de la membrane (NF et OI). C_m , C_p et C_o représentent respectivement, la concentration en soluté au niveau de la membrane, au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat.

2.3. Paramètres influents du transport de soluté en NF et OI

En nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI), la séparation des ions est basée également sur les interactions électrostatiques entre les ions et la charge extérieure de la membrane, dite effet de Donnan (Childress et al. 1996). Par exemple dans le cas d'une membrane chargée, les co-ions sont repoussés par la surface de la membrane et pour remplir la condition d'électroneutralité, un nombre équivalent de contre-ions est maintenu. L'effet de Donnan conduit dès lors à une différence de rejet selon la charge d'ion. Les ions multivalents ont un rejet plus élevé dans la NF que les ions monovalents parce que les interactions de charge sont plus grandes et des co-ions en particulier sont efficacement maintenus (Van der bruggen et al. 2004).

Dans le cas de la nanofiltration, qui est un cas particulier, il reste beaucoup d'inconnus dans les mécanismes de transport parce que les rejets des ions par la membrane de NF sont plutôt compliqués. Les propriétés de membrane telles que l'hydrophobicité, la charge de membrane, la taille des pores des membranes, le potentiel d'encrassement (le colmatage), la résistance à la température, les propriétés de rétention et de perméabilité affectent nettement le procédé de filtration. Les propriétés des solutés telles que le moment dipolaire et l'hydrophobicité affectent également l'efficacité de séparation par l'adsorption ou l'interaction avec la surface de membrane.

2.3.1. Influence de la concentration du soluté

L'augmentation de la concentration en soluté chargé mène à la diminution de rejet. Dans le cas d'une membrane chargée négativement, l'effet de bouclier des cations sur les groupes chargés négativement de la membrane devient progressivement plus fort avec l'augmentation de la concentration, c.-à-d. une diminution des forces de répulsion de la membrane sur les anions se produit (Afonso et al. 2001).

2.3.2. Influence de la valence du soluté

L'exclusion de Donnan est marquée par une dépendance caractéristique du rejet à l'égard du type de valence de l'électrolyte, une augmentation du rejet est lorsque la charge du co-ion augmente et une diminution du rejet est lorsque la charge du contre-ion augmente (Yaroshchuk 2001). Cependant, le taux de rétention peut diminuer avec l'augmentation de la valence des cations, puisqu'une valence élevée des cations entraîne une protection de la charge de membrane.

Dans un procédé de séparation par OI ou NF, l'ordre de rejet pourrait être affecté par la différence des diffusivités ioniques, c.-à-d., un ion est mieux retenu s'il a une plus petite diffusivité et un rayon de Stokes plus élevé. Le coefficient de diffusion est essentiellement lié au rayon de Stokes. Le rayon de Stokes-Einstein est donné comme suit :

$$r_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i} \quad \text{I-25}$$

Avec, k_B est la constante de Boltzman, η est la viscosité, T est la température (K) et le D_i est le coefficient de diffusion de l'ion (i) (m^2/s).

Le mécanisme de tamisage peut également être employé pour la rétention des ions où le rayon hydraté d'ion doit être considéré. Dans des solutions aqueuses, les ions sont bordés par les molécules d'eau fixes. Le Tableau I.13 donne le rayon de Stokes et l'énergie d'hydratation de certains ions.

Tableau I. 13. Rayons de Stokes et énergies d'hydratation de quelques ions (Marcus 1994)

Ion	Rayon de Stokes r_i (nm)	Energie d'hydratation (KJ/mol)
Na^+	0.184	407
Cl^-	0.121	376
F^-	0.117	515
I^-	0.205	290
NO_3^-	0.128	329
SO_4^{2-}	0.231	1138
Ca^{2+}	0.310	1548
Mg^{2+}	0.341	2018

L'énergie d'hydratation est donc un paramètre principal influe sur la séparation sélective des ions. Selon l'équation I-26, l'énergie d'hydratation pour un sel donné est en fonction de sa charge q et son diamètre d (en m) :

$$E_{hyd} = f\left(\frac{q^2}{d}\right) \quad \text{I-26}$$

Perry (1984), Lhassani et al. (2000) et Diawara et al. (2003) ont pu trouver une corrélation entre l'énergie d'hydratation d'un ion avec sa masse moléculaire M (g/mol), dont ils ont pu écrire la relation comme suit :

$$E_{hyd} = f\left(\frac{q^2}{M^{1/3}}\right) \quad \text{I-27}$$

Les ions qui ont une énergie d'hydratation plus élevée sont les mieux retenus. L'hydratation peut être considérée comme la force nécessaire pour extraire le soluté du solvant vers les pores. De cette façon, il faudrait plus d'énergie pour extraire des ions avec l'énergie d'hydratation plus élevée vers les pores que des ions ayant une énergie d'hydratation inférieure (Pontallier et al. 1997). Ainsi, le degré d'hydratation peut influencer la rétention. Par exemple la rétention de NaCl est inférieure à celle du NaF parce que l'ion chlorure est moins hydraté que l'ion fluorure. Ceci réduit sa charge efficace, qui réduit ainsi sa rétention (Hoinkis et al. 2011).

2.3.3. Nature du mélange d'ions

Le mécanisme de séparation est plus complexe dans les solutions de sels mixtes. Dans le cas des mélanges d'ions, les interactions électrostatiques entre les co-ions peuvent causer, selon l'exclusion de Donnan, une diminution de rejet d'ions monovalent, particulièrement si les co-ions moins perméables sont présents dans la solution (Moros et al. 2007, Tanninen et al. 2006). Par exemple, dans une solution d'un mélange binaire de NaCl et de Na₂SO₄, la concentration de l'anion bivalent (SO₄²⁻) influence la rétention d'anion monovalente (Cl⁻). Quand le Na₂SO₄ est ajouté à une solution de NaCl de concentration constante, la rétention du Cl⁻ diminue au fur et à mesure avec l'augmentation de la concentration de Na₂SO₄. Dans le cas d'une membrane chargée négativement, les ions de Na⁺, qui traversent la membrane de NF ou d'OI, doivent être accompagnés par anions afin de maintenir l'électroneutralité; cependant en mélange les ions chargés négativement (Cl⁻ et SO₄²⁻) sont repoussés par la membrane qui est

chargée négativement. De ce fait, les ions de Cl^- dont leur énergie d'hydratation est inférieure sont obligés de pénétrer préférentiellement comparé aux ions SO_4^{2-} (Krieg et al. 2004).

3. Modélisation du phénomène de transport

Plusieurs modèles sur les mécanismes de transport de matière en nanofiltration (NF) et en osmose inverse (OI) ont été développés pour décrire les flux de solutés et de solvants à travers les membranes. L'objectif général d'un modèle de transport de matière à travers une membrane est de relier les flux aux conditions de fonctionnement. La puissance d'un modèle de transfert est sa capacité à prédire la performance de la membrane sur une large gamme de conditions de fonctionnement. Pour réaliser cet objectif, le modèle doit être intégré à certains coefficients de transport souvent déterminés sur la base de quelques résultats expérimentaux.

Le développement de modèles mathématiques décrivant les mécanismes de transport à travers une membrane de NF et d'OI est essentiel pour prédire et optimiser les performances de la membrane, aussi bien pour les systèmes simples que pour les systèmes à plusieurs composants contenant des mélanges d'électrolytes et des solutés neutres. Dans le cas de la NF par exemple, il est nécessaire de disposer d'outils, suffisamment simples et fiables, permettant de comprendre et de prévoir les propriétés de rétention des membranes de NF, vu la complexité des mécanismes de transport qui peuvent nuire au développement optimal de cette technique séparative sur le plan industriel.

3.1. Types de modèles de transport

On peut distinguer deux approches permettant de décrire le transport de matière dans les membranes de NF et d'OI : l'approche phénoménologique basée sur la thermodynamique irréversible et l'approche hydrodynamique qui repose sur l'utilisation de l'équation étendue de Nernst-Planck. Dans ce sens, quatre types de modèles ont été proposés et développés par plusieurs auteurs: (1) modèles thermodynamique des processus irréversibles, (2) modèles de solubilisation-diffusion, (3) modèles de pores et (4) modèles de solubilisation-diffusion avec imperfections. Une comparaison de ces modèles est résumée dans le Tableau I.14 en termes de leurs applications sur les différents mécanismes de transport.

Tableau I. 14. Différents modèles de transport en filtration membranaire avec les mécanismes de transport correspondants

Modèle	Mécanismes de transport	Auteurs
<u>Modèles thermodynamiques irréversibles</u>		
Modèle Kedem-Katchalsky	Diffusion + convection	Kedem et Katchalsky 1958
Modèle Spiegler-Kedem	Diffusion + convection	Spiegler et Kedem 1966
<u>Modèles de solubilisation - diffusion (SD)</u>		
Modèle de SD classique	Diffusion ($\Delta C + \Delta P$)	Wijmans et Baker 1995
Modèle de SD simple	Diffusion (ΔC)	Wijmans et Baker 1995
Modèle Maxwell-Stefan	Diffusion multicomposante	Paul 2004
<u>Modèles de pore</u>		
Modèles Hagen-Poiseuille	Convection	Bird et al. 2007
Modèle <i>Donnan-Steric Partitioning Pore</i> (DSPM)	Diffusion + convection + interactions électrostatiques	Bowen et Welfoot 2002
Modèle <i>Surface-Force Pore-Flow</i> modifié (MD-SF-PF)	Diffusion + convection + interactions/affinités électrostatiques	Mehdizadeh et Dickson 1989
<u>Modèle SD avec imperfections</u>	Diffusion + convection	Sherwood et al. 1967 Yaroshchuk 1995

3.2. Modèles de la thermodynamique des processus irréversibles

Les modèles phénoménologiques qui dérivent de la thermodynamique des processus irréversibles considèrent la membrane comme une boîte noire séparant deux compartiments. Leur intérêt majeur réside dans le fait qu'aucune information concernant la structure de la

membrane n'est nécessaire, ce qui leur confère un caractère très généraliste. Pour un système constitué d'un solvant et d'un soluté neutre, Kedem et Katchalsky établirent les relations phénoménologiques du flux volumique et du flux molaire de soluté en fonction de trois coefficients de transport : le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité hydraulique (Kedem et Katchalsky 1958). Ces auteurs étendirent ensuite leur approche au cas d'une solution contenant un électrolyte binaire (Kedem et Katchalsky 1993).

L'établissement des équations de flux reposant sur la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles, celles-ci ne sont valables que pour de faibles valeurs de flux volumique et de différence de concentration transmembranaire. Cette dernière condition n'étant en général pas vérifiée en nanofiltration, Spiegler et Kedem développèrent une approche consistant à découper fictivement la membrane en une succession de tranches élémentaires, chaque tranche séparant deux éléments fictifs de solution (de concentrations virtuelles peu différentes l'une de l'autre) en équilibre thermodynamique avec les faces de la tranche considérée (Spiegler et Kedem 1966). Le modèle de Spiegler-Kedem a été appliqué avec succès dans de nombreux cas et il est encore très fréquemment utilisé aujourd'hui.

La notion de la charge membranaire étant absente du modèle de Spiegler-Kedem, elle fut ensuite introduite dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté (Hoffer et Kedem 1967, Jitsura et Kimura 1983) en utilisant la théorie de la charge fixe (Meyer et Sievers 1936). Dans ce point, plusieurs auteurs (Hafiane et al. 2000, Diawara et al. 2003; Pontié 2008, Kelewou et al. 2011) ont utilisé ce modèle dans la rétention des électrolytes avec des membranes de NF ou d'OI chargées (cas de présence d'interactions électrostatiques entre la membrane et les solutés).

En intégrant les relations locales sur l'épaisseur de la membrane, Spiegler et Kedem ont établi une équation reliant le taux de rejet du soluté au flux volumique (J_v), au coefficient de réflexion (σ) de la membrane et à sa perméabilité au soluté (L_s). Ce modèle était dans un premier temps limité aux systèmes binaires de sel, et dans le cas limite d'un système binaire de sel en présence d'un ion organique totalement rejeté. Levenstein et al. (1996); Koyuncu et Yzgan (2001) ont constaté que ce modèle était capable de s'adapter à leurs données expérimentales (rejet par rapport au flux de perméat) pour les mélanges de sel différents en utilisant une membrane de NF. Ils ont conclu que σ est constant pour chaque anion et cation présent dans le mélange de sel et que L_s a été modifiée en fonction du type d'ions de sel. Néanmoins, une conclusion différente a été obtenue par d'autres auteurs (Diawara et al. 2003)

pour la filtration des sels simples qui montrent que les deux paramètres σ et L_s sont en fonction du système membrane/sel. Dans une étude, Al Zoubi (2006) a obtenu la même conclusion pour les valeurs du σ et de L_s .

3.3. Théorie du modèle SKK

Le transport des solutés à travers une membrane peut être décrit en utilisant les principes de la thermodynamique irréversible (TI) pour relier les flux, les forces traversant les membranes et les coefficients phénoménologiques. Pour un système à deux composants, constitué d'eau et d'un soluté, l'approche TI conduit à deux équations de base (Spiegler et Kedem 1966).

$$J_v = L_w (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad \text{I-28}$$

$$J_s = L_s (C_m - C_p) + (1 - \sigma) J_v C_{int} \quad \text{I-29}$$

Avec :

- J_v et J_s sont respectivement le flux de solvant et du soluté,
- ΔP et $\Delta \pi$ définissent respectivement la pression transmembranaire et la pression osmotique de la solution,
- L_w est la perméabilité hydraulique,
- σ est le coefficient de réflexion locale,
- L_s la perméabilité du soluté,
- C_{int} , C_m et C_p sont respectivement les concentrations en soluté dans la membrane, à la surface de la membrane dans la partie en vrac et dans le perméat.

Pour des flux constants, des paramètres de transport constants (L_s et σ), l'intégration de l'équation I-29 sur les rendements de l'épaisseur de la membrane, en termes de rétention réelle du soluté, donne l'expression suivante (Jain et al. 2004) :

$$R = \frac{\sigma \left(1 - e^{-\frac{(1-\sigma) J_v}{L_s}} \right)}{1 - \sigma e^{-\frac{(1-\sigma) J_v}{L_s}}} \quad \text{I-30}$$

D'après l'équation I-30, il s'avère que l'augmentation de la rétention augmente avec l'augmentation du flux de l'eau et atteint une valeur limite pour des flux d'eau continus assez grande comme plusieurs auteurs l'ont rapporté (Diawara et al. 2003, Pontié et al. 2008,

Kelewou et al. 2011). Comme le flux diffusif du soluté peut être négligé dans la gamme du flux d'eau plus élevé, le coefficient de réflexion est une caractéristique du transport convectif du soluté. Une valeur de 100% signifie que le transport des solutés par convection est totalement entravé ou qu'aucun transport par convection n'a lieu du tout. C'est le cas pour les membranes idéales d'OI où les membranes ont une structure dense et aucun pore n'est disponible pour le transport convectif. Cependant, l'équation I-30 rapporte seulement sur la concentration à la surface de la membrane par rapport à la concentration dans le perméat, et elle doit être combinée avec la polarisation de concentration si la concentration dans le perméat doit être liée à la concentration de l'alimentation, ce qui résulte la combinaison de la théorie de Spiegler-Kedem avec la théorie de film décrite précédemment par l'équation(4)(Murthy et Gupta 1997).

Selon la théorie de film, la relation entre la rétention observée R_{obs} et la rétention réelle R peut être exprimée par l'équation suivante:

$$\frac{1 - R_{obs}}{R_{obs}} = \frac{1 - R}{R} \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad \text{I-31}$$

En introduisant l'équation I-31 dans l'équation I-30 avec des arrangements, le modèle non linéaire, Spiegler-Kedem-Katchalsky (SKK) peut être exprimé en fonction des paramètres phénoménologiques de transfert de masse (σ et L_s). Le modèle SKK est exprimé par l'équation I-32 suivante:

$$R_{obs} = \frac{1}{\frac{(1 - \sigma) \exp\left(\frac{J_v}{k}\right)}{\sigma \left(1 - \exp\left(-\frac{(1 - \sigma)}{L_s} J_v\right)\right)} + 1} \quad \text{I-32}$$

À l'aide d'une méthode d'estimation de paramètres d'un modèle non linéaire, en fournissant les données de R_{obs} en fonction de J_v prises à des pressions différentes, mais à une vitesse de circulation constante et une concentration d'alimentation constante pour chaque expérience, l'équation I-32 peut être utilisée pour estimer les paramètres de la membrane σ , L_s et le coefficient de transfert de masse K , simultanément (Gupta et al. 2007).

Une grande variation de la pression transmembranaire à un débit d'alimentation constant est nécessaire pour empêcher la régression médiocre à cause de trop d'inconnues (σ , L_s et K) par

rapport aux variables obtenues expérimentalement (J_v et R_{obs}). Même dans ce cas, une régression médiocre pourrait encore être obtenue pour des valeurs élevées de K .

La validité du modèle peut être vérifiée en calculant le paramètre χ^2 décrit par la formule suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(R_{Obs} - R_{cal})^2}{R_{cal}} \quad \text{I-33}$$

Où R_{Obs} et R_{cal} décrivent respectivement la rétention observée déterminée expérimentalement et la rétention calculée selon le modèle SKK.

3.4. Quantification du flux diffusif et convectif

Lhassani et al. (2000) ont constaté que dans l'équation I-29, le flux total du soluté représente la somme du flux convectif et diffusif, ce qui peut permettre de récrire l'équation de la façon suivante :

$$J_s = J_v \cdot C_p = J_{diff} + J_v \cdot C_{conv} \quad \text{I-34}$$

Où J_{diff} est le flux du soluté dû à la diffusion (avec $J_{diff} = L_s(C_m - C_p)$), et C_{conv} est la concentration en soluté due à la convection (avec $C_{conv} = (1 - \sigma) C_{int}$). Il faut noter que cette équation est identique au modèle de Kedem-Katchalsky et n'implique pas un gradient de concentration linéaire car on le lui rapporte fréquemment (Pontié et al. 2008). En divisant l'équation I-34 par le terme J_v , nous obtenant:

$$C_p = J_{diff} \frac{1}{J_v} + C_{conv} \quad \text{I-35}$$

En suivant C_p par rapport à l'inverse de J_v , il est possible de quantifier séparément les deux parts du transfert de masse des solutés survenant lors de la NF : convection et diffusion, comme il est reporté récemment (Kelewou et al. 2011). Les résultats devraient être valables que dans un certain domaine limité de conditions de fonctionnement avec une faible polarisation de la concentration et d'une membrane considérée comme n'ayant pas de charge et à l'état d'équilibre. Cette approche peut être utile pour la comparaison du comportement des différentes membranes NF et OI.

Les données de C_{conv} obtenues peuvent être employées pour déterminer le seuil de coupure (S_c) d'une membrane NF/OI (Lhassani et al. 2000, Kelewou et al. 2011). Pour les membranes

poreuses comme celles de la nanofiltration, la sélectivité d'une membrane est liée à la taille de pore comme exprimé mathématiquement par l'équation suivante (Perry, 1984) :

$$C_{conv} = C_0 \left(1 - \frac{d_s}{d_p} \right)^2 \quad \text{I-36}$$

Avec d_s et d_p représente respectivement le diamètre du soluté et le diamètre de pore de la membrane (en m). A partir des valeurs de C_{conv} , les S_c des membranes étudiées peuvent être obtenus comme suit :

$$C_{conv} = C_0 \left(1 - \left(\frac{M}{S_c} \right)^{1/3} \right)^2 \quad \text{I-37}$$

Avec le $ds/dp \approx (M/S_c)^{1/3}$ où M le poids moléculaire du soluté, S_c le poids moléculaire de coupure ou seuil de coupure de la membrane et C_0 la concentration initiale du soluté dans l'alimentation.

| Partie II : Matériels et Méthodes

1. Pilote de filtration membranaire de laboratoire

1.1. Pilote de filtration NF/OI

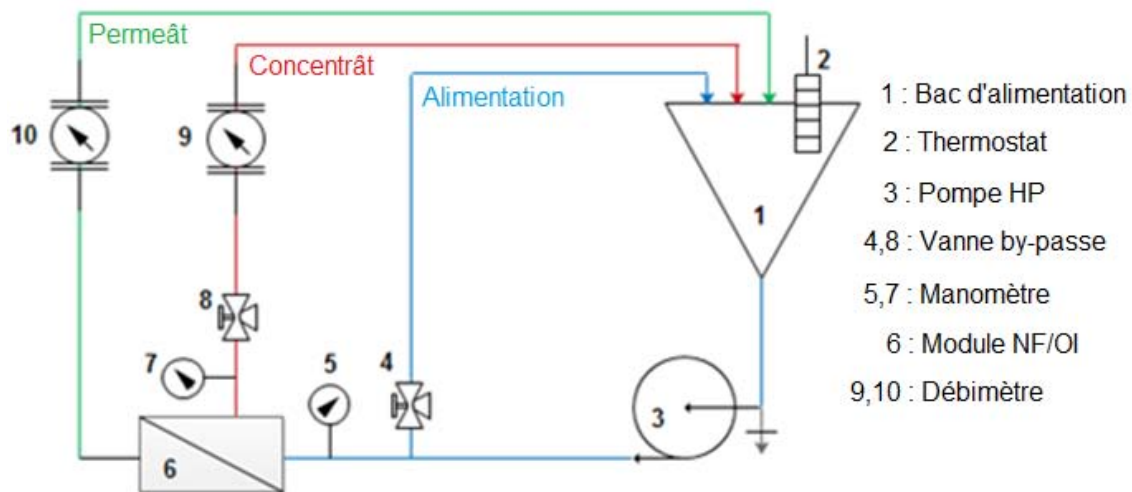
Les expériences de nanofiltration et d'osmose inverse ont été réalisées au laboratoire LCA-FSTF à travers un pilote de filtration en mode tangentiel NF/OI qui se compose :

- d'un module plan en acier inoxydable GE Osmonics (Module SEPA CFII, EUA) inséré lui-même dans un système de serrage hydraulique dont lequel des membranes planes d'OI et de NF peuvent être insérées pour une surface filtrante de 138 cm² ;
- d'une pompe HP (Wanner, EUA) avec un régulateur de vitesse de circulation permettant de travailler jusqu'à des pressions de 69 bars ;
- d'un bac d'alimentation de 5 litres avec un thermostat pour contrôler la température ;
- d'une vanne pour bypasser le flux de l'alimentation ;
- d'une vanne pour la sortie du concentrât permettant de fixer la pression transmembranaire ;
- de deux manomètres à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du concentrât ;
- d'un débitmètre à la sortie du concentrât pour contrôler le taux de conversion.

Une représentation photographique et schématique du pilote utilisé pour les expériences de filtration par NF et OI sont illustrée dans les figures (II.1) et (II.2).



Figure II. 1. Photographie du pilote de filtration NF/OI, LCA-FSTF



(b) **Figure II. 2.**Schéma descriptif du pilote de filtration NF/OI, LCA-FSTF

1.2. Membranes étudiées

Cinq membranes ayant la forme d'une feuille plane, fournies par la société Dow FilmTec® ont été sélectionnées pour cette étude dont deux membranes sont destinées pour la nanofiltration (NF270 et NF90) et trois membranes d'osmose inverse (BW30, BW30LE et SW30HR). Les membranes commerciales étudiées sont de type asymétrique et composite de trois couches (Figure II.3) dont chacune est adaptée aux exigences; une couche active ultramince, une couche microporeuse liante et un support mécanique. La couche active qui se compose en polyamide aromatique est déposée sur une bande de support en polyester, à travers une couche intermédiaire microporeuse de polysulfone. La Figure II.4 montre la structure du polyamide formant la couche active (ou barrière) des membranes étudiées. Les propriétés de ces membranes, telles que le débit de perméat, la gamme de pH, la rétention des sels, le seuil de coupure, la pression et la température maximale de travail, sont listées dans le

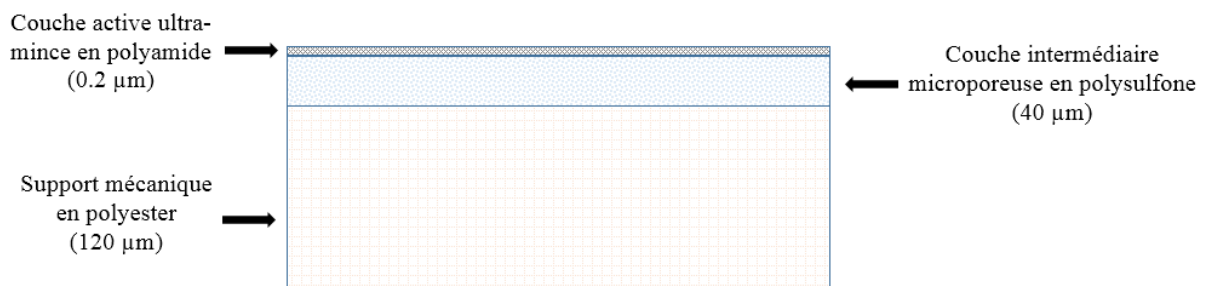


Figure II. 3. Schéma de la section transversale d'une membrane composite à couche mince FilmTec

Tableau II.1.

Tableau II. 1. Caractéristiques des membranes données par le fournisseur(DOW 2013)

Membrane	Débit (m ³ /d)	Rejection (%)			Sc (Da)	ΔP_{Max} (bar)	T _{max} (°C)	Gamme de pH
		NaCl	MgSO ₄	CaCl ₂				
NF270	47.3 ^{1(a)} -55.6 ^{1(b)}	nd	> 97 ^{1(a)}	40-60 ^{1(b)}	~200–400	41	45	3-10
NF90	28.4 ^{1(a)} -36.0 ^{1(b)}	85-95 ^{1(a)}	> 97 ^{1(b)}	nd	~200–400	41	45	3-10
BW30LE	48 ³	99.3 ³	nd	nd	~100	41	45	3-10
BW30	40 ⁴	99.5 ⁴	nd	nd	~100	41	45	3-10
SW30HR	23 ⁵	99.7 ⁵	nd	nd	nd	69	45	2-11

¹Conditions du test: ^(a)2.0 g/l MgSO₄, ^(b)0.5 g/l CaCl₂, Y=15%, ΔP =4.8bar, T=25°C.

²Conditions du test: ^(a)2.0 g/l NaCl, ^(b)2.0 g/l MgSO₄, Y=15%, ΔP =4.8 bars, T=25°C.

³ Conditions du test: 2.0 g/l NaCl, Y=15%, ΔP =10.3 bar, pH=8, T=25°C.

⁴ Conditions du test: 2.0 g/l NaCl, Y=15%, ΔP =15.5 bar, pH=8, T=25°C.

⁵ Conditions du test: 32.0 g/l NaCl, Y=8%, ΔP =55 bar, pH=8, T=25°C.

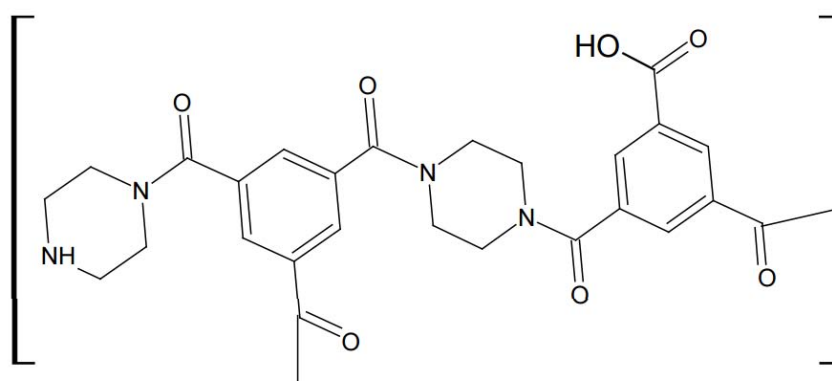


Figure II. 4. Structure du polyamide constituant la couche active des membranes NF et OI étudiées (DOW 2013)

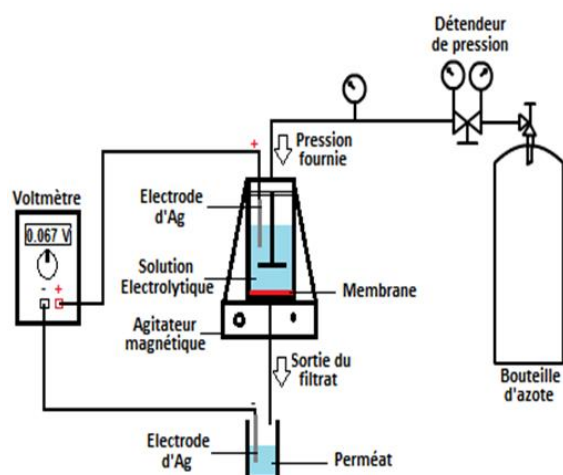
Les membranes sélectionnées ont été reçues sous forme de feuilles et conditionnées. Avant utilisation, des coupons de membranes ont été gardés à 4°C dans l'eau déionisée pendant 48h pour leur déconditionnement.

1.3. Caractérisation des membranes

1.3.1. Dispositif de mesure du potentiel d'écoulement

La charge des membranes étudiées a été évaluée au moyen d'une unité de mesure du potentiel d'écoulement (PE) comme le montre la Figure II.5. L'unité se compose en principed'une cellule de filtration du modèle 8050 de la société Amicon fourni par Millipore (France). La

cellule a une capacité de 50 ml et permet de travailler sur une surface membranaire de 14,52 cm². La filtration se fait en mode frontale à des pressions allant jusqu'à 5 bars en utilisant de l'azote gazeux sous pression comme une force motrice. Une paire d'électrodes Ag/AgCl est introduite dans le dispositif pour mesurer la différence de potentiel entre les deux côtés de la membrane par rapport à la pression transmembranaire. Les électrodes sont reliées à un voltmètre (PH250 de Radiometer Analytique, France) présentant une impédance élevée de 10



Mohms.

Afin d'estimer le point isoélectrique (PIE) de chaque membrane, le potentiel d'écoulement a été déterminé en fonction du pH. Pour cela, plusieurs solutions de KCl (10^{-3} M) ont été préparées à une plage de pH qui varie de 2 à 10. Les mesures du potentiel d'écoulement ont été effectuées à une température ambiante de 20°C.

Concernant le matériel membranaire, les échantillons de membrane ont été coupés pour s'adapter à la cellule de mesure puis mouillés à l'eau pure et conservés au réfrigérateur à 4°C pendant 24h.

1.3.2. Microscope électronique à balayage à dispersion d'énergie (MEB-EDX)

Figure II. 5. Schéma et photographie du dispositif de mesure du potentiel d'écoulement (SP), LCA- FSTF

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la morphologie de surface de chaque membrane. L'imagerie de surface des membranes étudiées a été examinée avec le MEB JSM-7600F (JEOL, Japon). Les tests de balayage ont été effectués à une tension d'accélération de 4 kV à 10 kV en mode d'électrons secondaires pour la formation de l'image. Les échantillons de membrane ont été lavés et mouillés avec de l'eau pure et conservés au

réfrigérateur pendant 24 heures, puis séchés à température ambiante dans un dessiccateur. Les échantillons examinés sont ensuite recouverts d'une couche de matériau conducteur d'électricité (or/palladium) à l'aide du dispositif QUORUM Q150R ES.

La microanalyse à rayons X a été effectuée à l'aide du spectromètre EDX Inca Energy 350 fourni par Oxford Instruments (Royaume-Uni) avec un détecteur de type Silicon Drift X-Max 20 attaché au MEB JSM-7600F.

1.3.3. Mesures de l'angle de contact

La méthode de l'angle de contact a été utilisée pour évaluer les indices de la mouillabilité de la couche active des membranes étudiées. Avant d'effectuer les tests de mesure, les échantillons de membranes ont été rincés après un stockage de 24h dans un récipient d'eau pure à 4°C, puis ils ont été séchés dans un dessiccateur. Les images des gouttelettes liquides sur la surface de chaque membrane et ses propriétés interfaciales ont été effectuées par les mesures de l'angle de contact par la méthode de la goutte posée en utilisant un goniomètre (DGD-MCAT, France) avec camera et une chambre environnementale (Figure II.6). Pour l'étude interfaciale de la surface solide de la couche active des membranes étudiées, deux liquides polaires (eau pure et formamide) et un liquide non polar (diiodomethane) ont été utilisés avec des caractéristiques de tension superficielle connues (Tableau II.2). L'angle de contact de chaque liquide (d'une goutte d'environ 10,0 μ l) a été mesuré à partir des angles d'état stationnaire qui ont été généralement observés après 30s pour atteindre une valeur constante. La température ambiante était d'environ 23°C.

Pour l'analyse statistique, les données ont été exprimées avec leurs incertitudes et analysées à l'aide du logiciel *SPSS Statistics 22* par ANOVA unidirectionnelle suivie par un test *Tukey post hoc* avec une signification définie à $p < 0,05$.

Tableau II. 2. Propriétés de la tension superficielle des liquides purs utilisés pour les mesures de l'angle de contact (Barkai et al. 2016)

Liquides	Propriétés de tension de surface (mJ/m^2) à 25°C		
	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Eau pure (H_2O)	21.8	25.5	25.5
Formamide (CH_3NO)	39.0	2.3	39.6
Diiodomethane (CH_2I_2)	50.5	0.0	0.0

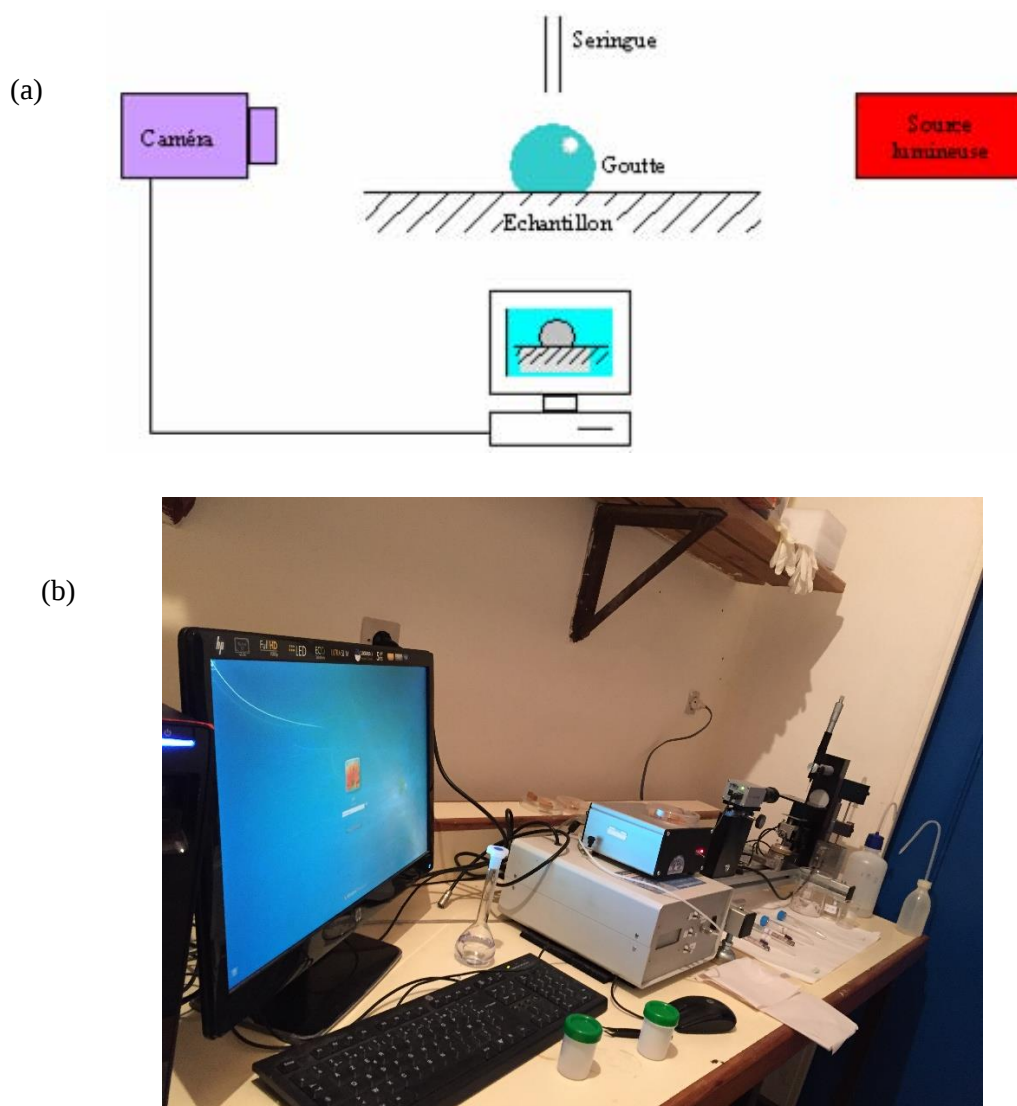


Figure II. 6. (a) Schéma et (b) photographie de l'appareil de mesure de l'angle de contact, LBM- FSTF

1.4. Expériences de la filtration

1.4.1. Tests de perméabilité

Des expériences préliminaires de filtration pour déterminer la perméabilité hydraulique ont été effectuées pour chacune des membranes sélectionnées à différentes pressions et à une température de 25°C ; avec une eau bidistillée d'une conductivité de l'ordre de 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et avec des solutions synthétiques en NaCl et en Na_2SO_4 à une concentration 0.1M. Le débit de perméat a été mesuré pour chaque valeur de pression afin de calculer le flux et de déterminer par la suite la perméabilité hydraulique en appliquant l'équation I-22.

1.4.2. Tests de rétention des sels

1.4.2.1. Solutions simples de sels

Les expériences de séparation à membrane ont été effectuées en faisant circuler 5 litres de la solution d'alimentation sous pression dans le module de filtration NF/OI. Durant le processus de filtration, le perméat et le concentrât ont été renvoyés dans le réservoir d'alimentation afin de maintenir une concentration constante. La pression transmembranaire et le taux de conversion ont été ajustés à l'aide des vannes. La pression appliquée variait de 2 à 20 bars. Le flux de perméat et la concentration en sel du filtrat ont été mesurés pour chaque valeur de pression. Les échantillons de perméat ont été recueillis après 10 min de filtration lorsque l'équilibre est atteint.

Pour étudier l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances des membranes, tels que la pression appliquée, la concentration de soluté, la nature du sel (ou type de cation), le taux de conversion et le pH, des expériences de filtration ont été réalisées avec des solutions salines simples (NaI, NaCl, NaF, NaHCO₃, NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄ et MgSO₄). La température a été maintenue à 25°C.

Au cours de ces expériences, la polarisation de concentration a été limitée en utilisant un faible taux de conversion de (5%) avec une vitesse d'écoulement (v) tangentielle élevée (4m.s⁻¹). Ces conditions ont été choisies pour déterminer les paramètres de transfert de matière (σ et L_s) pour chaque système membrane/sel à travers l'application du modèle SKK.

1.4.2.2. Solutions en mélange binaire de sels

La rétention des ions fluorures en présence des ions chlorures, nitrates ou sulfates a été étudiée à travers des solutions synthétiques préparées à partir de différents mélanges binaires de sels avec un cation commun (NaF/NaCl, NaF/NaNO₃ et NaF/Na₂SO₄), de telle sorte que l'influence des anions sur la rétention des fluorures peut être étudiée. Pour cela, la concentration en F⁻ dans toutes les solutions a été fixée à 10 mg/L (cas d'une source d'eau contaminée avec un taux très excessif en fluorures) et des concentrations différentes des autres anions de telle manière que les mélanges binaires (F⁻/Cl⁻, F⁻/NO₃⁻ et F⁻/SO₄²⁻) soit à différents rapports de concentration (1/1, 1/2 et 2/1). Les expériences de mélange de sel ont été effectuées à 5 et 10 bars de pression, avec un taux de conversion de 15% et une température de travail proche de 25°C.

Afin d'étudier l'influence du contre-ion ou du co-ion sur la rétention des ions nitrates, des tests de filtrations ont été réalisés à travers des solutions synthétiques préparées à partir de différents mélanges binaires pour étudier les systèmes $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ à différents rapports de concentration (1/1, 1/2 et 2/1) et en fonction du pH.

1.4.3. Analyses physico-chimiques

1.4.3.1. pH

La mesure du pH est effectuée par l'intermédiaire d'un pH-mètre (Ecoscan Ion 6). Il est étalonné avec trois solutions tampons de pH 4,7 et 10.

1.4.3.2. Conductivité, TDS et salinité

La conductivité électrique, le TDS et la salinité ont été mesurés à l'aide d'un conductimètre (ECOSCAN TDS6) qui permet d'obtenir les trois paramètres ainsi que la température à partir de la même sonde.

1.4.3.3. Titrage des ions HCO_3^-

Les concentrations de HCO_3^- ont été calculées par titrage potentiométrique en se basant sur les méthodes d'analyse d'eau de Rodier et al. (2009).

1.4.3.4. Électrodes sélectives d'ions fluorures et nitrates

Des électrodes sélectives d'ions fluorure et nitrate avec une électrode de référence à double jonction ont été utilisées pour mesurer respectivement les concentrations des ions F^- et NO_3^- dans la solution d'alimentation et dans le perméat. Ces électrodes sont connectées à l'ionomètre numérique (ECOSCAN TDS6) avec multi-paramètres (pH/mV/Ion/°C). Les caractéristiques des électrodes utilisées sont présentées dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3. Caractéristiques des électrodes sélectives aux ions F^- et NO_3^-

ESI	Modèle	Electrode de référence	Plage de mesure linéaire	Limite de détection
Fluorure	Elit 8221	Elit 001 (0.01N AgCl)	4.10^{-6}M à 5.10^{-2}M	4.10^{-6}M
Nitrate	Elit 8021	Elit 003 (0.03N Li acetate)	$3.5.10^{-5}\text{M}$ à 1M	$3.5.10^{-5}\text{M}$

L'étalonnage de chaque électrode ionique est effectué en utilisant une solution standard correspondante (NaF pour F^- et $NaNO_3$ pour NO_3^-). Des solutions d'étalonnage de 1000 mg/L ont été diluées pour préparer les échantillons de la courbe d'étalonnage. Trois échantillons standards ont été préparés pour une concentration allant de 0,1 mg/L à 100 mg/L, soit 1 mg/L, 10 mg/L et 100 mg/L pour l'électrode de NO_3^- et 0,1 mg/L, 1 mg/L et 10 mg/L pour l'électrode de F^- . L'étalonnage des électrodes a été répété avant chaque mesure.

1.4.4. Réactifs chimiques

Tous les réactifs chimiques utilisés dans les tests de filtration à membrane ont été fournis par Sigma-Aldrich (France). Les sels NaI, NaCl, KCl, NaF, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 avaient une pureté très élevée $\geq 99\%$. L'ajustement du pH a été effectué avec des solutions HCl (1M) et NaOH (1M) préparés respectivement à partir d'une solution HCl à 37% et des pelletes de NaOH avec une pureté élevée de $\geq 97\%$.

2. Station de traitement des eaux souterraines

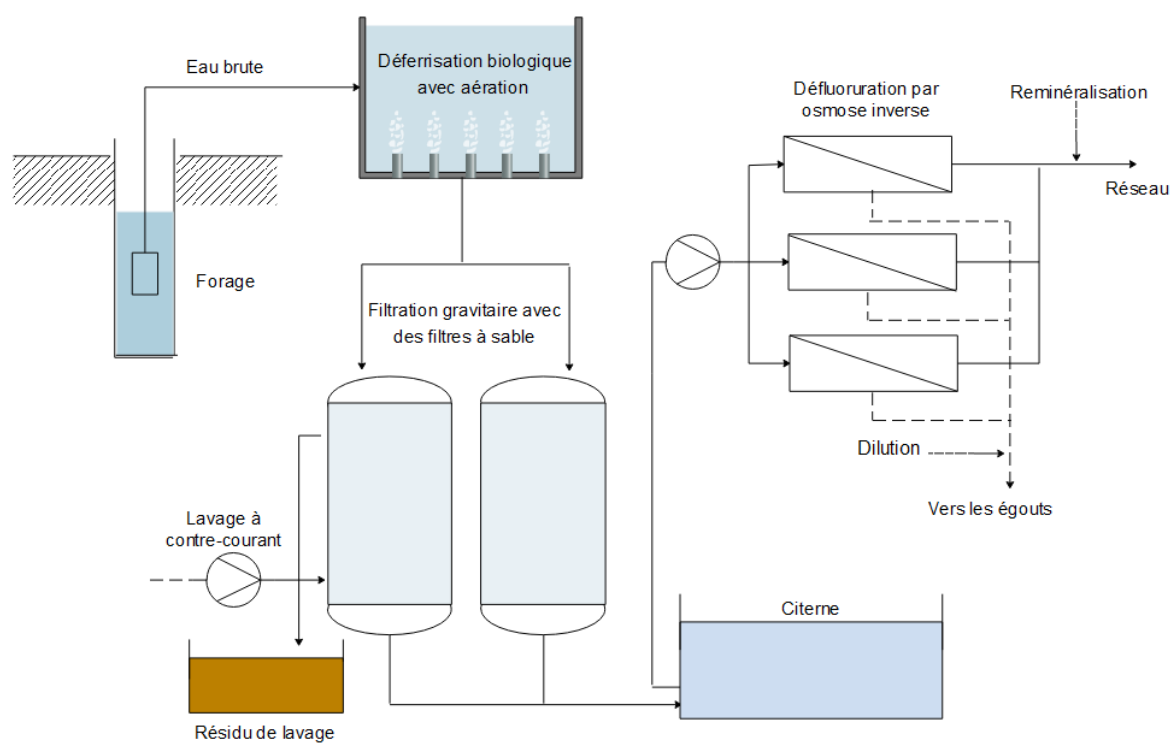
2.1. Description de la station étudiée

Les eaux souterraines de la région Kretinga (nord-est de la Lituanie, 12 km de la mer Baltique) sont caractérisées par un taux élevé en fer et en fluorure ce qui est très nuisible à la santé de la population de cette région (Tableau II.4). Pour la production de l'eau consommable à partir de ces eaux souterraines, un traitement est réalisé dans une station d'épuration des eaux souterraines ferrugineuses et fluorées au niveau de la région avec une capacité d'environ 400 m³/jour, ce qui permet de fournir une eau propre de consommation aux habitants d'une partie de la ville Kretinga. Le procédé de traitement implique d'abord l'oxydation du fer(II) en fer(III) par voie biologique avec aération. Les floccs formés sont ensuite retenus grâce aux filtres à sable, puis récupérés sous forme d'un résidu de lavage à contre-courant des filtres. L'étape de la défluoruration est ensuite réalisée par un processus membranaire d'osmose inverse. Dans ce processus, le perméat est reminéralisé avant distribution vers le réseau et le concentrât du processus de défluoruration par OI est dilué avant rejet dans les égouts. Un schéma descriptif du procédé est illustré dans la Figure II. 7. Trois points essentiels dans ce procédé semblent nécessaires à améliorer :

- La valorisation du résidu ferrique du lavage (RFL);
- Le traitement du concentrât;
- Le choix du procédé membranaire.

Tableau II. 4. Les caractéristiques des eaux souterraines fournies par la station de traitement pour la région Kretinga, Lituanie.

Paramètre	Unité	Valeur moyenne	Normes d'OMS	Normes Lituanienes	Normes Marocaines
pH	-	7.74	6.5-8.5	6.5 – 9.5	6.0 - 9.2
Conductivité	µs/cm à 25°C	689.50	< 1000	<2500	1300 - 2700
Fe	µg/L	775.00	< 300	<200	< 300
Na ⁺	mg/L	66.6	< 200	< 200	< 200
SO ₄ ²⁻	mg/L	134.10	< 200	<250	< 200
Cl ⁻	mg/L	16.80	< 250	< 250	350 - 750
F ⁻	mg/L	2.68	< 1.5	<1.5	0.7- 1.5
NO ₃ ⁻	mg/L	0.01	< 50	< 50	< 50

**Figure II. 7.** Représentation schématique de la station de traitement des eaux souterraines de la région Kretinga, Lituanie

2.2. Adsorbants utilisés pour le traitement du concentrât

Cette étude a pour objectif d'éliminer (ou diminuer) les ions fluorures présents dans le concentrât avant rejet dans les égouts, ce qui est nécessaire pour ne pas affecter l'environnement, avec une méthode disponible, pas cher et rentable. Pour cela deux types de matériaux disponibles ont été évoqués comme adsorbants pour l'ion fluorure : l'adsorbant naturel Opoka et le résiduel du lavage. Les deux adsorbants sont présentés en photographie sur la Figure II.8.

Opoka est une roche calcique et sédimentaire qui se produit en nord-est de l'Europe et en Russie. Les propriétés qualifiantes que possède cette roche vis-à-vis la purification de l'eau ont fait l'objective de plusieurs études (Brogowski and Renman 2004; Cucarella, Zaleski, and Mazurek 2007; Johansson and Gustafsson 2000). En Lituanie, cette roche est largement utilisable dans le domaine de la construction. De ce fait, nous avons pensé à étudier les déchets restants de cette roche comme un moyen de traitement par adsorption des ions fluorures présents dans le concentrât. Les petits cailloux de l'adsorbant naturel ont été écrasés et tamisés à travers une maille de 0,63 mm afin d'optimiser la surface adsorbante.

Le résiduel du lavage à contre-courant des filtres à sable ou le résiduel ferrique du lavage (RFL), qui est un composé ferreux et qui se caractérise par un aspect marron, a été également utilisé comme adsorbant pour l'élimination des ions fluorures dans le concentrât.

Avant les expériences, les deux adsorbants ont été séchés pendant 24 heures dans l'étuve à une température constante de 105°C pour éliminer l'humidité résiduelle. Après séchage, les adsorbants ont été maintenus hermétiquement dans un dessiccateur.



Figure II. 8. Adsorbants utilisés pour le traitement du concentrât ; (a) adsorbant naturel d'Opoka et (b) Résiduel ferrique du lavage à contre-courant

2.3. Caractérisation microscopique et spectroscopique des adsorbants

2.3.1. MEB-EDX :

L'étude de la microstructure de l'adsorbant opokaa été réalisée en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) Quanta 250 couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse élémentaire. Les échantillons analysés ont été séchés avant observation.

2.3.2. Fluorescence des rayons-X

Les échantillons des adsorbants (opoka et RFL) ont été également analysés avec la technique de la fluorescence des rayons-X (FRX) avec l'appareil NITON XLp, qui est un analyseur élémentaire simple à une seule unité et à haute performance fourni par Thermo Fisher Scientific (EUA). Avant l'analyse, le matériau doit être sec et bien homogénéisé. Pour cela l'échantillon à analyser a été séché pendant 2 heures à 150°C, jusqu'à ce que l'échantillon atteigne un poids constant. Ensuite, l'échantillon a été broyé et tamisé à une poudre fine jusqu'à ce que la fraction entière puisse passer à travers un tamis d'une maille de 125 µm. Ensuite, au moins cinq grammes de l'échantillon préparé doivent être placés dans une tasse d'échantillon FRX.

2.4. Outils du test d'adsorption

L'expérience de l'adsorption a été réalisée sur une série de six mixeurs individuels d'un Jar Test (modèle JLT6 de Fisher Scientific). Des quantités de 500 ml du concentrât étudié ont été versées dans les six bréchets de 1000 ml et mélangés à un taux constant de 120 tours par minute (TPM). Une fois le mélange a été lancé, différentes quantités des adsorbants secs ont été ajoutées (de 5g à 25g pour l'adsorbant Opoka et de 0.5g à 2.5g pour le cas du résiduel ferreux du lavage).

Après 30 min d'absorption, la solution obtenue dans des conditions statiques a été filtrée à travers le filtre papier "Wathman N°5" et le filtre "GF/A Wathman". Le filtrat collecté est ensuite prêt à analyser.

2.5. Analyses physico-chimiques de l'eau

2.5.1. Ions fluorures

Les concentrations des ions fluorures dans les échantillons étudiés ont été analysées par spectrophotométrie en utilisant l'instrument Spectroquant® Nova 60 fourni par MERCK (Allemagne).

2.5.2. Ions calcium

L'analyse des ions Ca^{2+} s'effectue par titration complexométrique. L'EDTA sodique est utilisé comme agent titrant après ajout de l'acide calcone carboxylique (calcon) et de la soude caustique, les résultats obtenus sont exprimés en mg/l.

2.5.3. Ions magnésium

La concentration en ions Mg^{2+} se détermine par calcul, on obtient cette concentration dans l'eau en soustrayant de la dureté totale à la concentration du calcium exprimée tous les deux en méq/L.

2.5.4. Ions hydrogénocarbonate

Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- ont été déterminés à travers un titrage acido-basique en utilisant un pH-mètre et une solution titrée d'acide chlorhydrique (0.02M). La teneur en HCO_3^- est exprimée en mg/L.

Considérant qu'une eau dont le pH est inférieur à 8,3 ne contient pas de carbonates, mais seulement des hydrogénocarbonates. Avec un titre alcalimétrique nul

2.5.5. Conductivité, TDS et pH

La conductivité et le TDS ont été suivis avec une sonde pour les mesures en solution adaptée à un EC/TDS-mètre de type HI 99301 fournis par HANNA instruments (France). L'appareil affiche simultanément la conductivité (ou TDS) et la température.

Le pH des solutions étudiées a été mesuré à l'aide d'un pH/mV/T multimètre de type Hi 8424 fournis par la société HANNA instruments (France).

2.6. Logiciel de simulation pour l'application des membranes

Les logiciels de simulation sont des programmes de conception qui estiment les performances des éléments et/ou des systèmes à membrane. Dans cette étude, nous avons utilisé un logiciel de simulation commerciale ROSA.9 (Dow, EUA) pour projeter les performances des membranes de nanofiltration pour la défluoruration des eaux souterraines de la région Kretinga après déferrisation.

Les données nécessaires pour créer une conception d'un système sont les suivantes :

- Eau d'alimentation: type de classification de l'eau, TDS ou analyse alimentaire, température et pH de l'alimentation.
- Configuration du système: Nombre d'étages, nombre d'étapes dans une passe, nombre de récipients sous pression pour chaque étage, nombre d'éléments dans chaque récipient, type d'élément, flux de perméat, flux d'alimentation et taux de récupération.

| Partie III : Résultats et Discussions

| Chapitre I :

Caractérisation des membranes organiques
de nanofiltration et d'osmose inverse

1. Introduction

Il existe une variété de membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, chaque membrane NF/OI ayant ses propres performances vis-à-vis leurs caractéristiques spécifiques et leurs performances dans une séparation en solutions aqueuses. Généralement, la relation entre la performance de la membrane et ses caractéristiques n'est toujours pas claire qui est dû aux données insuffisantes offertes par le fournisseur sur le matériau membranaire. De ce fait, dans un première chapitre, une caractérisation compréhensive détaillée a été menée sur deux membranes NF (NF270 et NF90) et trois membranes OI (BW30LE, BW30 et SW30HR), en termes, de perméabilité, de la charge de surface, de la morphologie de surface et des paramètres de mouillabilité.

2. Caractérisation hydrodynamique des membranes NF/OI

2.1. Perméabilité hydraulique à l'eau pure

La perméabilité hydraulique (L_w) des différentes membranes NF/OI étudiées a été mesurée avec de l'eau pure sous différentes pressions de fonctionnement. Les valeurs de flux d'eau obtenues pour les différentes membranes examinées et leurs variations en fonction de la pression sont présentées sur la Figure. III.1. L'évolution linéaire du flux avec la pression transmembranaire montre que la loi de Darcy, décrite par l'équation I-21 est valide. Cette linéarité est représentée par une pente qui correspond à la perméabilité hydraulique à l'eau pure (L_w).

En nanofiltration, le flux du perméat est plus élevé pour la NF270 par rapport à la NF90. D'autre part, la BW30LE est la membrane d'osmose inverse la plus perméable par rapport à BW30 et SW30HR. La caractéristique de perméabilité élevée indique généralement une porosité élevée ou/et une taille élevée des pores (Kelewou et al. 2011; Pontié et al. 2008). Il est noté également que les membranes NF étaient plus perméables que les membranes OI, sachant que ces dernières possèdent une structure dense (des pores très étroits) au niveau de la couche active. Les valeurs des perméabilités hydrauliques à l'eau pure (L_w) de membranes, comparées à ceux trouvés dans la littérature, sont listées dans le Tableau III.1.

Dans cette étude, les résultats obtenus de la perméabilité hydraulique avec de l'eau pure pour les différentes membranes étudiées de NF et d'OI se trouvent dans la plage des résultats trouvés dans la littérature. Ce qui peut nous permettre de dire que les tests hydrauliques réalisés avec le pilote étudié sont valides pour les membranes sélectionnées.

Figure III. 1. Flux de l'eau pure en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes membranes NF et OI étudiées (T=25°C ; pH=6.5)

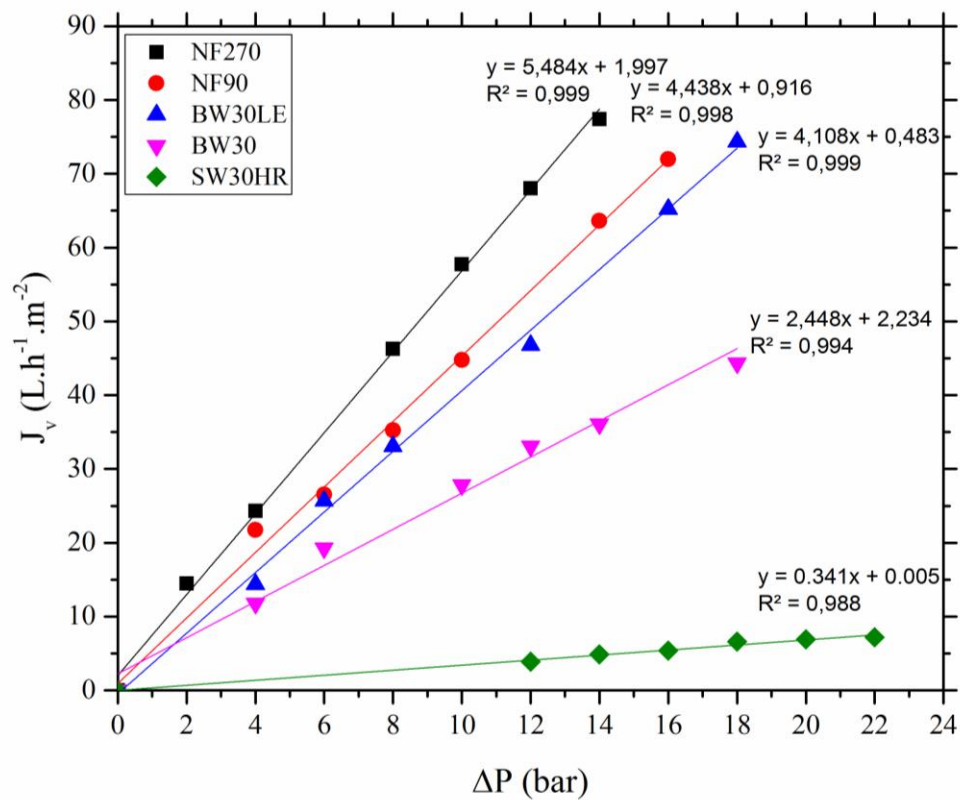


Tableau III. 1. Perméabilité hydraulique à l'eau pure (L_w) des membranes étudiées

Type de Membrane	$L_w (\pm 0.7)$ (L/h.bar.m ²)	Perméabilité des membranes dans la littérature	
		L_w (L/h.bar.m ²)	Références
NF270	5.48	5.1-14.86	(Kelewou et al. 2011, Pontié et al. 2008)
NF90	4.44	6.05-11.2	(Tang et al. 2009, Yüksel et al. 2013)
BW30LE	4.11	2.77-5.32	(Altaee and Sharif 2014, Teychene et al. 2013)
BW30	2.45	1.97-3.50	(Kelewou et al. 2011, Yüksel et al. 2013)
SW30HR	0.38	<1.0	(Mohamedou et al. 2010; Reimund et al. 2016)

2.2. Perméabilité hydraulique aux solutions électrolytiques

Les tests de perméabilité sur les membranes NF/OI ont été ensuite réalisés avec deux solutions électrolytiques à 0.1M. Les Figures (III.2) et (III.3) représentent l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression appliquée respectivement pour le cas de l'électrolyte NaCl et de Na₂SO₄. Il est noté que le flux de perméat a augmenté linéairement avec la pression pour les deux solutions salées, cette linéarité observée confirme le modèle Spiegler-Kedem qui est décrit par l'équation I-28. La perméabilité hydraulique avec la solution d'électrolyte, noté par L_w' , est obtenue à partir de la pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine donne la pression critique P_c et qui décrit le moment où la pression transmembranaire est égale à la pression osmotique.

Avec les solutions électrolytiques en NaCl et en Na₂SO₄, les membranes NF et OI ont suivi le même ordre de perméabilité. Les valeurs des paramètres de membrane L_w' et P_c sont listés dans le Tableau III.2

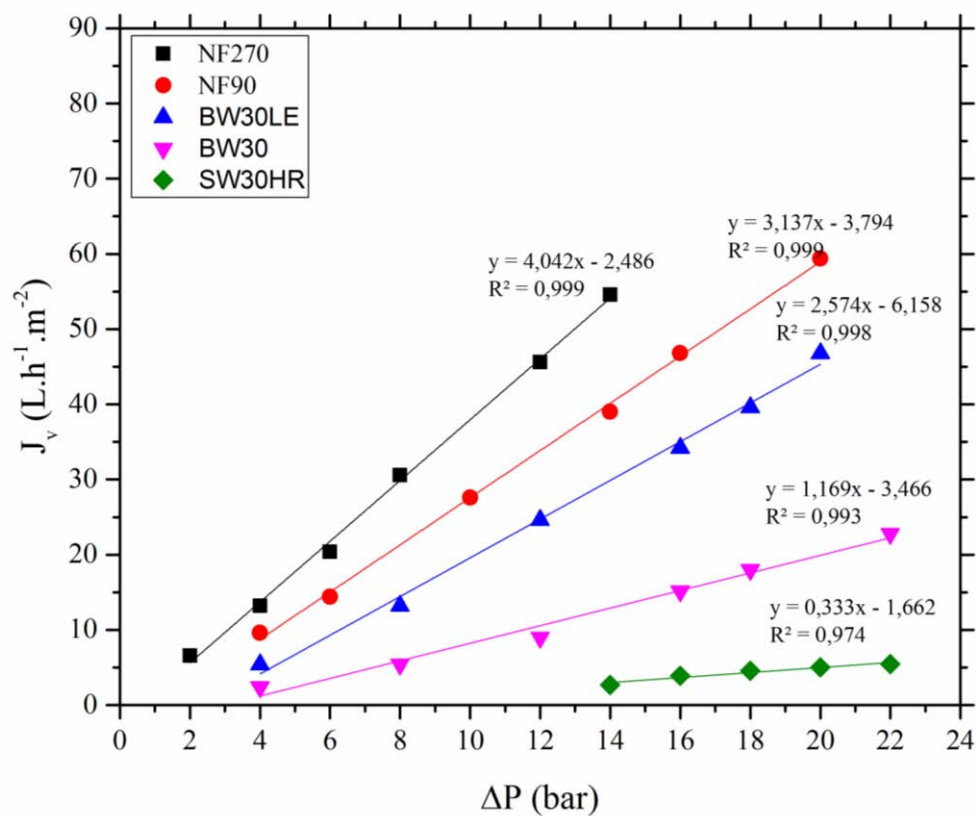


Figure III. 2. Flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes membranes NF et OI étudiées avec une solution électrolytique en solutions NaCl (0.1M) à une température de 25°C

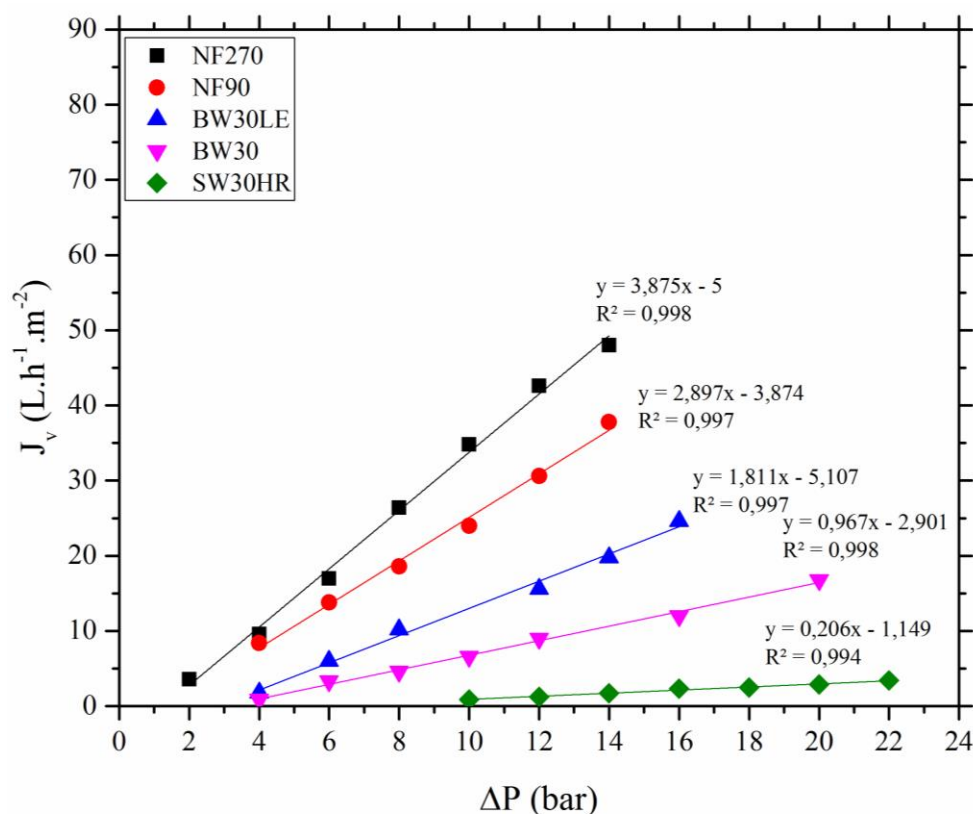


Figure III. 3. Flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes membranes NF et OI étudiées avec une solution électrolytique en Na₂SO₄ (0.1M) à une température de 25°C

Tableau III. 2. Les perméabilités hydraulique aux solutions salines (L_w') comparées à celles à l'eau pure avec les pressions critiques correspondantes aux différentes membranes NF et OI

Type de membrane	Eau pure	Solution en NaCl à 0.1M		Solution en Na ₂ SO ₄ à 0.1M	
	$L_w (\pm 0.7)$	$L_w' (\pm 0.3)$	$P_c (\pm 0.1)$	$L_w' (\pm 0.3)$	$P_c (\pm 0.1)$
	(L/h.bar.m ²)	(L/h.m ² .bar)	(bar)	(L/h.m ² .bar)	(bar)
NF270	5.48	4.04	0.62	3.88	1.29
NF90	4.44	3.14	1.21	2.90	1.33
BW30LE	4.11	2.57	2.40	1.81	2.82
BW30	2.45	1.17	2.97	0.97	2.99
SW30HR	0.38	0.33	5.03	0.21	5.48

À partir du Tableau III.2, on peut noter que dans les mêmes conditions de fonctionnement, la perméabilité hydraulique des membranes aux solutions salines (L_w') était inférieure à celle à l'eau pure (L_w). Cette diminution de la perméabilité est expliquée par la contraction des pores de la couche active des membranes en présence d'un soluté (Huang et al. 2008). Cette contraction des pores était plus importante dans le cas de l'électrolyte Na_2SO_4 qu'en présence des sels NaCl , ce qui peut être expliqué par leurs différentes énergies d'hydratation ($E_{\text{Hyd-NaCl}} < E_{\text{Hyd-Na}_2\text{SO}_4}$). Cela peut être également confirmé en se basant sur les valeurs de la pression critique (P_c) qui est la pression de démarrage du flux de perméat. Le flux de perméat à travers les membranes NF commence au-dessous d'une pression de 1.5 bar, tandis qu'avec les membranes OI, le flux de perméat est obtenu en appliquant une pression supérieure à 2.4 bars. Cela veut dire que la perméabilité des membranes NF, ayant des pores plus ouverts que ceux des membranes d'OI, dépend moins de la pression osmotique, surtout en présence des sels monovalents.

3. Caractérisation électrique des membranes NF/OI

En plus de l'exclusion stérique (ou de taille), l'exclusion de charge (ou l'exclusion diélectrique) peut influencer également sur les mécanismes de la séparation membranaire (Ribau et al. 2005). La charge des membranes de nanofiltration (NF270 et NF90) et d'osmose inverse (BW30, BW30LE et SW30HR) a été évaluée à travers des mesures de potentiel d'écoulement. L'influence de la concentration et du type de l'électrolyte à différents niveaux de pH a été également étudiée dans ce travail.

3.1. Détermination du point isoélectrique (PIE)

La Figure III.4 montre le comportement du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les quatre membranes étudiées (NF270, NF90, BW30LE et BW30). De plus, la figure révèle le point isoélectrique (PIE) pour chaque membrane.

La Figure III.4 montre que le PIE dépend du pH et que les membranes étudiées sont légèrement chargées positivement pour des pH faibles, mais par contre les charges deviennent négatives lorsque le pH augmente. Ce comportement électrique (ou de charge) d'une membrane en solution est relatif à la présence des groupes fonctionnels de la couche active et à l'adsorption spécifique des ions sur la surface (Bandini and Mazzoni 2005, Saffaj et al. 2005).

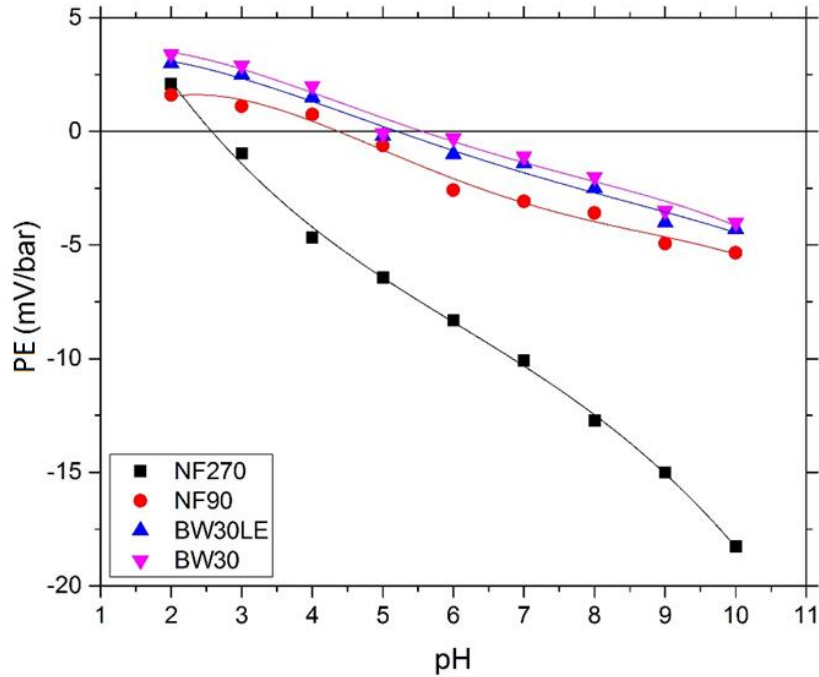


Figure III. 4. Evolution du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les membranes NF/OI étudiées avec une solution en KCl (1mM) à 20°C.

La couche active des membranes étudiées est en polyamide aromatique avec deux groupes fonctionnels : acide carboxylique et amine. En passant du milieu acide au milieu alcalin, la couche active de ces membranes connaît différents changements chimiques. À de faibles valeurs de pH, la charge positive de la membrane provient de la protonation des groupes fonctionnels amine. Dans le cas inverse où le pH est élevé, la forte charge négative provient d'un degré plus élevé de déprotonation des groupes fonctionnels carboxyliques (Bauman et al. 2013, Hilal et al. 2015). Les résultats des mesures du potentiel d'écoulement pour les différentes membranes sont listés dans le Tableau III.3.

Tableau III. 3. Le coefficient du potentiel d'écoulement (SP) et le point isoélectrique (PIE) des membranes NF et OI étudiées

Type de membrane	NF270	NF90	BW30LE	BW30
Charge à pH neutre	négative	négative	négative	négative
SP (mV/bar) à pH neutre (± 0.1)	-9.4	-2.6	-2.1	-2.0
IEP (KCl 1mM) (± 0.3)	2.6	4.3	5.2	5.5

Comme l'indiquent la Figure III.4 et le Tableau III.3, le point isoélectrique pour les quatre membranes était situé entre 2.6 et 5.5. Le tracé de la courbe des mesures du potentiel d'écoulement et la position du point isoélectrique sont assez similaires pour les membranes NF90, BW30LE et BW30 avec des écarts presque constants entre les courbes pour les différents pH. Ainsi, ces membranes ont eu des modifications chimiques mineures de la couche active par rapport à la NF270 même si que toutes les membranes étudiées étaient en polyamide. Cette différence au niveau du comportement chimique de la couche active, qui est due généralement aux différents processus de polymérisation, peut être remarquée dans les résultats des expériences de la rétention sélective des ions vu que les membranes possèdent différentes charges (Nicolini et al. 2016).

3.2. Influence de la concentration sur le PIE

Afin d'étudier l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le point isoélectrique de la membrane, des mesures du potentiel d'écoulement ont été effectuées avec des solutions en KCl à différentes concentrations (10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M). La Figure III.5 représente l'évolution du coefficient du potentiel d'écoulement (SP) en fonction du pH à différentes concentrations en KCl pour la membrane NF270.

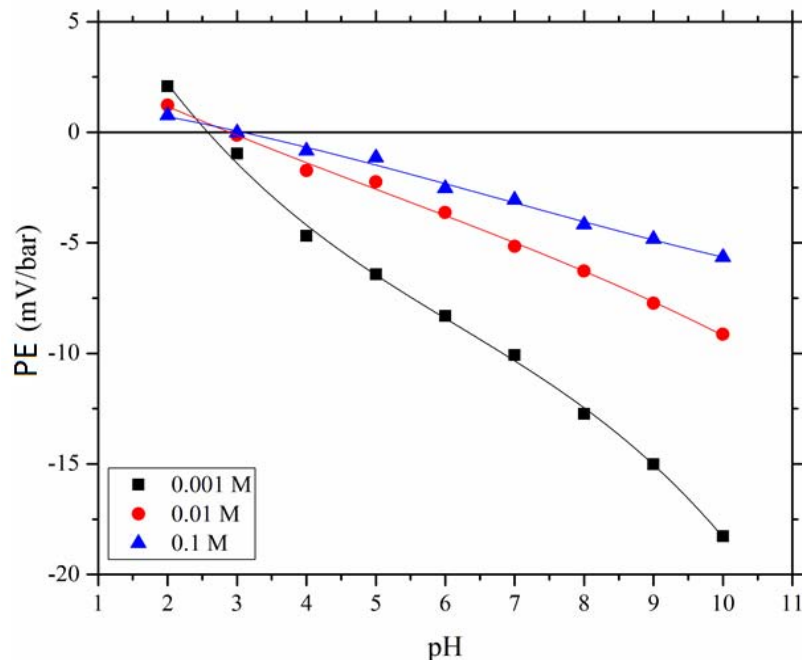


Figure III. 5. Evolution du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les différentes concentrations en KCl (Membrane NF270, T=20°C)

Comme prévu, le potentiel d'écoulement a diminué avec l'augmentation de la concentration en sel KCl dû au phénomène de neutralisation par compression de la double couche (Sbaï et

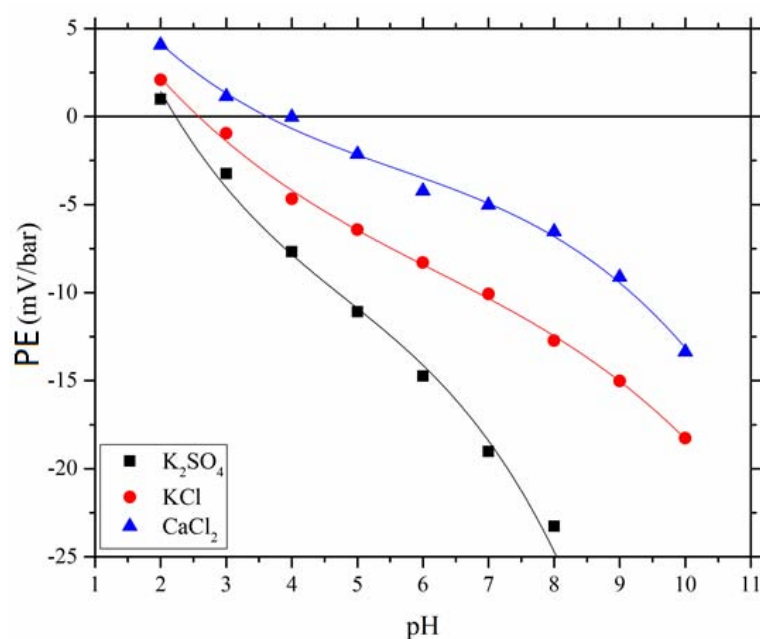
al. 2003). Comme le montre la Figure III.5, l'allure de la courbe du potentiel d'écoulement en fonction du pH est proche de l'abscisse x pour la concentration en KCl de 10^{-1} M, ce qui veut dire que l'effet de la charge de la membrane est complètement éliminé lorsque la concentration en sel est suffisamment élevée. Il est également noté que le PIE de la membrane NF270 a augmenté de 2,6 à 3 respectivement avec l'augmentation de la concentration de 10^{-3} M à 10^{-1} M. Cela signifie que la concentration de la solution KCl affecte la charge de la membrane. La dépendance du PIE par rapport à la concentration de la solution est attribuée à l'acquisition de la charge par adsorption d'ions sur la couche active de la membrane (Morão et al. 2006).

À des concentrations élevées, les charges de la membrane NF270 sont censées être totalement neutralisées par les contre-ions présents dans la solution, de ce fait, les mécanismes de séparation dans ce cas seront influencés seulement par l'effet stérique ou de taille.

3.3. Influence de la nature de l'électrolyte sur le PIE

Les mesures du potentiel d'écoulement réalisées sur la membrane NF270 peuvent nous permettre également de mettre en évidence l'adsorption spécifique d'ions à la surface de la membrane. Pour cela, L'influence de la nature de l'électrolyte sur le PIE de la membrane a été étudiée à travers trois solutions de même concentration (10^{-3} M) mais de différent type de sel (KCl, K_2SO_4 et $CaCl_2$). La Figure III.6 révèle l'évolution du coefficient du potentiel

d'écoulement
du pH pour les
différentes
électrolytiques



en fonction
trois
solutions
étudiées.

Figure III. 6. Evolution du coefficient du potentiel d'écoulement (PE) en fonction du pH pour les différentes solutions électrolytique (KCl, CaCl₂ et K₂SO₄) (NF270, [Sel]=10⁻³ M, T=20°C)

L'interaction des ions indifférents étudiés avec la surface n'est pas de nature purement électrostatique vu que d'autres forces supplémentaires mises en jeu peuvent être de nature physique ou chimique (Fievet and Szymczyk 2002). La Figure III.6 montre que l'adsorption spécifique de cations déplace le PIE vers les pH plus élevés, alors que l'adsorption spécifique d'anions déplace celui-ci vers les pH plus bas.

Le PIE ne peut donc être considéré comme une propriété intrinsèque d'un matériau membranaire amphotère, mais il est une caractéristique d'un système membrane-solution.

4. Caractérisation morphologique et analyse élémentaire des membranes NF/OI

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la dispersion d'énergie aux rayons-X (EDX) sont parmi les techniques de caractérisation membranaire existantes les plus utilisées (Hurwitz et al. 2010, Nicolini et al. 2016, Ríos et al. 2007). Les images de la Figure III.7 représentent les vues de surface pour les cinq membranes étudiées de NF et d'OI avec un agrandissement ×5000.

L'analyse morphologique avec le MEB a révélé que la structure de la surface active est différente pour le cas des membranes de NF (NF270 et NF90), tandis que pour celle des membranes d'osmose inverse (BW30, BW30LE et SW30HR) est presque la même. D'après les images de la Figure III.7, la NF270 est la membrane la plus lisse comparée à la NF90 qui possède une structure très rugueuse comparée aux autres membranes étudiées. Une étude précédente sur les mêmes membranes, qui a été basée sur la technique de l'AFM (microscopie à force atomique) (Dach 2008), confirme l'interprétation des résultats de l'analyse par le MEB. La rugosité de la surface des membranes NF90, BW30 BW30LE et SW30HR peut avoir un effet négatif sur les mesures de l'angle de contact (Tang et al. 2009).

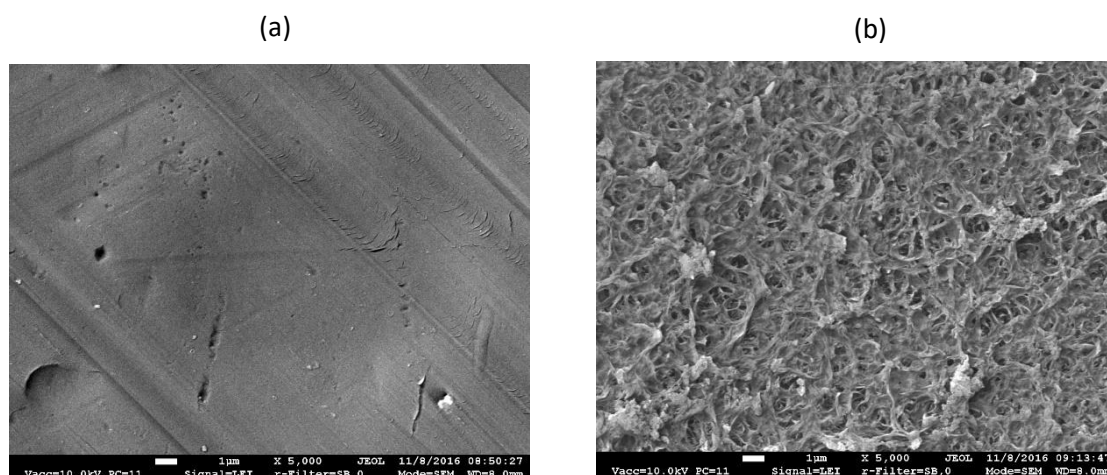
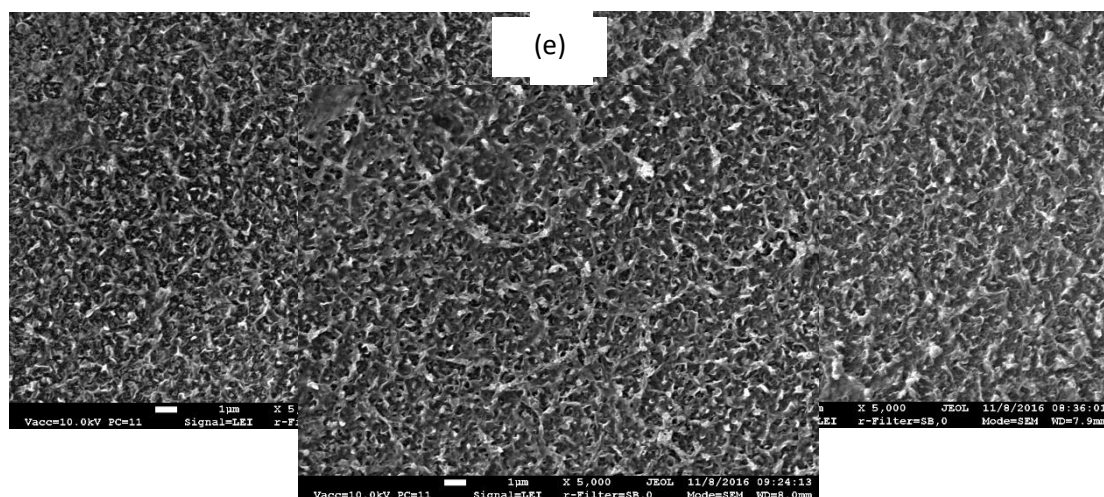


Figure III. 7. Vues (a) et (b) des membranes étudiées; (a) NF270, (b) NF90, (c) BW30LE, (d) BW30 et (e) SW30HR (Aggrandissement $\times 5\,000$)

Les résultats de l'analyse des spectres EDX (Annexe 1) des membranes vierges de nanofiltration et d'osmose inverse listés sur le Tableau III. 4 confirment que la composition chimique de leur couche active est la même et montrent qu'elles sont fabriquées à partir d'un



même matériau.

Tableau III. 4. Analyse élémentaire de la surface des membranes NF et OI étudiées

Type de membrane	%C	%O	%S
NF270	81.05	13.73	5.21
NF90	81.76	14.21	4.02
BW30LE	81.47	14.19	4.34

BW30	82.25	13.95	3.80
SW30HR	80.59	15.17	4.24

L'analyse élémentaire montre que les cinq membranes sont constituées de carbone, d'oxygène et de soufre avec pratiquement les mêmes pourcentages. Le soufre peut être attribué à la présence de polysulfone du support alors que le carbone et d'oxygène sont attribués à la couche active (Al-Amoudi and Farooque 2005, Diop 2010).

La différence de structure de la couche active des membranes NF et OI étudiées peut être utile pour expliquer les différences des taux de rejet en sels et de perméabilité notées lors des expériences de filtration; étant donné que les propriétés séparatrices d'une membrane sont liées à sa couche active.

5. Phénomènes de mouillabilité et analyse interfaciale des membranes NF/OI

5.1. Evaluation qualitative du degré d'hydrophilie

L'hydrophilie des différentes membranes étudiées a été déterminée à l'aide des mesures de l'angle de contact (θ) par la méthode de la goutte posée comme il est décrit dans le chapitre précédent (Chapitre II). Les images de la Figure III.8 représentent l'étalement des gouttes posées sur la surface des différentes membranes étudiées.

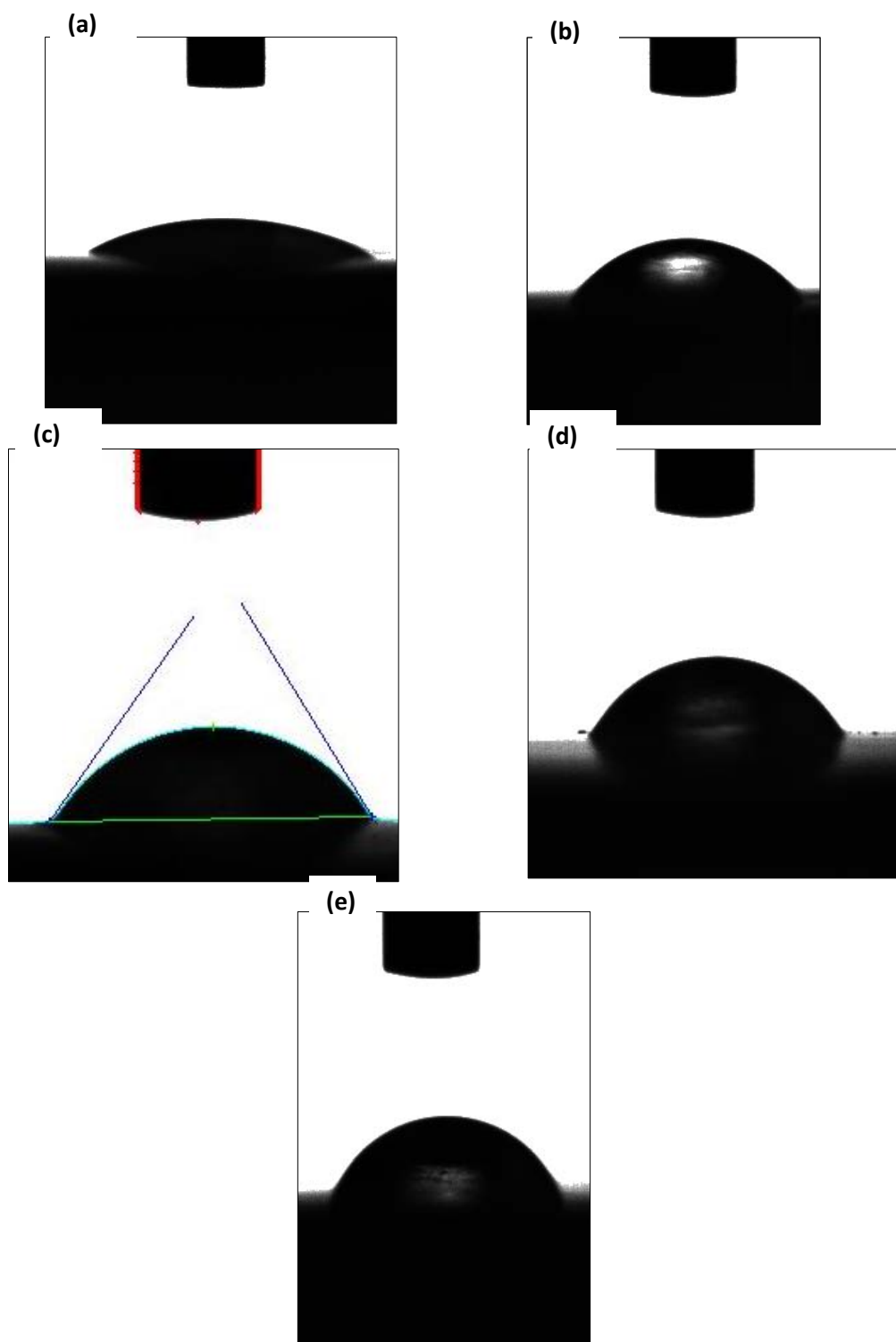


Figure III. 8. Images des gouttes d'eau pure posées sur la surface des membranes étudiées de nanofiltration; (a) NF270 et (b) NF90, et d'osmose inverse; (c) BW30LE, (d) BW30 et (e) SW30HR, à une température de 20°C

Comme le montre la Figure III.8, l'étalement des gouttes de l'eau pure était différent pour chaque surface membranaire. Le degré d'étalement a été évalué à travers les mesures de

l'angle de contact en appliquant une ligne tangente du point de contact de la goutte du long de l'interface liquide-vapeur sur le profil de la goutte (Figure III. 8. c). Les résultats des mesures de l'angle de contact avec de l'eau pure sont listées dans le Tableau III.5.

Tableau III. 5. Valeurs de l'angle de contact mesurées avec de l'eau pure pour les membranes étudiées de NF et d'OI à une température de 20°C

Type de Membrane	Angle de contact θ (°)		
	Dans cette étude	Dans la littérature	
		Valeurs	Références
NF270	33.2 ± 0.96	28.0 - 51.4	(Norberg et al. 2007, Pontié et al. 2008, Subramani and Hoek 2008)
NF90	45.2 ± 0.37	11.0 - 67.5	(Comerton et al. 2008, Nicolini et al. 2016, Norberg et al. 2007, Pontié et al. 2008)
BW30LE	53.3 ± 0.56	42.0 - 87.6	(Dach 2008, C. Y. Tang et al. 2009, Wang et al. 2012)
BW30	58.0 ± 1.26	43.8 - 76.0	(Boussu et al. 2006, Norberg et al. 2007, Pontié et al. 2008, Simon et al. 2009)
SW30HR	59.1 ± 0.45	32.0 - 39.0	(Baek et al. 2012, Zou et al. 2011)

Les valeurs de l'angle de contact des membranes NF et OI étudiées étaient inférieures à 90° (varie de 33 à 59°), ce qui signifie qu'elles possèdent une surface hydrophile. En général, plus l'angle de contact est inférieur, plus le matériau est hydrophile (Baek et al. 2012), c'est le cas de la NF270. Les surfaces des membranes d'osmose inverse BW30 et SW30HR ont des angles de contact comparables et elles sont les moins hydrophiles par rapport aux autres membranes.

Comme le montre le Tableau III. 5, les angles de contact diffèrent significativement de ceux mentionnés dans la littérature. Cette différence de résultats peut être due aux divers facteurs tels que la température, l'humidité, le temps de mesure, le volume de la goutte, la pureté de l'eau et la méthode de mesure de l'angle de contact.

L'angle de contact d'eau pure peut évaluer directement l'hydrophilie de la surface d'une membrane, qui est principalement contrôlée par des interactions électrostatiques et/ou liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes fonctionnels de surface de la couche active (Nicolini et al. 2016). L'hydrophilie dans le cas des membranes en polyamide est liée à la présence de groupes fonctionnels carboxyliques et amines capables d'interagir avec les molécules d'eau par des liaisons hydrogène (Li et al. 2013, Nicolini et al. 2016).

5.2. Détermination des composants de tension superficielle γ^{LW} , $\gamma^{(-)}$ et $\gamma^{(+)}$

Les composants de tension superficielle des membranes NF et OI étudiées ont été dérivées à partir de l'approche acide-base décrite par la méthode de van Oss et al. (1990); en utilisant les résultats des mesures de l'angle de contact d'eau pure, de formamide et de diiodométhane avec des valeurs connues de leurs propriétés de tension superficielle, puis en se basant sur l'équation I-18 pour déduire le composant de tension superficielle de Lifshitz van der Waals (γ^{LW}), de l'acide (ou d'accepteur d'électron) $\gamma^{(+)}$ et de la base (ou donneur d'électron) $\gamma^{(-)}$ de la surface solide de la couche active des membranes NF et OI étudiées. Les résultats obtenus de l'angle de contact avec les différents solvants étudiés et les valeurs calculées des composants de tension superficielle de l'approche acide-base sont listés dans le Tableau III.6.

Tableau III. 6. Les angles de contact mesurés et les composants de tension superficielle évalués pour les membranes NF et OI étudiées

Type de membrane	Angle de contact (θ°)			Composants de tension superficielle (mJ/m ²)		
	$\theta_{\text{Eau pure}}$	$\theta_{\text{Formamide}}$	$\theta_{\text{Diiodométhane}}$	γ^{LW}	$\gamma^{(+)}$	$\gamma^{(-)}$
NF270	33.2 ± 0.96	31.2 ± 1.16	59.5 ± 0.78	28.9 ± 0.45	2.6 ± 0.22	44.1 ± 1.85
NF90	45.2 ± 0.37	21.4 ± 0.8	64.2 ± 0.59	26.2 ± 0.34	7.0 ± 0.36	24.2 ± 0.61
BW30LE	53.3 ± 0.56	41.6 ± 0.55	43.9 ± 0.46	37.6 ± 0.21	0.6 ± 0.11	25.9 ± 1.10
BW30	58.0 ± 1.26	31.4 ± 1.23	56.3 ± 0.79	30.7 ± 0.46	4.6 ± 0.59	14.1 ± 1.81
SW30HR	59.1 ± 0.45	46.2 ± 0.3	43.2 ± 0.71	37.9 ± 0.34	0.3 ± 0.07	21,5 ± 0.75

L'analyse quantitative des composants de la tension superficielle de l'approche acide-base par les valeurs de l'angle de contact a montré que les membranes étudiées possèdent à la fois les deux fonctionnalités polaires (donneur d'électrons et accepteur d'électrons) ce qui est cohérent

avec les membranes NF/OI polyamide traitées dans la littérature (Brant and Childress 2002, Comerton et al. 2008, Hurwitz et al. 2010).

Le composant de tension superficielle Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) pour les membranes étudiées varie avec des valeurs allant de 26,2 à 37,9 mJ/m². Cependant, il est bien connu dans la littérature scientifique que la contribution des forces de Lifshitz-van der Waals à l'énergie libre interfaciale soit toujours attrayante ou nulle (Van Oss and Giese 1995).

Selon les résultats obtenus, toutes les membranes NF et OI étudiées possèdent un caractère donneur d'électron vu que les valeurs $\gamma^{(-)}$ étaient largement supérieures aux valeurs de $\gamma^{(+)}$, ce qui confirme les résultats obtenus sur l'étude du potentiel d'écoulement qui ont montré que les membranes étaient chargées négativement. Dans un autre point et selon les expériences de Van Oss et Giese (1995), une valeur de $\gamma^{(-)}$ qui est supérieure à 27.9 mJ/m² représente une surface hydrophile, tandis que le cas inverse indique une surface hydrophobe. Contrairement à l'analyse qualitative par les valeurs de l'angle de contact avec de l'eau pure, la surface des membranes NF90, BW30, BW30LE et SW30HR est devenu hydrophobe vu que leurs valeurs de $\gamma^{(-)}$ étaient inférieures à 27.9 mJ/m², de ce fait, les caractéristiques de mouillabilité des membranes ne peut pas être attribuées seulement à travers les valeurs des mesures de l'angle de contact avec de l'eau pure, mais également à travers une analyse interfaciale.

5.3. Détermination de l'énergie libre d'adhésion et de cohésion

L'énergie d'adhésion ΔG_{12} et l'énergie libre interfaciale ΔG_{121} entre la surface solide de la membrane étudiée (1) et l'eau (2) sont déterminées respectivement par l'application des équations I-19 et I-20 en se basant sur les composants de la tension superficielle de l'eau pure et de ceux calculés pour la membrane. Les résultats obtenus de ΔG_{12} et ΔG_{121} pour les différents types de membranes étudiées sont listés dans le Tableau III.7.

Tableau III. 7. Energie libre d'adhésion ΔG_{12} et l'énergie libre de cohésion ΔG_{121} des membranes étudiées de NF et d'OI

Type de membrane	NF270	NF90	BW30LE	BW30	SW30HR
ΔG_{12} (mJ/m ²)	-133.55	-124.20	-116.48	-111.32	-109.85
ΔG_{121} (mJ/m ²)	20.95	-1.46	-3.23	-16.07	-11.43

D'après les résultats présentés dans le Tableau III.7, la NF270 était la membrane la plus mouillante ($\Delta G_{12} = -133.55$ mJ/m²) comparant aux autres membranes étudiées, tandis que la

SW30HR était la moins mouillante ($\Delta G_{12} = -109.85 \text{ mJ/m}^2$). D'autre part les membranes étudiées possèdent une énergie libre interfaciale assez faible, ce qui est compatible avec les membranes en polyamide NF/OI étudiées dans la littérature (Comerton et al. 2008, Hurwitz et al. 2010, Subramani and Hoek 2008).

Selon les expériences de Van Oss and Giese (1995), une valeur positive de l'énergie libre interfaciale représente une surface hydrophile, tandis que la valeur négative représente une surface hydrophobe. En se basant sur cette règle pour les membranes étudiées, nous pouvons dire que la NF270 possède une surface hydrophile vu que $\Delta G_{121} > 0$, alors que pour les autres membranes (NF90, BW30, BW30LE et SW30HR) avaient un caractère hydrophobe ($\Delta G_{121} < 0$).

5.4. Corrélation entre perméabilité hydraulique (L_w), angle de contact (θ) et l'énergie d'adhésion (ΔG_{12})

Pour comprendre plus, une corrélation a été réalisée sur une représentation graphique (Figure III. 9) entre les résultats de perméabilité hydraulique (L_w), des angles de contact avec l'eau pure et des énergies d'adhésion obtenus à travers les membranes de NF et d'OI étudiées.

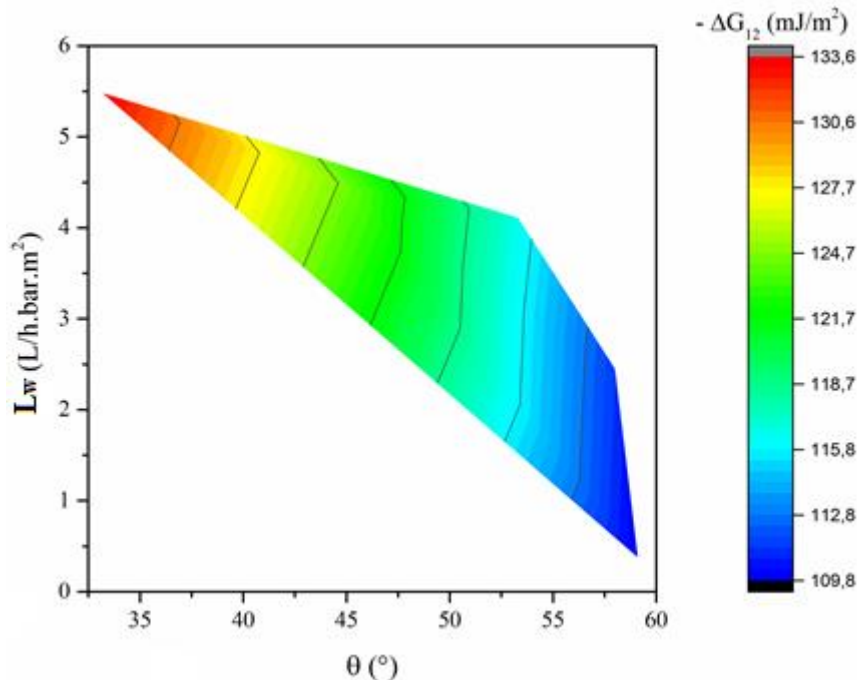


Figure III. 9. Caractéristiques de perméabilité (L_w) et de mouillabilité (θ et $-\Delta G_{12}$) des membranes NF et OI.

D'après la Figure III.9, il est clairement remarqué qu'un degré important de mouillabilité est caractérisé par un faible angle de contact. Dans un autre point, une mouillabilité importante d'une membrane vis-à-vis de l'eau comme solvant a un effet positif sa perméabilité hydraulique (Mänttari et al. 2004).

6. Conclusion

Cette étude nous a permis dans un premier temps de caractériser les différentes membranes de nanofiltration NF270 et NF90 et d'osmose inverse BW30, BW30LE et SW30HR. Les tests de perméabilité sur les membranes sélectionnées ont montré que la caractéristique de perméabilité élevée d'une membrane indique généralement une porosité élevée des pores. L'étude de la charge de surface sur les différentes membranes nous montre que la NF270, NF90, BW30 et BW30LE ont un comportement amphotère, elles sont chargées positivement pour des pH inférieurs respectivement à 2.6, 4.3, 5.2 et 5.5; tandis qu'elles sont chargées négativement pour des pH supérieurs au point isoélectrique.

L'analyse morphologique avec le MEB a révélé que la structure de la surface active est complexe et rugueuse pour le cas de la NF90, comparant à la NF270 qui possède une surface lisse. Tandis que, la structure de la surface active des membranes d'osmose inverse (BW30, BW30LE et SW30HR) est presque la même. Ainsi, les résultats de l'analyse EDX des membranes vierges de nanofiltration et d'osmose inverse confirment qu'elles sont préparées à partir d'un même matériau.

Les mesures de l'angle de contact sur la surface des membranes de NF et d'OI étudiées nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes de mouillabilité. L'analyse des tensions superficielles membranaires et de l'énergie libre interfaciale en utilisant les valeurs d'angles de contact de l'eau pure, du formamide et du diiodométhane a montré que la membrane NF270 était la membrane la plus hydrophile ($\theta=33.2^\circ$) et la membrane la plus mouillante ($\Delta G_{12} = -133.55 \text{ mJ/m}^2$) avec une valeur positive de l'énergie libre interfaciale ($\Delta G_{121} = 20,95 \text{ mJ/m}^2$) comparant à NF90, BW30LE, BW30 et SW30HR ($\Delta G_{121} < 0$).

| Chapitre II :

Mécanismes du transfert des sels en
nanofiltration et en osmose inverse

1. Introduction

Afin de comprendre les résultats des différentes caractéristiques étudiées dans le chapitre précédent, des expériences de séparation à échelle laboratoire ont été menées sur les rétentions des différents sels en solutions avec les membranes NF et OI étudiées. Les mesures expérimentales ont été utilisées par la suite pour étudier les mécanismes de transfert de matière à travers les membranes sélectionnées, en se basant sur l'approche de Spiegler-Kedem-Katchalsky.

Dans ce chapitre, nous exposons et discutons les résultats obtenus au cours de nos travaux effectués au sein du Laboratoire Chimie Appliquée de la FST-USMBA de Fès.

2. Rétention des chlorures et sulfates

Les caractéristiques de performance des membranes étudiées de nanofiltration et d'osmose inverse ont été évaluées et comparées en suivant la rétention des ions chlorure et sulfate sous différentes conditions de fonctionnement.

2.1. Effet de la pression appliquée

L'évolution de la rétention des ions de la solution de NaCl par les membranes de NF et d'OI a été suivie en fonction de la pression comme l'indique la Figure III.10. La rétention du NaCl augmente avec l'augmentation de la pression appliquée, et peut même atteindre un seuil pour certains cas.

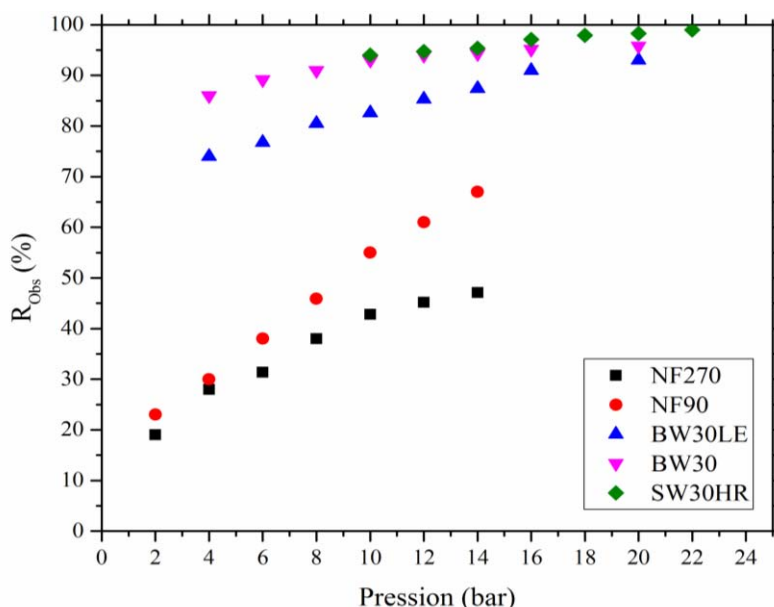


Figure III. 10. Rétention du NaCl en fonction de la pression appliquée pour les membranes NF et OI (NaCl 10^{-3} M, pH= 6.4, Y=5%, T=25°C).

L'ordre de rétention suivant observé avec les membranes étudiées, SW30HR > BW30 > BW30LE > NF90 > NF270, est proportionnel à l'ordre de seuil de coupure (ou de la taille des pores) de ces membranes. Cela a été également observé dans des publications antérieures (Boussu et al. 2006, Kelewou et al. 2011, Pontié et al. 2008).

Comme prévu, les membranes d'OI BW30LE, BW30 et SW30HR ont montré la meilleure performance. À des pressions élevées, leurs retentions du sel NaCl sont les plus élevées et presque identiques pour les trois membranes examinées. Pour les membranes NF, qui possèdent des pores plus larges, ont présenté un rejet plus faible du NaCl par rapport aux membranes d'OI. À des faibles pressions, les membranes NF270 et NF90 sont identiques en termes de rejet du NaCl, mais à partir de 6 bars la NF90 prend l'avantage. Cela peut être attribué aux processus de transfert de masse prédominant à basse pression et haute pression. En revanche, la perméation de l'ion ou le flux de soluté, selon les relations du transport de matière de l'approche de Spiegler-Kedem, est uniquement en fonction de la concentration d'alimentation et elle est indépendante de la pression efficace (Li et al. 2008).

2.2.Effet du type d'électrolyte

Afin d'étudier l'effet du type de sels sur la performance des membranes sélectionnées de NF et d'OI, des expériences de rétention ont été réalisées sur trois solutions électrolytiques différentes (NaCl, Na₂SO₄ et MgSO₄). Les rétentions observées des solutions de NaCl, Na₂SO₄ de MgSO₄ à une concentration de 10⁻³ M sont représentées en fonction de la pression appliquée sur les figures(III.10), (III.11) et (III.12), respectivement.

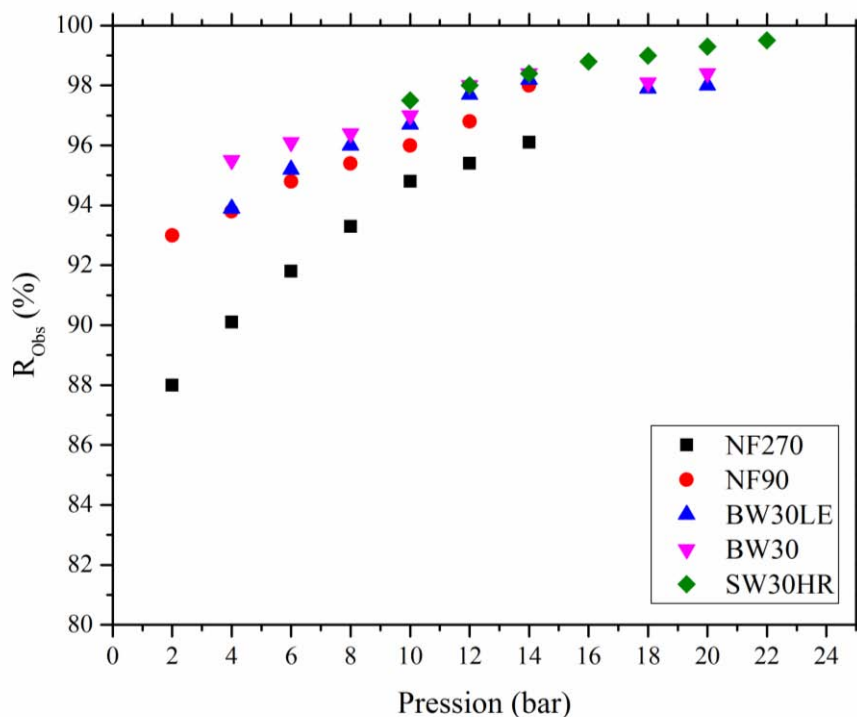


Figure III. 11. Rétention du Na_2SO_4 en fonction de la pression appliquée pour les membranes NF et OI (Na_2SO_4 10^{-3} M, pH= 6.4, Y=5%, T=25°C).

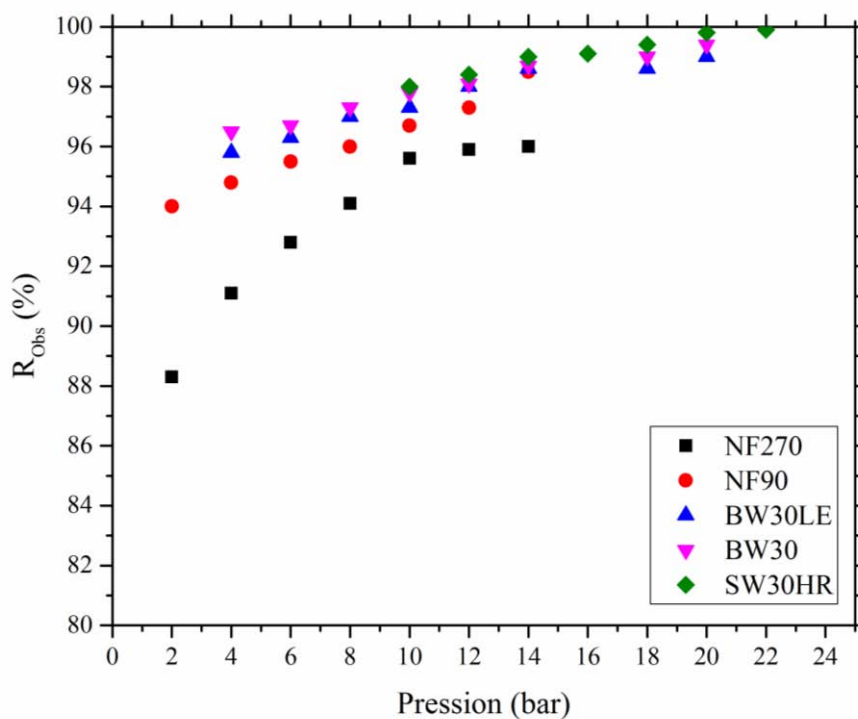


Figure III. 12. Rétention du MgSO_4 en fonction de la pression appliquée pour les membranes NF et OI (MgSO_4 10^{-3} M, pH= 6.4, Y=5%, T=25°C).

Les figures (III.10), (III.11) et (III.12) révèlent que les ions bivalents des sels MgSO_4 et Na_2SO_4 sont les mieux retenus par les membranes que les ions monovalents du NaCl . Les facteurs de rejet plus élevés des trois sels par les membranes d'OI que les membranes NF sont évidents. Les différences de données R_{NaCl} , $R_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ et R_{MgSO_4} dans le cas des membranes d'OI sont faibles par rapport aux grandes différences de leurs valeurs pour les membranes de NF. Les deux faits indiquent les différences dans la porosité de la couche active des membranes NF et OI qui ont été reportées par le fournisseur (Tableau II.1).

Pour les membranes d'OI qui possèdent une structure dense de la couche active, la rétention des sels dépend du coefficient de diffusion dans l'eau (ou des dimensions moléculaires des ions hydratés) (Boussu et al. 2006). Les dimensions des ions hydratés montrent que Cl^- est plus petit que SO_4^{2-} ainsi que pour Na^+ comparant à Mg^{2+} (Tableau I.13). Sur la base de ces dimensions, l'ordre suivant de rétention $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{MgSO}_4$ peut être expliqué, en particulier pour la membrane BW30LE.

Les pores plus larges des membranes NF sont responsables de la faible rétention de NaCl comparant aux membranes OI chlorure de sodium. Ainsi, le mécanisme d'exclusion de taille ne prévaut pas dans les valeurs de rétention de chlorure de sodium. Les propriétés de séparation des membranes NF sont déterminées par l'effet de tamisage des pores de surface nano-dimensionnés et l'exclusion de Donnan provoquée par la charge superficielle de la membrane NF (Déon et al. 2007, Padilla et Saitua 2010). Les valeurs de rétention élevées des ions bivalents et l'écart plus large entre les valeurs de R_{NaCl} et $R_{\text{bivalents}}$ observées avec les membranes de NF sont la conséquence d'une exclusion de charge supplémentaire résultante de l'action de répulsion de la charge négative de la membrane NF sur l'anion bivalent (Košutić et al. 2006).

Pour la membrane NF90, la rétention de NaCl est modérée (60%), tandis que la rétention pour les autres sels (Na_2SO_4 et MgSO_4) est proche de 100%. Ce résultat ne peut pas être attribué seulement aux effets de charge vu que les pores de la NF90 sont trop petits pour voir que l'effet de charge. Cette membrane NF a un Sc plutôt petit, et se situe dans le domaine de nanofiltration du côté proche du domaine de l'osmose inverse. Pour de telles membranes, la rétention des sels dépend du coefficient de diffusion du sel dans l'eau (ou des dimensions moléculaires des ions hydratés).

2.3.Effet de concentration

L'évaluation de l'effet de la concentration de l'alimentation sur la rétention a été réalisée en étudiant le rejet de NaCl et de Na₂SO₄ avec trois différentes concentrations (10⁻³ M, 10⁻² M et 10⁻¹ M) sur les différentes membranes étudiées. Les résultats sont listés dans le Tableau III.8.

Tableau III. 8. Rétention de NaCl et de Na₂SO₄ à trois concentrations différentes et à trois pressions pour les membranes NF et OI étudiées.

		R _{obs} (%)								
		0.001 M			0.01 M			0.1 M		
		5bars	10bars	15bars	5bars	10bars	15bars	5bars	10bars	15bars
NaCl	NF270	30	43	48	22	29	33	13	16	18
	NF90	34	55	69	27	49	66	25	47	59
	BW30LE	76	83	90	71	81	87	67	75	82
	BW30	89	94	95	85	88	93	83	88	92
	SW30HR	nd*	94	97	nd	92	98	nd	90	94
Na ₂ SO ₄	NF270	91	95	96	89	94	95	87	92	94
	NF90	93	96	98	91	95	97	89	94	95
	BW30LE	94	96	99	93	95	97	92	94	96
	BW30	96	97	99	95	96	97	94	95	97
	SW30HR	nd	98	99	nd	97	99	nd	96	99

*La rétention observée à cette valeur de pression n'a pas pu être mesuré pour la membrane SW30HR car le flux était extrêmement faible.

Comme le montre le Tableau III.8, l'augmentation de la concentration en sel entraîne une diminution de la rétention, ce qui est une caractéristique des membranes chargées négativement (Peeters et al. 1998). Les rétentions observées avec les membranes d'OI pour les électrolytes NaCl et Na₂SO₄ étaient presque indépendantes de la concentration ionique en les comparant avec les membranes de NF dont leurs rétentions étaient plus dépendantes de la concentration des solutions électrolytiques étudiées, et ceci est encore plus visible avec le

NaCl. L'augmentation de la concentration des cations Na^+ de la solution entraîne la formation d'un écran qui neutralise progressivement la charge négative de la membrane (Elimelech 2000). Cela signifie que l'effet de la charge de la membrane est complètement éliminé lorsque la concentration en sel est suffisamment élevée, ce qui entraîne par la suite la diminution de la rétention des anion (Schaep et Vandecasteele 2001). Lorsque les effets de charge ne jouent aucun rôle dans le cas des membranes de NF, la diffusion d'ions peut-être supposée qu'elle n'est plus entravée et aucun encombrement stérique n'est pris en compte.

Pour la membrane NF90 qui se caractérise par de très petits pores proches de l'OI, les rétentions observées pour l'ion SO_4^{2-} à 10^{-3} et 10^{-1} M sont généralement similaires, ceci a été également observée dans des études précédentes (Boussu et al. 2006, Kelewou et al. 2011). D'autre part, le tableau III.8 montre que la rétention de NaCl par le NF90 diminue légèrement (10%) lorsque la concentration en sel augmente. Cette différence peut être expliquée par le phénomène de polarisation de la concentration et c'est la raison pour laquelle la membrane devient moins sélective.

Pour la membrane NF270 qui possède les pores les plus larges, la diminution de la rétention des sels avec une concentration croissante est plus marquée lors du traitement d'une solution de NaCl. À des concentrations plus élevées, la taille de l'anion hydraté Cl^- qui est la plus petite comparant aux autres ions, entraîne une diminution considérable de la rétention de NaCl. Dans ce cas, l'effet de taille est l'élément le plus influant et l'augmentation de la concentration favorise de plus le flux convectif.

2.4.Effet du taux de conversion

Dans les applications réelles, les opérations de NF et d'OI fonctionnent à des taux de conversion élevés pour obtenir un flux de production (ou de perméat) plus important. Pour cela, l'influence des valeurs de taux de conversion (Y%) sur les membranes NF et OI a été étudiée avec une solution électrolytique de NaCl (0.1 M) à une pression constante de 10 bars. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.13.

La Figure III.13 montre que la rétention observée de NaCl diminue avec l'augmentation du taux de conversion pour toutes les membranes. La baisse des rétentions avec les membranes de NF était plus supérieure en comparant avec les membranes OI ; de 16% à 7% (une baisse de 9%) pour le cas de la NF270 ; de 47% à 34% (une baisse de 13%) pour le cas de la NF90 ; de 75% à 68% (une baisse de 7%) pour le cas de la BW30LE ; de 88% à 81% (une baisse de 7%) pour le cas de la BW30 ; de 90% à 85% (une baisse de 5%) pour le cas de la SW30HR.

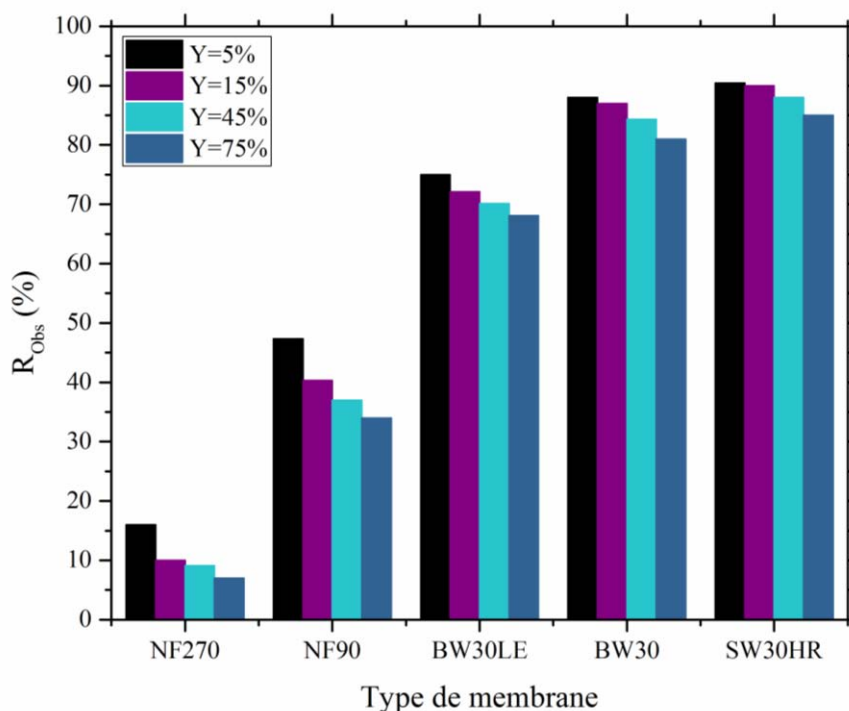


Figure III. 13. Les rétentions observées en fonction des différentes valeurs de taux de conversion pour les membranes NF et OI (NaCl 0.1M, $\Delta P=10$ bars, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5$)

Cette diminution de la rétention en fonction de l'augmentation du taux de conversion peut être due à la forte polarisation de la concentration, aux interactions membrane-soluté et même de l'adsorption du soluté sur la surface de la membrane, qui ont un effet néfaste sur la performance de la membrane (Kelewou et al. 2011, Lhassani et al. 2001, Pontié et al. 2008, Ribau Teixeira and Rosa 2006).

3. Modélisation de la rétention des ions chlorures et sulfates

Dans cette étude, les expériences de filtration effectuées pour les membranes de NF et d'OI étudiées seront analysées par un modèle de transfert de matière inspiré de l'approche phénoménologique proposée par Kedem et Katchalsky (KK) et complétée par Spiegler (S). Des informations seront fournies sur les paramètres phénoménologiques de transfert de matière (σ et L_s), et une approche hydrodynamique nous aidera à quantifier séparément les deux parts du transfert de matière, la convection pure ou la diffusion pure pour les cinq membranes ainsi que le calcul de leurs seuils de coupure S_c .

3.1. Détermination des paramètres phénoménologiques σ et L_s

Les données expérimentales de rétention et de flux de perméat pour les sels étudiés ont été ajustées en utilisant le modèle Spiegler-Kedem-Katchalsky pour déterminer la perméabilité du

sel (L_s) et le coefficient de réflexion (σ). Un bon ajustement a été obtenu avec la membrane NF270 pour les valeurs de rétention des solutions de NaCl, Na₂SO₄ et MgSO₄ étudiés. Ceci est montré sur la Figure III.14, qui compare les résultats expérimentaux avec des magnitudes calculées en utilisant les meilleures valeurs d'ajustement du L_s et σ obtenues par régression des données selon l'équation I-32. Les données expérimentales utilisées sont marquées comme symboles pleins, alors que les lignes en pointillés représentent le modèle SKK.

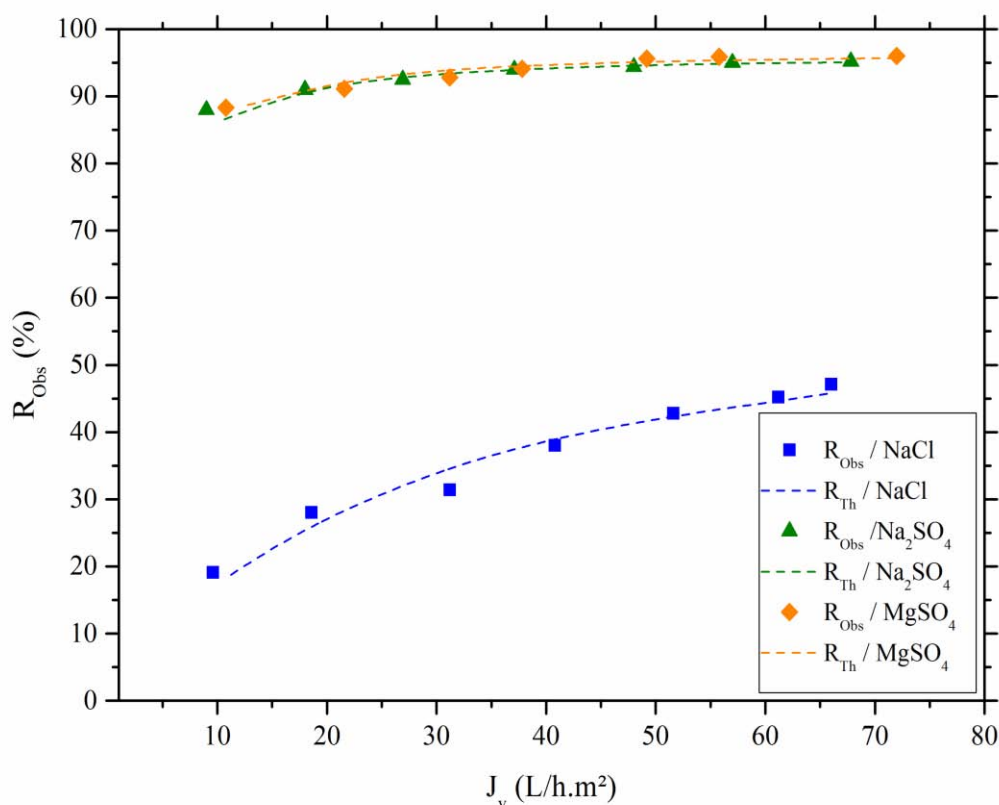


Figure III. 14. Evolution de la rétention des sels NaCl, Na₂SO₄ et MgSO₄ en fonction du flux de perméat pour la membrane NF270. Les courbes ont été ajustées par le modèle SKK.

Cette méthode a été également utilisée pour les membranes NF90, BW30, BW30LE et SW30HR. L'évolution de la rétention observée avec le flux de perméat a été bien ajustée par le modèle SKK pour toutes les membranes étudiées. Un résumé des paramètres de transfert de matière obtenus pour les membranes étudiées à trois niveaux de salinité de NaCl, Na₂SO₄ et MgSO₄ est présenté dans le Tableau III.9.

Tableau III. 9. Résumé des paramètres phénoménologiques de transfert de matière déterminés pour les différents systèmes membrane/sel

NF/OI	Concentration _n (mol/L)	Type de sel					
		NaCl		Na ₂ SO ₄		MgSO ₄	
		σ	L _s (L/h)	σ	L _s (L/h)	σ	L _s (L/h)
NF270	10 ⁻³	0.53	22.068	0.96	0.7092	0.96	0.864
	10 ⁻²	0.51	34.632	0.95	1.2348	0.94	0.9468
	10 ⁻¹	0.22	36	0.82	1.5048	0.81	1.2204
NF90	10 ⁻³	0.87	12.672	0.98	0.5004	0.98	0.378
	10 ⁻²	0.83	22.536	0.97	0.6696	0.95	0.4824
	10 ⁻¹	0.76	27.972	0.96	0.7128	0.95	0.5436
BW30LE	10 ⁻³	0.98	1.89	0.99	0.3996	0.99	0.288
	10 ⁻²	0.97	5.328	0.99	0.432	0.98	0.3672
	10 ⁻¹	0.96	6.012	0.97	0.54	0.97	0.5112
BW30	10 ⁻³	0.99	0.9612	0.99	0.3816	0.99	0.1944
	10 ⁻²	0.99	3.888	0.99	0.4536	0.99	0.2124
	10 ⁻¹	0.98	6.12	0.98	0.54	0.98	0.27
SW30HR	10 ⁻³	0.99	0.1836	0.99	0.054	0.99	0.0468
	10 ⁻²	0.99	0.198	0.99	0.072	0.99	0.054
	10 ⁻¹	0.99	0.2088	0.99	0.072	0.99	0.0684

Il est clairement observé que les valeurs de L_s et σ dépendent de la concentration de chaque sel étudié et du type de membrane. Avec l'augmentation de la concentration en sel, la valeur de L_s augmente due à l'élévation de la quantité de sel qui traverse la membrane, tandis que σ diminue en raison de la diminution de la rétention du sel.

Le Tableau III.9 montre que les valeurs de σ sont toujours proches de 1 pour les membranes d'OI, ce qui signifie que ces membranes rejettent complètement les trois sels. Par conséquent, le transport des sels à travers ces membranes et les valeurs de L_s sont faibles. Pour les membranes de NF, les valeurs de σ sont élevées et proche de 1 pour les ions bivalents (Na₂SO₄ et MgSO₄) à faible concentration. En augmentant la concentration des ions bivalents (SO₄²⁻), la valeur de σ reste presque constante pour le cas de la membrane NF90, alors qu'elle

diminue pour le cas de la membrane NF270 en raison de la réduction du rejet de sel par cette membrane. Les valeurs de L_s de ces membranes augmentent également avec la concentration de sel. D'autre part, les valeurs de σ sont inférieures pour le cas de la rétention de NaCl que pour celui de la rétention des sels Na_2SO_4 et MgSO_4 en raison des faibles rétentions du sel monovalent avec les membranes de NF. La membrane NF270, qui a une faible rétention de NaCl, se caractérise par une faible valeur du coefficient de réflexion (σ) et par une perméabilité élevée du sel (L_s).

Les paramètres phénoménologiques du transfert de masse (σ et L_s) peuvent donner un aperçu sur le comportement des membranes étudiées en termes de mécanismes de transfert de matière au cours d'un processus de filtration. Une valeur de σ proche de 1 signifie que le transport du soluté par convection est totalement entravé et que le transport par diffusion a eu lieu.

3.2. Quantification de la part convective et diffusive du transfert de matière

Les données expérimentales de rétention et de flux pour les membranes étudiées peuvent être utiles pour quantifier les deux parts de transfert (convective et diffusive) à travers le calcul des paramètres hydrodynamiques de transfert de matière : J_{diff} , le flux diffusif du soluté et C_{conv} , la concentration du soluté dans le perméat due au transfert convectif. Dans la méthode proposée, la concentration en sel dans le perméat a été étudiée en fonction de l'inverse du débit de perméat (J_v), ceci est indiqué dans la Figure III.15. Les tracés de C_p en fonction de $1/J_v$ sont linéaires et en conformité avec l'équation I-35. Ces droites permettent de déterminer expérimentalement les valeurs du flux de diffusion J_{diff} (à partir de la pente des droites) et de la concentration de soluté entraînée sélectivement par convection C_{conv} (l'ordonnée à l'origine) pour les différentes membranes étudiées. Les deux grandeurs C_{conv} et J_{diff} obtenues pour les deux sels NaCl et Na_2SO_4 à trois concentrations initiales sont rapportées dans le Tableau III.10.

Les valeurs C_{conv} obtenues pour les membranes d'OI sont proches de zéro, ce explique que le transfert de sel à travers ces membranes a été réalisé par diffusion. Dans la NF, les deux modes de transfert peuvent être observés: diffusion et convection. D'après les valeurs de C_{conv} des membranes NF, on peut conclure que le transfert de sel avec la NF270 est plus convectif qu'avec la membrane NF90 pour les trois sels étudiés. La valeur C_{conv} de la membrane NF90 peut être négligée. Les pentes obtenues (J_{diff}) pour la NF90 confirment que cette membrane a un transport à grande diffusion que la membrane NF270. D'autre part, les valeurs de

J_{diff} obtenues avec le sel bivalent (SO_4^{2-}) sont inférieures à celles du sel monovalent (Cl^-) et sont à l'inverse de l'ordre des tailles des anions sulfate et chlorure et de leurs énergies d'hydratation.

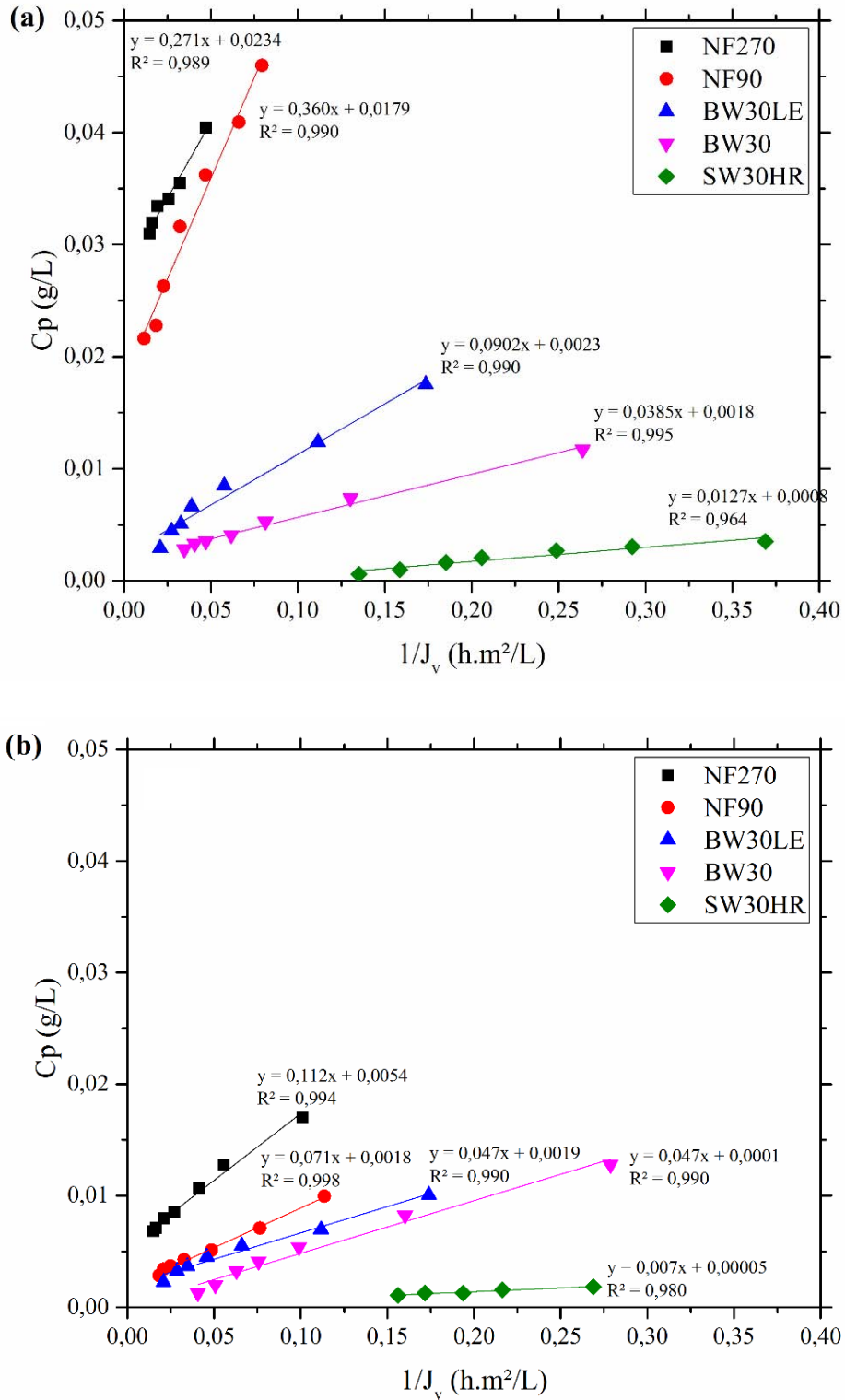


Figure III. 15. Evolution de la concentration du perméat C_p en fonction de $1/J_v$ pour les membranes NF et OI étudiées ((a) NaCl 10^{-3} M; (b) Na₂SO₄ 10^{-3} M; pH=6.4-6.5; Y=5%; T=25°C)

Tableau III. 10. Paramètres de transfert de matière J_{diff} et C_{conv} pour les différents systèmes membrane/sel étudiés

Type de membrane	Concentration (mol/L)	Type de sel			
		NaCl		Na ₂ SO ₄	
		C_{conv} (g/L)	J_{diff} (g/h.m ²)	C_{conv} (g/L)	J_{diff} (g/h.m ²)
NF270	10^{-3}	0.0234	0.271	0.0054	0.112
	10^{-2}	0.3939	0.289	0.0484	0.493
	10^{-1}	4.8735	0.421	0.8882	1.955
NF90	10^{-3}	0.0179	0.360	0.0018	0.071
	10^{-2}	0.2124	0.795	0.0472	0.189
	10^{-1}	2.8714	2.290	0.5288	1.982
BW30LE	10^{-3}	0.0023	0.090	0.0019	0.047
	10^{-2}	0.0341	0.591	0.0194	0.169
	10^{-1}	0.5338	4.265	0.4811	1.138
BW30	10^{-3}	0.0018	0.039	0.0001	0.047
	10^{-2}	0.0253	0.619	0.0149	0.164
	10^{-1}	0.4197	3.537	0.1700	1.551
SW30HR	10^{-3}	0.0008	0.013	5×10^5	0.007
	10^{-2}	0.0007	0.018	0.0008	0.021
	10^{-1}	0.0163	0.267	0.0011	0.175

En nanofiltration les deux modes de transfert de matière peuvent être observés, dont l'ampleur dépend des conditions d'opération (le force ionique, le type d'électrolyte, la pression transmembranaire, la nature du matériau membranaire, etc.)(Diawara et al. 2003; Pontié et al. 2008). Au niveau de la membrane NF90, les propriétés de transfert de matière sont très semblables aux membranes d'OI à basse pression étudiées (BW30 et BW30LE), ce qui explique la rétention assez élevée du NaCl et la rétention élevée des sels divalents.

3.3. Détermination du seuil de coupure (S_c) à partir des données de C_{conv}

À partir des valeurs obtenues de C_{conv} , présentées dans le Tableau III.10, il est possible de calculer le poids moléculaire de coupure ou seuil de coupure (S_c) des membranes NF étudiées

à partir de l'équation I-37, comme il est indiqué par Lhassani et al. (2000). Sans prendre en considération la charge de la membrane, le sel utilisé a été le Na_2SO_4 puisque c'est le seul électrolyte qui a été retenu à plus de 90%; c'est une condition nécessaire pour déterminer le seuil de coupure. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.11.

Tableau III. 11. Seuils de coupure (Sc) déterminés pour les membranes NF.

Membrane	Sc (Da) avec l'électrolyte Na_2SO_4			Sc (Da) moyenne (± 15)	Sc (Da)*
	0.001 M (± 20)	0.01 M (± 15)	0.1 M (± 10)		
NF270	277.96	290.07	367.58	311.87	300
NF90	210.06	275.37	287.64	257.68	200

(*) Valeurs données par le fournisseur

Cette méthode est très simple qui est très adaptée à la détermination des seuils de coupure des membranes poreuses et dont les résultats sont comparables à ceux donnés par le fournisseur.

4. Conclusion

L'application du modèle de Spiegler-Kedem-Katchalsky dans notre étude a montré qu'il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques; les modèles estimés pour les membranes de nanofiltration et l'osmose inverse expliquent parfaitement le phénomène de rétention des sels étudiés (NaCl , Na_2SO_4 et MgSO_4). Les membranes d'OI ont représenté une rétention presque complète des ions monovalents (Cl^-). En NF, les rétentions des sels avec la NF90 étaient supérieures à celles en utilisant la NF270; ceci s'explique par le fait que la valeur du seuil de coupure (200Da) de la NF90 qui est inférieure à celle (300Da) de la NF270. En revanche, les propriétés de transfert de matière en NF90 sont très semblables aux membranes d'OI, ce qui explique la bonne rétention des ions monovalents avec cette membrane.

Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la membrane NF90 peut être un bon candidat pour le traitement des eaux naturelles à haute teneur de certains anions monovalents tels que les fluorures et les nitrates.

| Chapitre III :

Applications au traitement des ions
fluorures et nitrates par nanofiltration

1. Introduction

La problématique de l'excès d'ions fluorure et nitrate présents dans les eaux de forage destinées à la consommation humaine peut être résolue en utilisant les techniques membranaires de NF et d'OI, comme cela a été mis en évidence par des études récentes (Chakraborty et al. 2013, Ghaee et al. 2016, Milmlie et al. 2011, Nasr et al. 2013, Pontie et al. 2013, Richards et al. 2010). De ce fait, nous nous sommes intéressés à l'étude de plusieurs paramètres influents sur l'élimination sélective des ions fluorures et nitrates par les membranes de nanofiltration sélectionnées (NF270 et NF90), et en comparant les résultats obtenus avec ceux d'une membrane d'osmose inverse (BW30).

Pour le cas de l'anion fluorure, nous avons étudié l'influence de certains anions, qui peuvent être compétitifs aux ions fluorures, lors du processus de défluoruration par NF ou OI. Ces anions sont généralement présents dans les eaux souterraines telles que les chlorures, les sulfates, les hydrogénocarbonates et les nitrates. Leur influence sur les modes de transfert des ions fluorures à travers les membranes a été également étudiée.

Pour le cas de l'élimination des nitrates par les membranes sélectionnées de NF et d'OI, l'influence de différents types de contre-ions sur la rétention des nitrates a été étudiée, comme le sodium, le calcium et le magnésium, en utilisant des solutions contenant du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$ avec la mise en évidence du pH.

2. Élimination sélective des fluorures et mécanismes de séparation

2.1. Rétention des fluorures à un système simple

Initialement, la rétention des fluorures a été comparée avec la rétention des ions bivalents, comme lesulfate (SO_4^{2-}), et avec la rétention d'autres ions possédants la même valence que F^- (monovalents), tels que le bicarbonate (HCO_3^-), le nitrate (NO_3^-) et les ions de la même famille que les fluorures (ions halogènes), comme le chlorure (Cl^-) et l'iode (I^-). Les figures (III.16), (III.17) et (III.18) montrent la rétention observée de l'anion F^- ainsi que HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , I^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée à une concentration fixe de 10 mg/L dans un système simple respectivement avec les membranes NF270, NF90 et BW30.

Comme il était prévu avec les membranes sélectionnées, l'ordre des rétentions des anions étudiés est fortement lié à leur énergie d'hydratation (Tableau I.13). D'une autre manière, un ion qui prend plus d'énergie pour être extrait par une membrane est généralement le mieux retenu (Pontalier et al. 1997).

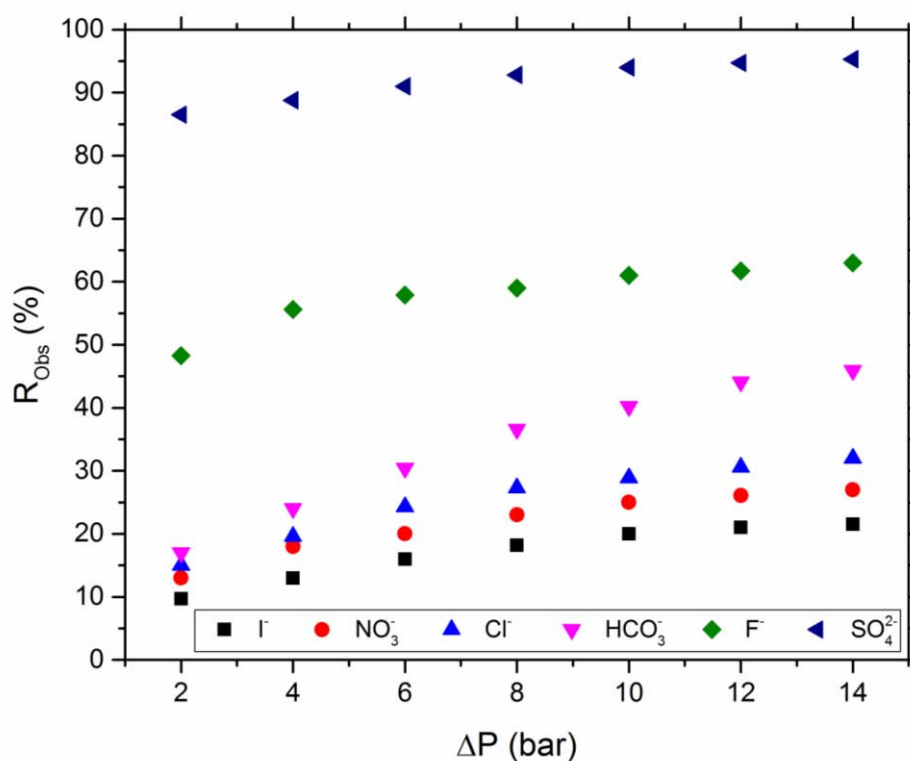


Figure III. 16. Rétentions observées des ions F^- , HCO_3^- , NO_3^- , I^- , Cl^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée avec la NF270 ($[anion]=10mg/L$, $Y=5\%$, $T=24^\circ C$, $pH=6.5-7.4$)

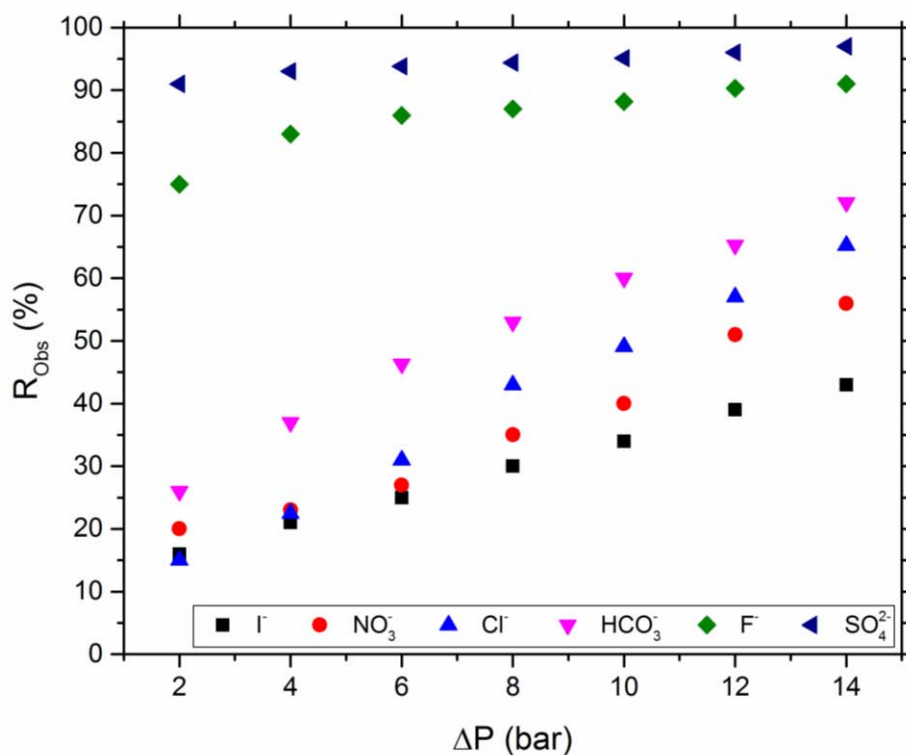


Figure III. 17. Rétentions observées des F^- , HCO_3^- , NO_3^- , I^- , Cl^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée avec la NF90 ($[anion]=10mg/L$, $Y=5\%$, $T=24^\circ C$, $pH=6.5-7.4$)

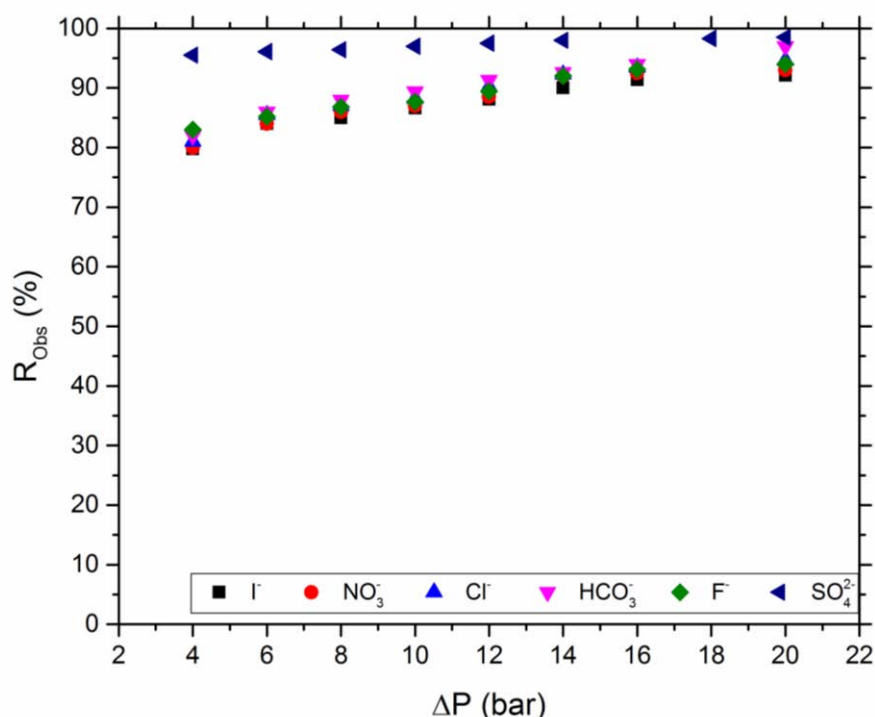


Figure III. 18. Rétentions observées des F^- , HCO_3^- , NO_3^- , I^- , Cl^- et SO_4^{2-} en fonction de la pression appliquée avec la BW30 ($[anion]=10mg/L$, $Y=5\%$, $T=24^\circ C$, $pH=6.5-7.4$)

Les rétentions des anions monovalents sont presque les mêmes avec la membrane dense BW30, tandis qu'avec les membranes de nanofiltration, une différence entre les rétentions a été observée en raison de la porosité des membranes NF. Pour la NF270, l'ordre de la rétention des éléments étudiés, $R_{obs-I^-} < R_{obs-NO_3^-} < R_{obs-Cl^-} < R_{obs-HCO_3^-} < R_{obs-F^-} < R_{obs-SO_4^{2-}}$, suit l'ordre leurs énergies d'hydratation, ainsi on peut observer également que les écarts entre les rétentions des ions monovalents, I^- , NO_3^- , Cl^- et HCO_3^- , augmentent avec l'augmentation de la pression. Dans le cas de la membrane NF90, l'inversion dans l'ordre de R_{obs} pour les ions nitrate et chlorure reflète que l'ordre de l'énergie d'hydratation a été affecté par le mode convectif du transfert de matière qui se produit principalement pour le chlorure au-dessous de 4 bars. À une pression plus élevée, la NF90 semblait proche du domaine de l'osmose inverse en termes de rétention des ions fluorures et qui s'explique par le seuil de coupure de la membrane, et pour telles membranes, la rétention des ions fluorures va dépendre fortement du transfert diffusif de la matière.

2.2. Rétention des fluorures en mélange binaire

Dans les ressources en eaux souterraines, le nitrate, le chlorure, le bicarbonate et le sulfate sont des anions compétitifs à l'anion fluorure. Pour cela, il semblait nécessaire de mettre en

évidence l'influence de ces anions sur la rétention de l'anion fluorure avec les membranes étudiées de nanofiltration (NF270 et NF90) et d'osmose inverse (BW30). Les résultats de l'expérience de la rétention des F^- en mélange binaire avec chaque anion à différentes concentrations pour les membranes NF et OI étudiées sont représentés sur la Figure III.19. Les conditions opératoires de toutes les expériences réalisées ont été effectuées à une pression appliquée de 10bar, un taux de conversion de 5% et une concentration fixe en fluorure de 10 mg/L.

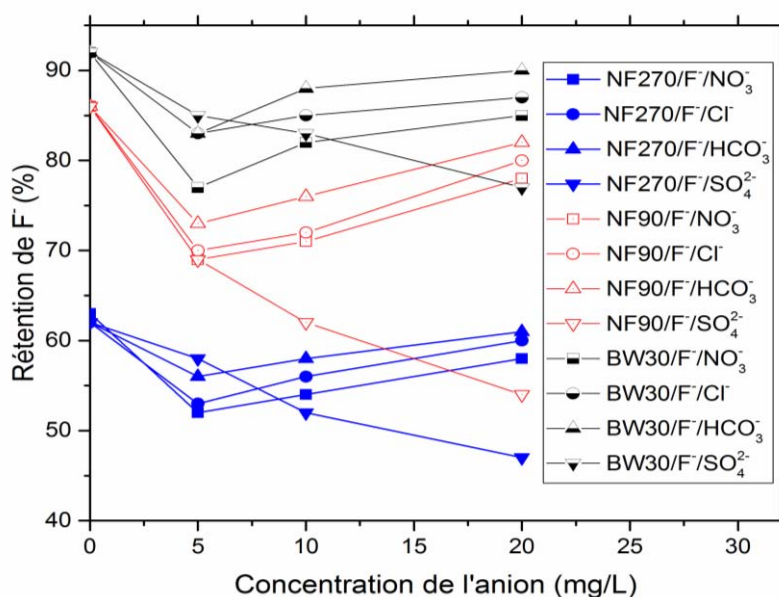


Figure III. 19. Rétention de F^- en mélange binaire en fonction de la concentration pour chaque anion ($\Delta P=10$ bars, $Y=5\%$, $[F^-] = 10$ mg/L, $T=24^\circ C$, $pH=6.5-7.9$).

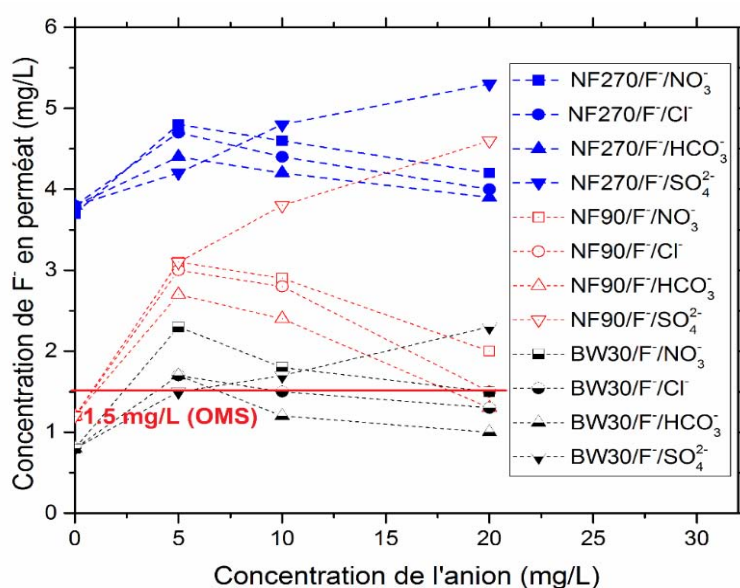


Figure III. 20. Concentration de F^- dans le perméat en fonction de la concentration de l'anion pour chaque mélange binaire ($\Delta P=10$ bars, $Y=5\%$, $[F^-]=10$ mg/L, $T=24^\circ C$, $pH=6.5-7.9$).

À partir des résultats obtenus, on peut observer que l'augmentation de la concentration des SO_4^{2-} a un effet négatif sur la rétention des F^- . Un effet similaire a été observé dans une étude précédente où la présence de l'anion divalent SO_4^{2-} a diminué la rétention de l'anion monovalent Cl^- monovalent (Krieg et al. 2005). Dans le cas de l'effet des anions monovalent Cl^- , NO_3^- et HCO_3^- qui sont des éléments possédants la même valence que F^- , l'augmentation de leur concentration a un effet positif sur la rétention des F^- avec toutes les membranes NF et OI étudiées. Dans un autre point, l'ordre de l'effet positif est proportionnel à l'ordre de l'énergie d'hydratation (Tableau I.11). D'après l'expérience et selon la Figure III.20, il semblait que le Cl^- et le HCO_3^- aient le plus grand effet positif sur l'élimination des F^- avec la membrane NF90, ce qui peut expliquer son efficacité pour la défluoruration des eaux.

2.3.Modélisation de la rétention des fluorures

Pour obtenir plus d'informations sur le mécanisme de séparation de l'anion fluorure avec les membranes NF et OI étudiées et ainsi pour mettre en évidence l'influence des anions étudiés sur la rétention de F^- , les données expérimentales ont été ajustées avec le modèle simplifié de Spiegler-Kedem-Katchalsky qui est exprimé en fonction des paramètres phénoménologiques de transfert de matière σ et L_s .

Dans la Figure III.21, R_{obs} en fonction de J_v a été tracé en imposant différentes pressions pour chaque ensemble d'expériences. Par la suite, les courbes non linéaires de chaque expérience ont été ajustées en utilisant la méthode des moindres carrés entre la rétention observée (R_{obs}) et la rétention calculée (R_{cal}), ce qui nous a permis d'estimer les paramètres phénoménologiques (σ et L_s) de transfert d'ions fluorure à travers les membranes NF et OI étudiées pour les systèmes simples membrane/ F^- et en mélange binaire membrane/ F^- /anion, comme il est présenté dans le Tableau III.12. La validité des modèles utilisés dans cette étude a été vérifiée en calculant le paramètre χ^2 par l'application de l'équation I-33.

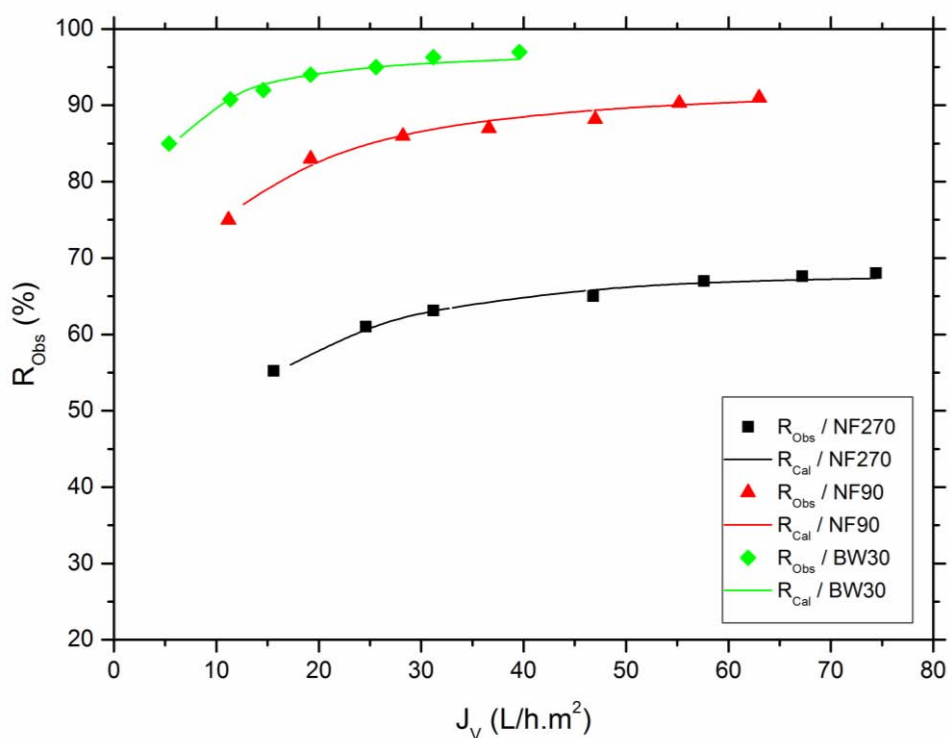


Figure III. 21. Evolution de la rétention des F^- en fonction du flux de perméat pour les membranes NF et OI étudiées. Les courbes ont été ajustées par le modèle SKK.

Tableau III. 12. Paramètres phénoménologiques de transfert des ions fluorures σ et L_s obtenus par l'application du modèle SKK sur les différents systèmes étudiés

Type de membrane	Paramètres	Solution d'alimentation				
		F^- seul	$*F^-/NO_3^-$	$*F^-/Cl^-$	$*F^-/HCO_3^-$	$*F^-/SO_4^{2-}$
NF270	$\sigma (\pm 0.02)$	0.67	0.64	0.65	0.67	0.64
	$L_s (\pm 0.01)$ (L/h)	5.83	7.17	6.23	6.03	11.2
	χ^2	4.23×10^{-5}	2.78×10^{-6}	6.25×10^{-5}	1.93×10^{-5}	2.77×10^{-5}
NF90	$\sigma (\pm 0.02)$	0.92	0.72	0.88	0.91	0.58
	$L_s (\pm 0.01)$ (L/h)	2.83	4.11	3.26	2.96	6.14
	χ^2	6.10×10^{-6}	5.2×10^{-4}	3.8×10^{-5}	8.1×10^{-5}	1.3×10^{-5}
BW30	$\sigma (\pm 0.02)$	0.99	0.92	0.92	0.95	0.85
	$L_s (\pm 0.01)$ (L/h)	0.89	1.23	1.07	0.93	2.83
	χ^2	4.09×10^{-5}	4.72×10^{-4}	6.53×10^{-5}	1.12×10^{-6}	1.50×10^{-5}

* $[F^-] = 10 \text{ mg/L}$ + [anion] = 20 mg/L

Les faibles valeurs obtenues du paramètre non linéaire χ^2 (Tableau III.12) montrent que les modèles SKK calculés décrivent avec une grande précision les résultats expérimentaux de la rétention de F^- pour tous les systèmes étudiés.

Les valeurs obtenues des paramètres phénoménologiques σ et L_s du modèle SKK donnent une bonne description des résultats expérimentaux de la rétention des fluorures. Par ce moyen, les coefficients de réflexion élevés (σ) et les faibles valeurs de perméabilité (L_s) obtenus sont en accord avec la bonne rétention de l'ion fluorure avec une membrane sélectionnée, et vice versa. Les paramètres phénoménologiques du transfert de masse (σ et L_s) peuvent révéler le comportement de chaque membrane de NF et d'OI étudiés en termes de mécanismes de transfert de matière durant un processus de défluoruration.

Pour la membrane BW30, les valeurs du coefficient de réflexion présentées dans le Tableau III.12 sont très proches de $\sigma = 1$, ce qui indique que le transfert convectif de F^- était pratiquement nul avec cette membrane, et même en présence d'autres anions (cas de mélange binaire). Pour le cas de la membrane NF270, les valeurs de σ étaient faibles et proches d'une valeur moyenne de 0.65. Cette faible valeur qui reflète la faible rétention enregistrée pour les fluorures avec la membrane NF270 pour les différentes solutions d'alimentation est due à une quantité importante d'ions fluorure qui a été transférée par le flux convectif à travers les pores de la membrane. En outre, la perméabilité au soluté (L_s) était plus importante avec la membrane NF270 en raison de sa porosité importante, ce qui facilite le passage des ions fluorures à travers les pores de la membrane (mode convectif). Dans le cas de la défluoruration en système simple et en mélange binaire avec la membrane NF90, une dualité entre les deux mécanismes de transfert de masse (convection et diffusion) est enregistrée, étant donné que les valeurs σ se situaient entre 0,58 et 0,92. Autrement, la rétention élevée du fluor pour le cas d'un système simple et en présence d'ions monovalents, était due au transfert d'ions fluorure par le flux diffusif, alors que la faible rétention du fluor en présence de sulfate était causée par le flux convectif. En outre, les valeurs σ et L_s confirment que la membrane NF90 est proche du domaine d'osmose inverse en termes de la rétention sélective du fluor.

3. Elimination des nitrates et paramètres influents

3.1. Influence du pH

La Figure III.22 montre la rétention des ions nitrates lors du traitement du sel NaNO_3 en fonction de la concentration en nitrate ($C_1=100\text{mg/L}$ et $C_2=75\text{mg/L}$) et du pH d'alimentation. D'après les résultats obtenus, l'ordre de la rétention des nitrates par les membranes étudiées (NF270, NF90 et BW30) suit l'ordre de leur seuil de coupure (Tableau II.1).

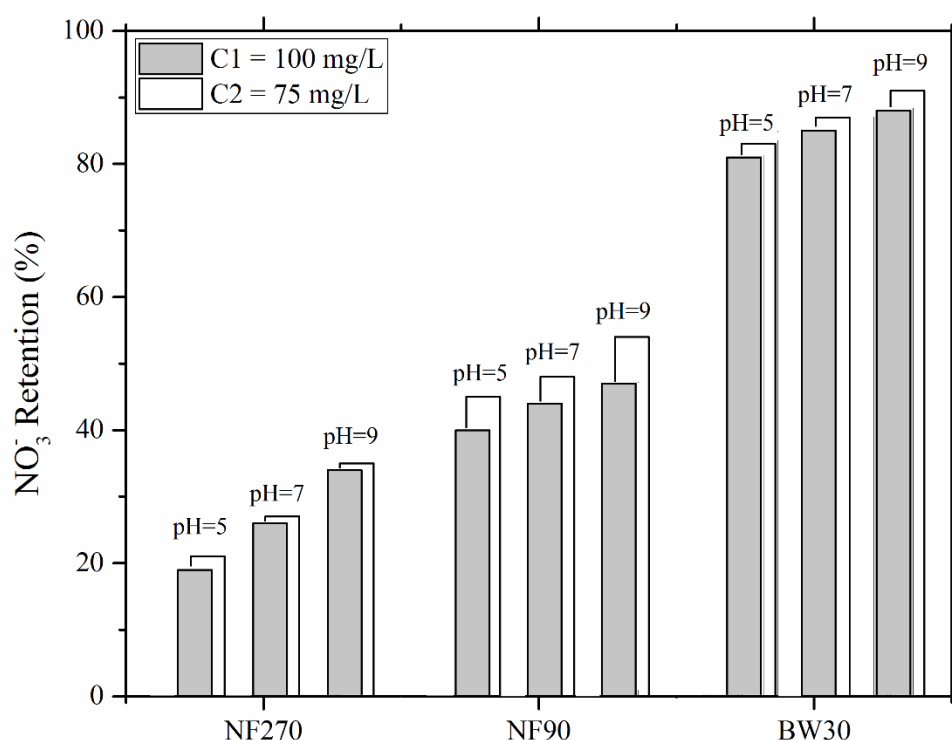


Figure III. 22. La rétention du NO_3^- en fonction de la concentration et du pH pour les différentes membranes NF et OI étudiées ($\Delta P=10\text{bars}$, $T=24^\circ\text{C}$)

L'expérience de la rétention des ions nitrates par les membranes étudiées a présenté des résultats similaires trouvés dans la littérature, que ce soit pour la NF270 (Hoinkis et al. 2011), pour la NF90 et pour la BW30 (Richards et al. 2010). La rétention des nitrates à une pression transmembranaire appliquée de 10 bars, variait largement de 19 à 91%. La rétention était de 19 à 54% et très dépendante du pH pour les membranes de nanofiltration NF270 et NF90. Pour ces membranes, la charge négative augmente avec le pH et l'augmentation de la rétention avec le pH était attendue vu que l'exclusion de charge est dominante dans ce cas. Cela a également été observé par Qin et al. (2004). D'autre part le pH n'as pas d'influence sur

la différence de rétention entre les deux concentrations pour les membranes étudiées de NF et d'OI.

3.2. Influence du type de sel

La Figure III.23 montre la rétention des nitrates obtenue lors du traitement de différentes solutions en sels de nitrate en fonction du pH de l'alimentation. Indépendamment du contre-ion, on constate que l'augmentation du pH a provoqué une augmentation significative de la rétention des nitrates. Cependant et comparant à la NF270 et à la BW30, la différence de rétention des nitrates en fonction du pH en présence des cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) est supérieure à celle obtenue en présence du sodium pour le cas de la membrane NF90.

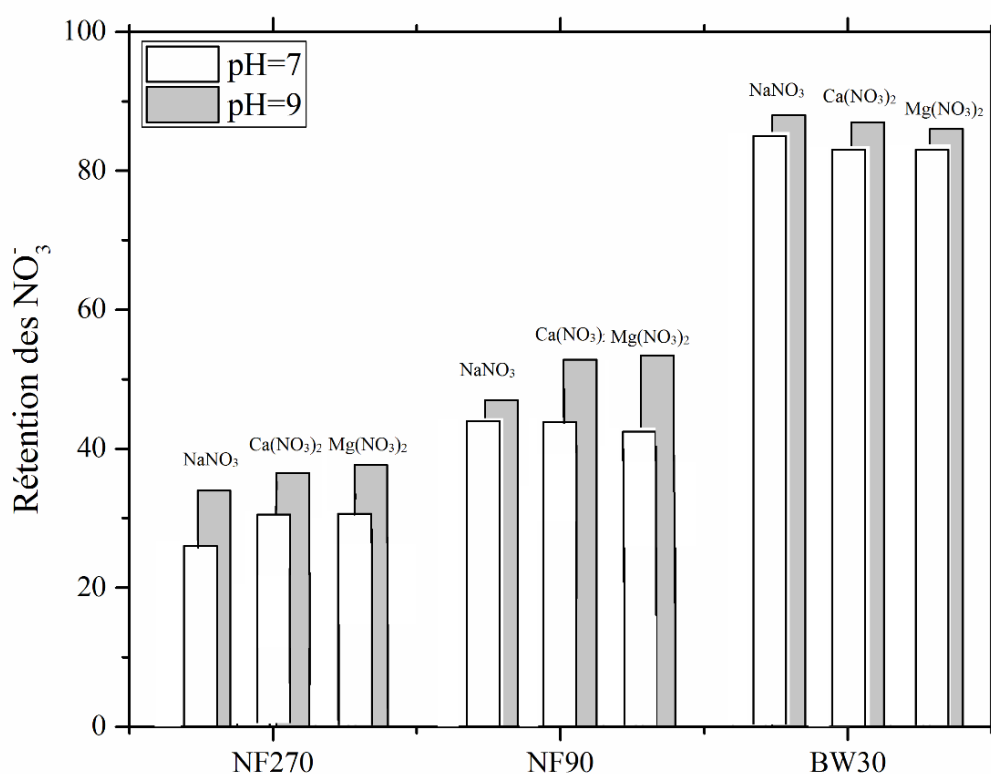


Figure III. 23. Rétention d'ions nitrate avec les différents sels de nitrate en fonction du pH d'alimentation pour les membranes NF et OI étudiées ($[\text{NO}_3^-]=100\text{mg/L}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $T=24^\circ\text{C}$)

L'effet de Donnan a une importance significative dans les membranes négatives lors du traitement d'une solution électrolytique (Krieg et al. 2005), la présence des ions divalents de charge positive tels que le Ca^{2+} et le Mg^{2+} produiraient une augmentation remarquable de la rétention des nitrates. Cela a été observé dans le cas des membranes de nanofiltration (NF270 et NF90) dont l'effet de l'exclusion diélectrique ou de Donnan est pris en considération. Dans le cas des membranes d'osmose inverse comme la BW30, l'effet de taille est le plus

dominant, de ce fait, la présence des cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} a diminué légèrement la rétention des nitrates en comparaison à la présence des cations Na^+ .

3.3. Influence du contre-ion sur la rétention du nitrate en mélange binaire

Dans la Figure III.24, la rétention de l'anion NO_3^- dans le mélange $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est présentée pour les membranes de nanofiltration NF270 et NF90. D'après la figure, on peut voir que l'augmentation de la concentration de Ca^{2+} a généralement augmenté le rejet de NO_3^- .

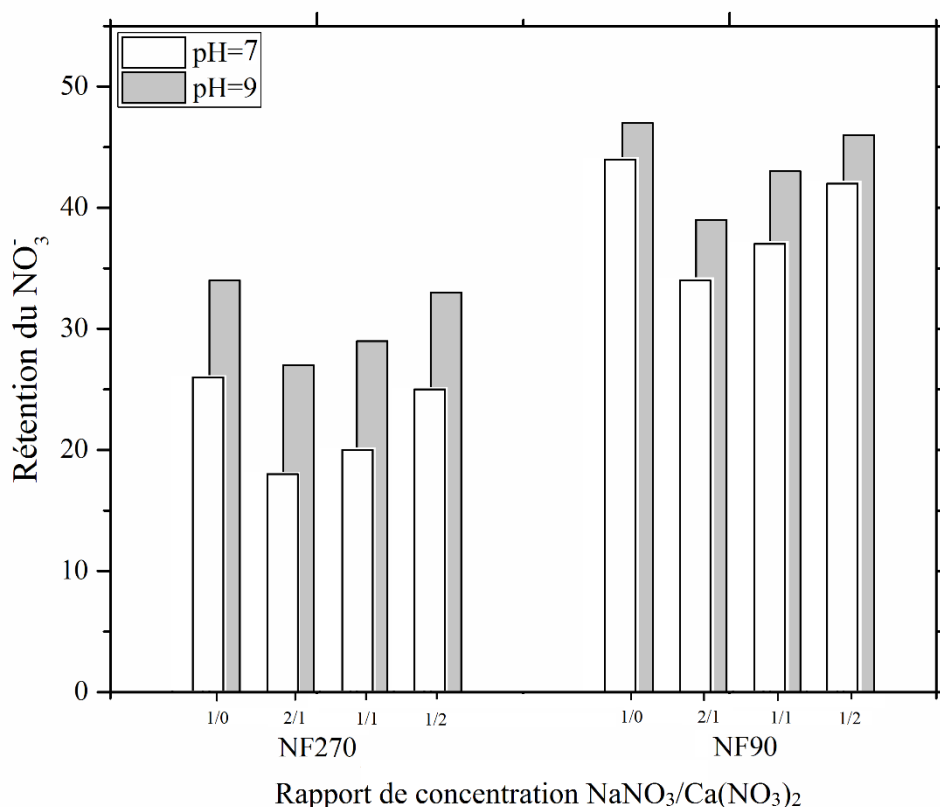


Figure III. 24. Rétention de NO_3^- en mélange binaire de $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-]=100\text{mg/L}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $Y=15\%$, $T=24^\circ\text{C}$)

Les rétentions les plus élevées des ions nitrates ont été atteintes pour des solutions au pH=9 et l'effet du pH de l'alimentation était presque similaire pour les différents rapports de concentration pour chaque membrane NF étudiée.

Dans le cas d'un mélange de $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, la rétention du nitrate est plus élevée lorsque cet ion provient d'une plus grande proportion du sel de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Le phénomène d'écrantage de la membrane par les ions Na^+ permet d'expliquer la diminution de la rétention de NO_3^- lorsque la quantité de Na^+ augmente dans la solution (lorsque le rapport $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ était 2/1). D'autre part, le transfert d'ions Ca^{2+} est plus difficile que celui du Na^+ en raison de

leur différente énergie d'hydratation et de la taille du cation divalent. C'est alors que le transfert de cation monovalent Na^+ à travers les pores des membranes NF est privilégié et sa rétention est donc plus faible dans le mélange binaire et par conséquent celle de NO_3^- aussi (condition d'électroneutralité). De manière logique, dans le mélange binaire, la rétention des ions nitrates est plus élevée lorsque la quantité de cations divalents domine. Ceci a été également remarqué dans des études similaires pour les ions nitrates (Santafé-Moros et al. 2007).

3.4. Influence du co-ion sur la rétention du nitrate en mélange binaire

Dans la Figure III.25, la rétention de l'anion nitrate pour le mélange $\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ est présenté pour les membranes NF270 et NF90 en fonction du pH d'alimentation. Comme on peut le voir dans cette figure, une augmentation de la concentration de SO_4^{2-} a généralement diminué la rétention de NO_3^- . La rétention de l'anion nitrate est plus faible dans le cas du mélange binaire de sel que dans l'expérience du sel unique. Il semble que la présence de l'anion à haute valence (SO_4^{2-}) a entraîné plus de nitrate dans la membrane, ce qui a diminué sa rétention. Ce comportement est similaire à celui obtenu par d'autres études avec des membranes NF (Lydie Paugam et al. 2004; Paugam et al. 2003; Santafé-Moros et al. 2007). La forte rétention de l'ion sulfate a forcé le passage des ions nitrates à travers les pores des membranes NF étudiées afin de contrebalancer le transfert des ions sodium. Ceci est encore confirmé par la rétention assez-élevée de nitrates à faible concentration de sulfate (30% pour la NF270 et 44% pour la NF90) par rapport à la rétention des nitrates à des concentrations élevées de sulfate (26% pour la NF270 et 37% pour la NF90).

D'après l'expérience, les deux membranes ont présenté presque le même déclin de rétention de NO_3^- . Pour les membranes de nanofiltration chargée négativement et afin de satisfaire les exigences d'électroneutralité, la rétention du sulfate devrait être la plus élevée, alors que le nitrate doit être l'ion le moins retenu. L'augmentation du pH augmente de plus la rétention des nitrates pour les deux membranes avec une grande différence pour le cas de la NF270, ceci confirme les résultats du potentiel d'écoulement des membranes NF. Pour la membrane NF90, ses résultats pourraient encore confirmer que les pores de cette membrane sont plutôt serrés.

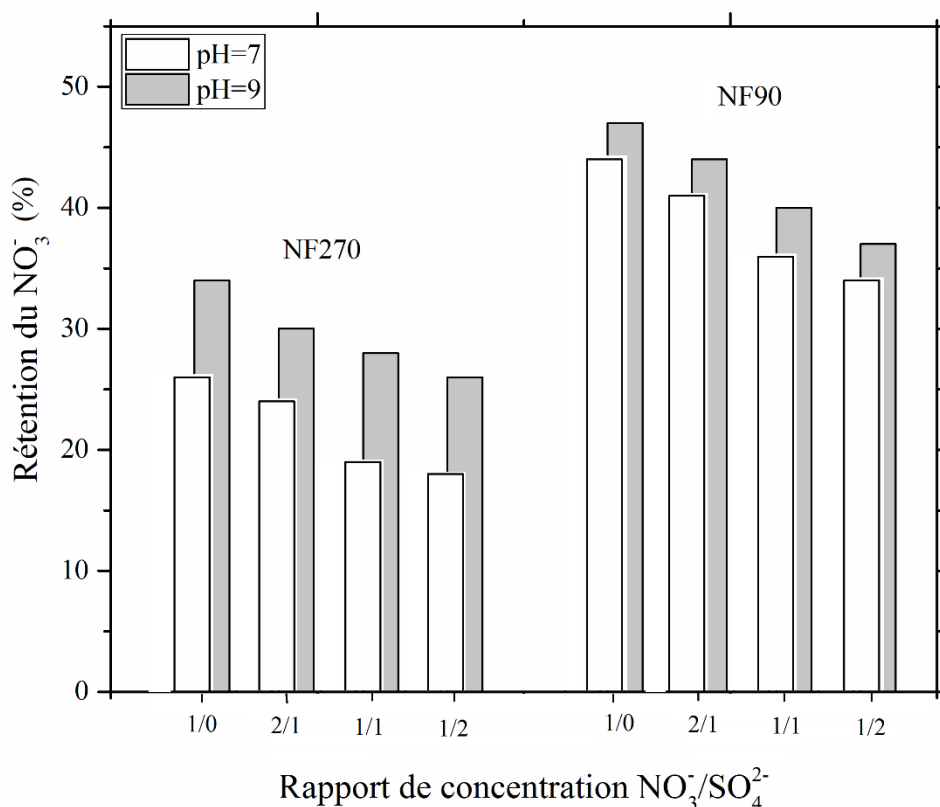


Figure III. 25. Rétention de NO_3^- en mélange binaire de $\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($[\text{NO}_3^-]=100\text{mg/L}$, $\Delta P=10\text{bars}$, $Y=15\%$, $T=24^\circ\text{C}$).

4. Conclusion

Il a été démontré que les trois membranes étudiées (NF270, NF90 et BW30) peuvent retenir les ions fluorure et nitrates, et la quantité retenue dépend fortement de plusieurs paramètres, tels que la pression, la composition de l'eau d'alimentation, la concentration, le pH, et le seuil de coupure des membranes utilisées. Pour les membranes NF et RO étudiées, l'ordre des rétentions des anions I^- , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , F^- et SO_4^{2-} est fortement lié à l'ordre de leurs énergies d'hydratation. Les essais effectués à un taux de conversion de 5% et à un pH neutre ont montré que les rétentions des ions fluorures ont pu atteindre des valeurs importantes comparant aux autres anions monovalents, BW30-97%, NF90-91% et NF270-63%. Tandis que, les ions nitrates ont été les moins retenus par les membranes étudiées, BW30-93%, NF90-54% et NF270-26%.

L'augmentation de la concentration des ions monovalents, tels que les chlorures et les bicarbonates, dans un mélange binaire en présence des fluorures favorise la rétention de ces dernières, contrairement à la présence des ions divalents, comme les sulfates, qui affecte négativement la rétention des fluorures avec les membranes étudiées de NF et d'OI.

Les résultats de l'expérience sur la rétention des ions F^- ont été conformes aux modèles de SKK phénoménologiques calculés. Les faibles valeurs du paramètre non linéaire (χ^2) obtenus, confirment que le modèle SKK est applicable pour étudier une solution d'un sel simple ainsi que pour un mélange binaire de sels. Les valeurs du coefficient de réflexion (σ) et la perméabilité des solutés (L_s) donnent une bonne description des résultats expérimentaux dans différents systèmes solution/membrane. Les valeurs de σ proches de 1, indiquent que le transport convectif du fluor est pratiquement entravé (cas de BW30), ce qui conduit à une forte rétention de l'ion fluorure, et vice versa (cas de NF270). Avec la membrane NF90 et selon la composition de la solution d'alimentation, les valeurs de σ comprises entre 0.58 et 0.92 reflètent dans ce cas la dualité entre les deux mécanismes de transfert de masse (convection et diffusion).

Dans le cas des ions nitrates, les expériences avec les sels simples et les mélanges binaires ont montré que le rejet est influencé par le pH et la concentration ionique. En général, l'augmentation du pH a entraîné un rejet plus élevé des nitrates en raison de l'augmentation de la charge négative de la membrane, alors que l'augmentation de la concentration a provoqué une diminution du rejet d'ions. En plus de l'effet de tamisage en NF, on peut conclure également que les effets d'interaction électrostatique semblent avoir un rôle important dans le mécanisme de séparation des ions nitrates. Cependant, l'étendue de ces effets est plus petite pour le cas de la NF90, ce qui approche son comportement à celui d'une membrane d'osmose inverse.

Les résultats sur la rétention des ions fluorures et nitrates ont montré que la membrane NF90 est proche du domaine de l'osmose inverse, en comparant ses performances à la membrane BW30, ce qui signifie que cette membrane peut être efficace pour une défluoruration sélective des eaux naturelles, ainsi qu'elle peut être appropriée pour traiter les types d'eau de boisson qui dépassent légèrement la limite légale de la concentration en nitrate.

| Chapitre IV :

Amélioration des performances d'un procédé de défluoruration des eaux souterraines (Kretinga, Lituanie)

1. Introduction

Il est largement suggéré que le concentrât (ou l'eau de rejet) et le coût sont les principaux inconvénients d'un processus de traitement à membrane (Kucera 2014). Le coût d'un procédé à membrane est principalement lié à l'énergie fournie comme une force motrice. La quantité du concentrât est liée à la technique utilisée et peut avoir un fort potentiel d'impact sur les environnements récepteurs.

Dans une station de traitement des eaux souterraines de la région de Kretinga au nord de la Lituanie, environ 30% des pertes d'eau causées par les liquides concentrés et rejetés par un procédé de défluoruration par OI avec une concentration en fluorure qui varie généralement en 5 et 7mg/L sont envoyés vers la mer baltique à travers les égouts. De ce fait, une étude d'amélioration de la station a été réalisée sur deux points ; (i) le traitement du concentrât par un moyen urgent et disponible et (ii) la possibilité de remplacer la technique de l'osmose inverse par la nanofiltration qui consomme généralement moins d'énergie.

Dans ce chapitre, nous exposons et discutons les résultats obtenus au cours de nos travaux effectués au sein du *Laboratory of Water Supply and Management* de *Vilnius Gediminas Technical University* sous un projet *Erasmus+*.

2. Traitement du concentrât par la technique d'adsorption

2.1. Caractérisation des adsorbants utilisés

2.1.1. Microstructure et microanalyse de l'Opoka

Les figures (III.26) et (III.27) fournissent des images agrandies $\times 5000$ de la surface de deux échantillons de l'adsorbant Opoka dont la taille des particules analysées était inférieure à 0.63 mm. Comme la montre les figures ci-dessous, chaque particule adsorbante est recouverte de cristaux minuscules, principalement des cristaux à forme plate dont la taille est d'environ 1 μm . Les petits cristaux de forme plate permettent d'augmenter la surface de chaque particule.

Les résultats de la microanalyse chimique effectuée à l'aide du détecteur des électrons secondaires (DES) relié au MEB sur les deux échantillons de l'adsorbant Opoka étudié sont représentés sur le Tableau III.13.

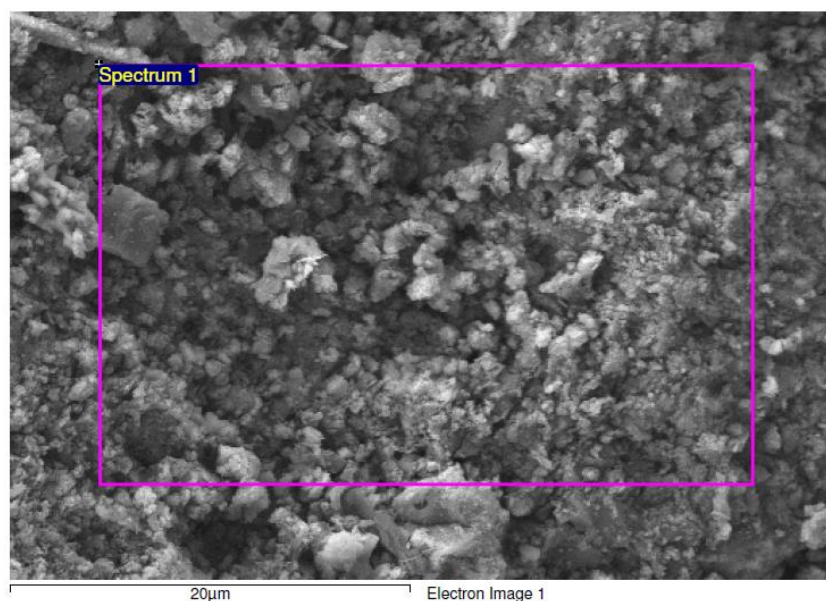


Figure III. 26. Image agrandie $\times 5000$ de l'adsorbant Opoka-1

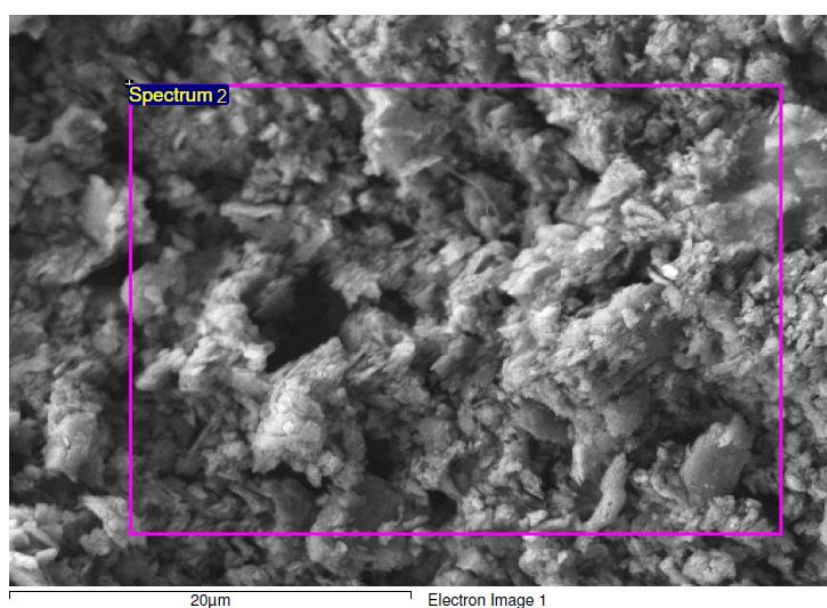


Figure III. 27. Image agrandie $\times 5000$ de l'adsorbant Opoka-2

Tableau III. 13. Résultats de la microanalyse chimique des éléments abondants dans l'opoka naturelle et le RFL

Adsorbant	Elément (%)						Total
	O	Mg	Al	Si	K	Ca	
Opoka-1	54.67	0.62	4.56	31.44	1.10	7.60	99.99
Opoka-2	51.65	0.56	4.98	30.94	1.40	10.45	99.98

Dans l'Opoka naturelle, la teneur en silice varie de 30.94 à 31.44 %, tandis que le taux de calcium varie de 10.45 à 7.60 %. L'aluminium est le troisième composant abondant de l'Opoka suivi par des traces de potassium et de magnésium qui ont été également trouvées dans l'Opoka. La silice sous la forme d'opale $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$, qui est généralement d'origine biogène (Brogowski and Renman 2004), augmente la porosité totale de l'Opoka et renforce sa capacité de retenir l'eau. L'Opoka qui possède un contenu élevé et abondant en CaCO_3 avec une structure compacte et une porosité élevée s'appelle "Opoka lourd". Cette composition riche en calcium et en silice a permis pour plusieurs chercheurs de considérer que l'Opoka est un adsorbant prometteur pour le traitement des eaux (Brogowski and Renman 2004, Cucarella et al. 2007, Johansson and Gustafsson 2000).

2.1.2. Analyse des adsorbants par FRX

Les adsorbants, l'Opoka et le résiduel ferrique de lavage (RFL), utilisées dans cette étude ont été également analysés après séchage par la technique de la fluorescence des rayons-X. La teneur en métaux lourds et certains autres éléments sont présentés dans le Tableau III.14.

Tableau III. 14. Résumé du contenu élémentaire de l'Opoka naturelle et du RFL analysé par le FRX

Eléments	Fraction massique (ppm $\approx$ $\mu\text{g/g}$)			
	Opoka-1	Opoka-2	RFL-1	RFL-2
Ca	200235.3 $\pm$ 218.16	210438.33 $\pm$ 477.11	2341.71 $\pm$ 14.05	2198.66 $\pm$ 13.19
Fe	6124.61 $\pm$ 163.05	6264.02 $\pm$ 162.4	153425.67 $\pm$ 363.17	147824.42 $\pm$ 256.49
Si	178056.6 $\pm$ 182.56	195042.85 $\pm$ 181.69	75.54 $\pm$ 1.31	67.54 $\pm$ 1.46
Cd	17 $\pm$ 6.49	18.92 $\pm$ 6.25	0.79 $\pm$ 0.00	0.51 $\pm$ 0.00
Zn	46.45 $\pm$ 8.39	41.28 $\pm$ 6.98	61.99 $\pm$ 0.1	56,86 $\pm$ 0.1
Ba	290.38 $\pm$ 16.96	288.1 $\pm$ 16.87	86.51 $\pm$ 4.46	89.12 $\pm$ 5.13
Sn	42.06 $\pm$ 9.89	46.48 $\pm$ 8.65	6.54 $\pm$ 0.01	5.85 $\pm$ 0.01
Zr	67.17 $\pm$ 13.92	57.53 $\pm$ 13.51	9.62 $\pm$ 0.02	4.54 $\pm$ 0.01
Sr	834.29 $\pm$ 5.03	895.66 $\pm$ 4.97	853.78 $\pm$ 22.31	857.01 $\pm$ 23.71
Rb	21.63 $\pm$ 3.58	21.2 $\pm$ 3.85	30.92 $\pm$ 1.34	29.34 $\pm$ 1.07
Cr	46.8 $\pm$ 1.65	30.4 $\pm$ 1.03	25.52 $\pm$ 0.82	25.81 $\pm$ 0.91
V	51.14 $\pm$ 2.04	35.01 $\pm$ 1.37	4.26 $\pm$ 0.01	2.56 $\pm$ 0.01

En plus des éléments majeurs détectés dans les adsorbants étudiés, que ça soit le Ca et le Si dans l'Opoka ou le Fe dans le RFL, le principal élément commun traçable avec des teneurs importantes et identiques pour les deux adsorbants est le strontium (Sr). Selon Kastner (1999), cet élément se produit en quantités importantes dans tous les gisements marins, en particulier dans les roches calcaires comme l'Opoka, mais pas sous la forme radioactive. Ainsi cet élément n'est pas dangereux pour l'environnement. Pour le cas du résiduel ferrique RFL, cet élément peut être survenu lors l'étape de déferrisation des eaux souterraines de la station étudiée. Dans les deux types d'adsorbant, il y a également quelques contenus de baryum (Ba), de vanadium (V), de chrome (Cr), zinc (Zn) et de zirconium (Zr). Tous ces éléments accompagnent les gisements d'origine marine et sont considérés comme des fondements généraux dans la plupart des sols.

Le contenu des éléments en trace dans l'ordre croissant pour les adsorbants étudiés à l'état sec est le suivant:

- Dans l'Opoka naturelle, $\text{Ca} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Zr} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Rb} > \text{Cd}$,
- Dans le RFL, $\text{Fe} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Si} > \text{Zn} > \text{Rb} > \text{Cr} > \text{Zr} > \text{Sn} > \text{V} > \text{Cd}$.

2.2. Efficacité des adsorbants utilisés

2.2.1. Expériences d'adsorption des ions fluorures

Le Tableau III.15 présente certaines caractéristiques physico-chimiques du concentrât rejeté par les membranes d'OI avant et après traitement avec l'Opoka naturelle et le RFL, et selon les valeurs obtenues, l'adsorption des ions fluorures a eu lieu dans toutes les expériences. Après un temps d'équilibre de 30 min et à partir de 15 g d'adsorbant Opoka et de 1.5g d'adsorbant RFL, les paramètres du pH, de la conductivité et de la concentration en fluorure répondent aux normes d'eau potable. Cela signifie que le processus d'adsorption avec l'Opoka ou le RFL peut être développé et combiné avec le processus de défluoruration de la station pour produire de l'eau potable avec un taux de production plus élevé en valorisant le concentrât du processus d'OI.

D'après les résultats, on remarque qu'à de faibles quantités d'adsorbant RFL (à partir de 1.5g), le rendement d'élimination des ions fluorures était de 61%, comparant à l'adsorbant Opoka qui nécessite des quantités importantes (à partir de 15g) pour atteindre un rendement de 77%. Ceci peut être expliqué par le fait que la taille des particules de l'adsorbant RFL est très petite (150-350 μm) comparant aux particules de l'adsorbant Opoka (0.63 mm).

Autrement, le RFL possède une surface active supérieure à celle de l'adsorbant naturel Opoka, ce qui favorise de plus le processus d'adsorption des ions fluorures.

Tableau III. 15. Caractéristiques physico-chimiques du concentrât avant et après traitement avec l'opoka naturelle et le RFL

Paramètre	Concentrât	Adsorbent utilisé							
		Opoka				RFL			
		5g	10g	15g	20g	0.5g	1g	1.5g	2g
[F ⁻] (mg/L)	3.5	2.60	1.70	1.20*	0.80*	1.72	1.55	1.35*	1.36*
pH	7.7	8.20	8.35	8.40	8.43	8.03	8.15	8.24	8.30
Rend. (%)	-	25.7	51.4	65.7	77.1	50.8	55.6	61.2	61.1

*Concentrations qui répondent aux normes de l'eau potable recommandé par l'OMS (<1.5mg/L), la Lituanie LR HN 24:2003 (<1.5 mg/L) et le Maroc NM 03.7.001 (0.7 – 1.5mg/L).

2.2.2. Analyse de l'isotherme d'adsorption

Pour l'étude du phénomène d'adsorption des ions fluorures par l'Opoka et le RFL, les résultats obtenus expérimentalement ont été appliqués aux modèles d'isotherme d'adsorption Langmuir et de Freundlich qui sont décrits respectivement avec l'équation I-1 et I-2.

Pour les différentes expériences, la concentration à l'équilibre C_e (mg/L) peut être mesurée et la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant q_e (mg/g) peut être calculée pour des séries de conditions différentes comme indiqué dans le Tableau III.16. Ensuite, $\log(q_e)$ peut être tracé en fonction de $\log(C_e)$ pour l'isotherme de Freundlich (Figure III.28) et $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour l'isotherme de Langmuir (Figure III.29). Les paramètres constants d'équilibre (K_F , $1/n$, K_L et $q_{\max}$) déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine pour les isothermes étudiées sur l'adsorption des ions fluorures avec l'Opoka et le RFL sont présentés sur le Tableau III.17.

Tableau III. 16. Les paramètres nécessaires à l'application des isothermes d'adsorption

Adsorbant	Opoka				RFL			
M (g) (± 0.1)	5	10	15	20	0.5	1	1.5	2.0
C_e (mg/L) ($\pm 0,05$)	2.60	1.70	1.20	0.80	1.72	1.55	1.35	1.36
M_F - adsorbée (mg)(± 0.07)	0.9	1.8	2.3	2.7	1.78	1.95	2.15	2.14

q_e (mg/g) (± 0.005)	0.180	0.180	0.153	0.135	3.560	1.950	1.433	1.070
------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau III. 17. Paramètres d'équilibre de l'isotherme de Freundlich et de Langmuir déterminés à partir des données expérimentales de l'adsorption des ions fluorures avec l'Opoka et le RFL

Adsorbant	Isotherme de Freundlich		Isotherme de Langmuir	
Opoka	K_F ($L^{1/n}mg^{(1-1/n)}/g$)	0.434	K_L (L/mg)	1.926
	$1/n$	0.261	q_{max} (mg/g)	0.223
	R^2	0.938	R^2	0.972
RFL	K_F ($L^{1/n}mg^{(1-1/n)}/g$)	0.621	K_L (L/mg)	0.495
	$1/n$	4.253	q_{max} (mg/g)	0.602
	R^2	0.957	R^2	0.926

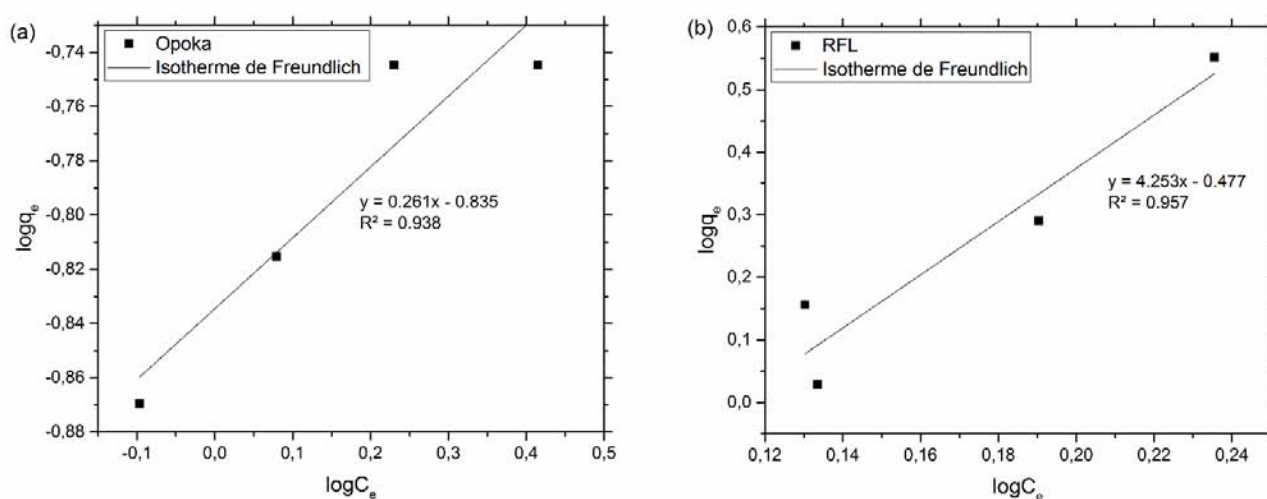


Figure III. 28. Données expérimentales de l'adsorption des ions fluorures avec (a) l'Opoka et (b) le RFL, ajustées à la forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

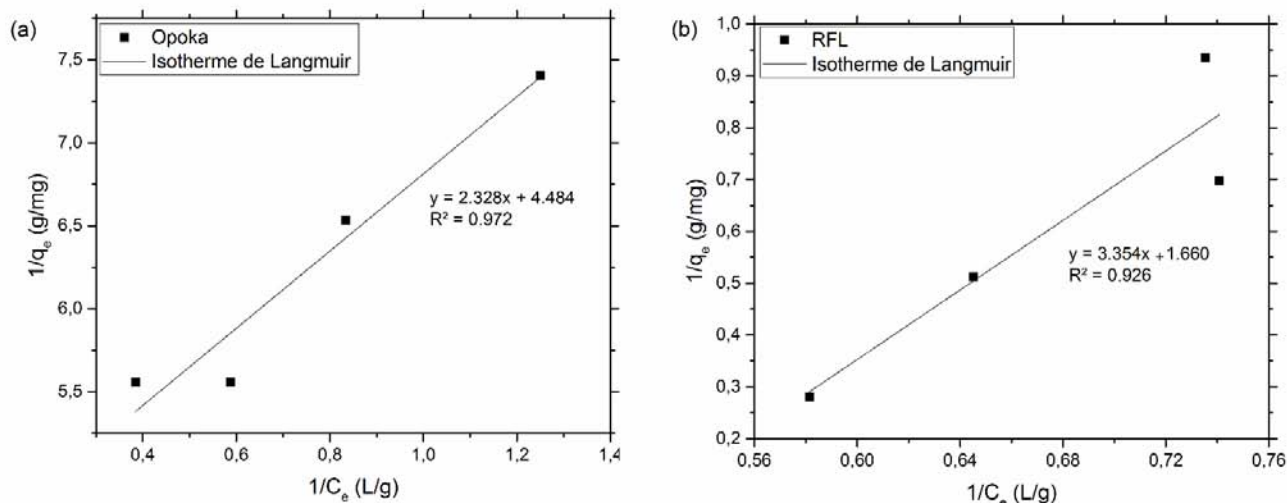


Figure III. 29. Données expérimentales de l'adsorption des ions fluorures avec (a) l'Opoka et (b) le RFL, ajustées à la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir

Les résultats représentés dans le Tableau III.17 indiquent que, dans le cas de l'adsorbant naturel Opoka, l'équation d'isotherme de Langmuir ($R^2=0.972$) a fourni un modèle mathématique meilleur et descriptif à l'équilibre d'adsorption des ions fluorures comparée à l'équation d'isotherme de Freundlich ($R^2=0.938$). Pour le cas de l'adsorbant RFL, les résultats ont montré que l'équation de l'isotherme de Freundlich ($R^2=0.957$) était significative pour l'expérience d'adsorption des ions fluorures par le RFL, comparant à l'équation de l'isotherme de Langmuir ($R^2=0.926$). De plus, $1/n > 1$ indique que l'adsorption est un processus chimique, alors que $1/n < 1$ est associé à une adsorption favorable et à un processus physique (Dawood et Sen 2012). Pour le cas de l'Opoka, la valeur numérique $1/n = 0.261$ est une indication d'une adsorption favorable, tandis que dans le cas du RFL $1/n = 4.523$ est une indication d'une chimisorption chimique.

La capacité d'adsorption maximale obtenue avec l'Opoka et le RFL était respectivement d'environ 0.223 mg/g et 0.602 mg/g, ce qui est inférieur aux adsorbants commerciaux à base d'aluminium qui sont utilisées pour le traitement des eaux (Chiou 2002; Mohapatra et al. 2009; Vazquez-Guerrero et al. 2016). Cependant, les adsorbants épuisés à base d'aluminium sont très coûteux à réutiliser ou à gérer dans l'environnement. Ce qui fait que l'Opoka et le RFL peuvent être des adsorbants appropriés et moins coûteux, car le premier, il s'agit d'un matériau gaspillé provenant des sites d'excavation de la roche d'Opoka, et le deuxième, il s'agit d'un matériau provenant de l'étape de déferrisation (avant l'étape de traitement des ions fluorures par OI) des eaux souterraines de la même station étudiée.

3. Simulation de la défluoruration des eaux souterraines par nanofiltration

3.1. Outils de simulation

Compte tenu des résultats positifs et encourageants obtenus sur la défluoruration par nanofiltration à l'échelle laboratoire, le remplacement du procédé membranaire par OI existant dans la station de défluoruration des eaux souterraines (Kretinga, Lituanie) par un procédé de nanofiltration est faisable. Les résultats à l'échelle laboratoire ont montré que les deux membranes NF90 et NF270 sont techniquement et économiquement préférées pour remplacer l'osmose inverse. Ces membranes présentaient une combinaison d'avantages en termes de perméabilité, de pressions de travail, de qualité du perméat pour la défluoruration des eaux.

Au cours des dernières années, la nanofiltration a gagné en importance dans le traitement des eaux. Une raison principale pour les applications à grande échelle des membranes NF est que le logiciel de simulation commerciale pour le processus NF a été très mature et efficace, comme le cas du logiciel ROSA (DOW). Le logiciel de simulation ne remplace pas les tests pratiques à l'échelle pilote, mais par contre, il aide à économiser un grand nombre d'expériences préliminaires. L'objectif dans ce cas est d'évaluer la précision du logiciel et d'estimer sa capacité à prédire les performances des membranes NF étudiées sur la défluoruration des eaux souterraines de la région de Kretinga, Lituanie. Les simulations ont été réalisées avec deux modules (4"×40"): NF270 et NF90. Les performances des deux modules ont été évaluées par simulation en termes de qualité de l'eau de perméat en respectant les limites des membranes étudiées représentées dans le Tableau III.18.

Tableau III. 18. Limites de fonctionnement des membranes NF270 et NF90 recommandés par le fournisseur (DOW 2013).

Référence des membranes	NF270-4040 ; NF90-4040
Dimensions (longueur × diamètre)	40" × 4" (1m × 0.1m)
Taux de conversion maximal pour chaque élément	19%
Flux de perméat maximal recommandé par élément	7.05 m ³ /d
Flux de concentrât minimal recommandé par élément	16.35 m ³ /d
Flux de d'alimentation maximal recommandé par élément	87.33 m ³ /d

Pour accroître l'efficacité du logiciel de simulation ROSA (DOW) pour les membranes NF étudiées, les projections ont été réalisées avec les hypothèses suivantes :

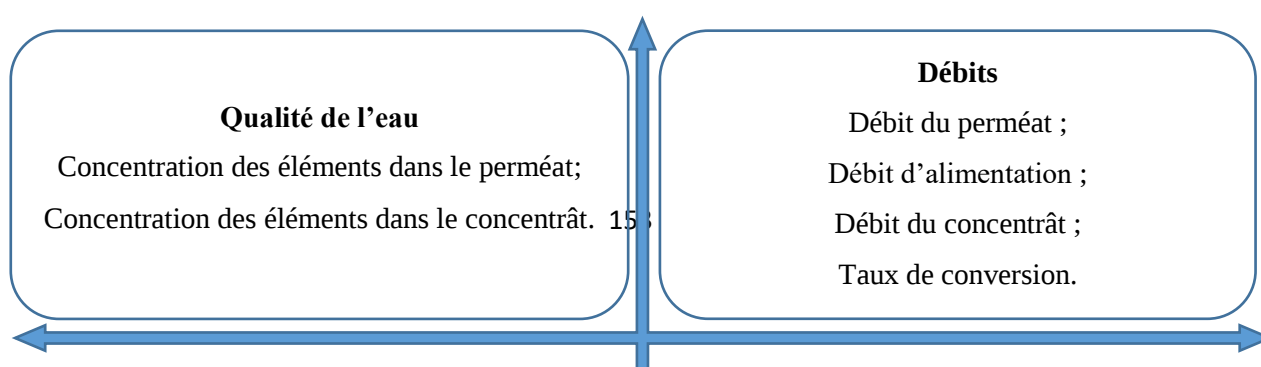
- Une température moyenne de l'eau de 24°C ;
- Efficacité de la pompe de 80% ;
- Le débit de perméat demandé est de l'ordre de 400m³/jour ;
- Une eau brute avec une concentration en fluorure de l'ordre 2.68 mg/L (Tableau III.19) ;
- Un taux de conversion estimé de 70% ;
- Un facteur d'écoulement de 0.85.

Les autres données nécessaires de la simulation, telles que, le débit d'alimentation, le débit du rejet, le nombre d'étages, le nombre de membranes, le nombre de tubes de pressions et nombre de membranes par tube de pression, sont analysées et calculées par le logiciel ROSA (DOW). De manière générale les logiciels de simulation disponible à l'échelle mondiale chez tous les producteurs de membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration fournissent les mêmes données qui peuvent être illustrées dans la Figure III. 30.

Tableau III. 19. Composition chimique après déferrisation des eaux souterraines de la région Kretinga, Lituanie.

Paramètre	Unité	Valeur moyenne	Normes d'OMS	Normes Lituaniennes	Normes Marocaines
*pH	-	7.74	6.5-8.5	6.5 – 9.5	6.0 - 9.2
Na ⁺	mg/L	66.60	< 200	< 200	< 200
SO ₄ ²⁻	mg/L	134.10	< 200	< 250	< 200
Cl ⁻	mg/L	16.80	< 250	< 250	350 - 750
*F ⁻	mg/L	2.68	< 1.5	< 1.5	0.7- 1.5
NO ₃ ⁻	mg/L	0.01	< 50	< 50	< 50
*Ca ²⁺	mg/L	36.80	< 270	< 270	< 500
*Mg ²⁺	mg/L	25.00	< 50	< 50	< 100
*CO ₃ ²⁻	mg/L	1.53	-	-	-
*HCO ₃ ⁻	mg/L	334.00	< 420	-	-

* Elements analysés au laboratoire de VGTU.



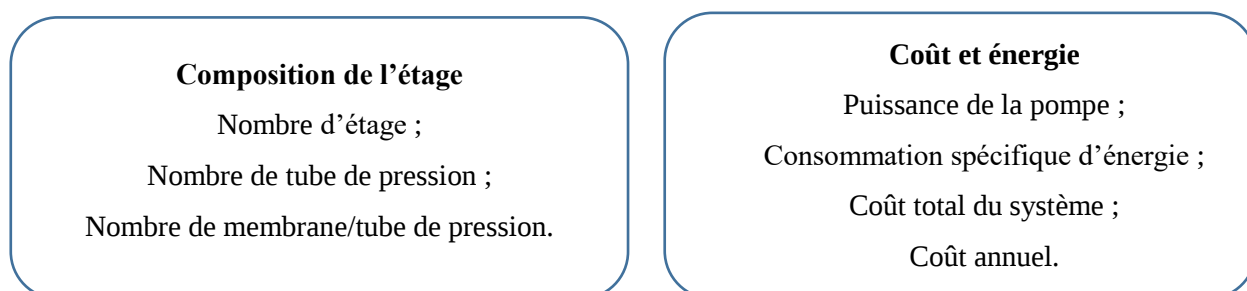


Figure III. 30. Paramètres fournis par les logiciels de simulation d'OI et de NF

3.2. Performance de simulation

Après avoir introduit les outils nécessaires pour un design d'un processus de nanofiltration, le logiciel de performance des membranes de nanofiltration étudiées peut être utilisé pour optimiser la conception du processus de défluoruration de la station de traitement des eaux souterraines Kretinga avec une nouvelle configuration qui peut être possible en utilisant la technique de nanofiltration au lieu de l'OI. Les figures (III.31) et (III.32) illustrent les interfaces de conception du procédé à membranedu logiciel ROSA (DOW) choisi pour cette étude.

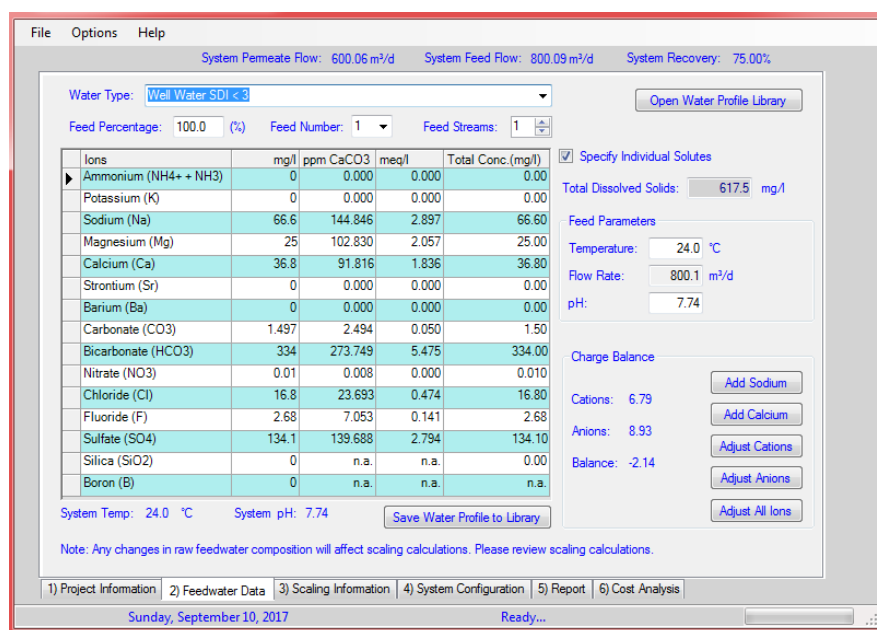


Figure III. 31. Simulation par ROSA (interface des données sur l'eau d'alimentation)

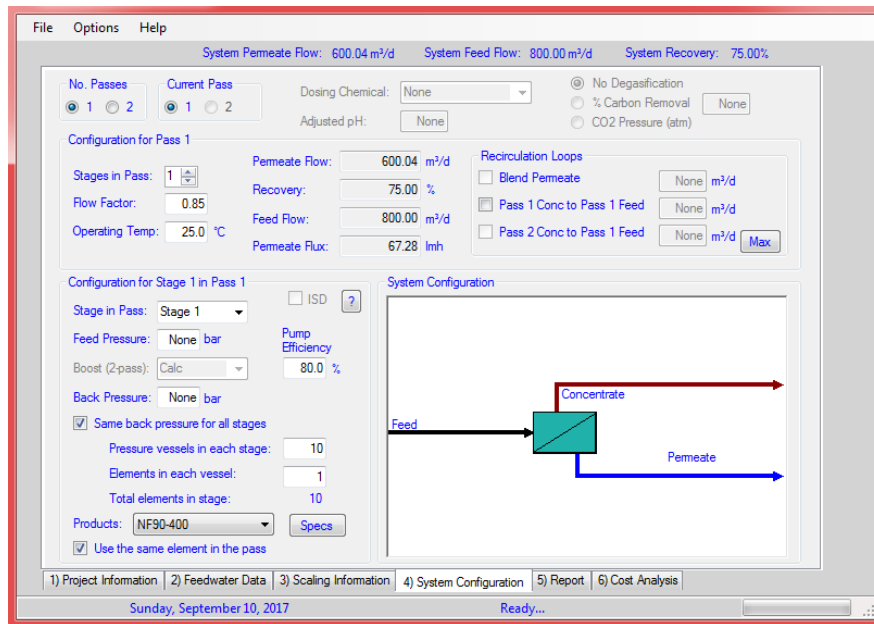


Figure III. 32. Simulation par ROSA (interface données de la configuration du système)

Les résultats obtenus durant les simulations réalisées par le logiciel des membranes commerciales NF270 et NF90 en respectant leurs limites (Tableau III.18), sont représentés sur le

Tableau

III.19.

Tableau III. 20. Résultats des simulations sur le logiciel ROSA –DOW pour la défluoruration par les membranes commerciales de nanofiltration

	Config. #NF270	Config. #NF90	Config. #NF90/90	Config. #NF270/90	Config. #NF90/270	Config. #NF90/270/270
Données d'entrée logiciel						
Nombre d'étages	I	I	II	II	II	III
Nombre de tubes de pression	10	10	10 ^I - 3 ^{II}	10 ^I - 3 ^{II}	10 ^I - 4 ^{II}	10 ^I - 4 ^{II} - 3 ^{III}
Nombre de membranes/tube de pression	8	8	7 ^I - 2 ^{II}	8 ^I - 3 ^{II}	7 ^I - 2 ^{II}	7 ^I - 2 ^{II} - 2 ^{III}
Nombre total de membranes	80	80	76	89	78	84
Débit de perméat (m ³ /j)	400	400	400	400	400	400
Taux de conversion (%)	70%	70%	70%	70%	70%	70%
Débit d'alimentation (m ³ /j)	571	571	571	571	571	571
Données de sortie de logiciel						
Pression d'alimentation (bar)	4.05	5.04	5.22	4.00	5.06	4.96
Flux moyen (L/m ² .h)	27.35	27.35	29.93 ^I - 15.50 ^{II}	26.78 ^I - 5.05 ^{II}	28.67 ^I - 22.64 ^{II}	27.88 ^I - 21.47 ^{II} - 10.74 ^{III}
Pression du concentrât (bar)	2.13	3.12	3.43 ^I - 2.26 ^{II}	2.06 ^I - 0.53 ^{II}	3.22 ^I - 2.30 ^{II}	3.10 ^I - 2.12 ^{II} - 0.97 ^{III}
Débit de concentrât (m ³ /j)	171.4	171.4	188.4 ^I - 171.4 ^{II}	179.7 ^I - 171.4 ^{II}	204.5 ^I - 171.4 ^{II}	214.6 ^I - 183.2 ^{II} - 171.4 ^{III}
[F ⁻] en perméat total (mg/L)	2.35	0.35	0.34	2.32	0.76	0.91
[F ⁻] en rejet total (mg/L)	3.46	8.12	8.16	3.53	7.16	6.81
Energie (KWh/m ³)	0.20	0.25	0.26	0.20	0.25	0.25
I, 1 ^{er} étage ;	II,	2 ^{ème}	étage ;	III,	3 ^{ème}	étage.

Les descriptions des configurations optimisées possibles trouvées sont les suivantes :

- Config. #NF270 : 1 étage, 10 tubes de pression, 8 membranes NF270 par tube;
- Config. #NF90 : 1 étage, 10 tubes de pression, 8 membranes NF90 par tube;
- Config. #NF90/90 : 2 étages, 10 tubes de pression avec 7 membranes NF90 dans chaque tube pour le premier étage, et 3 tubes de pression avec 2 membranes NF90 dans chaque tube pour le deuxième étage.
- Config. #NF270/90 : 2 étages, 10 tubes de pression avec 8 membranes NF270 dans chaque tube pour le premier étage, et 3 tubes de pression avec 3 membranes NF90 dans chaque tube pour le deuxième étage.
- Config. #NF90/270 : 2 étages, 10 tubes de pression avec 7 membranes NF90 dans chaque tube pour le premier étage, et 4 tubes de pression avec 2 membranes NF270 dans chaque tube pour le deuxième étage.
- Config. #NF90/270/270 : 3 étages, 10 tubes de pression avec 7 membranes NF90 dans chaque tube pour le premier étage, 4 tubes de pression avec 2 membranes NF270 dans chaque tube pour le deuxième étage, et 3 tubes de pression avec 2 membranes NF270 dans chaque tube pour le troisième étage.

En se basant sur les conditions limites des membranes NF étudiées, le logiciel ROSA a simulé que le perméat des configurations #NF270 et #NF270/90 peut présenter des concentrations (2.32 – 2.35 mg/L) au-delà des limites recommandées par l'OMS (<1.5mg/L). Pour la configuration #NF270, la faible rétention simulée par le logiciel était attendue, vu que la membrane NF270 a présenté dans les expériences présentées dans le chapitre précédent des faibles rétentions des ions fluorures et qui sont expliquées par la porosité élevée de la membrane NF270. Pour le cas de la configuration #NF270/90, la faible rétention du système peut-être expliqué par la faible pression du concentrât (2.06 bars) du premier étage qui est à la fois la force motrice du deuxième étage. Cependant, il apparaît que avec une pression d'alimentation de l'ordre de 5 bars, les configurations #NF90, #NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270 sont les plus performants vis-à-vis la concentration des ions fluorures dans le perméat (< 1.5 mg/L). La défluoruration simulée par le logiciel avec un système à un étage #NF90 qui nécessite 80 membranes confirme les résultats expérimentaux obtenus précédemment sur la bonne rétention des ions fluorures par la membrane NF90 qui possède des pores plus serrés que ceux de la NF270. Sauf que dans cette simulation (#NF90), le concentrât présent une concentration très élevée en ions fluorures (8.12 mg/L) avec une pression importante de sortie de concentrât de 3.12 bar. De ce fait les configurations

#NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270 qui nécessitent respectivement 76, 78 et 84 éléments (membranes), représentent les cas améliorés de la configuration #NF90, qui visent à diminuer le taux des fluorures dans le concentrât en exploitant la pression de sortie comme une force motrice pour le traitement du concentrât ainsi en augmentant la qualité nutritionnelle de l'eau de perméat en respectant les normes. Le choix de la membrane NF270 pour un 2^{ème} étage et même pour un troisième est dû principalement à la perméabilité élevée de cette membrane à des faibles pressions comme vu dans les parties précédentes. Les figures (III.33), (III.34), (III.35) et (III.36) représentent les diagrammes des différentes configurations, respectivement pour, #NF90, #NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270. Ainsi, l'évolution du taux de conversion (Y%) à travers les éléments (membranes) d'un tube de pression de chaque étage pour les quatre configurations est représentée dans la Figure III.37.

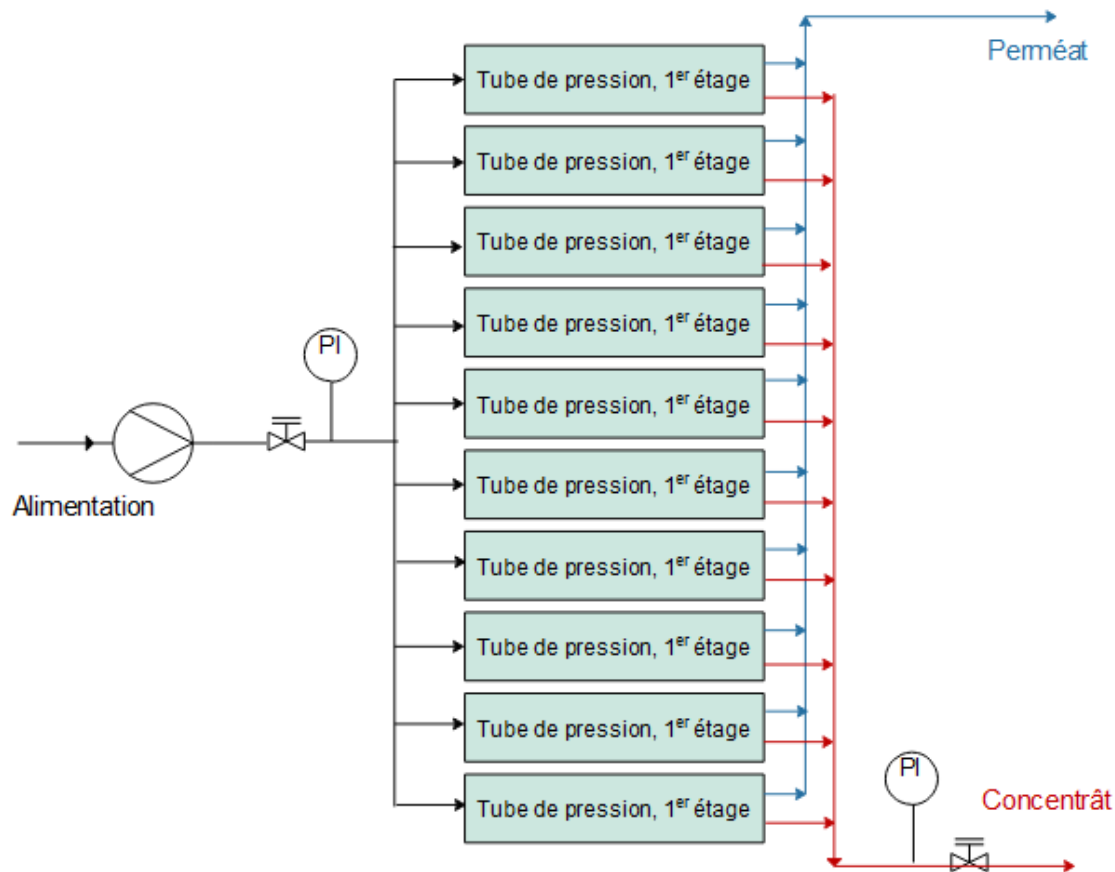


Figure III. 33. Diagramme du système NF à un étage (Config. Config. #NF90)

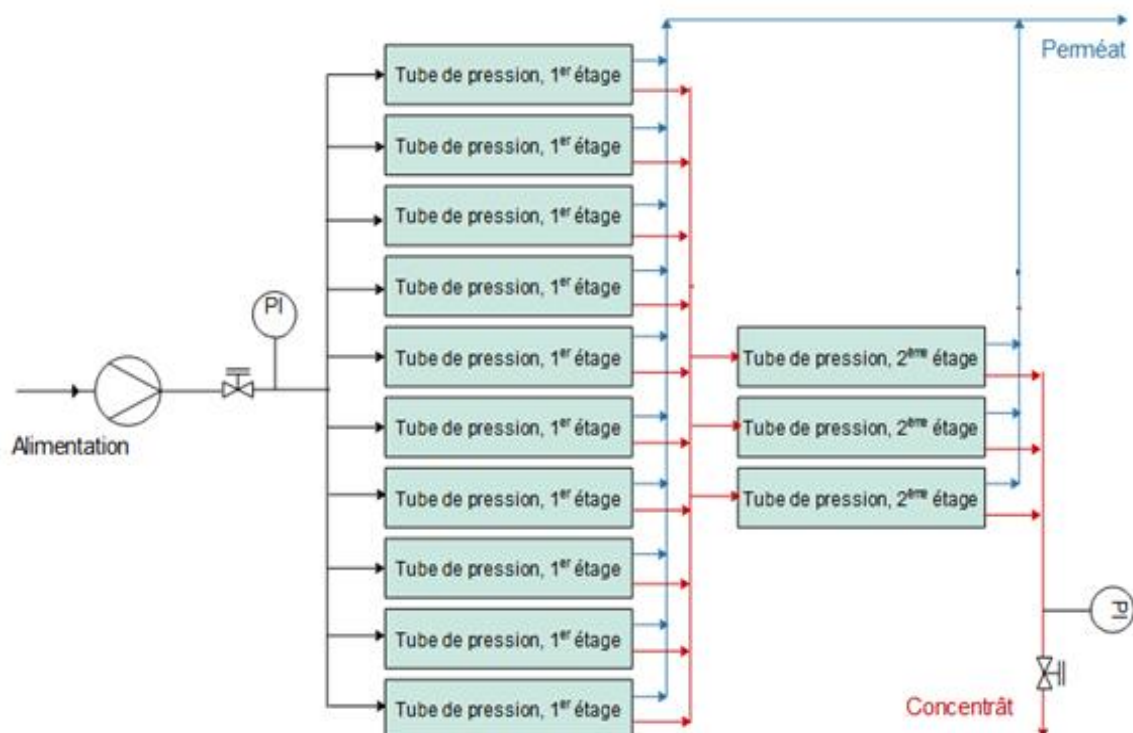


Figure III. 34. Diagramme du système NF à deux étages (Config. Config. #NF90/90)

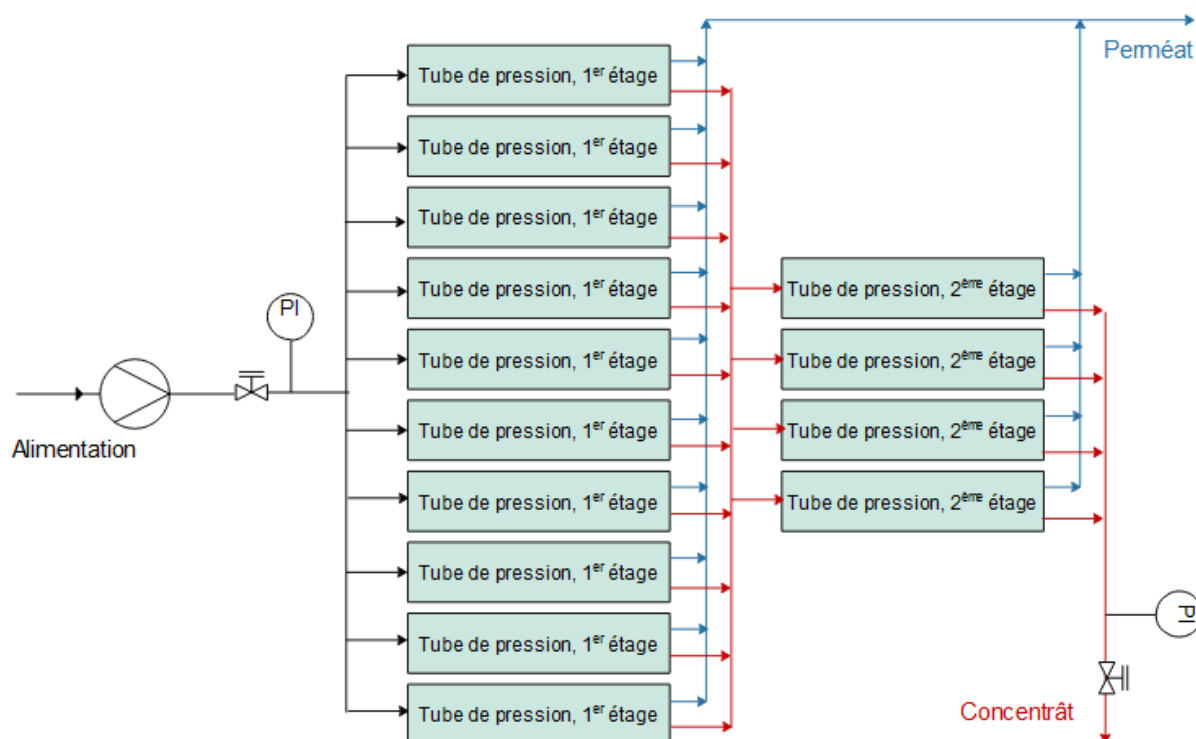


Figure III. 35. Diagramme du système NF à deux étages (Config. Config. #NF90/270)

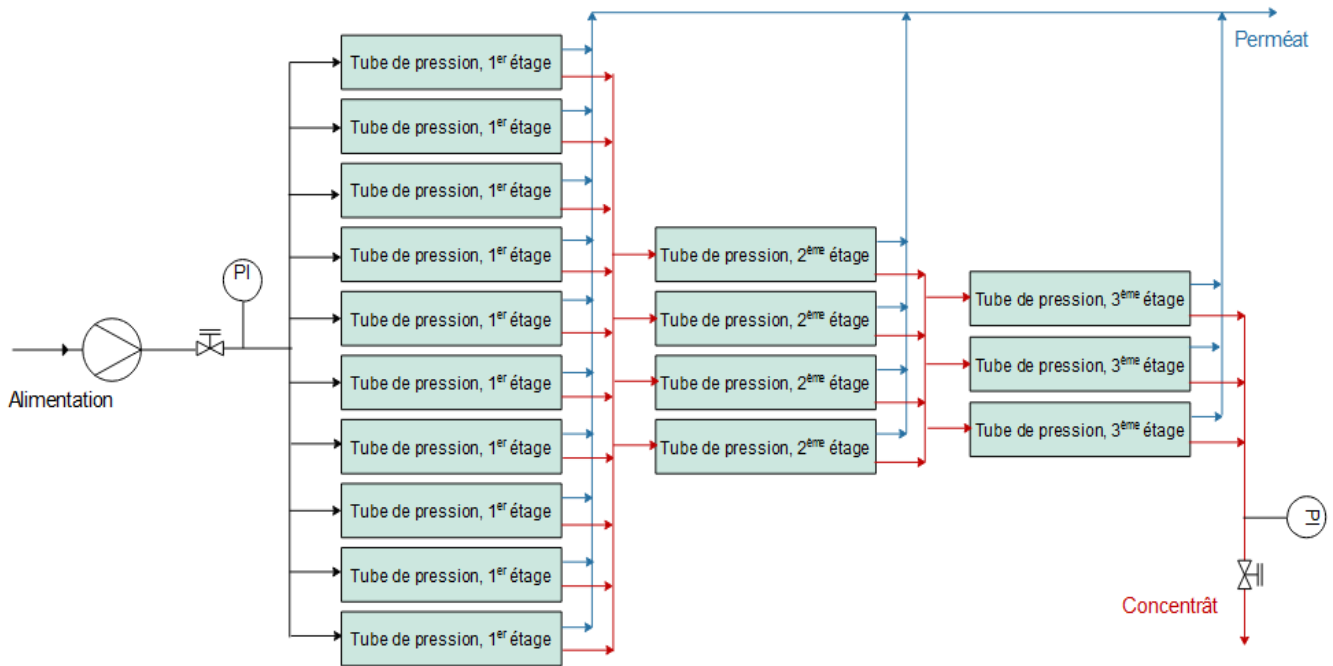


Figure III. 36. Diagramme du système NF à trois étages (Config. #NF90/270/270)

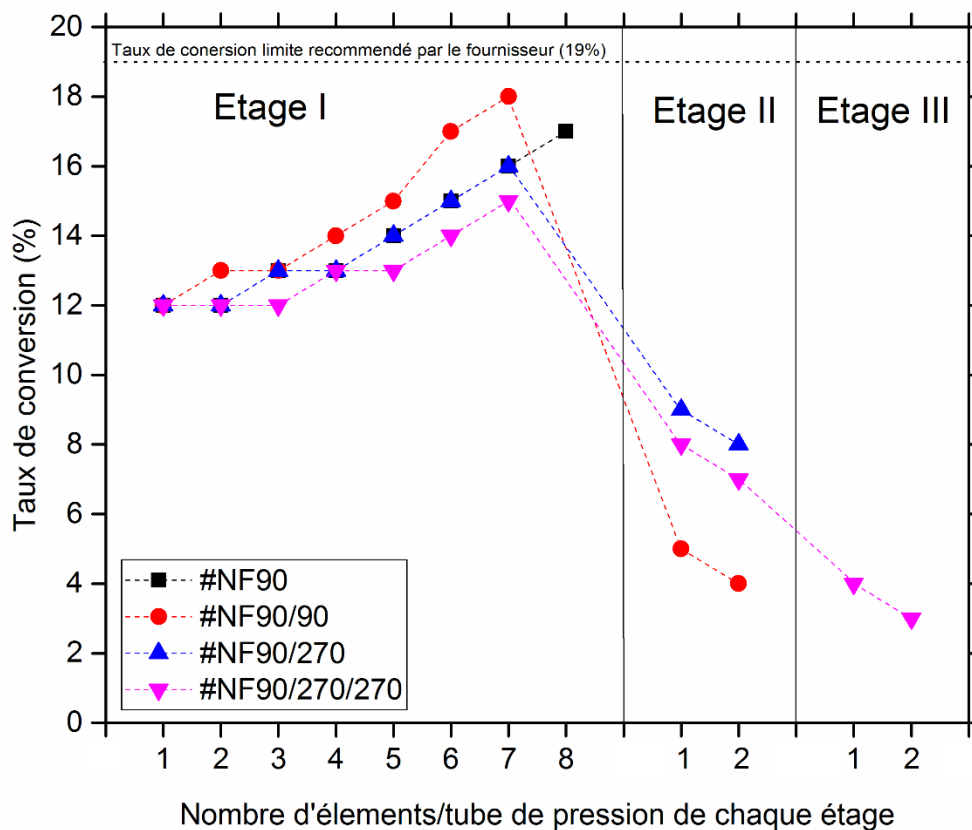


Figure III. 37. Evolution du taux de conversion (Y%) à travers les éléments (membranes) dans les configurations #NF90, #NF90/90, #NF90/270 et NF90/270/270

Contrairement à la configuration #NF90, on peut visualiser dans les configurations #NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270 que le flux d'eau d'alimentation à travers les tubes de pression d'un système ressemble à une structure pyramidale: un volume élevé d'eau d'alimentation s'écoule à la base de la pyramide et un volume relativement faible du concentrât se laisse au sommet. Le nombre décroissant des tubes de pression parallèles d'un étage à un autre, compense le volume décroissant du flux d'alimentation, qui est partiellement converti en perméat. Le perméat de tous les tubes de pression de chaque étage est combiné dans un collecteur de perméat commun.

L'objectif de la configuration conique des tubes de pression est de maintenir un débit d'alimentation/concentrât similaire pour chaque tube à travers la longueur du système et de maintenir le flux d'alimentation/concentrât dans les limites spécifiées pour un type donné d'élément de membrane (Kucera 2014). Un écoulement très élevé à travers un récipient sous pression peut entraîner une chute de pression élevée (perte de charge), ce qui peut endommager la structure de la membrane. Un écoulement très faible n'offrira pas de turbulences suffisantes et peut entraîner une concentration excessive en ions sur la surface de la membrane (polarisation de concentration).

Le Tableau III. 21 représente une comparaison entre les configurations performantes simulées par le logiciel (#NF90, #NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270) en termes de qualités de perméat et de concentrât. La simulation a été basée sur la composition élémentaire de l'eau brute présentée précédemment dans le Tableau III.19.

Tableau III. 21. Résultats de simulation de la qualité d'eau de perméat et de concentrât des configurations Config. #NF90, #NF90/90, #NF90/270 et #NF90/270/270

Elément	Alimentation (mg/L)	Config. #NF90/270/270							Config. #NF90/270					Config. #NF90/90					Config. #NF90	
		Concentrât			Perméat				Concentrât		Perméat			Concentrât		Perméat			Concentrât	Perméat
		étage 1	étage 2	étage 3	étage 1	étage 2	étage 3	Final	étage 1	étage 2	étage 1	étage 2	Final	étage 1	étage 2	étage 1	étage 2	Final	étage 1	étage 1
Na ⁺	66.60	288.99	315.68	325.07	11.77	133.28	178.98	26.23	302.68	334.54	11.79	137.78	22.22	327.30	356.41	11.87	33.81	12.81	355.21	13.32
Mg ²⁺	25.00	65.52	75.01	78.86	0.63	10.14	19.01	1.92	68.73	80.02	0.63	10.28	1.43	74.51	81.73	0.64	1.76	0.69	81.66	0.72
Ca ²⁺	36.80	96.48	109.83	115.11	0.90	18.60	33.08	3.24	101.21	117.11	0.91	18.92	2.40	109.73	120.36	0.92	2.56	0.99	120.26	1.03
CO ₃ ²⁻	1.50	8.62	10.04	10.49	0.01	1.76	4.06	0.05	9.33	11.09	0.01	1.85	0.04	10.67	12.38	0.01	0.06	0.01	12.32	0.01
HCO ₃ ⁻	334.00	829.11	907.03	931.34	30.53	371.60	552.21	73.10	867.94	961.14	30.62	382.30	59.97	937.68	1020.72	30.87	86.99	33.26	1017.72	34.59
NO ₃ ⁻	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Cl ⁻	16.80	41.83	43.04	43.07	1.75	34.72	42.69	5.54	43.81	45.35	1.75	35.84	4.57	47.37	51.57	1.76	5.09	1.90	51.39	1.98
F ⁻	2.68	6.62	6.81	6.81	0.31	5.52	6.76	0.91	6.93	7.17	0.31	5.70	0.76	7.49	8.15	0.31	0.87	0.34	8.12	0.35
SO ₄ ²⁻	134.10	353.63	413.09	440.66	2.05	6.71	12.12	2.71	371.03	441.38	2.06	6.91	2.46	402.43	441.74	2.09	6.08	2.25	441.51	2.35
pH	7.74	7.96	7.97	7.97	6.76	7.79	7.94	7.13	7.97	7.97	6.75	7.80	7.04	7.98	7.99	6.75	7.08	6.78	7.99	6.80
TDS	666.78	1690.82	1880.57	1951.45	47.95	582.38	848.95	113.72	1771.70	1997.82	48.08	599.63	93.85	1917.22	2093.08	48.47	137.23	52.25	2088.22	54.35

4. Conclusion

Les expériences ont montré de bons résultats de performance de l'adsorbant naturelle Opoka et de l'adsorbant RFL vis-à-vis l'élimination des ions fluorures de l'eau de rejet du processus d'OI de la station Kretinga, Lituanie. La caractérisation par fluorescence des rayons-x a montré que l'Opoka est un matériau riche en calcium et en silice, alors que le RFL est un matériau riche en fer III. Ces éléments peuvent être responsables du processus d'adsorption des ions fluorures présents dans la solution aqueuse étudiée.

Le design est l'étape clé de chaque processus de traitement à membrane, la qualité de l'eau traitée de l'excès de l'ion fluorure par nanofiltration dépend en premier lieu du design du processus à membrane NF, qui tient compte du type de configuration, des limites de la membrane choisie, du nombre de tubes de pressions, du nombre de membranes et du taux de conversion. Les cinq simulations possibles effectuées par le logiciel ROSA (DOW) ont montré que la configuration du design influence sur la qualité du perméat et sur l'énergie consommée. Les résultats exploités ont confirmé l'efficacité de la technique de nanofiltration pour la défluoruration partielle (sans reminéralisation) des eaux souterraines de la région Kretinga avec une pression d'alimentation de l'ordre de 5bars.

| Conclusion Générale

La nécessité de l'eau potable est de plus en plus poussée par un stress sur l'approvisionnement et la qualité des ressources en eau. La NF et l'OI inverse sont largement utilisées pour la potabilisation des eaux destinées à la consommation humaine. Cependant, la nanofiltration peut être utilisée pour la déminéralisation partielle et/ou sélective de l'eau saumâtre, aussi bien que pour les eaux contaminées par l'excès de certains éléments, comme les fluorures et les nitrates. Cette technique est généralement plus appropriée pour produire de l'eau potable directement sans avoir besoin de reminéralisation par rapport à l'OI.

Ce travail de thèse visait à contribuer à la promotion de l'utilisation des membranes de NF pour la production de l'eau potable à partir des eaux contaminées par l'excès de la salinité, de fluorure et de nitrate. Les objectifs de cette thèse étaient :

- Réaliser une autopsie (ou caractérisation) sur les propriétés physiques et chimiques des membranes de NF et d'OI sélectionnées pour cette étude ;
- Identifier les facteurs clés influençant la rétention des sels chlorures et sulfates par les procédés de filtration membranaire de NF et d'OI ;
- Étudier les facteurs influençant les performances des membranes de NF et d'OI pour la défluoruration et l'élimination des nitrates ;
- Améliorer les performances d'un procédé de défluoruration par OI d'une eau souterraine, en étudiant la possibilité de remplacer la technique actuelle par la NF.

Avant d'entamer les tests de filtration à échelle laboratoire par les procédés membranaires de NF et d'OI, une caractérisation hydrodynamique, morphologique et des propriétés physico-chimiques de surface a été effectuée afin de comprendre par la suite le fonctionnement des membranes étudiées de nanofiltration, notées NF270 et NF90, et d'osmose inverse, notées BW30, BW30LE et SW30HR.

Les tests de perméabilité avec l'eau pure et en présence d'un électrolyte ont montré que les membranes de NF peuvent être 16 fois plus perméables que les membranes d'OI, ainsi la perméabilité d'une membrane est fortement proportionnelle au seuil de coupure (ou taille des pores), une membrane qui possède un S_c le plus élevé est généralement la plus perméable. D'autre part, les résultats du potentiel d'écoulement sur les différentes membranes montrent que toutes les membranes ont été chargées négativement à pH neutre et que la charge des membranes dépend du pH de la solution. La membrane NF270 a beaucoup plus de charges de surface que les autres membranes, alors que les NF90, BW30 et BW30LE sont faiblement chargées. La membrane NF90 semblait se situer dans la zone de nanofiltration près du côté de

l'osmose inverse, et le processus de séparation pour telle membrane peut réagir par la diffusion sélective. En plus, les images obtenues par la technique du MEB ont montré également que la morphologie de surface de la NF90, BW30, BW30LE et SW30R était complexe comparant à la NF270 qui possède une structure lisse de la surface active. Dans cette thèse, nous avons également étudié les phénomènes de mouillabilité de la surface active des membranes de NF et d'OI par les mesures de l'angle de contact, et les résultats ont montré la NF270 est plus hydrophile ($\theta = 33^\circ$) que les autres membranes. Ainsi, l'analyse interfaciale par la méthode de van Oss nous a permis d'une part, de montrer à travers le calcul des composants de tension superficielle (γ^{LW} , $\gamma^{(+)}$ et $\gamma^{(-)}$) que les surfaces actives des membranes ont un caractère donneur d'électron (charge négative) ce qui est en cohérence avec les résultats du potentiel d'écoulement, et d'une autre part de quantifier le degré de mouillabilité de la surface active de chaque membrane à travers le calcul des énergies interfaciales libres ΔG_{12} et ΔG_{121} . Une corrélation entre les tests de perméabilité et de l'angle de contact sur les différentes membranes a montré qu'un degré important de mouillabilité (ΔG_{12}) est caractérisé par un faible angle de contact de l'eau, ce qui a un effet positif sur la perméabilité hydraulique d'une membrane.

Les performances de ces membranes en termes de rétention des sels chlorures et sulfates simples avec différents niveaux de salinité ont été étudiés. Les résultats ont montré que les rejets des sels étudiés pour toutes les membranes augmentaient avec la pression appliquée et diminuaient avec la concentration en sel. Les résultats ont également montré que pour les deux types de membranes (NF et OI) ont montré la même égalité dans le rejet des sels sulfates (bivalents) à faible concentration. Cependant, les membranes d'OI ont présenté des taux élevés de rejet des ions monovalents (chlorures) (>90%) par rapport aux membranes de NF qui ont présenté des rejets relativement inférieurs (< 70%).

L'application du modèle de transport de matière Spiegler-Kedem-Katchalsky sur les rétentions observées des sels chlorures et sulfates a montré qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques de la rétention des sels étudiés. L'ajustement des données expérimentales avec le flux de perméat à travers le modèle SKK nous a permis de déterminer les paramètres phénoménologiques de transport de matière; le coefficient de réflexion (σ) et la perméabilité du soluté (L_s). D'après les résultats, on a vu que les paramètres d'ajustement σ et L_s dépendent de la concentration en sel, du type de sel et de la membrane étudiée. Le paramètre L_s augmente avec l'augmentation de la concentration en sel tandis que σ diminue avec la réduction du rejet de sel. Avec les sels divalents (Na_2SO_4 et MgSO_4), les

valeurs de σ étaient plus élevées pour les membranes NF90, BW30, BW30LE et SW30HR ce qui explique les rejets relativement complets des sulfates et par conséquent les valeurs de L_s étaient plus faibles.

Les données expérimentales de rétention des sels et de flux de perméat avec les membranes étudiées de NF et d'OI ont été représentées d'une autre manière pour quantifier les paramètres de transfert: J_{diff} , le flux diffusif du soluté et C_{conv} , la concentration du soluté dans le perméat due au transfert convectif. Pour les membranes d'OI, les faibles valeurs de C_{conv} expliquent le mode de transport diffusif dans ce type de membrane. Pour les membranes de NF, les deux modes de transfert ont été observés. Le transport de soluté à travers les pores de la NF270 était plutôt convectif comparant à la NF90. Ainsi, les valeurs de J_{diff} pour la NF90 confirment que cette membrane a un transport à grande diffusion que la membrane NF270.

Les propriétés de transfert de matière en NF90 étaient très semblables aux membranes d'OI, ce qui explique la bonne rétention ($\approx 70\%$) des ions monovalents (Cl^-) avec cette membrane. Donc, la membrane NF90 peut présenter une rétention sélective entre les ions monovalents et divalents par rapport aux membranes d'OI.

Les performances du processus de NF vis-à-vis l'élimination des ions monovalents fluorures et nitrates ont été également étudiées avec les deux membranes NF270 et NF90, et les résultats obtenus ont été comparés avec les performances d'une membrane d'OI (BW30).

Dans les eaux naturelles, comme dans le cas des eaux souterraines, les ions fluorures et nitrates sont généralement accompagnés par d'autres éléments, tels que, les sulfates, les bicarbonates et les chlorures. Les résultats de la rétention des éléments cités précédemment avec les membranes de NF et d'OI ont montré que l'ordre de la rétention de chaque élément dépend de son énergie d'hydratation (E_{Hyd}). Comme il été prévu, la membrane d'OI (BW30) a présenté une rétention presque complète pour les ions bivalents (SO_4^{2-}) aussi bien que pour les ions monovalents (F^- , Cl^- , NO_3^- et HCO_3^-). Dans le cas des membranes NF90 et NF270, une rétention sélective a été remarquée pour les ions monovalents. En termes d'efficacité, la NF90 a présenté une bonne rétention des ions fluorures ($< 90\%$) comparant à la NF270. Donc la NF90 peut être efficace pour un processus de défluoruration par NF. La rétention des nitrates par la NF a pu atteindre les 50% comparant la faible rétention ($< 30\%$) avec la NF270. Cette fois aussi, la NF90 peut être rentable pour le traitement des ions nitrates qui se présente avec des taux assez élevés de la norme dans les eaux souterraines.

La rétention des ions fluorures a été également étudiée avec la présence des éléments compétitifs lors du processus de séparation par NF (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- et SO_4^{2-}) dans des solutions en mélange binaires (F^-/ion) avec différents rapports de concentrations. Les résultats ont montré l'augmentation de la concentration des ions monovalents, tels que les Cl^- et les HCO_3^- , favorise la rétention des ions fluorures, contrairement à la présence des ions divalents (SO_4^{2-}), et ceci est expliqué par l'ordre de l'énergie d'hydratation. Autrement, en NF la présence d'un élément hydraté de petite taille favorise la rétention de l'élément que nous désirons éliminer et qui possède un rayon hydraté plus élevée. Une étude a été également menée sur la compréhension des phénomènes de transport de matière lors de la rétention des fluorures par la NF pour un système simple et en mélange binaire. Par ce moyen, les coefficients de réflexion élevés (σ) et les faibles valeurs obtenues sur la perméabilité du soluté (L_s) sont en accord avec la bonne rétention de l'ion fluorure avec la NF90. La valeur de σ proche de 1 avec la NF90 signifie que le mode convectif de transfert de matière est totalement entravé par le mode diffusif.

La rétention des nitrates a été évaluée également en termes, de l'influence du pH, du type de sel, du contre-ion et du co-ion sur l'élimination des nitrates par les membranes de NF et d'OI. L'augmentation du pH a entraîné un rejet plus élevé des nitrates en raison de l'augmentation de la charge négative de la membrane, alors que l'augmentation de la concentration a provoqué une diminution du rejet d'ions. En plus de l'effet de tamisage en NF, on peut conclure que les effets d'interaction électrostatique semblent avoir un rôle important dans le mécanisme de séparation des ions nitrates. Pour les mélanges binaires, la présence des ions divalents de charge positive tels que le Ca^{2+} et le Mg^{2+} produirait une augmentation remarquable de la rétention des nitrates, contrairement à la présence des anions divalents (SO_4^{2-}). En NF, l'étendue de ces effets était plus petite pour le cas de la NF90 qui a possédait un comportement de celui d'une membrane d'OI.

Dans cette thèse, une étude a été menée par la suite sur l'amélioration d'un procédé de défluoruration par OI d'une station de traitement des eaux souterraines contaminées par l'excès des ions fluorures et le fer, située à Kretinga, Lituanie. L'amélioration consiste à réaliser un traitement urgent du concentrât et une étude sur la possibilité de remplacer la technique d'OI par la NF qui consomme généralement moins d'énergie.

Le traitement du concentrât a été réalisé par la technique d'adsorption en utilisant des adsorbants disponible et pas cher. Pour cela, des expériences ont été menées sur les performances d'un adsorbant naturel qui est la roche Opoka et d'un adsorbant survenu de

l'étape de déferrisation des eaux souterraines, qui est le résiduel ferrique de lavage (RFL). L'efficacité du traitement avec ces deux adsorbants a pu atteindre les 70% vis-à-vis l'élimination des ions fluorures présents dans l'eau de rejet du processus de défluoruration par OI. Les résultats de la caractérisation de l'Opoka et du RFL par rayons X ont montré que l'Opoka est un matériau riche en calcium et en silice, alors que le RFL est un matériau riche en fer(III), d'où ces éléments peuvent être responsables du processus d'adsorption des ions fluorures présents le concentrât étudié.

Après l'étape de l'élimination des ions fluorures par le RFL, la gestion de l'eau traitée nécessite une étape de filtration pour éliminer les petites particules de l'adsorbant. De ce fait, les ingénieurs responsables du traitement de l'eau potable de la station s'intéressaient à l'utilisation de l'adsorbant naturelle Opoka et aux adsorbants similaires. Selon le droit de l'environnement de la République de Lituanie, nous avons proposé d'incorporer l'adsorbant d'Opoka épuisé (après traitement des ions fluorures) dans les matériaux de production de ciment pour l'utilisation du marché local.

Pour le design du processus de défluoruration des eaux souterraines par la NF, nous avons étudié par simulation plusieurs configurations valables pour le traitement de l'excès des ions fluorures par les membranes de NF étudiées (NF270 et NF90). La qualité de l'eau traitée par la NF va dépendre en premier lieu de la configuration du processus à membrane NF, tel que le nombre d'étages, le nombre de tubes de pressions, le nombre de membranes, du taux de conversion et des limites de la membrane choisie. Les trois configurations valables ont confirmé par simulation sur logiciel l'efficacité de la technique de NF pour la défluoruration avec une pression d'alimentation de l'ordre de 5bars ; un étage avec la NF90, deux étages avec la NF90 pour le premier et la NF270 pour le deuxième, et trois étages avec la NF90 pour le premier et la NF270 pour le deuxième et le troisième.

| Perspectives

Ce travail qui a eu pour objectif du traitement, soit par nanofiltration (NF) ou osmose inverse (OI), des eaux destinées à la consommation humaine contaminées par l'excès de la salinité, à savoir les sels chlorures et sulfates, et par l'excès de certains ions comme le fluorure et le nitrate.

Il ne fait aucun doute que dans une future proche, la nanofiltration jouera un rôle central dans la potabilisation des eaux, en particulier, pour le cas de la déminéralisation sélective et partielle des eaux souterraines.

Les résultats rapportés dans cette thèse ont révélé de nouvelles possibilités pour d'autres travaux de recherche fondamentale et appliquée pour la NF. Toutefois des études supplémentaires doivent être effectuées.

- Les procédés d'élimination des ions fluorures par les membranes de NF sont complexes. Les tests de filtration par NF effectués sur des mélanges binaires et qui sont présentés dans le chapitre III de la partie III, étaient intéressants. Il était cependant possible d'étudier des mélanges plus complexes d'anions, afin d'étudier l'influence de la composition du milieu sur la rétention des ions fluorures.
- Comme nous avons vu que dans le cas de l'élimination des ions nitrates par la NF, le pH était un facteur clé influant la rétention. Donc l'effet de Donnan a un effet significatif sur les mécanismes de transport lors de la rétention des nitrates. Donc, il serait préférable d'étudier les mécanismes de transport des ions nitrates avec un modèle qui s'intéresse aux interactions électrostatiques, comme le cas du modèle *Donnan-Steric Partitioning Pore*.

La technique d'adsorption utilisée pour le traitement du concentrat du procédé de défluoruration par OI dans la région de Kretinga en Lituanie, a révélé qu'il est possible de coupler les deux techniques (adsorption et OI) pour un traitement efficace et sans affecter l'environnement. De ce fait, plusieurs améliorations que nous pouvons traiter dans l'avenir.

- Les performances des adsorbants étudiés (opoka et RFL) peuvent être améliorées par un traitement thermique ou par activation du matériau.
- En plus des isothermes, la compréhension du phénomène d'adsorption peut être également étudiée par la cinétique d'adsorption. Pour cela, des tests sur colonne seront intéressants.

Enfin, pour confirmer les résultats de la simulation du procédé de défluoruration de l'eau souterraine de la région de Kretinga, des tests préliminaires peuvent être réalisés à échelle semi-industrielle, afin de mieux étudier les performances des modules contenant la

NF90 ou la NF270 pour la défluoruration. À la suite de notre étude nous proposons à la station un procédé de défluoruration par NF, sans reminéralisation du filtrât en couplant la technique de NF avec celle d'adsorption par Opoka ou par RFL pour traiter le concentrât avant rejet dans les égouts. Le schéma du procédé proposé est l'amélioration celui présenté dans la Figure II.7.

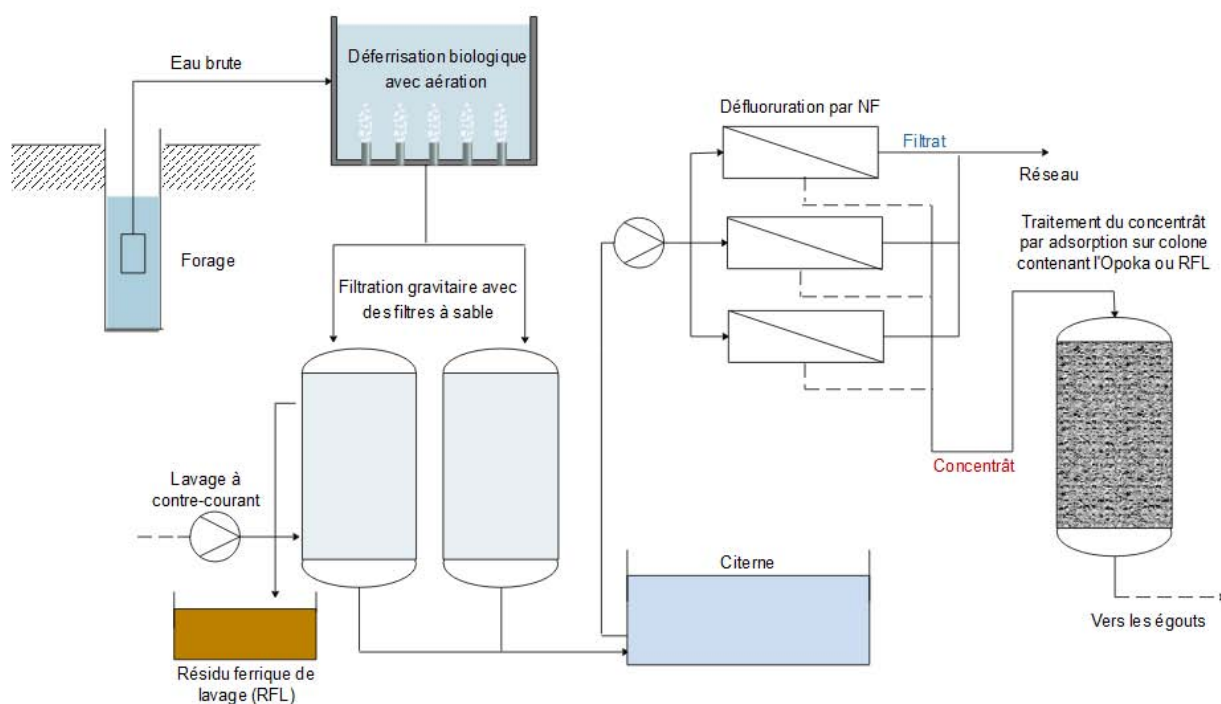


Figure IV. Schéma représentant le procédé de défluoruration par NF avec un traitement du concentrât par adsorption sur colonne.

| Références

- Abouzaid, A., Mouzdahir, A., Rumeau, M.** (2003) Etude de la rétention des sels monovalents et bivalents par nanofiltration. *Comptes Rendus de Chimie*, 6, 431- 436.
- Afonso, M., Hagmeyer G. and Gimbel R.,** 2001, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Separation and Purification Technology*, 22, 529-541
- Agarwal, M., Rai, K., Shrivastav, R., Dass, S.** (2003). Defluoridation of water using amended clay. *Journal of Cleaner Production*, 11(4), 439-444.
- Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A.** (2010b). Filtration Membranaire – Perméabilité et Sélectivité, *Techniques d'Ingénieur*, J 2 790.
- Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A.** (2010a). Filtration Membranaire – Mécanismes de Transfert. *Techniques d'Ingénieur*, J 2 789.
- Al-Amoudi, A., Lovitt, R.W.** (2007) Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*. 303, 4–28.
- Al-Amoudi, A., Williams, P., Al-Hobaib, A.S., Lovitt, R.W.** (2008) Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection. *Applied Surface Science*, 254, 3983-3992.
- Al-Amoudi, A.S., Farooque, A.M.** (2005) Performance Restoration and Autopsy of NF Membranes Used in Seawater Pretreatment, *Desalination*, 178(1–3), 261–71.
- Almasri, M.N, Kaluarachchi, J.J.** (2007) Modeling Nitrate Contamination of Groundwater in Agricultural Watersheds, *Journal of Hydrology*, 343(3–4), 211–29.
- Al-Subaie, Z. K.** (2007) Precise way to select a desalination technology, *Desalination*, 206, 29-35.
- Altaee, A., Sharif, A.** (2015) A Conceptual NF/RO Arrangement Design in the Pressure Vessel for Seawater Desalination, *Desalination and Water Treatment*, 5(3), 624-636.
- Al-Zoubi, H.** (2006) Development of novel approach to the prediction of nanofiltration membrane performance using advanced atomic force microscopy, Thesis, University of Nottingham.
- Archna, Sharma, S. K., Sobti, R. C.** (2012) Nitrate removal from ground water: A review. *E-Journal of chemistry*, 9(4), 1667-1675.
- Arias, F., Sen, T.K.** (2009) Removal of zinc metal ion (Zn²⁺) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: a kinetic and equilibrium study, *Colloids and Surfaces A*, 348, 100-108.
- Arnal, J.M., Sancho, M., Iborra, I.,Gozalvez, J.** (2005) Concentration of brines from RO desalination plants by natural evaporation, *Desalination*, 182, 435–439.
- Arora, M., Eddy, N. K., Mumford, K. A., Baba, Y., Perera, J. M., Stevens, G.W.** (2010) Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions, *Cold Regions Science and Technology*, 62(2-3), 92-97.
- Asadollahfardi, G.** (2015) Briefs In Water Science And Water Quality, Management Assessment And Interpretation, Springer.
- Ayoob, S., Gupta, A.K.** (2006) Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 433-487.
- Ayoob, S., Gupta, A.K., Bhat, V.T.** (2008) A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38(6), 401-470.
- Azadpour-Keeley, A., Keeley, J.** (2005) Nitrate Contamination of Groundwater, *Water Encyclopedia*, 5, 322–323.

- Bae, B., Juang, Y., Han, W., Shin, H.** (2002) Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange, *Water Resources*, 36 (13), 3330-3340.
- Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon, J.** (2012) Measuring Hydrophilicity of RO Membranes by Contact Angles via Sessile Drop and Captive Bubble Method: A Comparative Study, *Desalination*, 303, 23–28.
- Bandini, S., Mazzoni, C.** (2005) Modelling the Amphoteric Behaviour of Polyamide Nanofiltration Membranes, *Desalination*, 184(1–3), 327–36.
- Bannoud, A.H.** (2001) Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination*, 137, 133-139.
- Barkai, H., Elabed, S., Sadiki, M., Balouiri M., Koraichi Ibensouda, S.** (2017) Impact of Enzymatic Treatment on Wood Surface Free Energy: Contact Angle Analysis, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31(7), 726–734.
- Bauman, M., Košak, A., Lobnik, A., Petrinić, I., Luxbacher, T.** (2013) Nanofiltration Membranes Modified with Alkoxysilanes: Surface Characterization Using Zeta-Potential, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422, 110–117.
- Bellona C., Drewes, J.E., Xu P., Amy G.** (2004) Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Research*, 38, 2795-2809.
- Ben Nasr, A.** (2013) Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes, Thèse, Université de Sfax.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M.** (2010) Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies, *Chemical engineering journal*, 165(3), 317-323.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M.** (2011) Fluoride removal from water by adsorption-A review, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811-840.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M.** (2011) A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493-504.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N.** (2007) Transport Phenomena, second edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- Bockstaller, C., Guichard, L., Keichinger, O., Girardin, P., Galan, M. B., & Gaillard, G.** (2009) Comparison of methods to assess the sustainability of agricultural systems, A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 29, 223–235.
- Boley, A., Muller, W.R., Haider, G.** (2002) Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for dénitrification in recirculated aquaculture systems, *Aquacultural Engineering*, 22, 75-85.
- Bouchoux, A.** (2004) Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Boumediene, M., Achour, D.** (2004) Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion, *Desalination*, 168, 187-194.
- Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt, J., Van der Meeren, P., Volodin, P. A., Van Haesendonck, C., Martensd, J.A., Van der Bruggen, B.** (2006) Characterization of Polymeric Nanofiltration Membranes for Systematic Analysis of Membrane Performance, *Journal of Membrane Science*, 278, 418–427.
- Bowen, W.R., Mohammad, A.W., Hilal, N.** (1997) Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 126(1), 91-105.

- Bowen, W.R., Welfoot, J.S.** (2002) Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science*, 57, 1121-1137.
- Boyd, C. E.** (2015) Water quality: An introduction, Springer Science and Business Media, USA.
- Brant, J.A., Childress, A.E.** (2002) Assessing Short-Range Membrane – Colloid Interactions Using Surface Energetics, *Journal of Membrane Science*, 203, 257–73.
- Brogowski, Z., Renman, G.** (2004) Characterization of Opoka as a Basis for Its Use in Wastewater Treatment, *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(1), 15–20.
- Brunt, R., Vasak, L., Griffioen, J.** (2004) Arsenic in groundwater: Probability of occurrence of excessive concentration on global scale, International Groundwater Resources Assessment Centre, Utrecht, Netherlands.
- Bulusu, K.R.** (1984) Defluoridation of water using combination of aluminum chloride and aluminum sulfate, *Journal of The Institution of Engineers (India)*, 65, 22–26.
- Casarett, L., Doull, J., Klaassen, C.D., Amdur, M.O.** (1980) Toxicology: The Basic Science of Poisons, Harcourt Publishers, 2nd revised edition.
- Castel, C., Schweizer, M., Simonnot, M.O., Sardin, M.** (2000) Selective removal of Fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process, *Chemical Engineering Science*, 55, 3341-3352.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M. Arslan, G.** (2006) Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and purification technology*, 51(3), 374-378.
- Chabani, M., Amrane, A., Bensmaili, A.** (2009) Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 27-33.
- Chabani, M., Bensmaili, A.** (2005) Kinetic modelling of the retention of nitrates by Amberlite IRA 410, *Desalination*, 185, 509-515.
- Chakraborty, S., Roy, M., Pal, P.** (2013) Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: transport modeling and economic evaluation, *Desalination*, 313, 115-124.
- Chatterjee, S., Lee, D.S., Lee, M.W., Woo, S.H.** (2009) Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 508-513.
- Chauhan, V.S., Dwivedi, P.K., Iyengar, L.** (2007) Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units, *Journal of Hazardous Materials*, 139, 103–107.
- Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Li, M., Zhua, D., Sugiura, N.** (2011) Studies on Fluoride Adsorption of Iron-Impregnated Granular Ceramics from Aqueous Solution, *Materials Chemistry and Physics*, 125(1–2), 293–98.
- Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Sugiura, N., Li, M., Chen, R.** (2010), Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 579–584.
- Chevalier, S.** (1999) Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration, Thèse, Université de Bordeaux I.
- Childress, A., Elimelech, M.** (2000) Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics, *Environmental Science & Technology*, 34(17), 3710–16.
- Childress, A.E., Elmilech, M.** (1996) Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 119, 253-268.
- Chung H.K., Kim W.H., Park J., Cho J., Jeong, T.Y., Park, P.K.** (2015) Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 241–246.

- Comerton, A.M., Robert, C., Andrews, D., Bagley, M., Hao, C.** (2008) The Rejection of Endocrine Disrupting and Pharmaceutically Active Compounds by NF and RO Membranes as a Function of Compound and Water Matrix Properties, *Journal of Membrane Science*, 313(1–2), 323–35.
- Cot, L., Ayral, A., Durand, J., Guizard, C., Hovnanian, N., Julbe, A., Larbot, A.** (2000) Inorganic membranes and solid state sciences, *Solid State Sciences*, 2, 313–334.
- Cucarella, V., Zaleski, T., Mazurek, R.** (2007) Phosphorus Sorption Capacity of Different Types of Opoka, *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Land Reclamation*, 38, 11–18.
- Dach, H.** (2008) Comparaison des opérations de nanofiltration et d’osmose inverse pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres: de l’échelle du laboratoire au pilote industriel. Thèse, USMBA, FST, Fès.
- Daifullah, A.A.M., Yakout, S.M., Elreefy, S.A.** (2007) Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 633–643.
- Dawood, S., Sen. T.K.** (2012) Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution by Raw Pine and Acid-Treated Pine Cone Powder as Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetics, Mechanism and Process Design, *Water Research*, 46(6), 1933–1946.
- Degrémont** (1989) Memento technique de l’eau. 9^{ème} édition, tome 1.
- Déon, S., Dutournié, P., Bourseau, P.** (2007) Transfer of Monovalent Salts through Nanofiltration Membranes: A Model Combining Transport through Pores and the Polarization Layer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(21), 6752–6761.
- Diawara, C. K.** (2008) Nanofiltration Process Efficiency in Water Desalination, *Separation & Purification Review*, 37(3), 303–325.
- Diawara, C.K., Lo, S.M., Rumeau, M., Pontie, M., Sarr, O.** (2003) A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water. *Journal of Membrane Science*, 219, 103–112.
- Diop, S.N.** (2010) Elimination Partielle Du Fluor et de La Salinite Des Eaux Souterraines Du Bassin Arachidier Par Nanofiltration et Par Adsorption Sur Argile, Thèse, Université Cheikh Anta Diop De Dakar.
- DOW** (2013) Water & Process Solutions, FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual, Dow Chemical Company 181.
- Drioli, E., Giorno, L.** (2010) Comprehensive membrane science and engineering, Elsevier.
- Duclert, F.** (1990) Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l’écoulement de l’eau à travers une membrane minérale microporeuse, Thèse, Université de Montpellier II.
- El Jaoudi, R., El Cadi, M. A., Bouslimane, Y., Fekhaoui, M., Bouklouze, A., Cherrah, Y.** (2014) Fluoride content in well water in rural areas in Morocco. *Odonto-stomatologietropicale : Tropical dental journal*, 37(146), 42–48.
- El Ouedghiri, K., El Oualti, A., El Ouchy, M., Zerrouq, F., OuazzaniChahdi, F., El OualiLalami, A.** (2014) Risques sanitaires liés aux composés chimiques contenus dans l’eau de boisson dans la ville de Fès: Cas des ions nitrates et nitrites, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 2284–2292.
- Elazhar, F., Tahaikt, M., Zouahri, A., Taky, M., Hafsi, M., & Elmidaoui, A.** (2013). Defluorination of Moroccan groundwater by nanofiltration and electrodialysis: performances and cost comparison. *World Applied Sciences Journal*, 22(6), 844–850.
- Engelien, H. K., Skogestad, S.** (2005) Multi-effect distillation applied to an industrial case study, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(8), 819–826.

- Ettayfi, N., Bouchaou, L., Michelot, J. L., Tagma, T., Warner, N., Boutaleb, S., Vengosh, A.** (2012) Geochemical and isotopic (oxygen, hydrogen, carbon, strontium) constraints for the origin, salinity, and residence time of groundwater from a carbonate aquifer in the Western Anti-Atlas Mountains, Morocco, *Journal of Hydrology*, 438-439, 97-111.
- FAO** (2011) The State of the World's land and water resources for Food and Agriculture. Managing systems at risk. Food and Agriculture Organization.
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., Magara, Y.** (2006) Fluoride in Drinking-water, World Health Organization.
- Fernández-Izquierdo, P., García-Rodríguez, L., Alarcón-Padilla, D.C., Palenzuela, P., Martín-Mateos, I.** (2012) Experimental analysis of a multi-effect distillation unit operated out of nominal conditions, *Desalination*, 284, 233-237
- Fievet P., Szymczyk A.** (2002) Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane, *Comptes Rendus Chimie*, 5(6), 493-505.
- Fievet P., Szymczyk, A., Sbaï, M., Magnenet, C., Fatin-Rouge, N.** (2004) Tangential Streaming Potential as a Tool in the Characterisation of Microporous Membranes: Theory and Experiments, *Recent developments in Colloids and Interface Research*, 2, 1-21.
- Fievet, P., Szymczyk, A.** (2008) Caractérisation des membranes poreuses porteuses de charges, Chapitre 4, Les cahiers du CFM n° 4 « Membranes et Electrochimie »,.
- Filippelli, G.M.** (2008) The global phosphorus cycle: past, present, and future, *Elements*, 4, 89-95.
- Fulya, V.** (2011) MENA Regional Water Outlook: Part II Desalination Using Renewable Energy, Fichtner, (March), 24.
- Gambler, A., Badreddin, E.** (2004). Dynamic modelling of MSF plants for automatic control and simulation purposes: A survey, *Desalination*, 166, 191-204.
- Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z., Han, Z., Li, G.** (2011) Membrane Fouling Control in UF Technology for Drinking Water Production: a Review, *Desalination*, 272, 1-8.
- Gaudreau, D., Mercier, M.** (1998) La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural, Module de santé environnementale de la Direction de la santé publique de la Montérégie, Québec, 49p.
- Ghaee, A., Zerafat, M.M., Askari, P., Sabbaghi, S., Sadatnia, B.** (2017) Fabrication of Polyamide Thin-Film Nanocomposite Membranes with Enhanced Surface Charge for Nitrate Ion Removal from Water Resources, *Environmental Technology*, 38(6), 772-781.
- Ghorai, S., Pant, K.K.** (2005) Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina, *Separation and Purification Technology*, 42, 265-271.
- Golden, P.J., Weinstein, R.** (1998) Treatment of high-risk, refractory acquired methemoglobinemia with automated red blood cell exchange, *Journal of Clinical Apheresis*, 13(1), 28-31.
- Gómez, M.A., Hontoria, E., González-López, J.** (2002) Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter, *Journal of Hazardous Materials*, 90, 267-278.
- Grahame, D.C.** (1950) Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions, *The Journal of Chemical Physics*, 18, 903.
- Grandjean, P., Landrigan, P. J.** (2014) Neurobehavioural effects of developmental toxicity, *The Lancet Neurology*, 13, 330-38.
- Gruber, N., Galloway, J. N.** (2008) An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle, *Nature*, 451(7176), 293-296.
- Gude, V. G., Nirmalakhandan, N., Deng, S.** (2010) Renewable and sustainable approaches for desalination, *Renewable Sustainable Energy Review*, 14(9), 2641-2654.

- Gupta, A.K., Deva, D., Sharma, A., Verma, N.** (2009) Adsorptive removal of fluoride by micro-nanohierarchical web of activated carbon fibers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 9697–9707.
- Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M.** (2000) Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 130, 305-312..
- Hassan, M., Badraoui, E., Berdai, M.** (2011) Adaptation du système eau-énergie au changement climatique: Etude nationale-Maroc, Rapport final, Plan Bleu, Centre d'activités régionales PNUE/PAM.
- He, G.L., Cao, S.R.** (1996) Assessment of fluoride removal from drinking water by calcium phosphate system, *Fluoride*, 29, 212–216.
- Hiemenz, P.C.** (1986) Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker Inc.
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N.A., Mohammad, A.W., Arabi, M.A.** (2004) A Comprehensive Review of Nanofiltration Membranes: Treatment, Pretreatment, Modelling, and Atomic Force Microscopy, *Desalination*, 170(3), 281–308.
- Hilal, N., Kochkodan, V., Al Abdulgader, H., Mandale, S., Al-Jilil, S.A.** (2015) A combined ion exchange-nanofiltration process for water desalination: III. Pilot scale studies, *Desalination*, 363, 58-63.
- Hoffer, E., Kedem, O.** (1967) hyperfiltration in charged membranes: the fixed charge model. *Desalination*, 2, 25-39.
- Hoinkis, J., Valero-Freitag, S., Caporgno, M.P., Patzold, C.** (2011) Removal of Nitrate and Fluoride by Nanofiltration - a Comparative Study, *Desalination and Water Treatment*, 30(1–3), 278–288.
- Hord, N.G., Tang, Y., Bryan, N.S.** (2009) Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic contact for potential health benefits, *The American Journal of Clinical Nutrition*, 90(6), 1-10.
- Huang, R., Chen, G., Sun, M., Gao, C.** (2008) Preparation and Characterization of Quaterinized Chitosan/poly(acrylonitrile) Composite Nanofiltration Membrane from Anhydride Mixture Cross-Linking, *Separation and Purification Technology*, 58(3), 393–99.
- Huang, Y.H., Zhang, T.C.** (2004) Effect of low pH on nitrate reduction by iron powder, *Water Resources*, 38, 2631-2642.
- Hunter, R. J.** (1987) Foundations of Colloid Science, Oxford Science Publications.
- Hunter, R. J.** (1996) Introduction to modern colloid science, Oxford Science Publications.
- Hunter, R.J.** (1981) Zeta potential in colloid science : principles and applications, Academic press, San Diego.
- Hunter, W.J.** (2001) Use of vegetable oil in a pilot-scale denitrifying barrier, *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 119-131.
- Hunter, W.J.** (2003) Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting, *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, 79-91.
- Hurwitz, G., Gregory R.G., Hoek, E.M.V.** (2010) Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements, *Journal of Membrane Science*, 349, 349–357.
- IEA (2016)**, Key World Energy Statistics, *Statistics*, 80.
- Islam, M., Patel, R.K.** (2007) Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 303-310.
- Islas-Lima, S., Thalasso, F., Gomez-Hernandez, J.** (2004) Evidence of anoxic methane oxidation coupled to dénitrification, *Water Resources*, 38, 13-16.

- Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V.K., Ortiz I., Marathe, K.V.** (2015) Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325.
- Jitsura, I., Kimura, S.** (1983) Rejection of inorganic salts by charged ultrafiltration membranes made of sulfonated polysulfone, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, 394-399.
- Johansson, L., Gustafsson, J.P.** (1999) Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms, *Water Resources*, 34(1), 259-265.
- Jones, K.L., O'Melia, C.R.** (2001) Ultrafiltration of Protein and Humic Substances: Effect of Solution Chemistry on Fouling and Flux Decline, *Journal of Membrane Science*, 193, 163-173.
- Jonsson, G.E., Francesca, M.** (2010) Fundamentals in Reverse Osmosis, *Membrane Operations in Molecular Separations*, *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, p21.
- Jorgenson, A. K.** (2009) Political-economic integration, industrial pollution and human health: a panel study of less-developed countries, 1980–2000, *International Sociology*, 24(1), 115–143.
- Kabay, N., Yüksel, S., Arar, Ö., Yuksel, Ü.** (2007) Removal of nitrate from ground water by a hybrid process combining electrodialysis and ion exchange processes, *Separation Science and Technology*, 42(12), 2615-2627.
- Kang, M., Jeong T.K., Hwang, I.H.** (2009) Nitrate by nanofiltration in very small drinking water systems, *World Applied Sciences Journal*, 5, 41-45.
- Kastner, M.** (1999) Oceanic Minerals: Their Origin, Nature of Their Environment, and Significance." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3380–3387.
- Kedem, O., Katchalsky, A.** (1958) Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, *Biochimica et Biophysica Acta*, 27(2), 229-246.
- Kedem, O., Katchalsky, A.** (1963) Permeability of composite membranes. Part I electric current, volume flow and flow of solute through membranes. *Transactions of the Faraday Society*, 59, 1918.
- Kelewou, H.** (2014) Traitement des rejets liquides de l'industrie textile par Nanofiltration et par Bioaccumulation, Thèse, USMBA, Faculté des Sciences, Fès, Maroc.
- Kelewou, H., Lhassani, A., Merzouki, M., Drogui, P., Sellamuthu, B.** (2011) Salts Retention by Nanofiltration Membranes: Physicochemical and Hydrodynamic Approaches and Modeling, *Desalination*, 277(1–3), 106–112.
- Khani, A., Mirzaei, M.** (2008) Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes, *2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry*, 14-19.
- Khawaji, A.D., Kutubkhanah, I.K., Wie, J.M.,** (2008) Advances in seawater desalination technologies, *Desalination*, 221, 47–69.
- Koros, W.J., Ma, Y.H., Shimidzu, T.** (1996) Terminology for membranes and membrane processes, *Pure and Applied Chemistry*, 68 (7), 1479-1489
- Kosutic, K., Dolar, D., Kunst, B.** (2006) On Experimental Parameters Characterizing the Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes' Active Layer, *Journal of Membrane Science*, 282(1–2), 109–114.
- Kouti, K., Kunst, B.** (2002) RO and NF Membrane Fouling and Cleaning and Pore Size Distribution Variations, *Desalination*, 150, 113-120
- Koyuncu, I., Yzgan, M.** (2001) Application of Nanofiltration and reverse osmosis membranes to the salty and polluted surface water, *Journal of Environmental Sciences and Health*, 36, (7), 1321-1333.

- Krieg, H.M, Modise S.J, Keizer, K., Neomagus, H.W.J.P** (2005) Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulfates removal, *Desalination*, 171, 205-215.
- Ku, Y., Chiou, H.** (2002) The Adsorption of Fluoride Ion From Aqueous Solution By Activated Alumina. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133, 349–361.
- Ku, Y., Chiou, H.M.** (2002) The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina, *Water, Air and Soil Pollution*, 133, 349–361.
- Kucera, J.** (2014). *Desalination: Water from Water*, Scrivener Publishing LLC.
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Ji, M., Jung, W., Lee, S.H., Kim, S.J., Lee, G., Song, H., Choi, J.Y., Yang, J.S., Jeon, B.H.** (2009) Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH), *Water Resources*, 43, 490–498.
- Kumar, M. Chakraborty, S.** (2006) Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 112-121.
- Kwok, D.Y., Li, D., Neumann, A.W.** (1994) Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/acid-base approach to determine interfacial tensions, *Langmuir*, 10, 1323–1328
- Lattemann, S., Höpner, T.** (2008) Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, 220, 1-15.
- Ledoux, E., Gomez, E., Monget, J.M., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharne, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., Mary, B.** (2007) Agriculture and Groundwater Nitrate Contamination in the Seine Basin. The STICS-MODCOU Modelling Chain, *Science of the Total Environment*, 375(1–3), 33–47.
- Lee, H.J., Choi, J.H., Cho, J., Moon, S.H.** (2002) Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 203(1-2), 115-126.
- Levallois, P., Phaneuf, D.** (1992) Risques associés à la contamination de l'eau potable par les nitrates, Réseau de la santé publique du Québec. Bulletin d'information en santé environnementale, 3(3), 1-3.
- Levenstein R., Hasson, D., Semiat, R.** (1966) Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 116, 77-92.
- Lhassani, A. Dach, H., Pontie, M., Diawara, C.** (2008) Défluoruration D'Eaux Saumâtres Par Nanofiltration Brackish Water Defluoridation by Nanofiltration, *Journal des Sciences et Technologie*, 7, 32–38.
- Lhassani, A., Dach, H., Boussouga, Y.A.** (2017) Brackish water desalination using nanofiltration in Morocco, *Desalination and Water Treatment*, 83, 288-293.
- Lhassani, A., Rumeau, M., Benjelloun, D.** (2000) Essai d'interprétation des mécanismes de transfert des sels en nanofiltration, *Tribune de l'eau*, 603–605, 100-107.
- Lhassani, A., Rumeau, M., Benjelloun, D., Pontie, M.** (2001) Selective demineralization of water by NF application to the defluorination of brackish water, *Water Resources*, 35, 3260-3264.
- Li, Q., Pan, X., Qu, Z., Zhao, X., Jin, Y., Dai, H., Yang, B.** (2013) Understanding the Dependence of Contact Angles of Commercially RO Membranes on External Conditions and Surface Features, *Desalination*, 309, 38–45.
- Lin, J., Tang, C.Y., Huang, C., Pan, Y., Ye, W., Li, J., Shen, J., Broeck, R.V.D., Impe, J.V., Volodin, A., Haesendonck, C.V., Sotto, A., Luis, P.** (2016) A comprehensive physico-chemical characterization of superhydrophilic loose nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 501, 1–14

- Liu, H., Jiang, W., Wan, D., Qu, J.** (2009) Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic dénitrification technology for removal of nitrate in water, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 23-28.
- Liu, J., Yuan, J., Xie, L., Ji, Z.** (2013) Exergy analysis of dual-stage nanofiltration seawater desalination, *Energy*, 62, 248-254.
- Luo, F., Inoue, K.** (2004) The removal of fluoride ion by using metal(III)-loaded amberlite resins, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22, 305-322.
- Lyklema J.**, (1995) Fundamentals of interface and colloid science, Solid-Liquid Interfaces, Academic Press, 2.
- Mänttari, M., Pekuri, T., Nyström, M.** (2004) NF270, a New Membrane Having Promising Characteristics and Being Suitable for Treatment of Dilute Effluents from the Paper Industry, *Journal of Membrane Science*, 242(1-2), 107-116.
- Marchese, J., Ponce, M., Ochoa, N.A., Prádanos, P., Palacio, L., Hernández, A.** (2003) Fouling Behavior of Polyethersulfone UF Membranes made with Different PVP, *Journal of Membrane Science*, 211, 1-11.
- Margat, J., van der Gun, J.** (2013) Groundwater around the World: A Geographic Synopsis, CRC Press.
- Marouane, B., Dahchour, A., Dousset, S., El Hajjaji, S.** (2015) Monitoring of Nitrate and Pesticide Pollution in Mnasra, Morocco Soil and Groundwater, *Water Environment Research*, 87(6), 567-575.
- Maurel, A.** (2006) Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et d'autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, Technique et Documentation, 2ème édition, 286p.
- Maurel, A.**, (1993), Techniques séparatives à membranes: Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, Techniques de l'ingénieur, p.p.1-24.
- MDCE (Ministère Délégué Chargé de l'Eau).** (2014). Etat de la qualité des ressources en eau au Maroc - Année 2009-2012.
- Meenakshi, Maheshwari, R.C.** (2006) Fluoride in drinking water and its removal, *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456-463.
- Meenakshi, S., Viswanathan, N.** (2007) Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 438-450.
- Mehdizadeh, H., Dickson, J.M.** (1989) Theoretical modification of the surface force pore flow model for reverse osmosis transport, *Journal of Membrane Science*, 42, 119-145.
- Meyer, K.H., Sievers, J.F.** (1936) La perméabilité des membranes. II. essais avec des membranes sélectives artificielles, *Helvetica Chimica Acta*, 19, 665-677.
- Mickley, M.** (2009) Treatment of Concentrate. U.S. Department of the Interior, Denver, Colorado.
- Miller, J. E.** (2003). Review of water resources and desalination techniques. Sand report, California, p54.
- Milmile, S.N., Pande, J.V., Karmakar, S., Bansiwala, A., Chakrabarti, T., Biniwale, R.B.** (2011) Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indian NSSR resin, *Desalination*, 276(1-3), 38-44.
- Mohamedou, E.O., Suarez, D.B.P., Vince, F., Jaouen, P., Pontie, M.** (2010) New Lives for Old Reverse Osmosis (RO) Membranes, *Desalination*, 253(1-3), 62-70.

- Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal, N.** (2015) Nanofiltration Membranes Review: Recent Advances and Future Prospects, *Desalination*, 356, 226–254.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P.** (2009) Review of fluoride removal from drinking water, *Journal of Environmental Management*, 91, 67–77.
- Morão, A., Cavaco, I., Alves, A.M.B., Afonso, M.D.** (2006) Concentration of Clavulanic Acid Broths: Influence of the Membrane Surface Charge Density on NF Operation, *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 417–28.
- Morillo, J., Usero, J., Rosado, D., El Bakouri, H., Riaza, A., Bernaola, F. J.** (2014) Comparative study of brine management technologies for desalination plants, *Desalination*, 336(1), 32–49.
- Moros, A. Gozávez-Zafrilla, J.M. and Lora-García, J.** (2007) Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane, *Desalination*, 204, 63–71.
- Mousa, H.A., Al-Hitmi, S.A.** (2007) Treatability of Wastewater and Membrane Fouling, *Desalination*, 217, 65–73.
- Mulder, M.**, (2003) Basic principle of membrane technology, 2nd Edition, Kluwer Academic publisher, Boston.
- Nabe, A., Staude, E., Belfort, G.** (1997) Surface Modification of Polysulfone UF Membranes and Fouling by BSA Solutions, *Journal of Membrane Science*, 133, 57–72
- Nicolini, J.V., Borges, C.P., Ferraz, H.C.** (2016) Selective Rejection of Ions and Correlation with Surface Properties of Nanofiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, 171, 238–47.
- Norberg, D., Hong, S., Taylor, J., Zhao, Y.** (2007) Surface Characterization and Performance Evaluation of Commercial Fouling Resistant Low-Pressure RO Membranes, *Desalination*, 202(1–3), 45–52.
- Oladoja, N.A., Helmreich, B., Bello, H.A.** (2016) Towards the development of a reactive filter from green resource for groundwater defluoridation, *Chemical Engineering Journal*, 301, 166–177.
- Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M.** (2002) A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials, *Bioresource Technology*, 83, 195–198.
- Ortiz, J.M., Sotoca, J.A., Exposito, E., Gallud, F., Garcia-Garcia, V., Montiel, V., Aldaz, A.** (2005) Brackish water desalination by electrodialysis; batch recirculation operation modeling, *Journal of Membrane Science*, 252(1–2), 65–75.
- Ovez, B., Ozgen, S., Yuksel, M.** (2006) Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhizaglabra* and *Arundadonax* as the carbon source, *Process Biochemistry*, 41, 1539–1544.
- Padilla, A.P., and Saitua, H.** (2010) Performance of Simultaneous Arsenic, Fluoride and Alkalinity (Bicarbonate) Rejection by Pilot-Scale Nanofiltration, *Desalination*, 257(1–3), 16–21.
- Pankratz, T.** (2011) IDA Desalination Yearbook 2011–2012, for Global Water Intelligence, Media Analytics.
- Papapetrou, M., Wieghausand, M., Biercamp, C.** (2010) Roadmap for the Development of Desalination Powered by Renewable Energy, Fraunhofer Verlag, Stuttgart.
- Paugam, L., Diawara, C.K., Schlumpf, J.P., Jaouen, P., and Quéméneur, F.** (2004) Transfer of Monovalent Anions and Nitrates Especially through Nanofiltration Membranes in Brackish Water Conditions, *Separation and Purification Technology*, 40(3), 237–242.
- Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Dorange, G.** (2003) Elimination of Nitrate Ions in Drinking Waters by Nanofiltration, *Desalination*, 152(1–3), 271–274.

- Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Gondrexon, N., Dorange, G.** (2001) Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Étude des paramètres influents, *Revue des Sciences de l'Eau*, 14(4), 511-523.
- Paugam, L., Taha, S., Dorange, G., Jaouen, P., Quéméneur, F.** (2004) Mechanism of Nitrate Ions Transfer in Nanofiltration Depending on Pressure, pH, Concentration and Medium Composition, *Journal of Membrane Science*, 231(1–2), 37–46.
- Paul, D.R.** (2004) Reformulation of the solution–diffusion theory for reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 241, 371-386.
- Pearce, G.** (2007) Introduction to membranes: Membrane selection, Filtration and Separation, April.
- Peeters, J.M.M., Boom, J.P., Mulder, M.H.V., and Strathmann, H.** (1998) Retention Measurements of Nanofiltration Membranes with Electrolyte Solutions, *Journal of Membrane Science*, 145(2), 199–209.
- Pellegrin, B.** (2013) Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly(N-vinylpyrrolidone) en conditions d'usage. Thèse, l'Université de Toulouse,
- Perry, H.** (1984) Perry's Chemical Engineers' Handbook, Don-Green, New York.
- Peters, Ne, Meybeck, M., Chapman, D.** (2005) 93 : Effects of Human Activities on Water Quality, Encyclopedia of Hydrological Sciences, John Wiley & Sons.
- Pirsaheb, M., Khosravi, T., Sharafi, K., Mouradi, M.** (2016) Comparing operational cost and performance evaluation of electrodialysis and reverse osmosis systems in nitrate removal from drinking water in Golshahr, Mashhad, *Desalination and Water Treatment*, 57(12), 5391-5397.
- Pontalier, P.Y., Ismail, A., Ghoul, M.** (1997) Mechanisms for the Selective Rejection of Solutes in Nanofiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, 12(2), 175–81.
- Pontié, M.** (2001) Les techniques séparatives à membranes. Théorie, applications et perspectives, UIE Editions, 212p.
- Pontie, M., Buisson, H., Diawara, C.K., Essis-Tome, H.** (2003) Studies of Halide Ions Mass Transfer in Nanofiltration - Application to Selective Defluorination of Brackish Drinking Water, *Desalination*, 157(1–3), 127–34.
- Pontie, M., Dach, H., Leparç, J., Hafsi, M. Lhassani, A.** (2008). Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification, *Desalination*, 221, 174-191.
- Pontié, M., Dach, H., Lhassani A., Diawara, C.K.** (2011) Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: the first world unit, Thiadiaye (Senegal), *Desalination and Water Treatment*, 51, 164-168.
- Pontie, M., Dach, H., Lhassani, A., Diawara, C.K.** (2013) Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: the first world unit, Thiadiaye (Senegal), *Desalination and Water Treatment*, 51(1-3), 164-168.
- Pontié, M., Diawara, C.K., and Rumeau, M.** (2003) Streaming Effect of Single Electrolyte Mass Transfer in Nanofiltration: Potential Application for the Selective Defluorination of Brackish Drinking Waters, *Desalination*, 151(3), 267–274.
- Pontie, M., Diawara, C.K., Lhassani, A., Dach, H., Rumeau, M., Buisson H., Schrotter, J.C.** (2006) Chapter 2 Water defluoridation processes: a review. application: nanofiltration (NF) for future large-scale pilot plants, *Advance in Fluorine Science*, 2, 49-80.
- Popat, K.M., Anand, P.S., Dasare, B.D.** (1994) Selective removal of fluoride ions from water by the aluminium form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger, *Reactive Polymers*, 23, 23–32.

- Prusse, U., Vorlop, K.** (2001) Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173, 313-328.
- Qin, J.J., Oo, M.H., Lee, H., Coniglio, B.** (2004) Effect of Feed pH on Permeate pH and Ion Rejection under Acidic Conditions in NF Process, *Journal of Membrane Science*, 232(1-2), 153-59.
- Reardon, J.E., Wang, Y.** (2000) A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environmental Science & Technology*, 34, 3247-3253.
- Reimund, K.K., Coscia, B.J., Arena, J.T., Wilson, A.D., Mccutcheon, J.R.** (2016) Characterization and Membrane Stability Study for the Switchable Polarity Solvent N , N - Dimethylcyclohexylamine as a Draw Solute in Forward Osmosis, *Journal of Membrane Science*, 501, 93-99.
- Remigy, J.C., Desclaux, S.** (2007) Filtration Membranaire – Présentation des Membranes et Modules, *Techniques d'Ingénieur*, J2791.
- Ribau Teixeira, M., Jo, M., Nystr, M.** (2005) The Role of Membrane Charge on Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 265, 160-166.
- Ribau Teixeira, M., Rosa, M.J.** (2006) Neurotoxic and Hepatotoxic Cyanotoxins Removal by Nanofiltration, *Water Research*, 40(15), 2837-2846.
- Richards, L.A., Vuachère, M., Schäfer, A.I.** (2010) Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis, *Desalination*, 261(3), 331-337.
- Ríos, A.P., Hernandez-Fernandez, F.J., Tomas-Alonso, F., Palacios, J.M., Gomez, D., Rubioa, M., Villora, G.** (2007) A SEM-EDX Study of Highly Stable Supported Liquid Membranes Based on Ionic Liquids, *Journal of Membrane Science*, 300(1-2), 88-94.
- Roberts, D.A., Johnston, E.L., Knott, N.A.** (2010) Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: a critical review of published studies. *Water Resources*, 44, 5117-5128.
- Roux-de Balmann, H.** (2006). Electrodialyse, *Techniques de l'Ingénieur, TraitéGénie des Procédés*, J2840
- Sabzali, A., Yazdanbakhsh, A.R., Khodadadi, A., Musavi, B., Mirzaee, R.** (2006). Chemical dénitrication of nitrate from groundwater via sulfamic acid and zinc metal. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 3 (3), 141-146.
- Saffaj, N., Persin, M., YounssiAlami, S., Albizane, A., Bouhria, M., Loukili, H., Dach, H., Larbot, A.** (2005) Removal of Salts and Dyes by Low ZnAl₂O₄-TiO₂ Ultrafiltration Membrane Deposited on Support Made from Raw Clay, *Separation and Purification Technology*, 47(1-2), 36-42.
- Samatya, S., Kabay, N., Yuksel, Ü., Arda, M., Yûksel, M.** (2006) Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1206-1214.
- Sanders, T.G.** (1983) Design for networks for monitoring water quality. Water Resources Publication, Littleton.
- Santafé-Moros, A., Gozávez-Zafrilla, J. M., Lora-García, J.** (2007) Nitrate Removal from Ternary Ionic Solutions by a Tight Nanofiltration Membrane, *Desalination*, 204(1-3), 63-71.
- Sasidhar, V., Ruckenstein, E.** (1982) Anomalous Effects during Electrolyte Osmosis across Charged Porous Membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 85, 332-362.
- Sathish, R.S., Raju, N.S.R., Raju, G.S., Rao, G.N., Kumar, K.A. Janardhana, C.** (2007) Equilibrium and kinetic studies for fluoride adsorption from water on zirconium impregnated coconut shell carbon, *Separation Science and Technology*, 42, 769-788.

- Sato, Y., Kang, M., Kamei, T., Magara, Y.** (2002). Performance of nanofiltration for arsenic removal, *Water Research*, 36, 3371-3377.
- Sbaï, M., Fievet, P., Szymczyk, A., Aoubiza, B., Vidonne, A., Foissy, A.** (2003) Streaming Potential, Electroviscous Effect , Pore Conductivity and Membrane Potential for the Determination of the Surface Potential of a Ceramic Ultrafiltration Membrane, *Journal of Membrane Science*, 215, 1–9.
- Sbaï, M.** (2004) Détermination du potentiel électrocinétique de membranes poreuses : mesures tangentielles et transmembranaires, Thèse, Université de Franche-Comté, France.
- Schaep, J., Vandecasteele, C.** (2001) Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 188,129-136.
- Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D.** (2005) Nanofiltration - principles and applications, 1ère édition, 560p.
- Sherwood, G.** (1934) Diffusion of water into air streams, *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(5), 516 .
- Schipper, L.A., Barkle, G.F., Hadfield, J.C., Vojvodic-Vukovic, M., Burgess, C.P.** (2004) Hydraulic constraints on the performance of a groundwater dénitrication wall for nitrate removal from shallow groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, 69, 263-279.
- Schirmer, K., Schirmer, M.** (2008) Who Is Chasing Whom? A Call for a More Integrated Approach to Reduce the Load of Micro-Pollutants in the Environment, *Water Science and Technology*, 57(1), 145–50.
- Schoeman, J. J., Steyn, A.** (2003) Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa, *Desalination*, 155(1), 15-26.
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., Wehrli, B.** (2010) Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109-136.
- Schweitzer, P.A.**(1999)Handbook of separation techniques for chemical engineering; McGraw-Hill.
- Scott, K.** (1995). Handbook of Industrial Membranes, 1st Edition, Elsevier.
- Sebilo, M., Mayer, B., Nicolardot, B., Pinay, G., Mariotti, A.** (2013) Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils, *PNAS Enviromental Science*, 110, 18185–18189.
- Sforça, M.L., Yoshida, I.V.P., Nunes, S.P.** (1999) Organic–inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane, *Journal of Membrane Science*, 159, 197-207.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., Mayes, A. M.** (2008) Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452, 301-310.
- Shen, J., Richards, B.S., Schäfer, A.I.** (2016) Renewable energy powered membrane technology: case study of st.Dorcas Borehole in Tanzania demonstrating fluoride femoval via nanofiltration/reverse Osmosis, *Separation and Purification Technology*, 170, 445–452.
- Sherwood, T.K., Brian P.L.T., Fisher, R.E.,** (1967) Desalination by reverse osmosis, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6, 2-12.
- Simon, A., Nghiem, L.D., Le-Clech, P., Khan, S.J., Drewes, J.E.** (2009) Effects of Membrane Degradation on the Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) by NF/RO Filtration Processes, *Journal of Membrane Science*, 340(1–2), 16–25.
- Smittakorn, S., Jirawongboonrod, N., Mongkolnchai-arunya, S., Durnford, D.** (2010) Homemade bone charcoal adsorbent for defluoridation of groundwater in Thailand, *Journal of Water and Health*, 8(4), 826-836.
- Snoeijer, J.H., Andreotti, B.** (2008) A microscopic view on contact angle selection, *Physics of Fluids*, 20, 057101.

- Soares, M.I.M.** (2000) Biological dénitrification of groundwater, *Water, Air, & Soil Pollution*, 123, 183-193.
- Solangi, I.B., Memon, S., Bhanger, M.I.** (2009) Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 815-819.
- SOL-BRINE** (2010) Report on the evaluation of desalination systems driven by renewable energy sources: Focus on solar energy systems used in different desalination applications.
- Somovilla, P., Villaluenga, J.P.G., Barragán, V.M., Izquierdo-Gil, M.A.** (2016) Experimental determination of the streaming potential across cation-exchange membranes with different morphologies, *Journal of Membrane Science*, 500, 16–24.
- Sowers, J., Vengosh, A., & Weinthal, E.** (2011). Climate change, water resources, and the politics of adaptation in the Middle East and North Africa. *Climatic Change*, 104(3 4), 599 627.
- Spiegler, K.S., Kedem, O.** (1966) Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination*, 1, 311-326.
- Srimulari, M., Pragathi, A., Karthikeyan, J.** (1998) A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, *Environmental Pollution*, 99(2), 285-289.
- Stern, O. Z.**(1924) Zurtheorie der elektrolytischendoppelschicht, *Electrochemistry*, 30, 508.
- Subramani, A., Hoek, E.M.V.** (2008) Direct Observation of Initial Microbial Deposition onto Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 319(1–2), 111–125.
- Sun, Z., Lv, G., Li, S., Xie, Y., Yu, W., Wang, W., Ma, X.** (2007) Probing the role of microenvironment for microencapsulated *Saccharomyces cerevisiae* under osmotic stress, *Journal of Biotechnology*, 128, 150-161.
- Sundaram, C.S., Viswanathan, N., Meenakshi, S.** (2009) Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 618–624.
- Susanto, H., Arafat, H., Janssen, E.M.L., Ulbricht, M.** (2008) UF of Polysaccharide–Protein Mixtures: Elucidation of Fouling Mechanisms and Fouling Control by Membrane Surface Modification, *Separation and Purification Technology*, 63, 558-565
- Szymczyk, A., Fievet, P.** (2003) Characterization of electrical properties of membrane pore walls, Chap. 11 de Recent developments in colloids and interface research, Pandalai S.G., ed. Transworld research network.
- Talaeipour, M., Nouri, J., Hassani, A.H., Mahvi, A.H.** (2017) An Investigation of Desalination by Nanofiltration, Reverse Osmosis and Integrated (Hybrid NF/RO) Membranes Employed in Brackish Water Treatment, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 15(1), 1–9.
- Tan, C.H., Ng, H.Y.** (2010) A novel hybrid forward osmosis–nanofiltration (FO–NF) process for seawater desalination: draw solution selection and system configuration, *Desalination and Water Treatment*, 13, 356–361.
- Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M.R., Chusuei, C.C.** (2009) Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 774–779.
- Tang, Y., Kwon, Y., Leckie, J.O.** (2009) Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes II . Membrane Physiochemical Properties and Their Dependence on Polyamide and Coating Layers, *Desalination*, 242(1–3), 168–82.
- Tanninen, J., Mänttari, M., Nyström, M.** (2006) Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *Journal of Membrane Science*, 283, 57-64.

- Tayyebi, S., Alishiri, M.** (2014) The control of MSF desalination plants based on inverse model control by neural network, *Desalination*, 333, 92-100.
- Teixeira, M., Rosa, M., Nyström, M.** (2005) The role of membrane charge on nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science*, 265, 160-166.
- Teychene, B., Collet, G., Gallard, H., Croue, J.P.** (2013) A Comparative Study of Boron and Arsenic (III) Rejection from Brackish Water by Reverse Osmosis Membranes, *Desalination*, 310, 109-114.
- The World Bank.** (2012). Renewable Energy Desalination An Emerging Solution to Close the Water Gap in the Middle East and North Africa, Washington, DC.
- Trieb, F., Müller-Steinhagen, H.** (2008) Concentrating solar power for seawater desalination in the Middle East and North Africa, *Desalination*, 220, 165-183.
- Turner, B.D., Binning, P., Stipp, S.L.S.** (2005) Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environmental Science and Technology*, 39, 9561-9568.
- Tzen, E., Morris, R.** (2003) Renewable energy sources for desalination, *Solar Energy*, 75(5), 375-379.
- Ulbricht, M.** (2006) Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47, 2217-2226.
- UNESCO** (2009) Water in a Changing World, World Water, vol11.
- UNESCO** (2016), World Water Development, Paris.
- van der Bruggen, B., Koninckx, A., Vandecasteele, C.** (2004) Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration, *Water Research*, 38, 1347-1353
- van Oss, C.J., Giese, R.F.** (1995) The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, 43, 474-477.
- van Oss, C.J.** (2007) Development and Applications of the Interfacial Tension between Water and Organic or Biological Surfaces, *Colloids and Surfaces*, 54, 2-9.
- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J.** (1988) Interfacial Lifshitz-van Der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems, *Chemical Reviews*, 88, 927-941.
- van Oss, C.J., Good, R.J., Busscher, R.J.** (1990) Estimation of the Polar Surface Tension Parameters of Glycerol and Formamide, for Use in Contact Angle Measurements on Polar Solids, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 11(1), 75-81.
- Vázquez-Guerrero, A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Rutiaga-Quinones, J.G., et Cortés-Martínez, R.** (2016) Fluoride removal by aluminum-modified pine sawdust: Effect of competitive ions, *Ecological Engineering*, 94, 365-379.
- Venkateswarlu, P., Rao, D.N.** (1953) Investigations on the fluoride removal from water: Rapid removal of fluoride with magnesium oxide, *Indian Journal of Medical Research*, 41, 473-477.
- Vincent, E.A.** (2005) Fresh and saline groundwater interaction in coastal aquifers: Is our technology ready for the problems ahead ?, *Hydrogeology Journal*, 13(1), 120-123.
- Viswanathan, N., Meenakshi, S.** (2009) Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 920-930.
- Vorosmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., Liermann, C.R., Davies, P.M.** (2010) Global threats to human water security and river biodiversity, *Nature*, 468(7321), 334-334.

- Wang, C., Such, G.K., Widjaya, A., Lomas, H., Stevens, G., Caruso, F., Kentish, S.E.** (2012) Click Poly(ethylene Glycol) Multilayers on RO Membranes: Fouling Reduction and Membrane Characterization, *Journal of Membrane Science*, 409–410, 9–15.
- Wang, Y., Reardon, E.J.** (2001) Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water, *Applied Geochemistry*, 16, 531–539.
- Werber, J.R., Osuji, C.O., Elimelech, M.** (2016) Erratum: Materials for next-generation desalination and water purification membranes, *Nature Reviews Materials*, April-16037.
- Wijmans, J.G., Baker, R.W.** (1995) The solution diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, 107, 1-21.
- Xevgenos, D., Moustakas, K., Malamis, D., Loizidou, M.** (2016) An overview on desalination & sustainability: renewable energy-driven desalination and brine management. *Desalination and Water Treatment*, 57(5), 2304–2314.
- Yang, F., Zhang, S., Yang, D., Jian, X.** (2007) Preparation and characterization of polypiperazine amide/PPESK hollow fiber composite nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 301, 85-92.
- Yaroshchuk, A.E.** (1995) Solution–diffusion-imperfection model revised, *Journal of Membrane Science*. 101, 83-87.
- Yi, Z., Zhu, L., Xu, Y., Zhao, Y., Ma, X., Zhu, B.** (2010) Polysulfone-based Amphiphilic Polymer for Hydrophilicity and Fouling-Resistant Modification of Polyethersulfone Membranes, *Journal of Membrane Science*, 365, 25-33
- Young, T.** (1805) An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.
- Yüksel, S., Kabay, N., Yüksel, M.** (2013) Removal of Bisphenol A (BPA) from Water by Various Nanofiltration (NF) and Reverse Osmosis (RO) Membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 307–10.
- Zeman, L.J., Zydney, A.L.** (1996) Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications, Marcel Dekker, New York
- Zhang, Z., Tan, Y., Zhong, M.** (2011) Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite, *Desalination*, 276 (1-3), 246–252.
- Zhou, Z.** (2015) A Global Assessment of Nitrate Contamination in Groundwater, Internship report, IGRAC.
- Zou, L., Vidalis, I., Steele, D., Michelmore, A., Low, S.P., Verberk, J.Q.J.C.** (2011) Surface Hydrophilic Modification of RO Membranes by Plasma Polymerization for Low Organic Fouling, *Journal of Membrane Science*, 369(1–2), 420–28.
- Zouhri, L., Arbi Toto, E., Carlier, E., Debieche, T.-H.** (2010) Salinité des ressources en eau: intrusion marine et interaction eaux–roches (Maroc occidental), *Hydrological Sciences Journal*, 55(8), 1337-1347.
- Zydney, A.L.** (1997) Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems, *Journal of Membrane Science*, 130, 275-281.

| Annexes

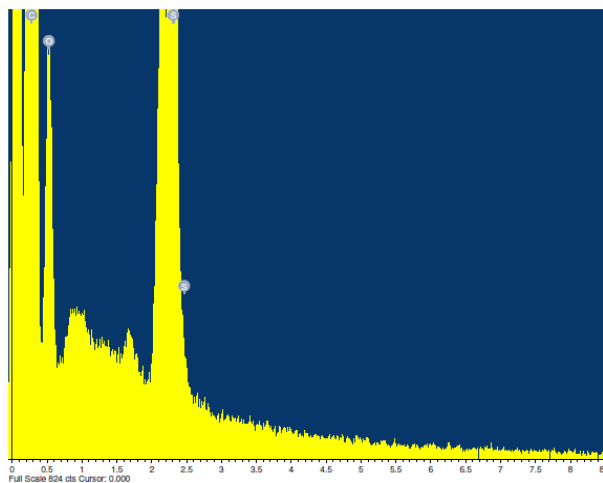
Annexe (1) : Spectres EDX des membranes étudiées de NF et d'OI

Figure A. 1. Spectre EDX de la membrane NF270

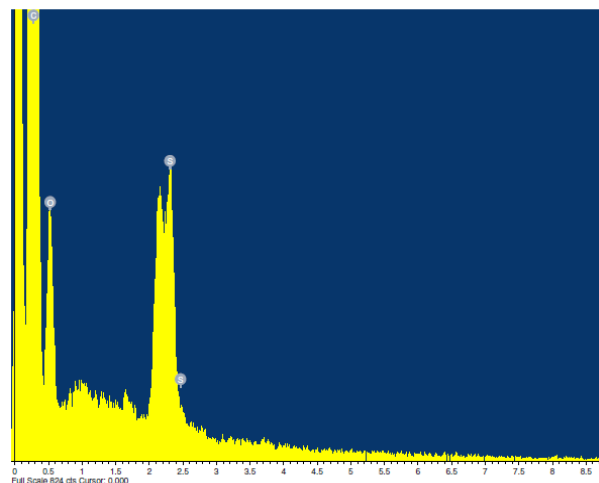


Figure A. 2. Spectre EDX de la membrane NF90

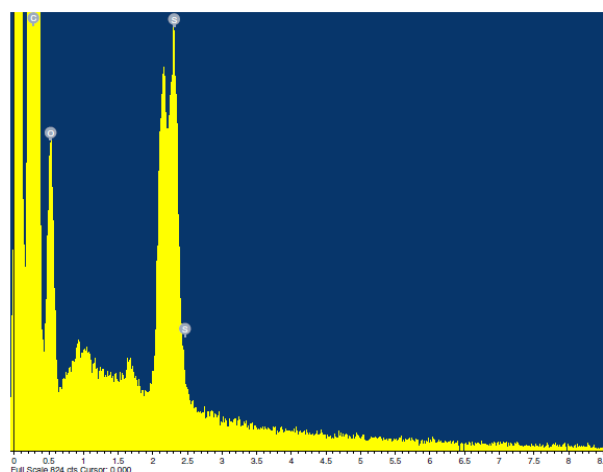


Figure A. 3. Spectre EDX de la membrane BW30LE

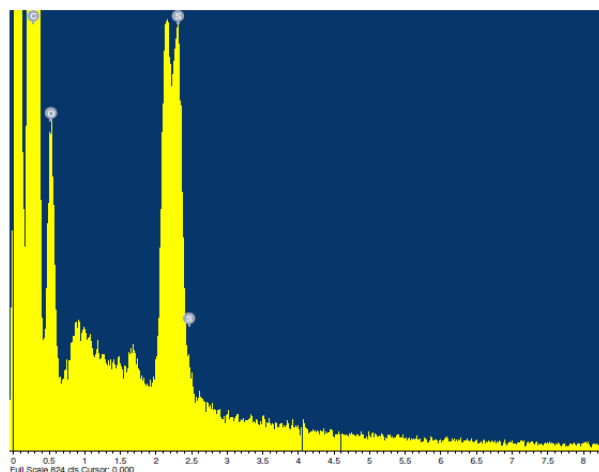


Figure A. 4. Spectre EDX de la membrane BW30

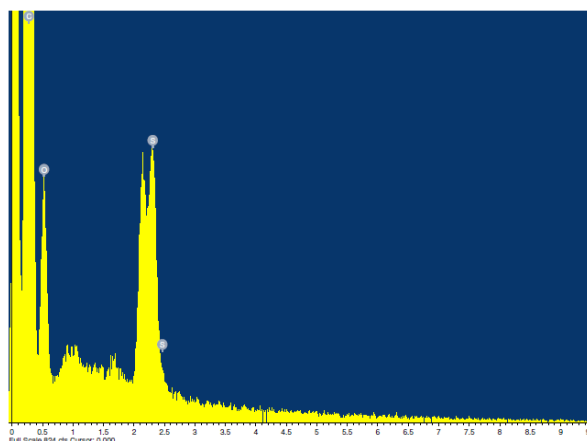


Figure A. 5. Spectre EDX de la membrane SW30HR

Annexe (2) : Publications et Communications liées à la thèse

- Publications

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Modeling of fluoride retention in nanofiltration and reverse osmosis membranes for single and binary mixtures. *Desalination and Water Treatment* 95 (2017) 162-169.



95 (2017) 162-169
November

Modeling of fluoride retention in nanofiltration and reverse osmosis membranes for single and binary salt mixtures

Youssef Amine Boussouga*, Abdelhadi Lhassani

Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology of Fez, Sidi Mohamed Ben Abdellah University,
P.O. Box 2202 Fez, Morocco, Tel. +212 671 89 73 13; emails: boussouga.youssef@gmail.com (Y.A. Boussouga),
a_lhassani@yahoo.fr (A. Lhassani)

Received 22 March 2017; Accepted 27 September 2017

ABSTRACT

High levels of fluoride in groundwater cause a major problem for drinking water quality in many countries around the world. In addition to reverse osmosis (RO), recent publications indicate that nanofiltration (NF) is a promising technology to deal with fluoride removal from aqueous solutions. First of all, a characterization of commercial NF and RO membranes was performed in terms of hydraulic permeability (L_p and L_p') and contact angle (θ). Then, performances of the selected membranes on Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} as well as F^- rejection were determined within a laboratory study in simple salt. At 10 mg/L of concentration, pH = 6.7 and 10 bar, the rejections of fluoride with NF270, NF90 and BW30 were 63%, 91% and 97%, respectively. The influence of sulfate, chloride, nitrate and bicarbonate on fluoride rejection was also studied in binary mixtures with different concentration ratios (1/1, 1/2 and 2/1). Unlike the divalent anions, the results have shown that higher concentrations of monovalent anions affect positively fluoride rejection. Experimental data of fluoride rejection were modeled by using Spiegler-Kedem-Katchalsky model, first to confirm the experiment by calculating the non-linear parameter (χ^2), and second to evaluate transfer mechanisms (convection and diffusion) of fluoride ions by estimating the phenomenological parameters of mass transfer (σ and P_s) for the selected NF and RO membranes in simple and binary mixture. For NF membranes, a duality between both transfer mechanisms was recorded which was strongly affected by the feed composition.

Keywords: Nanofiltration; Reverse osmosis; Fluoride retention; Modeling; Mass transfer

* Corresponding author.

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Performances of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for desalination: characterization and modeling. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 186 (2017) 012039.

XII Maghreb Days of Material Sciences

IOP Publishing

IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **186** (2017) 012039 doi:10.1088/1757-899X/186/1/012039

Performances of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for desalination: characterization and modelling

Y A Boussouga and A Lhassani

Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology-Fez,
Sidi Mohamed Ben Abdellah University, P.O. Box 2202, Fez, Morocco

Email: boussouga.youssef@gmail.com

Abstract. The nanofiltration and the reverse osmosis processes are the most common techniques for the desalination of water contaminated by an excess of salts. In this present study, we were interested in the characterization of commercial, composite and asymmetric membranes of nanofiltration (NF90, NF270) and low pressure reverse osmosis (BW30LE). The two types of characterization that we opted for our study: (i) characterization of electrical proprieties, in terms of the surface charge of various membranes studied by the measurement of the streaming potential, (ii) hydrodynamic characterization in terms of hydraulic permeability with pure water, mass transfer and phenomenological parameters for each system membrane/salt using hydrodynamic approaches. The irreversible thermodynamics allowed us to model the observed retention R_{obs} of salts (NaCl and Na_2SO_4) for the different membranes studied, to understand and to predict a good filtration with a membrane. A study was conducted on the type of mass transfer for each system membrane/salt: convection and diffusion. The results showed that all tested membranes are negatively charged for the solutions at neutral pH, this is explained by their material composition. The results also showed competitiveness between the different types of membranes. In view of that the NF remains effective in terms of selective retention with less energy consumption than LPRO.

Keywords: membrane, nanofiltration, reverse osmosis, streaming potential, mass transfer

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Study of mass transfer mechanisms for reverse osmosis and nanofiltration membranes intended for desalination. *Journal of materials and Environmental Sciences* 8(3) (2017) 1128-1138.

Journal of materials and
Environmental Sciences
ISSN : 2028-2508

JMES, 2017 Volume 8, Issue 3, Page 1128-1138

Copyright © 2017,
University of Mohammed Premier
Oujda Morocco

<http://www.jmaterenvironsci.com/>



Study of mass transfer mechanisms for reverse osmosis and nanofiltration membranes intended for desalination

Y.A. Boussouga^{*}, A. Lhassani

*Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology of Fez, Sidi Mohamed Ben Abdellah University,
P.O.Box 2202 Fez, Morocco.*

Received 19 Apr 2016,
Revised 27 Oct 2016,
Accepted 31 Oct 2016

Keywords

- ✓ Desalination,
- ✓ Nanofiltration,
- ✓ Reverse Osmosis,
- ✓ Modeling,
- ✓ Mass transfer.

boussouga.youssef@gmail.com ;
Phone: +212 6 71 897 313

Abstract

Membrane technologies are increasingly used in water treatment. Nanofiltration and reverse osmosis processes are the most common techniques for desalination of water contaminated by excess of salts. In this present study, we were interested to mass transfer mechanisms which can be made by diffusion or by convection during a filtration process with commercial membranes of nanofiltration (NF90, NF270) and reverse osmosis (BW30, BW30LE and SW30HR). Transport mechanisms of ions through the pores of a membrane in a solvent-salt system were studied by using the model of Spiegler-Kedem-Katchalsky which is based on thermodynamics of irreversible processes. This approach has allowed us to model the observed retention R_{obs} of different salts (NaCl , Na_2SO_4 and MgSO_4) with different concentrations (from 10^{-3}M to 10^{-1}M) and to estimate thereafter, the phenomenological parameters for each system membrane/salt: k the mass transfer coefficient, σ the reflection coefficient and P_s the salt permeability. The results showed competitiveness between nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes, in terms of a selective separation of ions and an important production flux.

Articles en cours de publication

Y.A. Boussouga, H. Dach, A. Lhassani, H. Barkai, S. Ibnsouda Koraichi. Surface characterization and interfacial analysis of organic membranes: an investigation on electrical and wettability phenomenon. *Membrane Water Treatment*.

Y. A Boussouga, M. Valentukeviciene, R. Zurauskiene, A. Lhassani. Fluoride adsorption using Opoka combined with membrane techniques for an effective and less expensive groundwater defluoridation process. *International Journal of Environmental Science and Technology*.

- Publications dans des actes de colloques :

Y.A. Boussouga, M. Valentukeviciene, R. Zurauskiene. Research on fluoride removal from membranes rejected water. Environmental Engineering, 10th International Conference. 27–28 April 2017, VGTU Vilnius, Lituanie.

“Environmental Engineering” 10th International Conference
Vilnius Gediminas Technical University
Lithuania, 27–28 April 2017

Research on Fluoride Removal from Membranes Rejected Water

Youssef-Amine Boussouga¹, Marina Valentukeviciene², Ramune Zurauskiene³

¹*Environmental Science Laboratory of Applied Chemistry Faculty of Science and Technology, Fez, Morocco*

²*Department of Water Engineering Faculty of Environmental Engineering, Vilnius Gediminas technical University, Vilnius, Lithuania*

³*Department of Building Materials Faculty of Civil Engineering, Vilnius Gediminas technical University, Vilnius, Lithuania*

E-mails: ¹boussouga.youssef@gmail.com; ²marina.valentukeviciene@vgtu.lt (corresponding author); ³ramune.zurauskiene@vgtu.lt

Abstract. The excess of fluoride in water intended for human consumption can cause some problems in health of consumers from concentrations over than 1.5 mg/L. A detailed study has been carried out for the removal of fluoride from concentrated rejected water overcoming the drawback of membrane processes by using sorption techniques. Opoka mineral which is a natural sorbent and polonite have been chosen and valorized in this present work as fluoride sorbents for rejected water by membranes of the water treatment plant. These sorbents have been selected in order to reduce the treatment cost and to meet the standards of rejected water especially in term of fluoride. Opoka sorbent and polonite have shown effective results for fluoride removal from rejected water with efficiency over than 77%. In order to understand the sorption phenomenon and to validate the results with sorbents, we have applied experimental data on Freundlich Isotherm and SEM microscopic technique.

Keywords: fluoride removal, membrane rejected water, opoka, polonite.

Conference topic: Water Engineering.

Y.A. Boussouga, M. Valentukeviciene, R. Zurauskiene. Investigating Recycled Filter Media in order to Remove Fluoride Compounds from Groundwater. Environmental Engineering, 10th International Conference. 27–28 April 2017, VGTU Vilnius, Lithuania.

“Environmental Engineering” 10th International Conference
Vilnius Gediminas Technical University
Lithuania, 27–28 April 2017

Investigating Recycled Filter Media in order to Remove Fluoride Compounds from Groundwater

Youssef-Amine Boussouga¹, Marina Valentukeviciene², Ramune Zurauskiene³

¹*Environmental Science Laboratory of Applied Chemistry Faculty of Science and Technology, Fez, Morocco*

²*Department of Water Engineering Faculty of Environmental Engineering, Vilnius Gediminas technical University, Vilnius, Lithuania*

³*Department of Building Materials Faculty of Civil Engineering, Vilnius Gediminas technical University, Vilnius, Lithuania*

E-mails: ¹boussouga.youssef@gmail.com; ²marina.valentukeviciene@vgtu.lt (corresponding author);
³ramune.zurauskiene@vgtu.lt

Abstract. In this article, an enhanced recycled filter media for the removal of fluoride compounds from groundwater via filtration process was investigated. Experiments were made to investigate the influence of recycled filter media on removal efficiency of fluoride compounds. The recycled backwash cake based filter media used at Lithuanian water works were investigated in a pilot test-bench constructed for this research in the Water Management Laboratory of Vilnius Gediminas Technical University.

Keywords: backwash residual, groundwater, fluoride removal, filtration.

Conference topic: Water Engineering.

- Communications

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Using of nanofiltration membranes for desalination: Modeling of salts retention. International Symposium on Nanotechnologies: Research, Innovation and Economic Challenges, 28-29 Octobre 2015, Casablanca, Maroc. (Communication par affiche).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Study of mass transfer mechanisms in nanofiltration : hydrodynamic approach. 1^{er} colloque national, le Génie des Procédés aux Service de l'Environnement. 12 Novembre 2015, FST Fès, Maroc. (Communication orale).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Performances of reverse osmosis and nanofiltration membranes for desalination: characterization and modeling. Les XII^{ème} journées maghrébines des Sciences des Matériaux, 19-21 Novembre 2015, FST Fès, Maroc. (Communication orale).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani, Neutralization of fluoride ions of drinking water by nanofiltration and reverse osmosis: Modeling of retention. 5^{ème} édition du congrès international : Eaux, Déchets & Environnement Un défi millénaire. 24-26 Novembre 2015, FST Settât, Maroc. (Communication par affiche).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Elimination of undesirable ions of water by membrane techniques: Influence of physicochemical parameters on the salts retention. 5^{ème} édition du congrès international : Eaux, Déchets & Environnement Un défi millénaire. 24-26 Novembre 2015, FST Settât, Maroc. (Communication par affiche).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Treatment by Membrane filtration of drinking water contaminated by fluorine and nitrates. Workshop: Materials, Modeling and Applications. 9 Decembre 2015, FP Taza, Maroc. (Communication orale).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Treatment of fluoride ions in drinking water by nanofiltration: modeling of retention. The Third Symposium on Analytical Chemistry for Sustainable Development - ACS D 2016 and the 35th meeting of Union of Arab Chemists. 11-12 Mai 2016, Marrakech, Maroc. (Communication orale).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Water decontamination by membranes processes: case of fluoride». Journée thématique - Gestion des déchets : Regards Croisés, 17 mai 2016, FST Fès, Maroc. (Communication orale)

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Amélioration et des performances d'un procédé de défluoruration par osmose inverse. Séminaire Sciences et Technologies à membrane, sous le thème, dessalement et traitement de l'eau par la technologie à membrane Etat actuel et Recherche au Maroc. 16 Novembre 2017, FST-Mohammedia, Maroc. (Communication orale).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Study on performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes for nitrate removal from drinking water. Congrès International sur l'Énergie et l'Environnement, 28-29 Mars 2018, EST-Fès, Maroc. (Communication orale).

Y.A. Boussouga, A. Lhassani. Comparaison des performances de la Nanofiltration et d'osmose inverse pour l'élimination des nitrates. Séminaire Sciences et Technologies à membrane sous le thème, Nitrates et Pesticides dans l'Eau Problématique & Traitements. 5 Avril 2018, FS Kenitra, Maroc. (Communication orale).