



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE TLEMEN

Faculté des Sciences  
Département de Chimie

Laboratoire de Recherche  
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

*DOCTORAT EN CHIMIE*

Option : Spectrochimie et Méthodes d'Analyse

**ETUDE DE LA RESISTANCE AU COLMATAGE ET DE LA  
RETENTION DES COMPOSES TOXIQUES  
PAR MEMBRANES**

Présenté par : M. CHABANE Mustapha

Soutenu publiquement le : / / 2015 devant le jury :

**Président**

M. Larabi Lahcène                      Professeur                      UAB-Tlemcen

**Examineurs**

M. Harek Yahia                      Professeur                      UAB-Tlemcen

M. Figoli Alberto                      Directeur de recherche                      ITM-CNR (Italie)

M. Cassano Alfredo                      Chargé de recherche                      ITM-CNR (Italie)

**Encadreur**

M. Dahmani Benamar                      Professeur                      UAB-Tlemcen

## **Remerciements**

*Mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse, professeur Dahmani Benamar qui ma accueilli au sein du laboratoire de recherche de spectrochimie et pharmacologie structurale, et de m'avoir proposé cette thèse et son encadrement .*

*Toute ma gratitude va également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail, je remercie également monsieur Larabi lahcène professeur à l'U.A.B-Tlemcen et directeur du laboratoire de recherche en chimie analytique et électrochimie, d'avoir accepté de présider mon jury Merci également au professeur Harek yahia professeur à l'U.A.B.B-Tlemcen ainsi qu'au deux professeurs italiens Alberto Figoli et Alfredo cassano chercheurs à l'institut de recherche sur les techniques membranaires (ITM-CNR), d'avoir accepté d'être les examinateurs attentifs de ce travail et d'avoir apporté un éclairage nouveau sur ces résultats.*

## Table des matières

Remerciements	
Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographiques</b>	
I.1.Généralités sur le Fluor	4
I.1.2. Les Fluorures dans l'eau	4
I.1.3. Effet des fluorures sur la santé	5
I.1.4. Les techniques de défluoruration	5
I.1.4.1.L'échange d'ions	6
I.1.4.2.L'adsorption	6
I.1.4.3. Précipitation	6
I.1.4.4. Les procédés physiques (techniques à membranes)	7
I.1.Généralités sur les trihalométhanes	7
I.1.2.Mécanisme de formation des trihalométhanes	8
I.1.3.Toxicité des THM	10
I.1.4.Méthodes d'élimination des THM	11
I.1.4.1.Filtration sur charbon actif	11
I.1.4.2.Préoxydation au dioxyde de chlore ou à l'ozone	12
I.1.4.3.Clarification	13
I.1.4.4.Filtration sur membranes	13
I.2.Formation des THM dans les stations de dessalements	13
I.3.Les métaux traces dans l'environnement	14
I.3.1.1.Le Nickel	14
I.3.1.1.1.Effet sur la santé	14
I.3.1.1.2.Propriétés chimiques du nickel	15
I.3.2.1.Le sélénium	16
I.3.2.1.3. Le sélénium dans les eaux de surface	18
I.3.3.2.Toxicologie du sélénium	18
I.3.3.Le plomb	19
I.3.3.3.Toxicité du plomb sur la santé.	19

I.3.3.4.Interactions du plomb avec les matières organiques	20
I.3.3.4.1.Spéciation en phase aqueuse	21
I.3.4.Procédés de dépollution de solutions contenant les métaux lourds	21
I.4. Procédés de séparation par membranes	23
I.4.1.. Principe de base du transfert membranaire	24
I.4.3.Paramètres de fonctionnement d'une membrane	26
I.4.2.1.Le taux de conversion	26
I.4.3.1.Le taux de conversion	27
I.4.3.2. La sélectivité	27
I.4.3.3.. Le taux de passage en sels	27
I.4.2.3.Expression du flux du soluté et du débit du soluté	28
I.6.3.5.Expression de la concentration du perméat	28
I.4.4.Paramètres hydrodynamiques	28
I.4.4.1.Pression d'alimentation	29
I.4.4.2.Pression transmembranaire	29
I.4.4.3.Pression osmotique transmembranaire	29
I.4.4.4.Pression efficace	30
I.5.Théories de transport membranaire	30
I.5.1.1.Transfert des ions par thermodynamique des systèmes irréversibles	30
I.5.3.3. Les mécanismes de transfert de matière en osmose inverse et nanofiltration	31
I.4.5.Différents type de membranes	31
I.4.5.1.Membranes organiques	31
I.4.5.2.Membranes inorganiques	32
I.6.Les configurations des systèmes membranaires.	33
I.6.1.2.Les modules à membranes planes	33
I.5.2-Les modules à membranes spirales	34
I.5.3.Les modules à membranes tubulaires	34
I.5.4-Les modules à fibres creuses	35
I.6-Problème rencontrés dans les techniques membranaires	36
I.6.1-Le phénomène de polarisation de concentration	37
I.6.2-Facteurs limitant le flux de perméat	39
I.6.3-le Colmatage	40
I.6.3.1. Les principaux facteurs favorisant le colmatage des membranes	40
I.6.3.2-Modélisation du colmatage	44
I.7.les techniques d'autopsie membranaire	45

## **Chapitre II : Effet des paramètres opératoires sur la rétention des fluorures par nanofiltration**

II.1.Introduction	46
II.2.Description de l'unité pilote	46
II.3.Caractéristique des membranes	47
II.4.Matériels et méthodes	48
II.5.Mesure de la perméabilité des membranes	49
II.6. Mesure de l'angle de contact des membranes	50
II.7.Mesure du taux de rejet	51
II.8.Effet des paramètres opératoires sur la flux du perméat et les taux de rejet	52
II.9.Interprétation des résultats	57
II.10. Conclusion	63

## **Chapitre III : Etude du colmatage et de la formation des THM en osmose inverse**

III.1.But de l'étude	60
III.2.Description du pilote	60
III.3.Principe de base	61
III.4.Protocoles expérimentales	62
III.4.1 Mesure de la résistance hydraulique	62
III.4.2.Méthodes analytiques utilisés	63
III.4.2.1.Echantillonnages	63
III.4.2.2.Analyse du carbone organique total	64
III.4.2.3.Spectrophotométrie d'absorbance UV	64
b-Analyse des trihalométhane	65
III.4.3.Indentification des agents comatants par autopsie membranaire	65
III.4.3.1.Analyse du dépôt de colmatage par spectroscopie (ATR-FTIR)	66
III.4.3.3. Analyse chimique des principaux paramètres de l'eau de mer	67
III.5.1.Interprétation des spectres infrarouges	72
III.6.Conclusion	78

## **Chapitre IV : Méthodes d'élimination du nickel en solution aqueuse**

IV.Introduction	79
IV.1.Etude de l'effet de la chimie des solutions sur la nanofiltration du nickel en solution aqueuse	80
IV.2.1.Principe de la méthode	82
IV.1.2.Mise en place de l'étude expérimentale	82

IV.1.4.Méthodes analytiques utilisés	84
IV.1.5. Mesure de du flux relatif du perméat en fonction du temp	85
IV.1.5.Les Conditions expérimentales des tests	87
IV.1.8.Discussion des résultats	88
IV.1.9.Interprétation des résultats	89
IV.1.10. Effet de la chimie des solutions de résistance au colmatage	64
IV.1.11..Conclusion	103
<b>IV.2.Elimination du nickel en solution aqueuse par charbon actif et biofilm</b>	
IV.2.1. Résumé	104
IV.2.2. Introduction générale	106
IV.2.3. Avantage de l'adsorption sur charbon actif	108
IV.2.3.1. Utilisation du charbon actif comme support bactérien.	110
IV.2.5. Cinétique d'adsorption	114
IV.2.7. Courbes de percée	116
IV.2.7.2. Paramètres de mesure de la courbe de percée	118
IV.2.8.Matériels et méthodes	120
IV.2.10.Discussion des résultats	121
IV.2.11. Conclusion	125
<b><u>Chapitre V</u> : Effet de la matière organique naturelle sur la rétention des ions pb<sup>+2</sup> par nanofiltration</b>	
V.1. Introduction	127
V.2. Objectif de l'étude	129
V.3.Description de l'unité pilote	130
V.3.1. Caractéristique de la membrane	131
V.4. Matériels et méthodes	134
V.4 1..Méthodes analytiques utilisés	136
V.5. Les démarches à suivre	136
V.6. Effet de la force ionique sur la variation du flux relatif	137
V.8. Résultats obtenus	137
V.9. Discussion des résultats	139
V.10.Conclusion	139
<b><u>Chapitre VI</u> : Etude des mécanismes de transfert du sélénium en ultrafiltration et nanofiltration</b>	
VI.1.Introduction	140

VI.2.Objectifs de l'étude	142
VI.3.Description de l'unité pilote	144
VI.4.Détermination des coefficients de perméabilité et de réflexion	144
VI.6.Détermination des rendements d'élimination du sélénium	146
VI.7.Démarche expérimentale	148
VI.8..Résultats obtenus	150
VI.8.1.Discussion et interprétation des résultats obtenus	151
VI.9.Conclusion	155
<b>Conclusions générales</b>	157
<b>Références</b>	
Annexes	
Résumé	
Abstract	

**LISTE DES PRINCIPAUX SIGLES ET ABREVIATIONS UTILISES**

**Notations des abréviations**

- $A_m$ : Surface membranaire ( $cm^2$ )
- $A$ : Coefficient de perméabilité de la membrane vis-à-vis du solvant
- $b$ : paramètre de Langmuir
- $B$ : Coefficient de perméabilité de la membrane vis-à-vis du soluté.
- $BV$ : Le volumd du lit.
- $AFM$ : Microscopie à force atomique
- $SUVA$ : Absorbance spécifique en ultraviolet en  $L/mgC.m$
- $C$ : Concentration du soluté a un temp  $t$ ( $g/L$ )
- $C_0$ : Concentration initial du soluté en mole/L
- $C_{eq}$ : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre
- $C_e$  Concentration à l'équilibre en mole/L
- $C_i$  Concentration initiale en mole/L
- $C_m$ : Concentration à la paroi de la membrane ( $g/L$ ) ( $g/kg$ )
- $C_p$ : Concentration du perméat ( $g/L$ ) ( $g/kg$ )
- $C_{ret}$ : Concentration du rétentat ( $g/L$ ) ( $g/kg$ )
- $CP$ : Concentration de polarisation
- $CAP$ : le charbon actif particulier.
- $CAG$ : Charbon actif granulé
- $COD$ : le Carbone organique dissout en ppm
- $CON$ : Le carbone organique non volatil.
- $COT$ : le Carbone organique total en ppm.
- $D$ : Coefficient de diffusion ( $m^2 /s$ )
- $d_h$ : Diamètre hydraulique de la conduite rétentat ( $m$ )
- $d$ : Densité ( $g/L$ )
- $EBCT$ : le Temp de contact en fut vide ( $min$ ).
- $FC$ : Facteur de conversion
- $h$  = hauteur du lit de milieu filtrant du filtre ( $m$ )
- $HAP$ : les Hydrocarbures aromatiques polycyclique
- $I$ : La force ionique .



## Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

$J_v$  : Flux de perméat ( $L.h^{-1}.m^{-2}$ )

$J_w$  : Flux à l'eau ( $L.h^{-1}.m^{-2}$ )

$J_0$  : Flux initial de la perméabilité de l'eau distillée

$k$  : Coefficient de transfert de matière (m/s)

$K_{ads}$  : le coefficient d'adsorption

$K_F$  : capacité d'adsorption;

$K_L$  : représente la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir.

$l$  : Largeur de la membrane (m)

$L_v$  : Coefficient phénoménologique

$m$  : la masse de l'adsorbant.

$MAF$  : la microscopie à force atomique.

$MEB$  : la microscopie électronique à balayage.

$MO$  : la matière organique.

$MON$  : la matière organique naturelle.

$MOP$  : les matières organiques particulières

$MF$  : la microfiltration.

$MWCO$  : le seuil de coupure en masse moléculaire (Dalton)

$NF$  : La nanofiltration.

$n$  : intensité d'adsorption

$OMS$  : L'organisation mondiale de la santé

$OI$  : L'osmose inverse.

$pH$  : le potentiel hydrogène.

$p_L$  : Perméabilité de la membrane à l'eau ( $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ )

$PS$  ; Taux de passage en sels

$P_s$  : la perméabilité au soluté ( $m.s^{-1}$ )

$P_{imb}$  : Pression transmembranaire(bar).

$P_c$  : Pression hydraulique du concentrat (Bar)

$P_{eff}$  : La pression efficace (bar).

$ppm$  ; Partie par millions.

$ppb$  : partie par billions.

$Q_r$  Débit de recirculation rétentat (L/h)

$Q_0$  : Débit d'alimentation ( $m^3/h$ )

$Q_p$  : Débit du perméat ( $m^3/h$ )

## Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

- $q_e$  : Quantité du métal adsorbé à l'équilibre en (mg / g)
- $R$  : Le rendement d'élimination du soluté par la membrane.
- $q_t$  : Quantité du métal adsorbé au temp  $t$  en (mg / g)
- $R_{eau}$  : Résistance hydraulique après rinçage à l'eau ( $m^{-1}$ )
- $R_f$  : Résistance hydraulique de colmatage ( $m^{-1}$ )
- $R_n$  : Résistance hydraulique après nettoyage ( $m^{-1}$ )
- $R_m$  : Résistance hydraulique de la membrane ( $m^{-1}$ )
- $R_{rev}$  : Résistance hydraulique du colmatage réversible ( $m^{-1}$ )
- $Re$  : Le nombre de reynolds .
- SEM : La microscopie élect(onique à balayage.
- SUVA : Absorbance spécifique en ultraviolet (L/mgC.m)
- SH : les substances humiques.
- $Sc$  : Le nombre de schmidt.
- $Sh$  : Le nombre de sherwood.
- TR : Taux de rejet en sel
- THM : les Trihalométhanes
- TOX : les composés organiques chlorés
- TOC : le carbone organique total
- $Sc$  : Nombre de schmidt.
- $Sh$  : Nombre de Sherwood
- $Y$  ; Taux de conversion
- UF : Ultrafiltration .
- $U$  : Vitesse moyenne du fluide d'alimentation (cm/sec).
- $UV_{254}$  : Absorbtion en ultraviolet à 254 nm.
- $V_{CAB}$  = volume de média dans le filtre ( $m^3$ )
- WHO : Organisation mondiale de la santé
- $\Delta P$  : Pression transmembranaire (Bar)
- $\Delta \Pi$  : La différence de pression osmotique (Bar)
- $\Delta Z$  : Epaisseur de la membrane
- $x$  : représente la quantité adsorbée de l'ion métallique étudié
- $(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g).
- $(x/m)_0$  : la capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)
- $\rho$  : Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )

## Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

*potentiel chimique*

$\sigma$  : Coefficient de réflexion de la membrane

$\delta$  : Epaisseur de la couche limite

$\gamma_{sv}$  : La tension superficielle solide vapeur.

$\gamma_{sL}$  : La tension superficielle solide liquide.

$\gamma_{LV}$  : la tension superficielle liquide vapeur .

$\theta$  : Degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

$[Ni^{+2}]_{alimentation}$  : la concentration des ions  $Ni^{+2}$  dans la solution d'alimentation (ppm).

$(J/J_o)_{initiale}$  : le flux relatif initiale.

$(J/J_o)_{maximale}$  : Le flux relatif maximal.

$\Delta(J/J_o)$  : La différence entre les valeurs des flux relatif initiale et maximal.

**LISTE DES PRINCIPAUX SIGLES ET ABREVIATIONS UTILISES**

**Notations des abréviations**

$A_m$ : Surface membranaire ( $cm^2$ )

$A$ : Coefficient de perméabilité de la membrane vis-à-vis du solvant

$b$ : paramètre de Langmuir

$B$ : Coefficient de perméabilité de la membrane vis-à-vis du soluté.

$BV$ : Le volume du lit.

$AFM$ : Microscopie à force atomique

$SUVA$ : Absorbance spécifique en ultraviolet en  $L/mgC.m$

$C$ : Concentration du soluté à un temps  $t$  ( $g/L$ )

$C_0$ : Concentration initiale du soluté en mole/L

$C_{eq}$ : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre

$C_e$ : Concentration à l'équilibre en mole/L

$C_i$ : Concentration initiale en mole/L

$C_m$ : Concentration à la paroi de la membrane ( $g/L$ ) ( $g/kg$ )

$C_p$ : Concentration du perméat ( $g/L$ ) ( $g/kg$ )

$C_{ret}$ : Concentration du rétentat ( $g/L$ ) ( $g/kg$ )

$CP$ : Concentration de polarisation

$CAP$ : le charbon actif particulier.

$CAG$ : Charbon actif granulé

$COD$ : le Carbone organique dissout en ppm

$CON$ : Le carbone organique non volatil.

$COT$ : le Carbone organique total en ppm.

$D$ : Coefficient de diffusion ( $m^2/s$ )

$d_h$ : Diamètre hydraulique de la conduite rétentat ( $m$ )

$d$ : Densité ( $g/L$ )

$EBCT$ : le Temps de contact en fut vide ( $min$ ).

$FC$ : Facteur de conversion

$h$  = hauteur du lit de milieu filtrant du filtre ( $m$ )

$HAP$ : les Hydrocarbures aromatiques polycyclique

$I$ : La force ionique .

## Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

$J_v$  : Flux de perméat ( $L.h^{-1}.m^{-2}$ )

$J_w$  : Flux à l'eau ( $L.h^{-1}.m^{-2}$ )

$J_0$  : Flux initial de la perméabilité de l'eau distillée

$k$  : Coefficient de transfert de matière (m/s)

$K_{ads}$  : le coefficient d'adsorption

$K_F$  : capacité d'adsorption;

$K_L$  : représente la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir.

$l$  : Largeur de la membrane (m)

$L_v$  : Coefficient phénoménologique

$m$  : la masse de l'adsorbant.

$MAF$  : la microscopie à force atomique.

$MEB$  : la microscopie électronique à balayage.

$MO$  : la matière organique.

$MON$  : la matière organique naturelle.

$MOP$  : les matières organiques particulières

$MF$  : la microfiltration.

$MWCO$  : le seuil de coupure en masse moléculaire (Dalton)

$NF$  La nanofiltration.

$n$  : intensité d'adsorption

$OMS$  : L'organisation mondiale de la santé

$OI$  : L'osmose inverse.

$pH$  : le potentiel hydrogène.

$p_L$  : Perméabilité de la membrane à l'eau ( $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ )

$PS$  ; Taux de passage en sels

$P_s$  : la perméabilité au soluté ( $m.s^{-1}$ )

$P_{imb}$  : Pression transmembranaire(bar).

$P_c$  : Pression hydraulique du concentrat (Bar)

$P_{eff}$  : La pression efficace (bar).

$ppm$  ; Partie par millions.

$ppb$  : partie par billions.

$Q_r$  Débit de recirculation rétentat (L/h)

$Q_0$  : Débit d'alimentation ( $m^3/h$ )

$Q_p$  : Débit du perméat ( $m^3/h$ )

## Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

- $q_e$  : Quantité du métal adsorbé à l'équilibre en (mg / g)
- $R$  : Le rendement d'élimination du soluté par la membrane.
- $q_t$  : Quantité du métal adsorbé au temp  $t$  en (mg / g)
- $R_{eau}$  : Résistance hydraulique après rinçage à l'eau ( $m^{-1}$ )
- $R_f$  : Résistance hydraulique de colmatage ( $m^{-1}$ )
- $R_n$  : Résistance hydraulique après nettoyage ( $m^{-1}$ )
- $R_m$  : Résistance hydraulique de la membrane ( $m^{-1}$ )
- $R_{rev}$  : Résistance hydraulique du colmatage réversible ( $m^{-1}$ )
- $Re$  : Le nombre de reynolds .
- SEM : La microscopie élect(onique à balayage.
- SUVA : Absorbance spécifique en ultraviolet (L/mgC.m)
- SH : les substances humiques.
- $Sc$  : Le nombre de schmidt.
- $Sh$  : Le nombre de sherwood.
- TR : Taux de rejet en sel
- THM : les Trihalométhanes
- TOX : les composés organiques chlorés
- TOC : le carbone organique total
- $Sc$  : Nombre de schmidt.
- $Sh$  : Nombre de Sherwood
- $Y$  ; Taux de conversion
- UF : Ultrafiltration .
- $U$  : Vitesse moyenne du fluide d'alimentation (cm/sec).
- $UV_{254}$  : Absorbtion en ultraviolet à 254 nm.
- $V_{CAB}$  = volume de média dans le filtre ( $m^3$ )
- WHO : Organisation mondiale de la santé
- $\Delta P$  : Pression transmembranaire (Bar)
- $\Delta \Pi$  : La différence de pression osmotique (Bar)
- $\Delta Z$  : Epaisseur de la membrane
- $x$  : représente la quantité adsorbée de l'ion métallique étudié
- $(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g).
- $(x/m)_0$  : la capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)
- $\rho$  : Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )

## Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

*potentiel chimique*

$\sigma$  : Coefficient de réflexion de la membrane

$\delta$  : Epaisseur de la couche limite

$\gamma_{sv}$  : La tension superficielle solide vapeur.

$\gamma_{sL}$  : La tension superficielle solide liquide.

$\gamma_{LV}$  : la tension superficielle liquide vapeur .

$\theta$  : Degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

$[Ni^{+2}]_{alimentation}$  : la concentration des ions  $Ni^{+2}$  dans la solution d'alimentation (ppm).

$(J/J_o)_{initiale}$  : le flux relatif initiale.

$(J/J_o)_{maximale}$  : Le flux relatif maximal.

$\Delta(J/J_o)$  : La différence entre les valeurs des flux relatif initiale et maximal.

# **Introduction générale**



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### Introduction Générale

L'eau est une ressource indispensable au maintien de la vie sur terre, c'est également une ressource hautement stratégique car de la ressource en eau dépendent de nombreuses activités humaines. La composition chimique de l'eau dans le milieu naturel est très variable selon la couche géologique d'où elle provient et les substances chimiques qu'elle a rencontrées. En effet l'eau agit comme un solvant qui transporte des espèces chimiques et permet la migration des polluants dans les milieux naturels. L'eau contient aussi des gaz dissous, principalement de l'air et du gaz carbonique, et parfois des hydrocarbures légers comme le méthane. Les eaux naturelles contiennent en général beaucoup de matières minérales dissoutes sous formes ioniques; Ainsi, des ions nitrates peuvent provenir d'exploitations agricoles et des ions de métaux lourds peuvent résulter d'activités industrielles. Par érosion des sols, les eaux de ruissellement peuvent également contenir des matières minérales en suspension, par exemple des matériaux argileux ou des limons. Les eaux peuvent aussi contenir des matières organiques; ces matières sont alors présentes soit sous forme dissoute, d'origine naturelle, comme les carbohydrates, les acides humiques, les pigments ou des composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures, les solvants chlorés, les pesticides, soit en suspension, c'est le cas des déchets végétaux ou du plancton. L'eau potable nécessite une très grande qualité car elle doit satisfaire les besoins des organismes humains et les exigences correspondantes en matière d'hygiène et de santé. La définition d'une eau potable est régie par des normes qui fixent des teneurs limites maximales pour certaines substances nocives susceptibles d'être présentes dans l'eau. Une eau potable doit être exempte de germes pathogènes, comme des virus ou des bactéries, et d'organismes parasites. Elle ne doit pas non plus contenir certaines substances minérales considérées comme toxiques, tels les nitrates, les phosphates et les métaux lourds, ni des composés organiques comme les hydrocarbures et les pesticides. A l'inverse, la présence de certaines substances, comme les oligo-éléments peut être vivement souhaitée car considérée comme indispensable à l'organisme humain. Dans les milieux naturels, l'eau peut subir de nombreuses contaminations de nature chimique et/ou biologique. La contamination d'une eau peut avoir de graves répercussions sur l'environnement mais également, dans le cas de l'eau potable, sur la santé des

## Introduction générale

consommateurs. L'Organisation Mondiale de la Santé estime que 80% des maladies affectant la population mondiale sont associées à l'eau

L'eau destinée à la consommation est soumise à de nombreux contrôles et répond à des critères de qualité Stricts.

La plupart des dégradations de la qualité des eaux des côtes mondiales sont dues à l'activité anthropique [1].

Cette eau que nous dégradons continuellement, suit un cycle et les eaux que nous rejetons aujourd'hui se retrouveront demain à nos robinets.

La qualité des eaux littorales dépend, pour la plus grande partie, des apports d'eaux continentales : apports localisés, aux niveaux des rivières et des émissaires urbains (collecteurs, émissaires de stations d'épuration ou d'industries).

Les rivières sont le chemin préférentiel des polluants métalliques vers la mer, mais il ne faut pas oublier les apports diffus, constitués par le ruissellement direct et par l'écoulement latéral des nappes phréatiques.

L'élimination de molécules toxiques dans des effluents intéresse de nombreux secteurs industriels.

Le but recherché est de séparer les molécules potentiellement valorisables ou de rendre possible le recyclage de l'effluent comme eau de procédé au sein de l'usine mais aussi pour protéger la santé des citoyens dans d'autre cas.

Dans ce cadre, les procédés membranaires comme l'ultrafiltration, la nanofiltration ou l'osmose inverse sont de plus en plus utilisés.

Mais alors que les mécanismes de rétention des sels sur ces membranes sont bien maîtrisés, le transport de molécules de petite taille au sein de ces membranes denses est beaucoup moins compris et le dimensionnement de ces opérations reste très limité.

L'enjeu de ce projet est de relier des connaissances fondamentales sur les structures chimiques des molécules et du support choisi, à des propriétés d'intérêt technologique direct, comme la perméabilité de la membrane, et de sa résistance vise a vis le phénomène de colmatage suite à une accumulation réversible ou irréversible de la matière solide indésirable à la surface ou à l'intérieur de la membrane.

Les mécanismes de transfert et de rétention des éléments toxiques se trouvant dans les eaux brutes dépendent essentiellement du mécanisme mis en jeu ; mécanismes de transfert de matière (i) la convection forcée et (ii) la solubilisation– diffusion [2].

## Introduction générale

Le présent travail a été développé dans l'efficacité de séparations des de la lutte contre contamination des écosystèmes aquatiques par les pollutions en prenant pour exemple le fluor ,le nickel, le sélénium, le plomb et les trihalométhanes formés lors du processus de désinfection par chloration

Ce mémoire est répartie en cinq chapitres :

**1-Chapitre I** : Il comprend une étude bibliographique sur les polluants et les principaux polluants telle que le fluor, nickel, le sélénium, le plomb , les trihalométhanes et un aperçu sur les différents techniques membranaires.

**2-Chapitre II** :Effet des paramètres opératoires sur la rétention des ions fluorures par nanofiltration

**3-Chapitre III** ; Etude expérimentale sur la formation des THM lors du processus de désinfection par chloration dans une unité pilote d'osmose inverse.

**4-Chapitre IV**: Etude la rétention des ions nickel par nanofiltration sous l'effet de certains paramètres opératoires tel que la force ionique de la solution et par des méthodes conventionnelles telle que l'utilisation du charbon actif granulé et les biofilms.

**5-Chapitre V** ::Etude de l'effet de la matière organique sur la rétention du plomb par nanofiltration

**6-Chapitre VI** Etude de l'effet de la configuration membranaire sur le mode de rétention des ions sélénium par ultrafiltration et nanofiltration.

# CHAPITRE I

**CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE****I.1. Généralités sur le fluor**

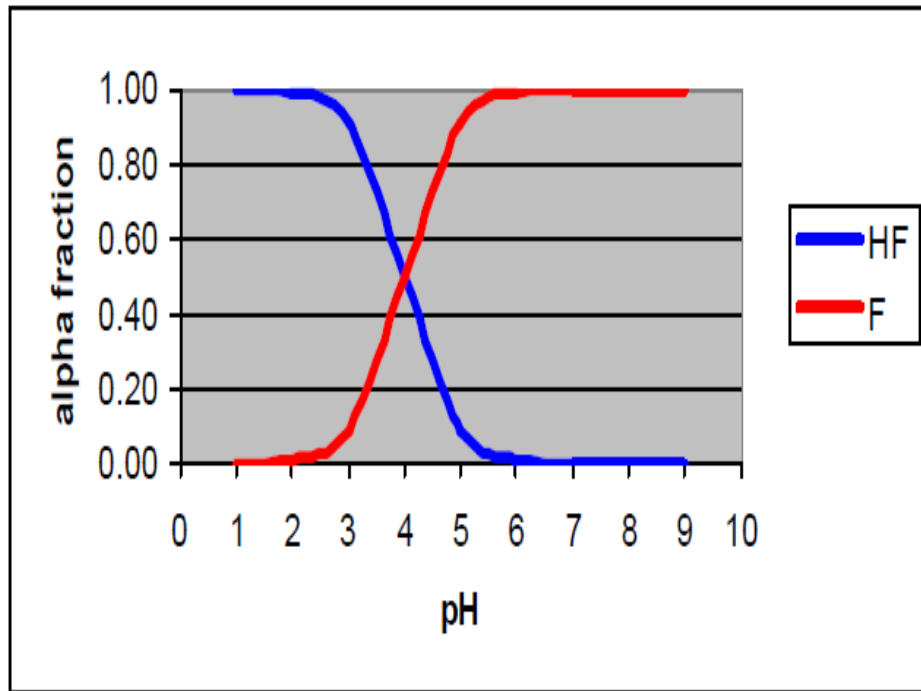
Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (0.06-0.09%). On le rencontre sous forme de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), de cryolithe ( $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$ ) et de fluoroapatite ( $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ ). Ces minéraux étant peu solubles dans l'eau. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faible concentration, mais toxique à plus fortes doses. En effet, à partir de 0.5 mg/L en ions fluorures, une eau joue un rôle prophylactique, mais dès 0,8 mg/L, le risque de fluorose débute et devient fort au dessus de 1.5 mg/L. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/l pour des températures de 12 à 25 °C [100]

**I.1.2. Les Fluorures dans l'eau**

Les fluorures se retrouvent dans toutes les eaux naturelles à faible concentration. L'eau de mer contient environ 1 mg L<sup>-1</sup> tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorures peuvent se produire, en fonction de la nature des roches et l'apparition de fluorures de minéraux [101], les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain que sont les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques [102].

Les fluorures sont présents naturellement dans l'eau à des teneurs généralement inférieures à 1 mg/L dans les eaux superficielles et qui peuvent atteindre parfois 10 mg/L voir exceptionnellement 100 mg/L dans des eaux profondes



*Figure1 : Diagramme de répartition des espèces du fluor en fonction du pH[99]*

### **I.1.3. Effet des fluorures sur la santé**

La consommation prolongée d'une eau riche en fluorure engendre de nombreuses complications allant de la fluorose dentaire à la fluorose osseuse aiguë. Bien qu'une certaine concentration du fluor (0.5-0.7 ppm) confère une bonne protection contre la carie dentaire. Un excès des ions fluorures est considéré comme un problème de santé publique, tel que rapporté au Sénégal [102].

Les anomalies dentaires s'observent pour des concentrations hydriques supérieures à 2 mg/L, alors que les lésions osseuses sont notées à partir d'un taux variant entre 4 et 8 mg/L [101].

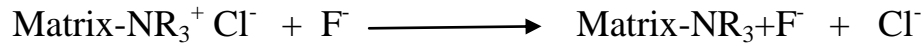
Seul un traitement de défluoruration des eaux est capable de prévenir ces maladies.

Si tout le monde reconnaît la nécessité de traiter les eaux trop fluorées pour améliorer la santé publique, la réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer, de la pression exercée sur la population pour résoudre ce problème.

### **I.1.4. Les techniques de défluoruration**

#### **I.1.4.1. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Ces résines contiennent des groupes fonctionnels d'ammonium quaternaire. Son extraction est basée sur la réaction suivante :



Les ions fluorures peuvent remplacer les ions chlorures de la résine. Ce processus peut continuer jusqu'à avoir tous les sites sur la résine occupés par  $\text{F}^-$ .

Cette technique extrait les ions fluorures jusqu'à 90-95% et retient le goût et la couleur d'eau [102].

Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis des ions fluorures est généralement plus faible pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération.

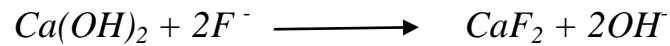
#### **I.1.4.2. L'adsorption**

Les procédés d'adsorption mettent en oeuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent. Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux comme l'apatite ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ ) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble, mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésium et aussi des poudres ou des charbons d'os [102].

#### **I.1.4.3. Précipitation**

Cette technique a été testée dans un village indien sous le nom de Nalgonda, elle est basée sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures présents dans l'eau à traiter. Une étape de décantation après coagulation est nécessaire afin d'éliminer physiquement les composés fluorés formés. Les sels les plus utilisés sont ceux

d'aluminium et de calcium étant donné leur faible solubilité une fois complexés [101], dont la technique de précipitation à la chaux qui est basé sur l'addition de la chaux qui possède le rôle principal de précipitation de fluorure comme fluorure de calcium et augmentation de la valeur de pH plus de 11-12.



Un excès de F à 8 mg/L est utilisé par conjonction avec un traitement de l'alun pour assurer une extraction de fluorures adéquate. Comme une première étape, la précipitation se produit par la chaux qui est suivi par l'ajout de l'alun pour provoquer la coagulation.

Dans la première réaction, l'alun réagit avec les fluorures d'alcalin pour produire l'hydroxyde de l'aluminium insoluble  $[\text{Al(OH)}_3]$ . Dans la deuxième réaction, l'alun réagit avec les ions de fluorures présents dans l'eau. L'extraction optimale de fluorures est accomplie à pH compris entre 5.5-7.5 [12].

Les études de Ali Dahi [43] effectués sur l'eau brute contenant  $12,5 \pm 0,9$  mg/L montrent que l'évolution de la teneur en fluorures résiduels est une fonction du pH à dose constante de la chaux et de l'alun. Le pH optimale d'élimination des fluorures se situe entre un  $6 < \text{pH} < 7$  et les doses de 12.8g/L de l'alun et 6.4g/L de la chaux abaissent la concentration en fluorures de  $2,1 \pm 0,7$ mg/L.

#### **I.1.4.4. Les procédés physiques (techniques à membranes)**

Les membranes classiques d'électrodialyse avait une plus grande affinité pour les ions chlorures que pour les ions fluorures, ce qui limitait leur application à la défluoruration des eaux saumâtres car, avant d'enlever un seul équivalent d'ions fluorure, il fallait éliminer tout les ions chlorure de la solution à traiter, ce qui impliquait une étape de reminéralisations supplémentaire. Actuellement, l'affinité chimique des membranes est à l'avantage des ions fluorures qui sont mieux retenus et les ions chlorures qui les traversent.

La nanofiltration (NF) est la plus récente technique des procédés à membrane, c'est un processus novateur ayant de nombreuses applications en particulier pour l'eau potable et le traitement des eaux usées [102].



L'apparition de membranes sélectives pour les sels minéraux a permis de développer le traitement des eaux peu minéralisées à des faibles pressions (<20 bars). Ainsi, bien que le principe de cette méthode soit le même que celui de l'osmose inverse.

Le coût énergétique de la séparation est de 0,5-2,0 kWh/m<sup>3</sup> en nanofiltration, ce qui représente cinq fois moins qu'en osmose inverse et huit fois qu'en distillation. Bien que l'étape de reminéralisations nécessaire est simplifiée et celles de maintenance et d'entretien sont assez réduites [101].

La nanofiltration est utilisée lorsque de faibles poids moléculaires de solutés doivent être séparés par un solvant. Comparativement à l'osmose inverse, une plus faible rétention est trouvée pour les ions monovalents. La NF peut être utilisée pour la production d'eau potable, en particulier pour l'adoucissement de l'eau [101].

Les travaux de M. Tahai et al, (2007) [102], ont pour but de comparer les performances de deux types de membranes avec différents rayons des pores (90 et 400 Da) et, d'autre part, d'observer l'influence de certains paramètres opérationnels sur le défluoruration .

La qualité de l'eau produite par la membrane NF400 est satisfaisante en particulier pour les plus faibles teneur en fluor. Pour les plus grandes teneur en fluor, une double passe est nécessaire pour réduire les fluorures à une valeur acceptable. Le fluor et les autres ions ont été pratiquement rejetés par la membrane NF90.

Parmi les nombreux avantages de la nanofiltration est la sélectivité pour les sels qui est la plus intéressante pour la défluoruration.

Le fluorure est considéré comme l'un des éléments le plus toxique de la famille des halogénures, cependant d'autres types d'halogénures font la cible majeure de la formation de plusieurs types de polluants dans l'eau telle que les trihalométhanes.

## **I.2. Généralité sur les trihalométhanes**

Les micropolluants présents dans les eaux naturelles peuvent être divisés en polluants primaires (présent dans les eaux brutes) et secondaires (formées lors du traitement de l'eau).

Le groupe de polluants organiques primaires comprend: les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides, les composés organiques chlorés (TOX), les esters, les alcools, les glycols, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des

amines et des phénols, ce groupe des micropolluants contient aussi des composés qui ne sont pas toxiques, mais leur nuisibles propriétés sont activées quand ils entrent en contact avec d'autres composés présents ou introduits dans l'eau pendant son traitement. Ils comprennent entre autres humiques, composés fulviques et d'autres précurseurs TOX ainsi que nitrates [2], le groupe de micropolluants secondaire comprend composés chloroorganique et bromoorganique ou les THM (trihalométhanes)

### **I.2.1.Mécanisme de formation des trihalométhanes**

#### **a-La matière organique dans les eaux de surface**

La matière organique des eaux de surface est souvent à l'origine de colorations et/ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur.

Elle peut également servir de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution [48]

Les matières organiques sont subdivisées en deux catégories:

- Les matières organiques particulaires (MOP ou COP pour carbone organique particulaire) définies comme des substances retenues sur un filtre de porosité 0,45 µm en acétate de cellulose. Les MOP regroupent les microorganismes et les complexes argilo humiques.
- Les matières organiques dissoutes (MOD ou COD pour carbone organique dissous) définies comme les substances organiques passant à travers le filtre de porosité 0,45 µm. Elles regroupent les matières humiques au sens large et autres biopolymères naturels et les composés simples de types sucres et acides aminés pour les principaux complexes argilo humiques [87].

#### **a.1.Carbone organique, absorbance UV et absorbance spécifique en ultraviolet**

Peu d'outils sont disponibles pour caractériser directement les M O d'une eau naturelle ou traitée. Les analyses du TOC et du DOC restent les outils de choix pour quantifier la présence de M O, la mesure de l'absorbance UV à 254 nm en complément permettant alors une approche plus qualitative avec la détermination du paramètre SUV A pour «

Specific UV absorbance » qui correspond au rapport de la densité optique mesurée sur la valeur du CO D (valeurs généralement comprises entre 2 et 5 L/(L/m.mgC)[ 87].

### **b-Réactivité des substances organiques avec le chlore**

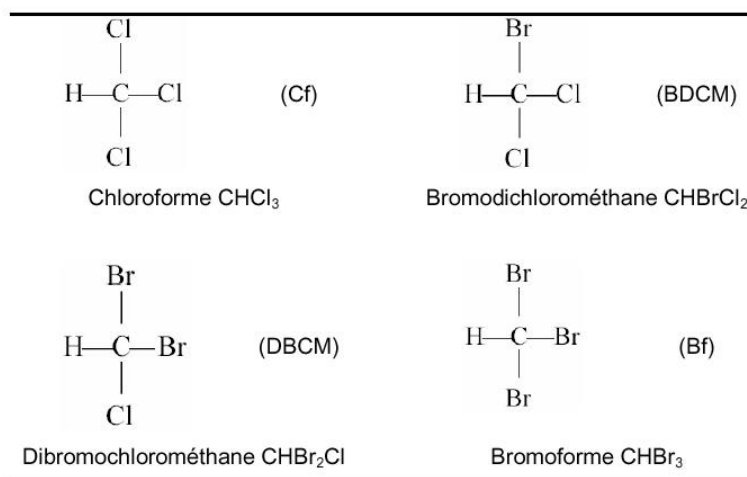
La réactivité des substances organiques, au cours de la chloration des eaux, peut également aboutir à la formation de sous produits chlorés potentiellement toxiques, principalement des trihalométhanes [53].

Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux cette matière organique responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau.

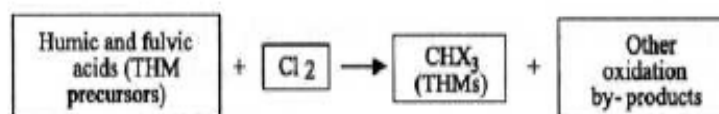
Les trihalométhanes (THM) sont formés en raison de la chloration d'eau contenant des composés organiques, principalement les acides humiques et fulviques.

Le groupe de précurseurs de THM comprend également des composés aliphatiques, des métabolites d'algues et les bactéries, la chlorophylle et de substances issues de effluents, en particulier de l'industrie pétrochimique [54].

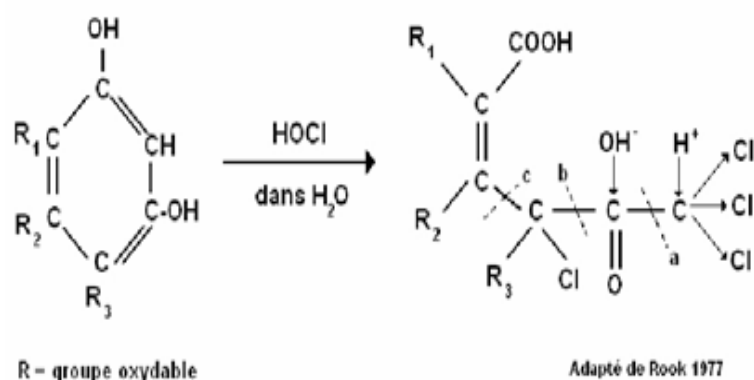
Les principaux représentants de ce groupe sont les effluents suit [52]: chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) survenant le plus élevé en concentrations, le bromodichlorométhane ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), dibromochlorométhane ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) et le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ )



**Figure 2.** :Les principales espèces des THM[4]



**Figure 3:** Mécanisme de formation des THM [55]



**Figure 4 :** Modèle de réaction du chlore avec les noyaux aromatiques [55]

### I.2.2.Toxicité des trihalométhanes

Les trihalométhanes ont des propriétés mutagènes et cancérigènes, ces composés sont aromatiquement, insensibles, leur présence dans l'eau peut être physiologiquement dangereux, leur influence néfaste sur le corps est présentée dans le tableau 1 [10].

A l'heure actuelle, ces composés sont connus pour afficher les propriétés cancérigènes dans les essais biologiques réalisés chez les rongeurs [10].

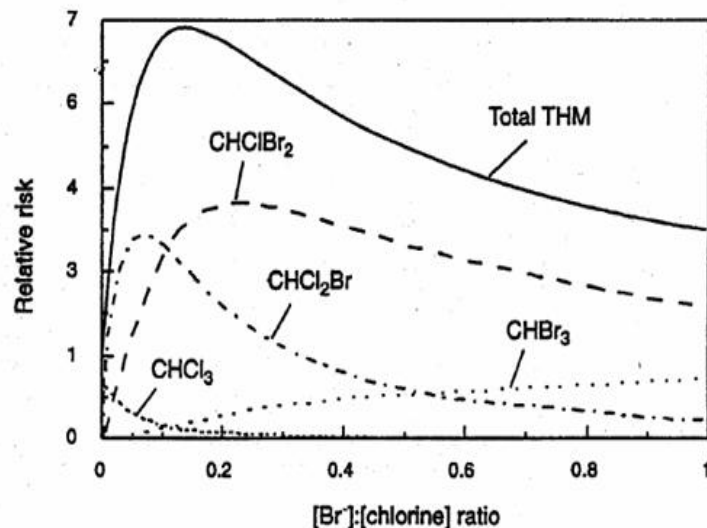
La recherche épidémiologique suggère que des cancers de la vessie, du rectum et du côlon sont potentiellement associés en eau potable chlorée [10]. Épidémiologiques récentes études ont rapporté des associations entre la consommation d'eau potable chlorée et de la reproduction et des effets sur le développement [10].

**Tableau 1 :** Impact des THM sur la santé [9]

Composés	Formules	Impact sur la santé
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	Cancérigène et son accumulation dans les tissus provoque des maladies au niveau du système cérébral.
Bromodichlorométhane	CHBrCl <sub>2</sub>	Cancer du foie et des reins.
Dibromochlorométhane	CHBr <sub>2</sub> Cl	Cancer du foie et des reins
Bromoforme	CHBr <sub>3</sub>	Cancer de la vessie

**Tableau 2 :** Les normes de toxicité des THM dans les eaux potables [4]

Composés	WHO (1993)	USEPA (2001)	Health Canada (2001)	AUS-NZ (2001)	UK (2000)
CHCl <sub>2</sub> Br	0.060 ppm	0.060 ppm	-	-	-
CHClBr <sub>2</sub>	0.100 ppm	0.0010 ppm	-	-	-
CHBr <sub>3</sub>	0.100 ppm	0.0010 ppm	-	-	-
TTHMs	0.260 ppm	0.080 ppm	0.100 ppm	0.250 ppm	0.100 ppm

**Figure 5 :** Relation entre risque de cancer et le rapport : [Br<sup>-</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] [4]

### **I.2.3. Méthodes d'élimination des THM**

Ils existent plusieurs méthodes pour éliminer les trihalométhanes des eaux brutes parmi lesquelles :

#### **I.2.3.1. Filtration sur charbon actif**

L'idée générale qui préside à la réduction du potentiel de formation des THM étant la réduction de la concentration en matières organiques avant leur oxydation par le

chlore servant à la désinfection finale, il est possible d'envisager une filtration sur charbon actif en grains après clarification de l'eau, ou une injection de CAP en tête de filière[4], son efficacité dépend essentiellement du temps de contact, ainsi que du pH et de la température de l'eau.

#### **I.2.3.2. Préoxydation au dioxyde de chlore ou à l'ozone :**

Elle permet de réduire de façon très significative le potentiel de formation des THM, en ce qui concerne l'oxydation au dioxyde de chlore, il faut mentionner la compétition qu'il peut y avoir entre la matière organique d'une part, et les ions bromures et ammonium d'autre part, il a été montré que, en fonction du procédé de fabrication du dioxyde de chlore, cette oxydation peut s'accompagner d'une formation d'ions chlorites ( $\text{ClO}_2^-$ ), à raison de 0 à 70 % du  $\text{ClO}_2$  injecté, ce qui est loin d'être négligeable quand on considère la référence de qualité de 0,2 mg  $\text{ClO}_2$ /l indiquée par la réglementation.

Il y a aussi formation d'ions chlorates ( $\text{ClO}_3^-$ ) au sujet desquels des études sont en cours afin de déterminer s'ils sont, oui ou non, cancérigènes. : en fonction de la nature de la matière organique, les réactions privilégieront la formation ou non de bromoforme [5], en outre, la présence d'ions bromures peut aussi entraîner la formation de bromates dont la limite de qualité est fixée à 10 ug/l par la réglementation [52].

#### **I.2.4.2. Clarification**

Une des méthodes les plus efficaces pour l'abattement de la matière organique est sans aucun doute le procédé de coagulation-décantation. L'USEPA, l'agence environnementale américaine, préconise d'ailleurs une « amélioration du procédé de coagulation » à savoir, un surdosage de coagulant afin de maximiser la réduction de la concentration en matières organiques, et donc celle des précurseurs de THM.

Ce surdosage doit être réalisé dans une gamme de pH compris entre 4 et 5. De ce fait, il est recommandé d'utiliser un sel de fer plutôt qu'un sel d'aluminium, ce qui permet de limiter la concentration en ions métalliques l'eau traitée.

Des essais menés à l'échelle du laboratoire ont montré qu'un surdosage de coagulant réduisait de 48% la formation de THM après chloration, alors que le rendement d'une simple coagulation n'était que de 21%.

#### **I.2.4.3.Filtration sur membranes**

Cette technologie s'est montrée plus efficace pour l'abattement de la matière organique et donc des précurseurs de THM.

Plus particulièrement, la nanofiltration permet d'atteindre des taux d'abattement remarquables de plus de 95%. Des essais menés par une équipe japonaise et dont les résultats ont été diffusés en 2000, ont montré des taux proches de 99% avec un prétraitement poussé par ultrafiltration, avant la nanofiltration.

Il est aussi possible d'utiliser un couplage ultrafiltration/CAP qui assure une adsorption plus rapide qu'avec un filtre CAG.

De plus, ce couplage est particulièrement adapté aux variations de charge, et il n'y a pas de relargage de polluants étant donné que du CAP neuf est ajouté en continu durant le cycle de filtration

#### **I.2.5.Formation des THM dans les stations de dessalement**

La désinfection par le chlore est l'une des raisons principales de formation des THM. Plusieurs études récentes ont démontrés la présence des THM dans des échantillons d'eaux de mers chlorées et eau potables dans les stations de dessalement utilisant la technologie d'osmose inverse [52].

La nature de la membrane joue un rôle déterminant dans la rétention des trihalométhanes, car des plusieurs travaux de recherches ont montrés que l'efficacité de séparation des trihalométhanes dépend essentiellement de la nature chimique (charge de la surface, polarité et dimension des pores [7]

A cet effet l'étude l'impact de la nature physico chimique de la membrane utilisé représente une importance primordiale dans la détermination du taux d'élimination des THM en milieu aqueux.

### **I.3. Les métaux traces dans l'environnement**

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépassent  $4 \text{ g/cm}^3$ , Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement, Les éléments traces métalliques, ou métaux traces, sont les éléments dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à  $1 \text{ g/kg}$ .

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants.

Dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu bibliographique sur quelques métaux en relation avec cette étude comme le nickel, le sélénium et le plomb ainsi que les méthodes d'élimination des métaux lourds au niveau des procédés de traitement des eaux.

#### **I.3.1.1. Nickel**

Le Nickel métallique est un élément métallique du groupe 10. Il est de couleur brillante, argenté, Sa pression de vapeur d'  $1 \text{ mm Hg}$  à  $1810^\circ \text{C}$ . Le nickel en poudre réactive est dans l'air et peut s'enflammer spontanément [37].

La concentration moyenne du nickel dans la croûte terrestre est de  $75 \mu \text{g/g}$  et constitue le 24<sup>ème</sup> élément le plus abondant (deux fois plus abondant que le cuivre) [25].

Dans l'eau destinée à la consommation, l'OMS recommande une valeur guide de  $220 \mu\text{g/l}$ .

Les directives européennes et la réglementation française fixent la valeur seuil à  $50\mu\text{g/l}$ . Le nickel est l'un des éléments les plus toxiques parmi la famille des métaux lourds. Il est libéré dans l'environnement principalement de l'industrie de la peinture, la finition des métaux, la transformation des minéraux, des raffineries, l'industrie hydro



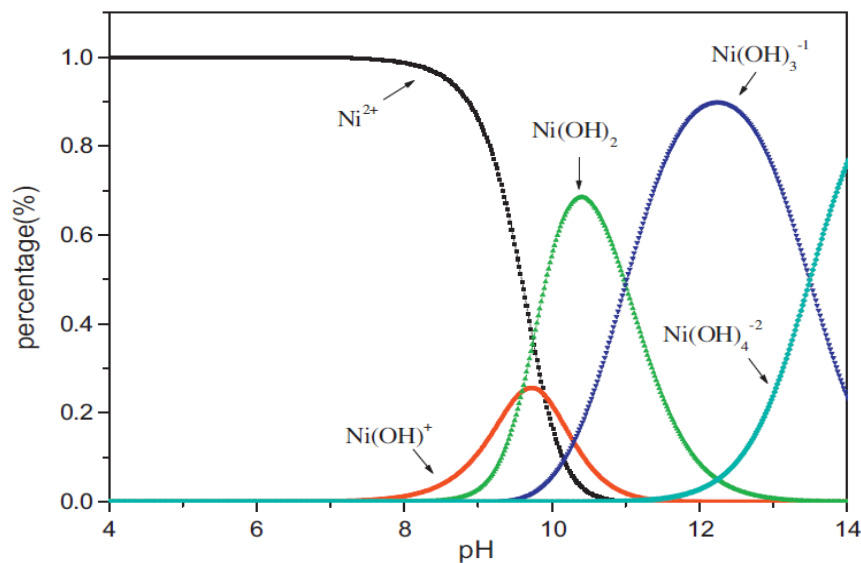
métallurgique, le tannage du cuir, de la galvanoplastie, le moulage à base de zinc, l'industrie des batteries [25].

L'accumulation de Ni (II) dans les cellules vivantes provoque principalement les cancers du poumon, du nez, et des os [33,34].

Il provoque également des maux de tête, vertiges, nausées, vomissements douleurs à la poitrine, et divers maladies. Généralement, Il est difficile d'éliminer le nickel à une concentration inférieure à 2 mg/L [26]. Selon l'organisation mondial de la santé (WHO), la norme admissible du nickel dans les eaux potables se situe à 0.02 mg/L [34].

### **I.3.1.1.2. Propriétés chimiques du nickel**

Le nickel existe dans le sol principalement sous la forme Ni(II). Il peut se présenter sous les formes suivantes:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{NiCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$ .



**Figure 6 :** Diagramme de répartition des espèces de nickel en fonction du pH [33].

### **I.3.2.1. Le sélénium**

Le sélénium (Se) est un élément métalloïde (groupe VIA du tableau périodique) qui se trouve naturellement dans l'environnement. Aux principales sources naturelles (dégradation des roches et du sol, activités volcaniques,...), s'ajoute une dispersion anthropique liée à ses multiples utilisations, il est employé dans la fabrication de

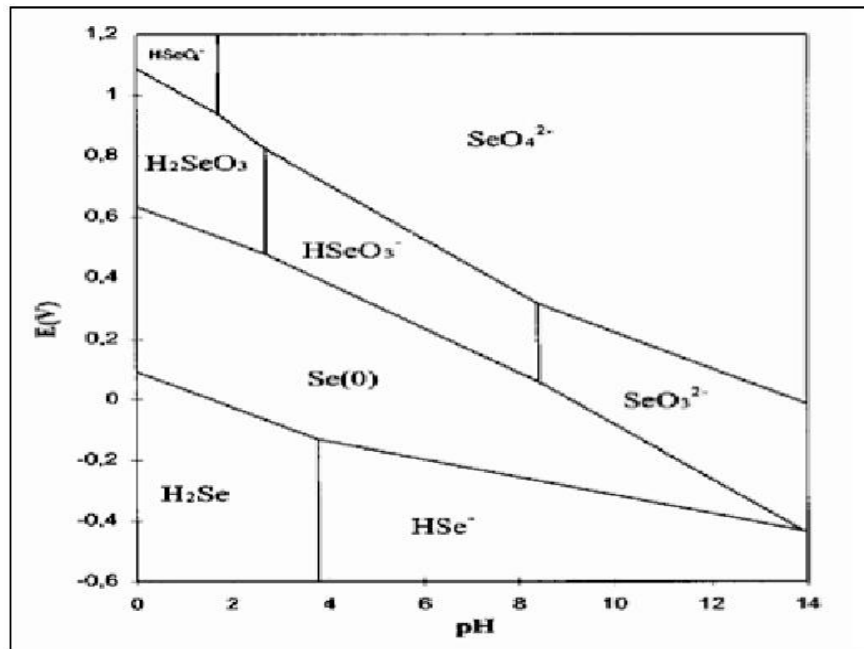
produits électroniques et photographiques, ainsi que dans la fabrication du verre, et en agriculture comme produit de fertilisation ou en complément alimentaire chez les animaux.

L'écotoxicité du sélénium dans l'environnement aquatique s'est déjà manifestée à plusieurs reprises, pouvant engendrer des malformations, des problèmes liés à la reproduction ou encore une mortalité accrue chez des populations de poissons ou d'oiseaux aquatiques [46].

De nombreux événements toxiques attribués au sélénium ont été rapportés dans la littérature, et son utilisation croissante dans le monde en fait un élément d'intérêt écotoxicologique majeur [47].

Le sélénium est présent dans l'environnement sous plusieurs états d'oxydation et sous diverses formes chimiques qui conditionnent sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité. Dans les milieux aquatiques, en condition oxydante à modérément oxydante, les formes inorganiques solubles sont les oxyanions sélénite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) et séléniat ( $\text{SeO}_4^{3-}$ ), la sélénite étant souvent considéré comme responsable de la plupart de la bioaccumulation et de la toxicité globale dans l'environnement aquatique [44]. Il existe sous quatre états de valence dans les écosystèmes aquatiques : le séléniat  $\text{Se}(+VI)$ , le sélénite  $\text{Se}(+IV)$ , le sélénium élémentaire  $\text{Se}(0)$  et le séléniure  $\text{Se}(-II)$ .

Le sélénium à l'état  $(-II)$  est présent sous forme de nombreux complexes organiques. En milieu aqueux, à l'équilibre, l'état d'oxydation du sélénium inorganique dépend des conditions rédox et du pH. Il est donné par le diagramme de la figure.7.



**Figure 7 :** Diagramme E-PH des espèces de sélénium dans l'eau à  $T=25^{\circ}\text{C}$  [44]

On trouve le sélénium dans l'environnement à l'état élémentaire  $\text{Se}(0)$  ou sous la forme  $\text{Se}(-\text{II})$  ( $\text{Se}^{2-}$  = ions séléniure),  $\text{Se}(\text{IV})$  ( $\text{SeO}_3^{2-}$  = ions sélénite) ou  $\text{Se}(\text{VI})$  ( $\text{SeO}_4^{2-}$  = ions sélérate) [45]

Les formes  $\text{Se}(\text{IV})$  et  $\text{Se}(\text{VI})$  sont présentes en solution aqueuse ( $\text{Se}(0)$  peut également s'y trouver dans les profondeurs océaniques alors que les formes séléniate et le sélénite sont les plus communes des eaux de surface en conditions oxydante à modérément oxydante.

On s'attend à ce que le séléniate soit la forme prédominante dans les environnements neutres ou alcalins, tandis que le sélénite est prédominant dans les environnements plutôt acides. Cependant, le domaine d'oxydoréduction des eaux douces correspond à la zone de transition entre les deux formes ; la transformation d'un état à l'autre est lente, et donc l'équilibre thermodynamique n'est pas forcément atteint dans l'environnement.

En particulier, l'oxydation du sélénite en séléniate est un processus lent, ce qui permet au sélénite thermodynamiquement instable de persister même dans des eaux bien oxygénées.

Finalement, dans l'environnement, on trouve aussi bien des systèmes dominés par le sélénite que des systèmes dominés par le séléniate [44 ;45].

La figure 8 suivante nous présente les domaines de prédominance des deux états d'oxydation du sélénium qui ont été étudiés : (IV) et (VI).

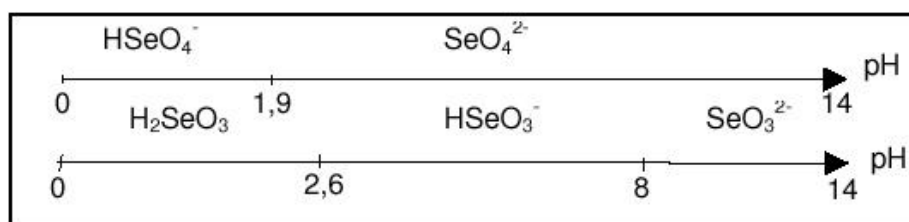


Figure 8 : Domaine de prédominance des espèces Se[44]

### I.3.2.1.3. Le sélénium dans les eaux de surface

Dans l'écosystème aquatique, le sélénium est issu du lessivage des sols. Les teneurs sont variables en fonction de la richesse des sols traversés et du pH de l'eau.

Le sélénium est essentiellement sous forme inorganique et plus particulièrement à l'état d'oxydation IV et VI dans les eaux aérées.

La répartition de ces deux espèces est fonction du type d'eau, de la profondeur, de l'aération et du pH. Dans les eaux naturelles, les formes majoritaires du Se(IV) sont les espèces  $\text{HSeO}_3^-$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$ , la prépondérance de l'une sur l'autre dépend du pH ( $\text{pKa H}_2\text{SeO}_3/\text{HSeO}_3^- = 2,35$  ;  $\text{pKa HSeO}_3^-/\text{SeO}_3^{2-} = 8$ ).

Le Se(VI) existe essentiellement sous forme  $\text{SeO}_4^{2-}$  ( $\text{pKa H}_2\text{SeO}_4/\text{HSeO}_4^- = 0$  et  $\text{pKa HSeO}_4^-/\text{SeO}_4^{2-} = 1,7$ ).

Les eaux de surface (rivière et lac) présentent, en général, des concentrations en sélénium total dissous de l'ordre de 0,1 à 0,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$  [8, 40], sauf si l'eau est alcaline et draine des régions volcaniques (30), ( $[\text{Se}] = 48 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) [24].

Selon les recommandations de l'organisation mondiale de la santé (WHO), la dose maximale du sélénium dans les eaux potables ne doit pas dépasser 0.01mg/L.

### I.3.2.1.4. Toxicologie du sélénium

Le sélénium métallique est un élément trace essentiel (qui semble notamment limiter les risques de cancer de la prostate), mais nombre de ses composés sont extrêmement toxiques<sup>8</sup> et sa dose toxique pour l'homme est très facilement atteignable (400  $\mu\text{g/jour}$ )<sup>9</sup>. Il est plus toxique sous forme d'oxyanions séléniate (plus rare) et plus encore sous

forme de sélénite (forme soluble, hautement toxique et bio assimilable du sélénium, qui est la forme du sélénium la plus courante dans l'environnement).

### **I.3.3.Le plomb**

Le plomb, du latin *plombum* est un métal mou, gris, habituellement trouvé en petite quantité dans la croûte terrestre. Il n'a ni goût ni odeur caractéristique. Il appartient au groupe IV b de la classification périodique des éléments.

On trouve en premier lieu le plomb : (i) dans les nombreux gisements dont les principaux se trouvent au Mexique, en Australie et en ex-URSS. En France, on en trouve dans le massif central, en Bretagne et dans les Pyrénées ; et (ii) les 150 mines réparties dans 35 pays. Les réserves étaient de 130 millions de tonnes en 1990 [81].

Les principaux minéraux porteurs de plomb sont les sulfates, les carbonates, les oxydes et hydroxydes, les sulfures ou les phosphates.

#### **I.3.3.2.Propriétés physico-chimiques du plomb**

Il possède 2 électrons non appariés sur la dernière couche, cette configuration électronique autorise les degrés d'oxydation (+2) et (+4), en plus de la forme métal (0). Le cation  $Pb^{2+}$  est un acide au sens de Lewis, c'est-à-dire qu'il est susceptible d'accepter un doublet d'électrons venant d'une base, pour former une liaison covalente. Mais c'est également une espèce chargée susceptible d'interactions électrostatiques avec des ions de signes contraires, pour former une liaison ionique [80], le type de liaison est important car il permet de juger de la stabilité du complexe : une liaison covalente lie plus fortement les atomes entre eux qu'une liaison ionique.

#### **I.3.3.3.Toxicité du plomb sur la santé**

De nombreuses utilisations historiques du plomb ou de ses composés sont désormais proscrites en raison de la toxicité du plomb.

Le plomb a de nombreux effets toxiques sur la santé, qui sont basés sur les niveaux de plomb dans le sang ou plombémie sanguine.

En effet, il est responsable du saturnisme en cas d'exposition chronique, des troubles du comportement, de la mémoire, du sommeil, des systèmes immunitaires et

reproducteurs, mais ses principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang.

#### **I.3.3.4. Interactions du plomb avec la matière organique**

Le plomb se complexe à des matières organiques de poids moléculaires variables, par exemple aux substances humiques, qui sont les constituants majeurs de la fraction organique des eaux de mers et des rivières.

Ces substances possèdent une capacité à fixer des métaux, qui a été mise en évidence dans de nombreux travaux [83, 84].

Les interactions entre cations métalliques et substances humiques font intervenir des groupements fonctionnels : -COOH (carboxyles), -NH<sub>2</sub> (amines), >C=O (carbonyles), >N-H (imines) et -S-H (thiols) [82]

##### **I.3.3.4.1. Spéciation en phase aqueuse**

Les ions Pb<sup>2+</sup> peuvent se complexer à des ligands inorganiques (hydroxydes ou chlorure) ou à des molécules organiques dans la phase liquide [28].

Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par le pH ainsi que par le type et la concentration en agents complexant présents dans la solution.

Le plomb peut former des espèces aqueuses hydroxylées : PbOH<sup>+</sup> ; Pb(OH)<sub>2aq</sub> et Pb(OH)<sub>3</sub>. Il peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures, même si PbNO<sub>3</sub><sup>+</sup>, PbCl<sup>+</sup>, PbCl<sub>2</sub> et PbCl<sub>3</sub> sont très peu stables en solution.

Des calculs de spéciation dans des eaux de rivières montrent que des complexes carbonatés apparaissent prédominants pour des valeurs de pH > 6,5 et que pour des valeurs de pH < 6, l'espèce Pb<sup>2+</sup> devient dominante. C'est ainsi que le pH représente un facteur qui influe sur la mobilité du plomb [82]. Les risques de mobilité sont plus grands dans les milieux acides, alors que la solubilité diminue avec l'élévation du pH [28].

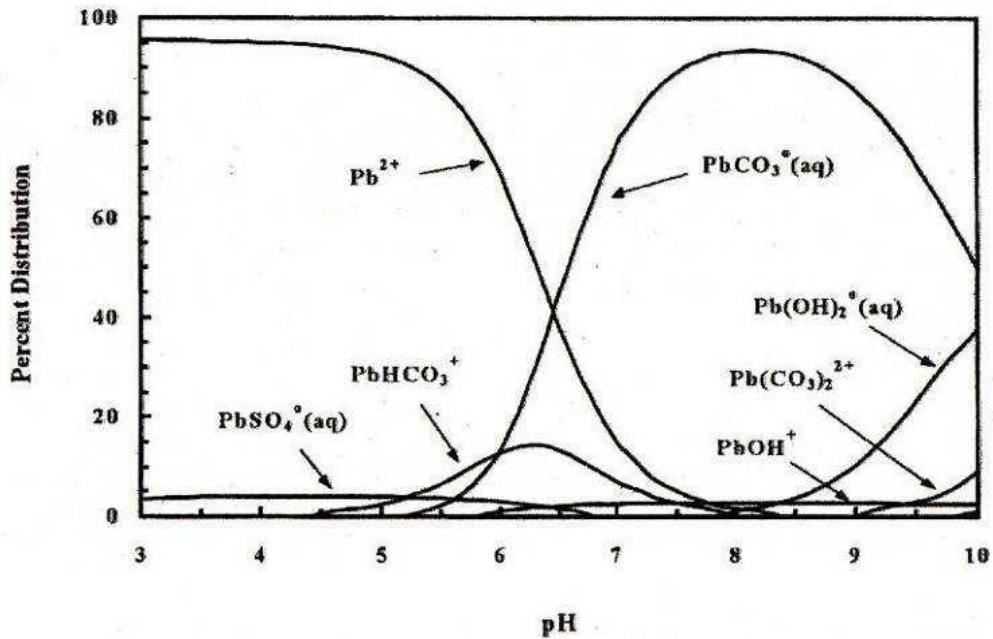


Figure 9 : Diagramme de prédominance espèces de plomb en fonction du pH [84].

### **I.3.4. Procédés de dépollution de solutions contenant les métaux lourds**

Parallèlement aux procédés traditionnels de dépollution des eaux ou des effluents contenant des métaux, d'autres méthodes plus performantes permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles se sont développées.

Parmi celles-ci, nous citerons plus particulièrement :

- Les méthodes biotechnologiques,
- Les procédés membranaires, qui ont connu ces dernières années un essor important, passant du stade laboratoire à l'application industrielle

#### **I.3.4.1. Les procédés traditionnels**

##### **I.3.4.1.a La précipitation**

Les procédés par précipitation de composés insolubles (hydroxydes, carbonates, Sulfures) sont sans doute les plus connus et les plus anciens [20,21], ils dépendent essentiellement du pH, des produits de solubilité et du potentiel redox du milieu.

La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide

constituant la solution épurée ; de tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes de réactifs, rendant la méthode peu attractive d'un point de vue économique, il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement.

Ces concentrations limite, souvent supérieures aux normes actuelles, nécessitent alors des traitements complémentaires.

#### **I.3.4.1.b L'échange d'ions**

Les traitements par échange d'ions sont également très utilisés. Ils consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion (le plus fréquemment  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ) avec le cation polluant.

Les échangeurs d'ions les plus couramment rencontrés peuvent être soit de nature inorganique comme les zéolithes, soit organique. Ces derniers, plus connus sous le nom de résines, sont des polymères, souvent des polystyrènes reliés par des groupements di vinylbenzènes, sur lesquels sont greffés des groupements ionisés.

Dans le cas des échangeurs de cations, les groupements les plus utilisés sont les sulfonates pour les résines fortement acides et les carboxylates pour les résines faiblement acides.

De nombreuses applications existent industriellement [22, 23, 24] :

- Adoucissement,
- Déminéralisation,
- Traitement d'effluents (traitement de surface, galvanoplastie...).

Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes à traiter sont importants, et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé.

#### **I.3.4.1.c Les autres procédés**



Parmi les autres procédés traditionnels susceptibles d'être mis en œuvre mais moins répandus que les précédents, nous pouvons citer :

La cémentation qui est basée sur la réduction d'un cation métallique par un métal plus réducteur [25] ; les méthodes électrochimiques qui consistent à réduire le cation sur une électrode sous l'action d'un courant électrique [26]. Très souple de mise en œuvre, ces méthodes présentent l'inconvénient de maintenir dans la solution traitée des concentrations résiduelles relativement importantes ; L'extraction liquide-liquide très utilisée dans l'industrie nucléaire, mais dont l'usage demeure limité par le coût des produits utilisés [27] ;

L'adsorption qui consiste à fixer par voie chimique ou physique le micropolluant à la surface ou à l'intérieur des pores d'un matériau. Les charbons actifs, très utilisés pour éliminer les molécules organiques, sont peu efficaces pour la rétention des métaux [28].

### **I.3.5. Les procédés récents**

Comme nous l'avons signalé en introduction de ce paragraphe, des procédés faisant appel aux biotechnologies ou aux procédés membranaires ont été développés ces dernières années.

#### **I.3.5.a Les procédés biotechnologiques**

Bien qu'il soit difficile d'effectuer un classement de ces différentes méthodes nous distinguerons :

- Celles qui utilisent des microorganismes (bioaccumulation des métaux lourds par des bactéries [29], des champignons [30] ou des algues [31],
- Celles qui mettent en œuvre des matériaux d'origine naturelle, la cellulose et ses dérivés [32].

### **I.4. Les procédés de séparation par membranes**

Par rapport à l'ensemble des techniques séparatives utilisées industriellement, les procédés de filtration sur membranes présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord, la filtration étant une opération réalisable à température ambiante, les procédés membranaires sont donc parfaitement adaptés au traitement des produits thermosensibles. De plus, la séparation se déroule sans changement de phase et sans ajout de réactifs chimiques ni de tiers corps, ce qui limite à la fois la consommation énergétique et la production d'effluents [48].

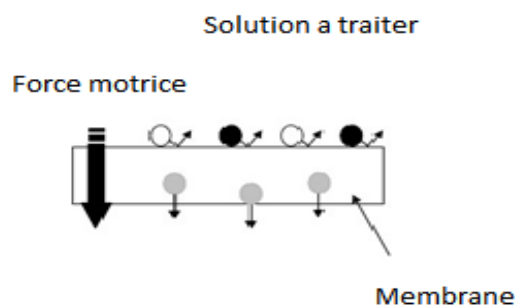
Enfin les installations industrielles sont modulables, Compactes et peuvent fonctionner en continu. Pour toutes ces raisons, l'utilisation des membranes en tant que procédé physique de séparation s'est très largement répandue et ce dans des secteurs d'activité très diversifiée.

Parmi ces secteurs, on peut citer les plus importants tels que ceux du traitement de l'eau (Traitement des effluents et production d'eau potable), de la pétrochimie, de l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique.

Etant donné les nombreuses applications visées, les caractéristiques des fluides à traiter et les phénomènes mis en jeu lors de la filtration peuvent être très variés (colmatage, Transport, sélectivité,) [48]

#### **I.4.1. Principe de base du transfert membranaire**

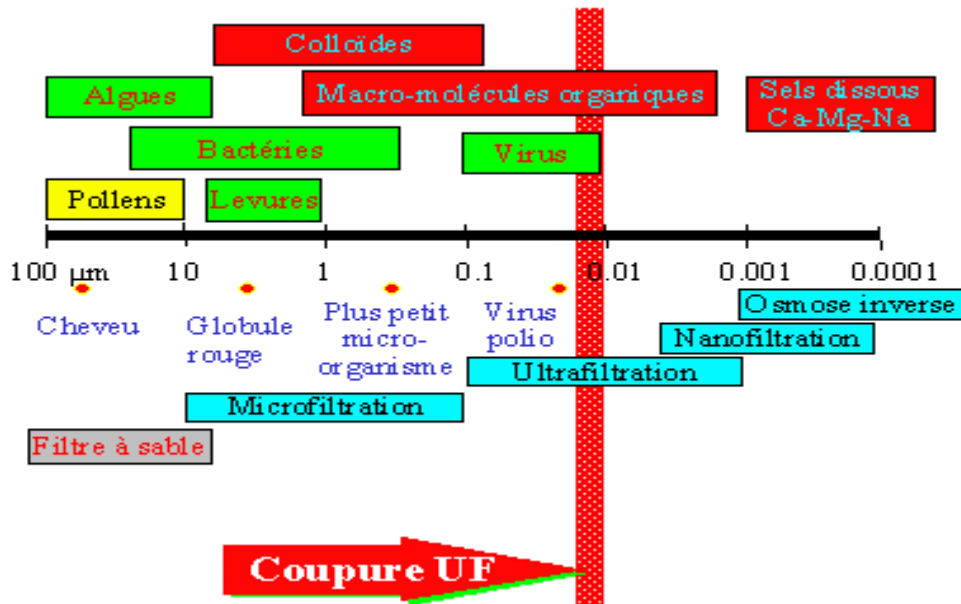
Le transfert membranaire s'effectue sous l'action d'une force motrice, qui peut être un gradient de potentiel électrique, de concentration, d'activité ou de pression. Dans ce dernier cas, la force agissante qui consiste en une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane est appelé pression transmembranaire.



**Figure 10** : Représentation schématique d'une membrane. Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective [87]

En fonction de la taille des pores de la membrane mise en oeuvre, on distingue quatre procédés membranaires : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (figure 11).

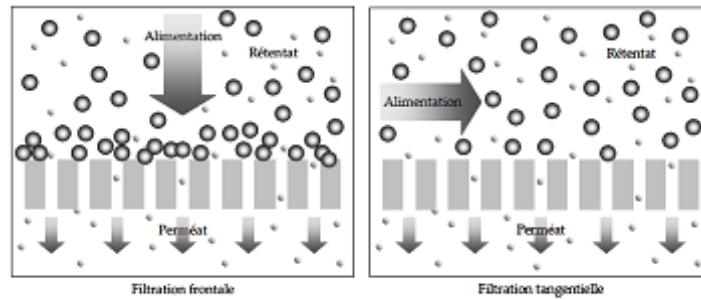
A noter que dans le cadre de la production industrielle d'eau potable, ce sont principalement les membranes d'ultrafiltration qui ont été choisies pour réaliser l'étape de clarification.



**Figure 11** : Schéma illustrant les différentes étapes de séparation membranaire [60].

A l'issue de l'opération de filtration, la membrane sépare le fluide en deux phases de compositions différentes. La première, le perméat (ou filtrat), est constituée du solvant et des éléments capables de traverser la membrane tandis que la seconde, le rétentat, est enrichie en composés retenus. A noter que pour une suspension d'alimentation donnée, les compositions respectives du perméat et du rétentat vont dépendre de la configuration mise en oeuvre au cours de l'opération de filtration.

En effet, en fonction de la circulation du fluide à traiter par rapport au média filtrant, on distingue deux modes de fonctionnement : la filtration frontale et la filtration tangentielle



**Figure12** : Schéma représentant la filtration frontale et tangentielle [66]

Dans la première configuration (filtration frontale), la suspension d'alimentation est amenée perpendiculairement à la surface de la membrane. Dans ce cas, toute la matière retenue s'accumule en amont de la membrane, cette accumulation conduit d'une part à une augmentation progressive de la concentration en éléments retenus dans le compartiment rétentat et d'autre part favorise la formation d'un dépôt de filtration (mécanisme de colmatage qui sera explicite dans la suite de cette partie).

Ces deux effets combinés modifient le passage des composés à travers la membrane. En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane. La vitesse de circulation impose alors une contrainte de cisaillement qui limite l'accumulation de matière à la surface de la membrane ainsi que les effets qui en résultent.

#### **I.4.2. Paramètres de fonctionnement d'une membrane**

##### **I.4.2.1. Le taux de conversion**

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion (Y) l'opération de séparation :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0} \quad 1$$

Y :taux de conversion.

$Q_0$  :Débit d'alimentation ( $m^3/h$ )

$Q_p$  : Débit de perméat ( $m^3/h$ )

Le taux de conversion Y peut être exprimé aussi sous la forme du facteur de conversion FC :

$$FC = \frac{100}{(100 - Y)} \quad 2$$

FC :Facteur de conversion

#### **I.4.2.2. La sélectivité**

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (TR) (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir, il est donné par la formule suivante :

$$TR = \frac{C_0 - C_p}{C_0} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad 3$$

TR :Taux de rejet

$C_0$ :Concentration du soluté dans la solution d'alimentation (mol/m<sup>3</sup>)

$C_p$ :Concentration du soluté dans le du perméat (mole/m<sup>3</sup>)

La sélectivité d'une membrane est aussi bien lié au seuil de coupure définit comme la limite de la masse moléculaire a retenir exprimé en molecular weight cutoff (MWCO).

#### **I.4.2.3.Le taux de passage en sels**

C'est l'opposé de la sélectivité, il est donné par la relation suivante :

$$PS = 1 - TR = \frac{C_p}{C_0} \quad 4$$

PS :Taux de passage en sels

TR :Taux de rejet

$C_0$ :Concentration d'alimentation (mole/m<sup>3</sup>)

$C_p$ :Concentration du perméat (mole/m<sup>3</sup>)

#### **I.4.2.3.Expression du flux du soluté et du débit du soluté**

Le flux spécifique de sel traversant la membrane est quant à lui proportionnel à la différence de concentration de part et d'autre de la membrane.

Le flux massique  $J_2$  ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de soluté traversant la membrane est donné par la relation:

$$J_2 = B(C_0 - C_p) \quad 5$$

$$\text{et } Q_2 = \frac{B.S}{\rho}(C_0 - C_p) \quad 6$$

où  $B$  est la perméabilité moyenne de la membrane au soluté ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $C_0$  et  $C_p$  sont respectivement la concentration en soluté de l'alimentation et du perméat de part et d'autre de la membrane ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

S la surface de la membrane ( $\text{m}^2$ ),  $\rho$  la masse volumique du solvant ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

#### **I.6.3.5.Expression de la concentration du perméat**

La concentration des sels dans le perméat est donné par la formule suivante :

$$C_p = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{B(C_0 - C_p)}{A(\Delta P - \Delta \pi)} \quad 7$$

Cette concentration est donc proportionnelle au gradient de concentration a travers la membrane et inversement proportionnelle au gradient de pression effective ( $\Delta P - \Delta \pi$ ) et indépendante de l'épaisseur de la membrane

### **I.4.3.Paramètres hydrodynamiques**

#### **I.4.3.1.Pression d'alimentation**

La pression de l'alimentation affecte le flux de l'eau et le rejet de sel des membranes d'osmose inverse. Cette technologie implique l'application de la pression au flux d'eau afin de surmonter la pression osmotique normale. Si la pression est au-dessus de la pression osmotique, le sens de l'écoulement de l'eau est inversé.

#### **I.4.3.2.Pression transmembranaire**

$$\Delta P_{tm} = \left[ \frac{(P_e + P_c)}{2} \right] - P_{osm} \quad 8$$

$\Delta P_{tm}$  : Pression hydraulique transmembranaire (Bar)

$P_f$  : Pression hydraulique de la solution d'alimentation (Bar)

$P_c$  : Pression hydraulique du concentrat (Bar)

$P_{osm}$  : Pression hydraulique du perméat (Bar)

#### **I.4.3.3. Pression osmotique transmembranaire**

$$\Delta \pi_{tm} = \left[ \frac{(\pi_e + \pi_c)}{2} \right] - \pi_{osm} \quad 9$$

$\Delta \pi_{tm}$  ; Pression osmotique transmembranaire (Bar)

$\pi_f$  : Pression osmotique de la solution d'alimentation (Bar)

$\pi_c$  : Pression osmotique du concentrat (Bar)

$\pi_{osm}$  : Pression osmotique du perméat (Bar)

#### **I.4.3.4. Pression efficace**

C'est la différence de pression hydraulique entre la pression transmembranaire et la pression osmotique transmembranaire

$$\Delta P_{eff} = \Delta P_{tm} - \Delta \pi_{tm} \quad 10$$

$\Delta P_{eff}$  : Pression efficace (Bar)

#### **I.4.4. Théorie du transfert membranaire**

Le transfert de masse entre deux milieux homogène travers une membrane peut être le résultat de la diffusion, la convection ou la migration. Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour décrire les phénomènes de transfert des ions au niveau des membranes ; ces modèles traduisent de large variétés d'idées et

d'approches différentes les membranes ont été et restent encore au nombre de deux (traitement empirique de Nernst Planck et le modèle de thermodynamique irréversible. Cependant il est à signaler que le modèle de Nernst Planck présente certaines limitations qui sont les suivantes :

1- la relation de Nernst- Einstein reliant le coefficient de diffusion à la mobilité de l'ion est souvent critiqué [65-66] ;

2- L'équation de Nernst Planck ne prend pas compte de transport d'eau dans la membrane

3- Le coefficient de diffusion  $D_i$  jouant le rôle de coefficient de transport ne peut pas être déterminé empiriquement.

4- Le flux d'une espèce n'est pas seulement lié à son gradient de potentiel électrochimique, mais aussi au gradient correspondant aux autres espèces, c'est ainsi que l'équation de Nernst Planck n'est qu'une approximation résultant de l'omission de termes qui rendent compte des interactions entre les différentes espèces chimiques, surtout ioniques, ce qui n'est pleinement justifié qu'en solution diluée.

5- En considérant la nature macroscopique de l'équation de NERNST-PLANCK, nous en déduisons l'existence d'une limite de validité à l'échelle spatiale : cette équation n'est pas applicable à l'étude du transport ionique en considérant des régions de l'espace dont le volume est inférieur à celui occupé par un ion hydraté.

6- Il existe une limite d'application à l'échelle temporelle qui est de l'ordre de  $10^{-13}$ s à  $10^{-12}$ s

7- L'intégration des équations de NERNST-PLANCK nécessitent des informations sur les coefficients de diffusion et leur dépendance vis-à-vis la concentration, habituellement ces coefficients sont considérés comme constants. Bien que cette hypothèse ne soit valable que pour les co-ions à cause de leur exclusion de la membrane.

8- Enfin il faut remarquer que l'équation de NERNST –PLANCK n'est vraie qu'en solution très diluées. De plus, nous devons tenir compte du fait que les champs électriques importants, nécessitent les mobilités et les coefficients de diffusion en tant que paramètres indépendants.

#### **I.4.4.1. Transfert des ions par thermodynamique des systèmes irréversible**



Le transport d'ions au travers d'une membrane peut être décrit par la thermodynamique des systèmes irréversibles afin de rendre compte du couplage entre les flux de solvant et de soluté.

Pour un système à seulement deux composantes, un solvant et un soluté, ce couplage s'exprime par les équations suivantes :

$$\text{➤} \quad J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\Pi) \quad 11$$

$$\text{➤} \quad J_s = P_s(C_0 - C_p) + (1 - \sigma)J_v C_m \quad 12$$

Un coefficient de réflexion  $\sigma$  ( $0 < \sigma < 1$ ) a été introduit par Kedem et Katchalsky (1958) pour ajuster la pression osmotique ;  $\sigma\Delta\pi_m$  est la différence de pression osmotique entre la solution concentrée à la paroi de la membrane et le perméat

Lorsqu'un soluté est partiellement retenu, la pression efficace exercée vaut alors

$$\text{➤} \quad \Delta P - \sigma\Delta\pi_m.$$

#### **I.4.4.1.1. Les mécanismes de transfert de matière en osmose inverse et en nanofiltration**

➤ Lors de la filtration par des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration, plusieurs phénomènes de transport et de sélectivité interviennent.

➤ Les principaux mécanismes de transfert sont de types physiques, chimiques et électrochimiques :

➤ Une séparation sur la différence de taille : effet stérique,

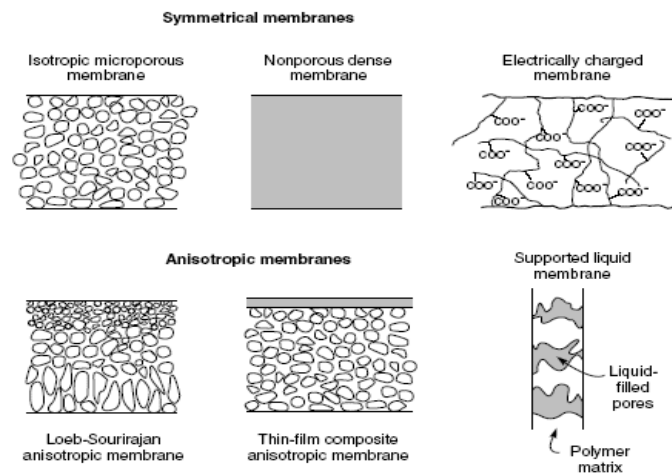
➤ Une séparation sur la différence de solubilité et de diffusion des espèces : mécanisme de solubilisation diffusion.

➤ Une séparation sur la différence de charges des espèces à séparer : effet électrochimique Donnan.

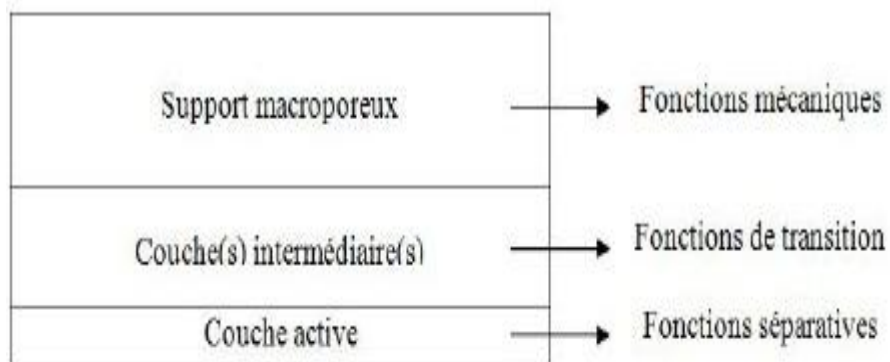
#### **I.4.5. Les différents types de membranes**

Les membranes utilisées lors de la filtration sous pression ont des compositions et des structures très différentes. Les membranes peuvent être homogènes en structure (isotrope) ou constituées de couches ayant des propriétés différentes (anisotrope) (Figure13).

Les membranes peuvent être poreuses ou non poreuses, composées de polymères organiques, inorganiques, ou du mélange des deux.



**Figure13:** Schéma des principaux types de structures membranaires [66].



**Figure 14 :** Représentation schématique d'une membrane multicouche [87]

#### **I.4.5.1.Membranes organiques**

Les premières membranes organiques ont été réalisées en acétate de cellulose avec une structure anisotrope.

La structure et la sélectivité de ces membranes évoluaient dans le temps, ce qui a conduit à envisager de nouveau procédé de fabrication avec d'autres polymères.

Actuellement les principaux polymères utilisés sont des dérivés de la cellulose (acétate et nitrate), le polysulfone, le poly(éther) sulfone, le polyamide et le polyvinylidènefluorure (PVDF). Ces membranes présentent souvent des problèmes de résistance chimique, qui explique l'utilisation de membrane inorganique.

#### **I.4.5.2.Membranes inorganiques**

Ces techniques se sont diffusées plus tardivement que les membranes organiques. Les membranes inorganiques sont constituées soit d'oxyde de titane, soit d'oxyde d'aluminium ou de carbone. Leur arrivée a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane. Ces membranes ont des propriétés de résistance thermique et chimique qui les rendent très intéressantes. En général, les membranes hydrophiles sont plus résistantes que celles hydrophobes. En effet, dans la fabrication des membranes d'ultrafiltration hydrophobes, les polymères hydrophobes sont souvent combinés avec des polymères hydrophiles. Par ailleurs, pour réduire l'adhésion des molécules à la membrane et donc pour maintenir le flux et empêcher le colmatage de la membrane, la charge à la surface de la membrane est également importante. Ces caractères de membrane chargée et hydrophile peuvent résulter de la structure chimique du matériau de la membrane ou du matériau appliqué à la surface de la membrane par traitement.

#### **I.5.Les configurations des systèmes membranaires.**

Les membranes utilisés à l'échelle industrielle, doivent être compacté selon différentes configurations dans des modules selon le mode de séparation, certaines exigences doivent être pris en considération comme les coûts de production de l'eau, a densité la plus faible et la consommation énergétique optimal font les normes de sélections.

### I.5.1. Les modules à membranes planes

Les applications des modules plans varient de l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Comme c'est indiqué dans la figure 15, plusieurs membranes sont superposées séparées par des espaceurs, la solution d'alimentation est pressurisée par un écoulement tangentiel et les solutions de perméat et rétentat sont récupérées aux deux extrémités du module.

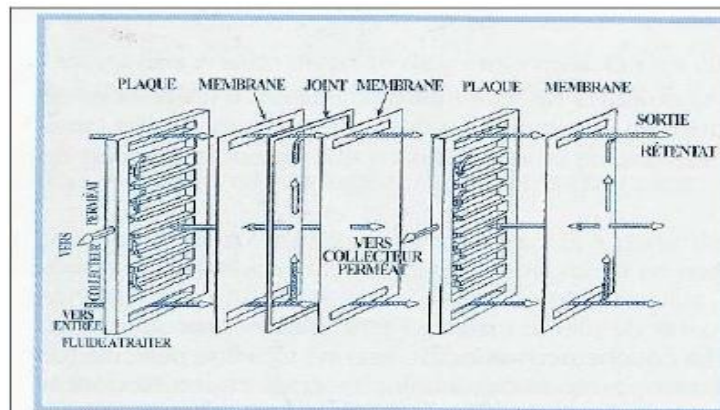


Figure 15 : Schéma simplifié du module à plaques [74]

### I.5.2. Le module à membrane spirales

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat.

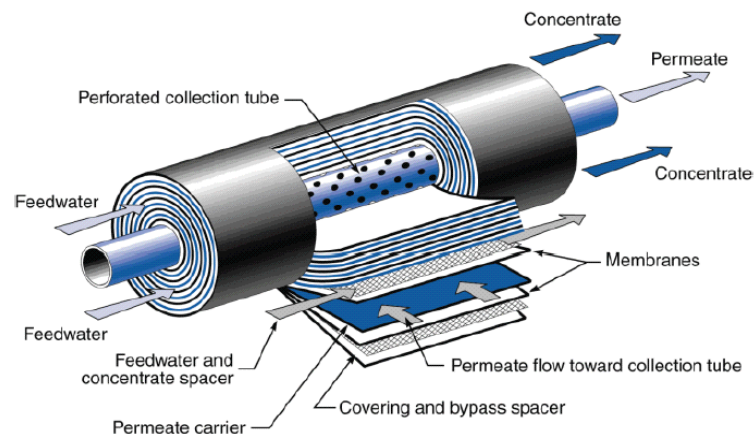


Figure 16 : Configuration générale du module spiral [73]

### I.5.3. Le module à membranes tubulaires

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm.

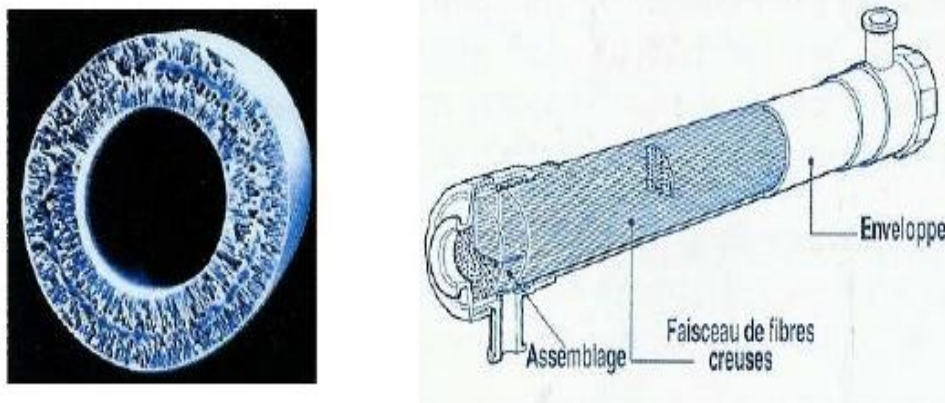


*Figure17: Configuration générale du module tubulaire [73]*

### I.5.4- Les modules à fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation.

L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne externe) ou à l'extérieur (externe interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse.



*Figure18: Configuration générale du module à fibre creuse [74].*

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 3 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires**

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Compacité Faible coût d'investissement	Prétraitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Très peu d'exigences de prétraitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Prétraitement nécessaire en mode interne/externe

## **I.6-Problème rencontrés dans les techniques membranaires**

### **I.6.1-Le phénomène de polarisation de concentration**

Ce phénomène de polarisation de concentration est souvent à l'origine de la limitation du débit de perméat.

Le soluté accumulé à la membrane rétrodiffuse au sein de la solution (Figure 19).

Cependant, le coefficient de diffusion  $D$  est généralement très faible et la concentration  $C_m$  au voisinage de la membrane augmente avec la pression appliquée,

Si on considère que dans l'épaisseur  $\delta$  de la couche

$$K = \frac{D}{\delta} \quad 13$$

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

$\delta$ : Epaisseur de la couche limite (m)

$J$  Densité de flux de solvant ( $m^3.m^{-2}.s^{-1}$ )

$C_p$  Concentration du perméat ( $mol.m^{-3}$ )

L'expression du flux est donné par l'équation suivante :

$$J_v = K \cdot \ln \frac{C_m}{C_0} \quad 14$$

k : Coefficient de transfert de matière (m/s)

$C_m$  : Concentration du soluté au voisinage de la membrane ( $\text{mol/m}^3$ )

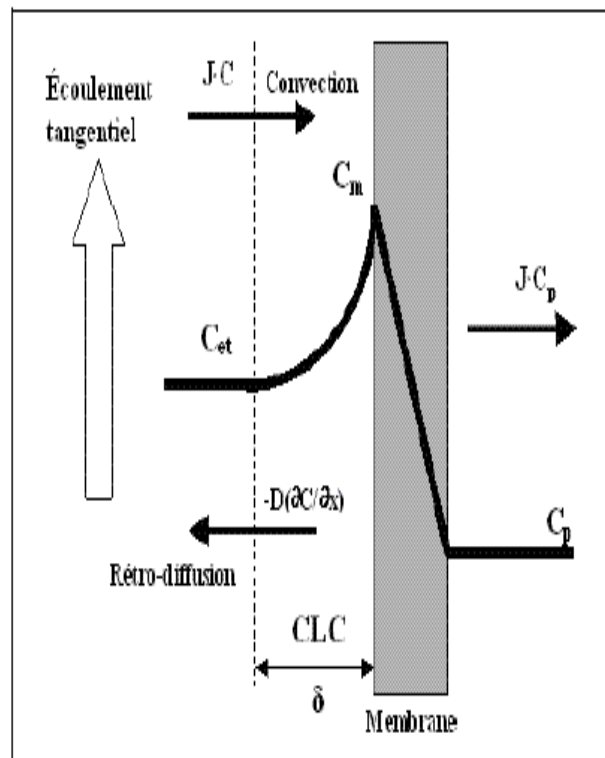


Figure19: Représentation schématique du phénomène de polarisation

Les valeurs du coefficient de transfert de matière k peuvent par ailleurs être exprimées en fonction des paramètres physico-chimiques de la solution (viscosité, coefficient de diffusion) et des paramètres hydrodynamiques du système (diamètre hydraulique  $d_h$ , vitesse de circulation tangentielle). Certains auteurs proposent de calculer k au moyen de corrélations entre les nombres adimensionnels  $Re$ ,  $Sh$  et  $Sc$  :

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = A \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad 15$$

Nombre de Reynolds  $Re = \frac{d_h \cdot v_{ret} \cdot \rho}{\mu} \quad 16$

$$\text{Nombre de Schmidt} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad 17$$

Ces relations montrent que le coefficient de transfert de matière (et par là même le flux) peut être amélioré en augmentant la vitesse de passage du fluide  $U$  (expression de  $Re$ ) et, pour un débit donné, en diminuant le diamètre hydraulique., le nombre de Sherwood est une mesure du transfert de matière convectif par opposition

- En première approximation, on peut utiliser , en régime turbulent ( $Re > 4\,000$ ), la relation de Chilton et Colburn :

$$\frac{K.d_h}{D_2} = Sh = 0.023.(Re)^{0.8}.(Sc)^{0.33} \quad 18$$

- Dans le cas d'un écoulement laminaire, le coefficient de transfert de matière du soluté peut être déterminé si l'on suppose que le profil parabolique de vitesse est établi dès l'entrée dans le système membranaire et que le profil de concentration évolue le long de la membrane :

$$\frac{K.d_h}{D_2} = Sh = \alpha_1 \cdot \left( Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{\alpha_2} (Sc)^{\alpha_3} \quad 19$$

où  $L$  représente le chemin parcouru par le liquide à l'intérieur du module.

$d_h$  (m) diamètre hydraulique,

$U$  (m/s) vitesse du fluide,

$\rho$  (kg/m<sup>3</sup>) sa masse volumique,

$\mu$  (Pa·s) sa viscosité dynamique.

$\alpha_1$  ,  $\alpha_2$  ,  $\alpha_3$  sont des coefficients déterminés expérimentalement

En première approche, on peut utiliser la relation :

$$\frac{K.d_h}{D_2} = Sh = 1.86 \cdot \left( Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0.33} (Sc)^{0.33} \quad 20$$

En comparant les expressions de  $K$  en régime turbulent et en régime laminaire, on constate que, dans les deux cas, le coefficient de transfert de matière augmente en même temps que le nombre de Reynolds. Toutefois, la loi de variation est modifiée quand on passe du régime laminaire au régime turbulent :

$$\text{Régime laminaire : } \lg K = \text{Cte} + 0,33 \lg Re \quad 21$$

$$\text{Régime turbulent : } \lg K = \text{Cte} + 0,80 \lg Re \quad 22$$



Le phénomène de polarisation de la concentration peut avoir des conséquences importantes sur leur productivité surtout lors de la filtration d'eaux de mer ou d'eaux saumâtres.

### **a.Effet de la géométrie du module sur le phénomène de polarisation de concentration**

Diverses corrélations entre les nombres de Sherwood et de Reynolds ont été établies dans la littérature selon le type d'écoulement, la géométrie des modules et le type de soluté.

Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau 4** : Facteurs semi-empiriques intervenant dans les corrélations entre nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt [87]

Régime d'écoulement	a	b	c	d	Conditions particulières
Laminaire	0,664	0,5	0,33	0,33	Géométrie plane $L < 0,0029d_h Re$
Laminaire	1,86	0,33	0,33	0,33	Géométrie plane $L < 0,0029d_h Re$
Turbulent	0,04	0,75	0,33	-	-
Turbulent	0,23	0,0875	0,25	-	$1 < Sc < 1000$
Turbulent	0,0096	0,91	0,35	-	$Sc > 1000$

### **I.6.2-Facteurs limitant le flux de perméat**

Lors de la filtration d'un solvant pur, la variation du flux  $J_v$  en fonction de la différence de pression transmembranaire  $\Delta P$  est linéaire, lorsque le solvant est remplacé par une solution contenant des espèces dissoutes ou en suspension, le flux observé est plus faible. Cette diminution qui dépend des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter s'explique principalement par l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane à cause de :

- La polarisation de concentration des espèces dissoutes dans la couche limite qui crée une pression osmotique.
- Un dépôt de matière (colmatage) par des espèces en suspension ou des macromolécules qui forment une couche solide (gâteau) et une couche liquide (gel).

### **I.6.3-le Colmatage**

Le colmatage des membranes résulte de l'accumulation de macromolécules à la surface des membranes, conduisant ainsi à une diminution de la durée de vie des membranes avec des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage. Le colmatage équivaut à une résistance supplémentaire ( $R_f$ ) à l'écoulement à travers la membrane.

Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane dynamique qui se superpose à la membrane originale.

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances comatantes dans la paroi interne de pores, les différents agents colmatant sont de nature minérale comprenant des sels insolubles tel que ( $\text{CaCO}_3, \text{CaSO}_4, \text{SiO}_2, \dots$ ), organique constituée de protéines, de polysaccharides, d'acides nucléiques, ...etc., et biologique formé principalement de biomasse bactériennes qui utilise la matière organique dans leurs métabolismes.

#### **I.6.3.1. Les principaux facteurs favorisant le colmatage des membranes**

Nombreux sont les exemples trouvés dans la littérature qui soulignent l'importance de plusieurs paramètres tels que les caractéristiques physico-chimiques des eaux, les caractéristiques des membranes et les conditions opératoires et leur contributions dans le colmatage membranaire.

**a- Les Caractéristique physico chimique des eaux**

Plusieurs ont montré que la perte de flux ne peut pas être corrélée au paramètre température, ce qui indique que les variations de flux en fonction des saisons est principalement liée aux changements des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'eau.

Le dépôt d'acides humiques ainsi que leur agrégation semblent être le résultat à la fois d'interactions électrostatiques et hydrophobes, suggérant ainsi l'importance du pH et de la salinité sur le colmatage.

**b- Le pH**

Le pH est un paramètre important qui influe conclu sur de molécules chargées, telles que les acides humiques, La modification de la conformation des molécules organiques (i.e. chaînes enroulées à bas pH, chaînes linéaires à pH élevés) joue également un rôle important au niveau de la diminution du flux de perméat, Ghosh et Schnitzer (1980) ont montré qu'à forte concentration et faible valeur de pH ou en présence d'une quantité suffisante d'électrolytes neutres, les substances humiques) se comportent comme des colloïdes sphériques rigides induisant la formation d'une couche colmatante compacte[88]

**c- La force ionique**

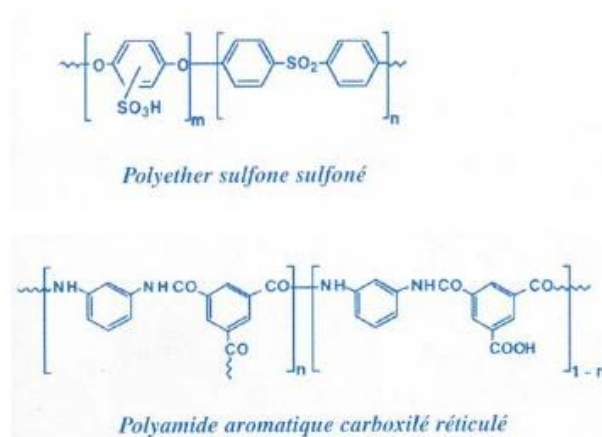
La force ionique joue aussi un rôle fondamental, car de plus en plus la force ionique de l'eau est élevée (ajustement avec du NaCl), et plus la perte de flux de perméation est élevée. Ces auteurs expliquent cela par le fait que la résistance hydraulique du gâteau augmente avec son épaisseur et sa compacité. A force ionique élevée, la charge électrique de la membrane et celle des macromolécules humiques est réduite d'une manière significative, ce qui réduit la répulsion électrostatique entre ces macromolécules [88].

**d- Les caractéristiques de la membrane****La Charge des membranes**

La plupart des matériaux membranaires, organiques ou inorganiques, acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont immergés dans un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Ainsi, lorsque les dimensions des interstices entre les constituants

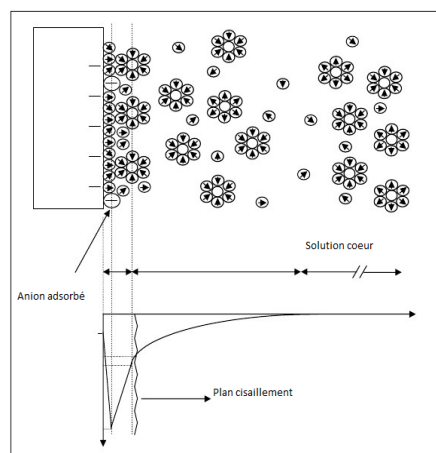
(particules d'oxyde ou chaînes de polymère) de la matrice membranaire deviennent comparables à la portée des interactions électrostatiques, on conçoit aisément que la sélectivité de la membrane vis-à-vis d'un mélange de solutés chargés (ions, poly électrolytes) ne va pas dépendre seulement d'un simple "effet tamis" (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

L'origine de la charge de surface d'une membrane peut provenir du caractère acide ou groupes amide, carboxyle ou sulfone [87].



**Figure 20:** Exemples de polymère entrant dans la composition des membranes organiques [87]

La création de charges à la surface du matériau membranaire entraîne une redistribution spatiale des espèces chargées en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques attirent les espèces de charges opposées et repoussent celles de même charge, le potentiel électrostatique varie progressivement



**Figure 21 :** Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution [87]

**d.1-La rugosité/topographie**

La rugosité est un paramètre important que ce soit vis-à-vis de la filtration de solutions colloïdales sur membranes d'osmose inverse, L'organisation (configuration) du matériau poreux influence également le colmatage. Deux membranes constituées du même matériau, ayant une distribution de taille des pores relativement voisine mais un seuil de coupure différent, ne présentent pas un comportement identique lors de la filtration d'eaux résiduaires industrielles [87]

**d.2.Le seuil de coupure**

Le seuil de coupure indique la taille à partir de laquelle les particules sont retenues par le « média » filtrant. La taille des pores joue un rôle non négligeable dans le phénomène de colmatage. Ce dernier peut avoir lieu dans les pores par réduction partielle de la taille des pores, par bouchage de pores ou encore par simple accumulation en surface. Les espèces comatantes possédant des tailles plus larges que la taille des pores de la membrane conduisent à un colmatage en surface [88].

**d.3-Le caractère hydrophile/hydrophobe**

Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau joue un rôle important dans le colmatage des membranes comme le montrent les nombreux travaux de la littérature D'ailleurs, d'après Laîné et al., (1989), ce critère est l'un des plus importants dans le choix d'une membrane, les membranes hydrophiles étant préférées aux hydrophobes en raison de leurs plus faibles capacités d'adsorption[88]

**e-Les conditions hydrodynamique**

Les conditions hydrodynamiques de fonctionnement des unités membranaires sur usine ou à plus petite échelle au laboratoire, influencent sensiblement le colmatage, Ainsi les propriétés du matériau membranaire et des solutés sont particulièrement importantes. En plus des interactions physico-chimiques entre les solutés et la membrane, les paramètres du procédé comme la température, la vitesse de circulation, la pression et la concentration d'alimentation aussi bien que le « design » de l'équipement peuvent avoir une grande influence sur le colmatage de la membrane [88]

### I.6.3.2-Modélisation du colmatage [87]

En l'absence de colmatage, pour une solution dépourvue de soluté susceptible d'être retenu par la membrane, le débit volumique de perméat  $J$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) peut se mettre sous la forme :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu \cdot R_m} \quad 23$$

Lorsque la membrane se colmate, une résistance supplémentaire  $R_s$  s'ajoute à la résistance de la membrane  $R_m$  :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu \cdot (R_m + R_a)} \quad 24$$

Cela veut dire que le procédé aura besoin de plus en plus de pression au fil du temps, et donc d'énergie, pour produire un débit de perméat constant.

Le colmatage diminue donc progressivement la perméabilité des membranes au cours d'un cycle de filtration.

Il est possible de suivre l'augmentation de la résistance  $R$  à l'écoulement de l'eau au travers de la membrane.

Toutefois, étant donné que chaque membrane possède une résistance à l'eau pure intrinsèque, il est utile de considérer deux résistances : une résistance associée à la membrane propre et une autre associée au dépôt de substances colmatantes.

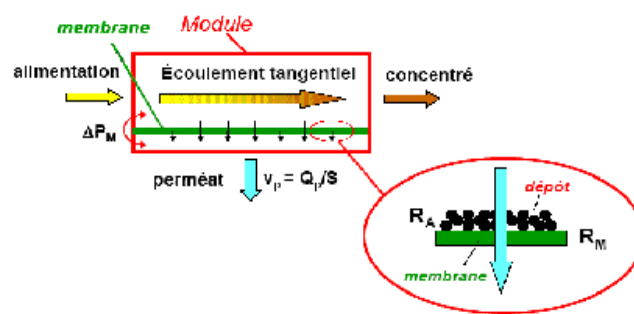


Figure 22: Schéma du modèle des résistances en séries [87]

### **I.7.les techniques d'autopsie membranaire**

L'autopsie membranaire semble constituer une approche mieux adaptée à la recherche de l'identité du matériel colmatant

On peut distinguer les méthodes d'analyse directes de la surface membranaire et les méthodes indirectes mises en œuvre après extraction des matières colmatantes qui sont basées caractérisation qui reposent sur l'utilisation préalable de protocole permettant d'isoler le matériel colmatant de la membrane étudiée [88].

On notera que l'approche visuelle (observation physique du dépôt) ou encore olfactive peuvent constituer par des techniques microscopique, telle que la microscopie à force atomique (MAF) ou la microscopie à balayage électronique (MEB).

La spectrométrie infrarouge par réflexion (ATR :Attenuated Total Refraction) a surtout été utilisée pour caractériser le matériau vierge et/ou colmaté mais également la fraction organique de la matrice colmatantes, ainsi que les éléments minéraux. Cette approche présente l'avantage de ne pas altérer ou modifier la structure du dépôt Le mode d'observation utilisant un faisceau réfléchi permet d'analyser uniquement la surface de l'échantillon sur une profondeur de quelques microns. L'empreinte spectrale du matériel déposé en surface vient par conséquent se superposer à celle du polymère constitutif de la membrane (bandes de vibrations caractéristiques du matériau membranaire). La présence d'un dépôt à la surface de la membrane s'accompagne généralement de l'atténuation des signaux caractéristiques des polymères constitutifs

Nous présenterons ici les techniques les plus fréquemment rencontrées dans la littérature pour l'analyse de la membrane

**Tableau 5** : Récapitulatif des méthodes d'analyses des membranes [87]

<b>Méthodes de caractérisation</b>	<b>Type de caractéristique</b>
Mesure de rétention avec des électrolytes ou des espèces neutres ou chargés	Perméabilité des solutés
Mesure du flux du solvant	Perméabilité du solvant
Microscope à force atomique	Topologie, défaut de surface , Rugosité, moyenne de surface
Potentiel d'écoulement	Point isoélectrique Potentiel zéta Densité de charge de surface
Spectrométrie RAMAN	Identification qualitative des substances colmatantes
Microscopie à laser confocale	Imagerie 3D des membranes Porosité
ATR/FTIR	Identification des molécules responsable du colmatage
Microscopie électronique à balayage	Morphologie de la surface de la membrane
Spectrométrie photoélectron X (XPS)	La composition chimique de la surface membranaire
Angle de contact	Enthalpie libre d'adhésion, caractérisation des surfaces (hydrophile, hydrophobe)
Spectrométrie électronique à dispersion EDS	Composition des matériaux inorganique déposé à la surface de la membrane
Potentiel de diffusion	Nombre de transport, perméabilité du soluté
Porométrie	Diamètre des pores , distribution des tailles des pores .
Diffusion des neutrons	Concentration de l'eau dans le polymétre, changement de structures
Ultrasons	Epaisseur de dépôt



# *CHAPITRE II*

**CHAPITRE II: Effet des paramètres opératoires sur la rétention des fluorures par nanofiltration**

**II.1.Introduction**

Plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur l'élimination des ions fluorure dans l'eau par nanofiltration durant ces dernières années [92,93,97,98], dont les travaux de Richards qui a étudié le phénomène de transport de l'ion fluorure par rapport au chlore, nitrate et nitrite, il a trouvé que ce transfert est en fonction du degré d'hydratation de l'ion fluorure ainsi que la taille du pore de la membrane de nanofiltration utilisé, et la séquence de sélectivité dépend des barrières énergétiques. En général, le transport des petits ions, fortement hydratés (tel que l'ion fluorure) est plus difficile par rapport aux autres ions hydratés, tels que l'ion nitrate [92]. Pour ces raisons, la structure de la membrane a un grand impact sur la perméabilité vis-à-vis les ions fluorure, qui peut se trouver sous plusieurs formes ioniques qui dépend du pH (Figure 1 du chapitre 1), et qui fera le sujet de recherches innovantes pour trouver un moyen de défluoration efficace par des membranes de nanofiltration. Actuellement, l'application de la nouvelle génération de membranes de nanofiltration fait l'objet de plusieurs thématiques de recherche, et cela en vue d'améliorer l'efficacité d'élimination des fluorures dans l'eau, dont nous pouvons citer les travaux de Amine Mnif qui a montré que la performance d'une membrane de type HL dans la rétention des ions fluorures en solution dépasse les 80% [93].

La même membrane de type HL a été testée auparavant par Dickson avec laquelle, il a développé une étude mathématique en se basant sur le modèle mathématique de Donnan (Partie I.4.4 du chapitre I), pour la rétention des ions fluorure par nanofiltration, pour une gamme de concentration en fluorure comprise entre 100 à 1000 ppm, il a montré que ces modèles appliqués sont toujours valables pour de faibles concentrations [94], cependant d'autres paramètres importants tels que le pH et la température n'ont pas été pris en considération dans ces études.

De ce fait, il serait important de tenir compte de ces recherches pour la membrane HL qui possède une couche active en matériau polyamide TFC (Pipérazine)[96], afin de compléter ces études, en vue d'étudier l'effet de tous les paramètres opératoires sur les mécanismes de rétention de perméabilité des ions fluorure et de faire une comparaison

avec d'autre type de membranes nanofiltration que nous avons choisi une membrane plus dense de type CK qui est en acétate de cellulose

Dans ce contexte, nous avons développé cette recherche en collaboration avec l'institut de recherche sur les techniques membranaires en Italie.

La gamme de concentration des solutions synthétiques de fluorures se situe entre 100-1000 ppm.

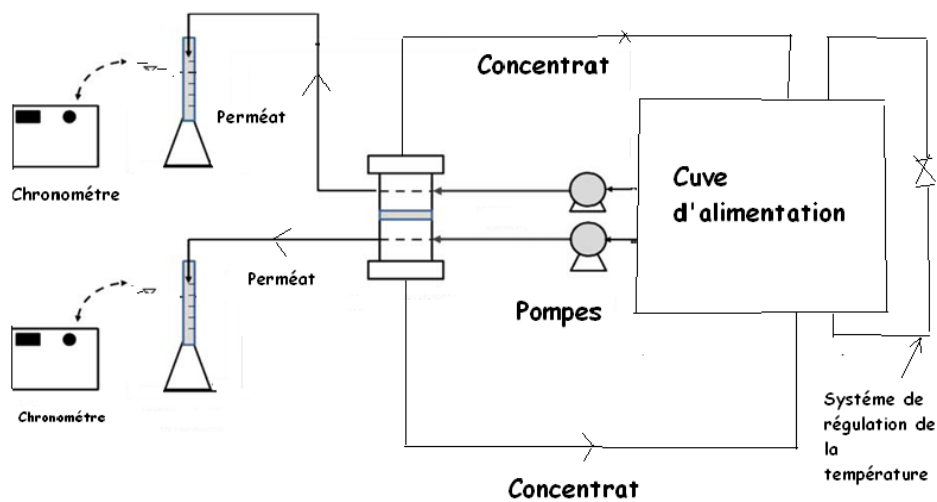
## **II.2. Description de l'unité pilote**

Le pilote de filtration, conçu par la société permeare est équipé de deux cellules comprenant les membranes de nanofiltration.

Le reste de l'équipement comprend une cuve d'alimentation de 10 L, une pompe volumétrique à pistons, 2 débitmètres électromagnétiques, 2 capteurs de pression, 1 sonde de température et une électrovanne de réfrigération et de régulation de la température

Les débits des perméats sont mesurés grâce à deux éprouvettes graduées et un chronomètre qui permet de mesurer le temps .

Les deux membranes CK et HL sont incorporé dans une cellule pressurisé muni de plusieurs sorties du perméat et du concentrat .



*Figure 23 : Schéma de principe de l'unité pilote*

### **II.3.Caractéristique des membranes**

Les principaux caractéristiques des membranes CK et HL sont cité dans le tableau 6, certaines données ont été recueillies de la fiche technique du fabricant et d'autres par des méthodes de recherche bibliographique et des tests expérimentaux au niveau du laboratoire de l'institut de recherche sur les techniques membranaires.

**Tableau 6 : Principaux caractéristiques des membranes CK et HL**

Propriétés des membranes		CK	HL
Matériaux		Acétate de cellulose <sup>a</sup>	Polyamide TFC(Piperazine) <sup>b</sup>
Seuil de coupure (MWCO)		200 Da <sup>c</sup>	150-300 Da <sup>d</sup>
Gamme de pH		2-8 <sup>a</sup>	3-9 <sup>b</sup>
Angle de contact (°)		72 <sup>g</sup>	42 <sup>g</sup>
Température maximale(C°)		30 <sup>a</sup>	50 <sup>b</sup>
Perméabilité hydraulique (L/m <sup>2</sup> h.bar)		4.33 <sup>f</sup>	14.12 <sup>f</sup>
Potentiel zéta	pH=3	Positive <sup>e</sup>	Positive <sup>d</sup>
Potentiel zéta	pH=5	Negative <sup>e</sup>	Negative <sup>d</sup>
Potentiel zéta	pH=7	Negative <sup>e</sup>	Negative <sup>d</sup>
Rayons des pores (nm)		0.40 <sup>d</sup>	0.48 <sup>e</sup>

a:Les travaux de Hussein and al (2007)

b: Les travaux de Boussu and al ( 2005) and park and al (2010)

c: Les travaux de causserand and al (2002)

d: Les travaux de causserand and al (2002)

e: Les travaux de Almoudi and al (2006)

f: Mesure effectuée au laboratoire

g: Mesure effectuée au laboratoire

## **II.4. Matériels et méthodes**

### **II.4.1. Matériels utilisés**

- 1-pH mètre de paillasse de type thermo orion muni d'une sonde de température
- 2-Conductimètre de paillasse de type thermo orion muni d'une sonde de température
- 3-Appareil de mesure de l'angle de contact
- 4-Flacons en polyéthylène
- 5-Béchers en polyéthylène
- 6-Eprouvettes en polyéthylène
- 7-Boîtes de pétri
- 8-Etude de séchage et de stérilisation
- 9-Balance analytique de précision
- 10-Microscope à balayage électronique

### **II.4.2. Réactifs utilisés**

- 1-Fluorure de Sodium (NaF) (Reagent grade ).
- 2-Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).

### **II.4.3. Préparation des solutions synthétiques de fluorure**

Le matériel utilisé pour la préparation des solutions est en polyéthylène ; les solutions synthétiques de fluorure sont préparées par dilution successive d'une solution mère de fluorure de sodium de concentration 10 g/L.

La gamme de concentration étudiée varie de 100,500 et 1000 ppm.

Le milieu de préparation choisi est neutre, la conductivité de l'eau distillée est 0.5  $\mu\text{S/cm}$

#### **II.4.3.1 Préparation des solutions de fluorures à différent pH (3,5,7)**

Afin d'ajuster les solutions de différents pH compris entre 3 et 5, on ajoute quelques gouttes de la solution  $\text{HNO}_3$  (0.5M) .

## **II.5. Mesure de la perméabilité des membranes**

Les paramètres de perméabilité de la membrane de filtration rend compte de la capacité de la membrane à produire du perméat sous l'effet de la pression. C'est un paramètre physico-chimique qui peut être relié à la structure et à la charge de la membrane sous une pression transmembranaire (pression mesurée à l'entrée et à la sortie du tube). Il est représentatif de la surface du dépôt de colmatage. Lorsque la membrane se colmate, la perméabilité diminue. Des débitmètres et des manomètres ont été installés afin de mesurer en continu pour chaque pilote : le débit d'alimentation  $Q_a$ , le débit de perméat  $Q_p$ , le débit de concentrat  $Q_c$ , la pression d'alimentation  $P_a$  et la pression du concentrat  $P_c$ . Les données des capteurs sont transmises vers une centrale de mesure via leur sortie électronique. Ces données sont nécessaires au calcul mathématique de la perméabilité

## **II.6. Mesure de l'angle de contact des membranes**

### **a. Principe**

Cette méthode macroscopique permet de rendre compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact  $\theta$  (Figure 24). La mesure de l'angle de contact  $\theta$  permet également d'accéder à l'énergie de surface du liquide et du solide, En effet, la forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par trois paramètres, les tensions superficielles  $\gamma$  présentes aux différentes interfaces solide-vapeur  $\gamma_{sv}$ , solide-liquide  $\gamma_{sl}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{lv}$ .

Ces trois grandeurs et l'angle de contact  $\theta$  sont reliés par l'équation de La mesure de l'angle de contact  $\theta$  permet également d'obtenir des informations sur l'homogénéité chimique et physique de la surface

Ces trois grandeurs et l'angle de contact  $\theta$  sont reliés par l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad 25$$

La mesure de l'angle de contact  $\theta$  permet également d'obtenir des informations sur l'homogénéité chimique et physique de la surface .

Dans le cas où le liquide est l'eau, la mesure de l'angle de contact permet de déterminer le caractère hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ) ou hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ).

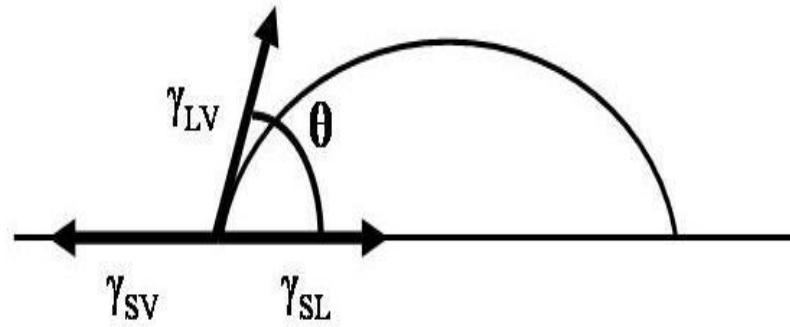


Figure 24. Tensions superficielles  $\gamma$  et angle de contact  $\theta$  d'une goutte liquide déposée sur un support solide

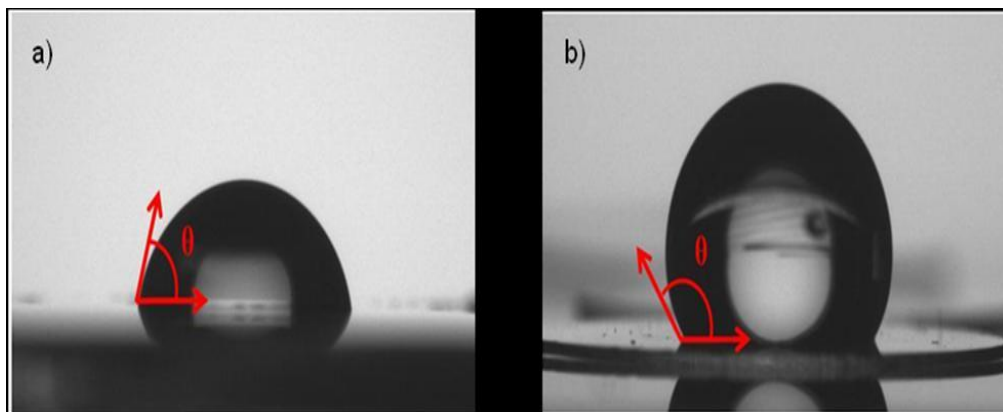
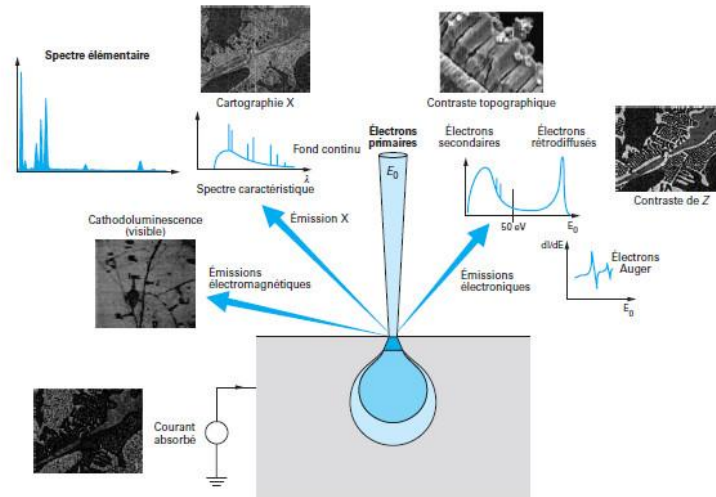


Figure 25 Angle de contact  $\theta$  formé par une goutte d'eau sur une surface hydrophile (a) et hydrophobe (b).

## II.7. Microscopie électronique à balayage

### a. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy en terminologie anglo-saxonne (SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface 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 et une grande profondeur de champ. Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : 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 significative de la topographie et/ou de la composition de la surface



**Figure 26.** Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

**b. Application**

Les membranes de nanofiltration séchées pendant une durée de 2 heures dans une étuve à 37°C, puis rincé avec de l'azote liquide, une fois rincé ,on sépare la couche active du support, puis les deux coupes sont placés sur les supports adaptés, métallisés avec de l'or-palladium puis observés par microscope électronique à balayage.

**II.8. Mesure du taux de rejet**

La détermination du taux de rejet est basé sur la mesure des conductivités des solutions d'alimentation et du perméat selon la formule suivante :

$$TR(\%) = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_f}\right) . 100 \quad 26$$

$\rho_f$ : Conductivité de la solution d'alimentation ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

$\rho_p$ : Conductivité du perméat ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

La mesure des conductivités s'effectue après chaque opération de filtration .

**II.9. Effet des paramètres opératoires sur la flux du perméat et les taux de rejet**

**II.9.1. Test avec l'eau distillée**



La phase est préliminaire avant chaque test consiste faire recirculer de l'eau distille afin de déterminer le coefficient de perméabilité pour chaque type de membranes de nanofiltration.

### **II.9.2.Effet de la pression transmembranaire et de la concentration sur le flux du perméat**

Ce test se déroule sous les conditions suivantes ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ ), nous constatons que de plus en plus la pression transmembranaire augmente, le flux du perméat augmente.

Les valeurs des flux du perméat diminuent avec l'augmentation de la concentration des ions fluorures en solution ,cela est clairement apparant dans les Figures (27 et 28).

Par ailleurs, il a été constaté que les valeurs des flux des perméat pour la membrane HL sont largement supérieur aux résultats obtenu par la membrane CK.

Nous constatons aussi que de plus en plus la concentration des solutions des ions fluorures dans la solution d'alimentation augmente ; les flux des perméats diminuent (Figure 27 et 28 ) jusqu'a une concentration maximale des ions fluorures de 1000 ppm dans la solution d'alimentation , ce résultat va nous permettre de choisir les conditions optimales pour le reste des expériences qui sont les suivantes:

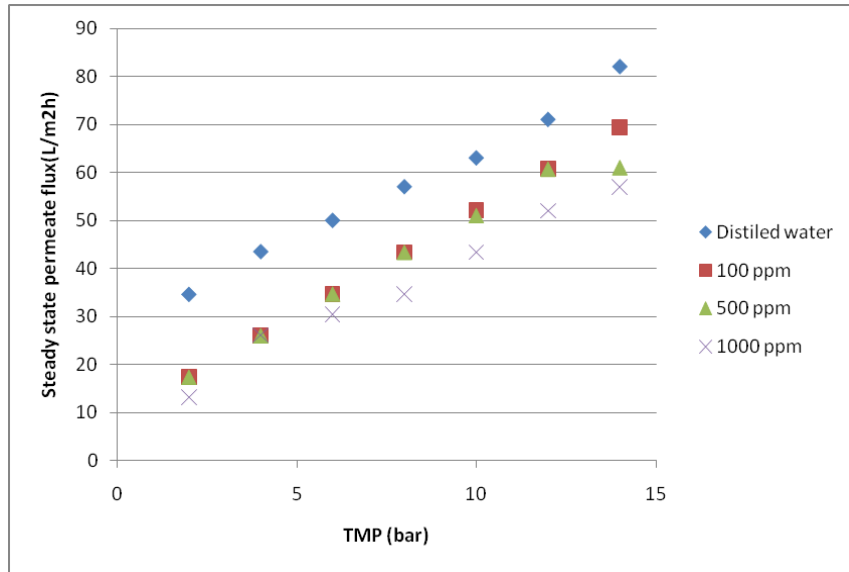
- $[\text{F}^-]_{\text{alimentation}} = 1000 \text{ ppm}$
- $\text{pH} = 7$

Et si nous considérons la variation par ordre croissant de la pression transmembranaire, les taux de rejet varient de 82% a 84% pour la membrane CK et de 74 a 82% pour la membrane HL.

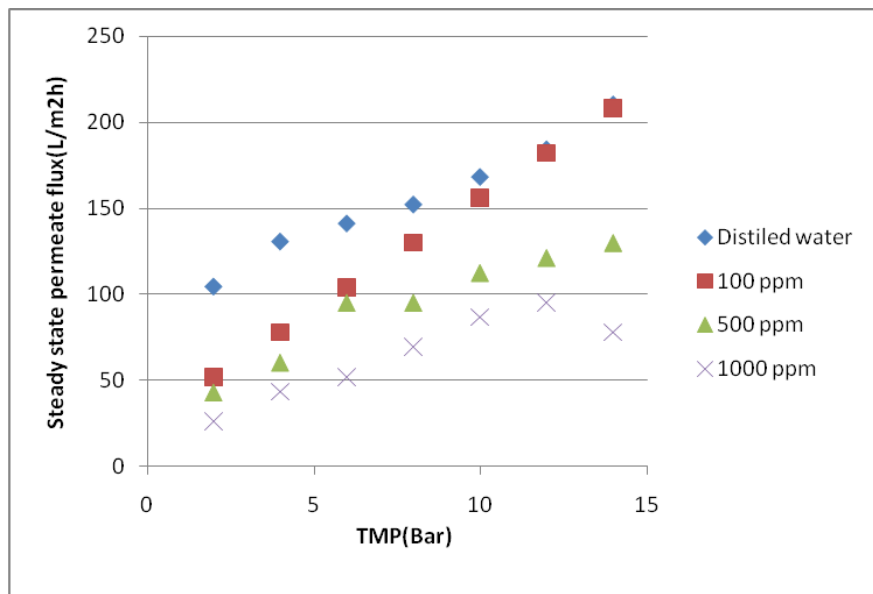
La figure 30 montre que la courbe de variation des taux de rejet en fonction des pressions transmembranaires L'allure de la courbe reste constante à partir d'une pression transmembranaire de 10 bar, et par conséquent, nous avons pu déterminer le troisième paramètre qui est la pression nécessaire pour une recirculation total du concentrat.

Dans la suite des test, nous allons prendre en considération les conditions suivantes ;

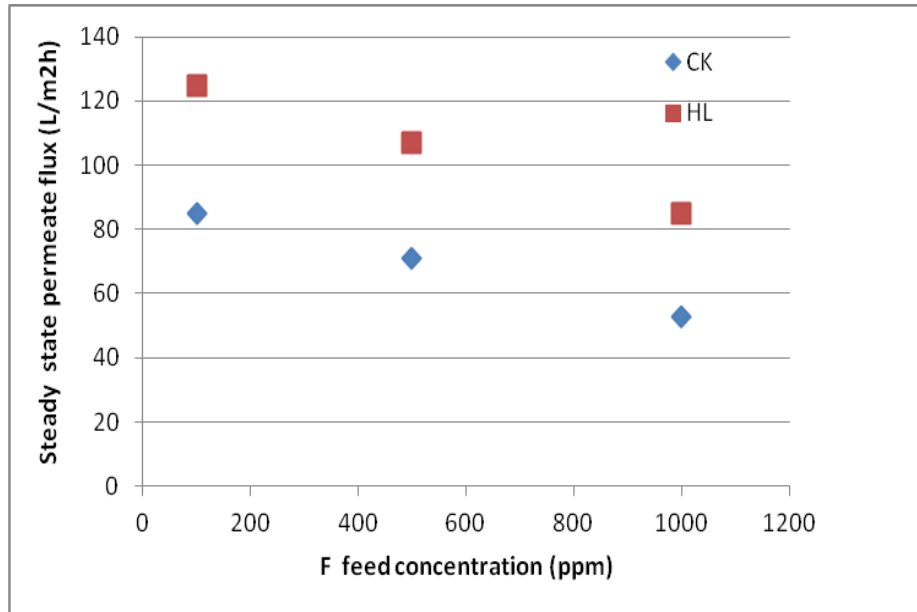
$$([\text{F}^-]_{\text{alimentation}} = 1000 \text{ ppm}, \text{TMP} = 10 \text{ bar}, \text{pH} = 7, T = 20^{\circ}\text{C})$$



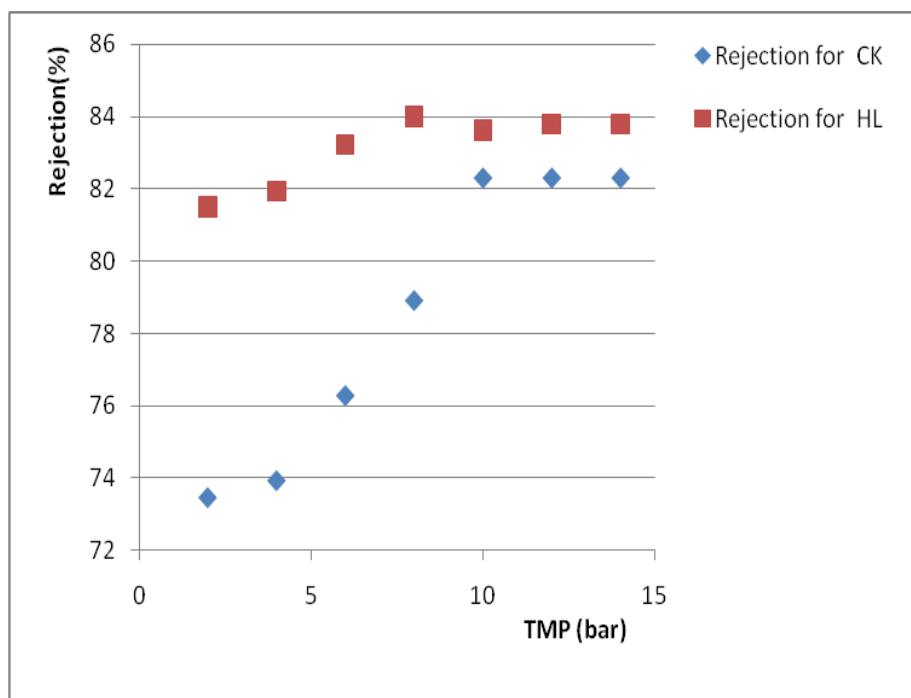
**Figure 27 :** *Variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour la membrane CK*



**Figure 28 :** *Variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour la membrane HL*



**Figure 29:** Variation du flux du perméat en fonction de la concentration d'alimentation



**Figure 30 :** Variation du taux de rejet de en fonction de la pression transmembranaire

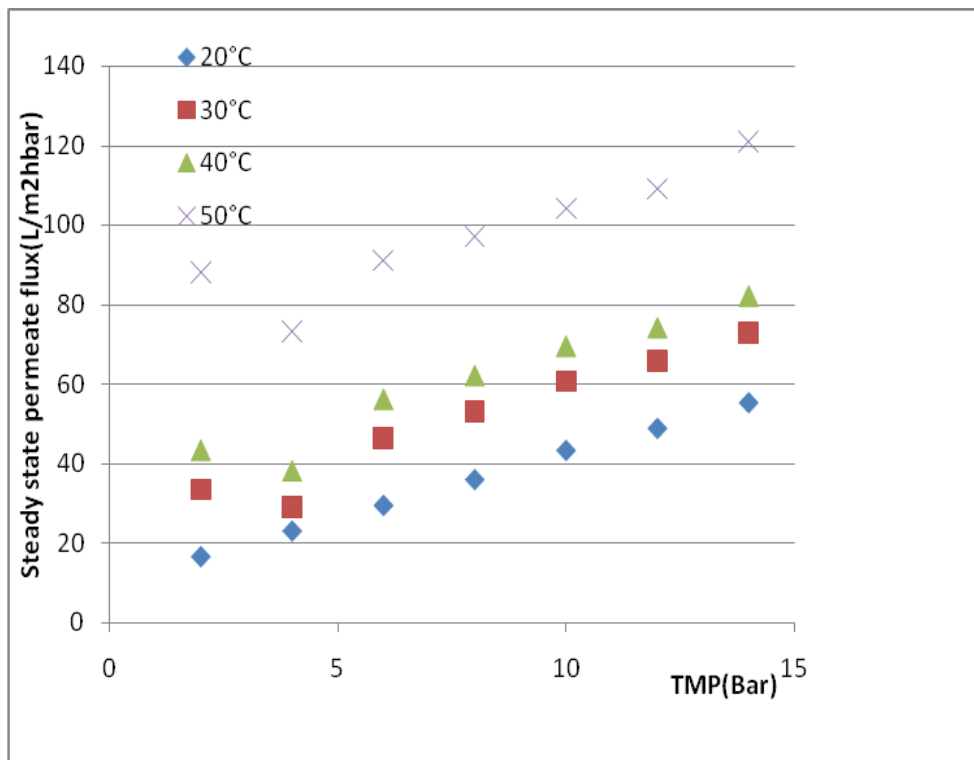
### **II.9.3.Effet de la température sur Le flux du perméat et les taux de rejet**

Les figures 31 et 32 montrent l'effet de la température sur la variation flux de perméat pour différentes concentrations en ion fluorure pour les deux membranes (CK et HL).

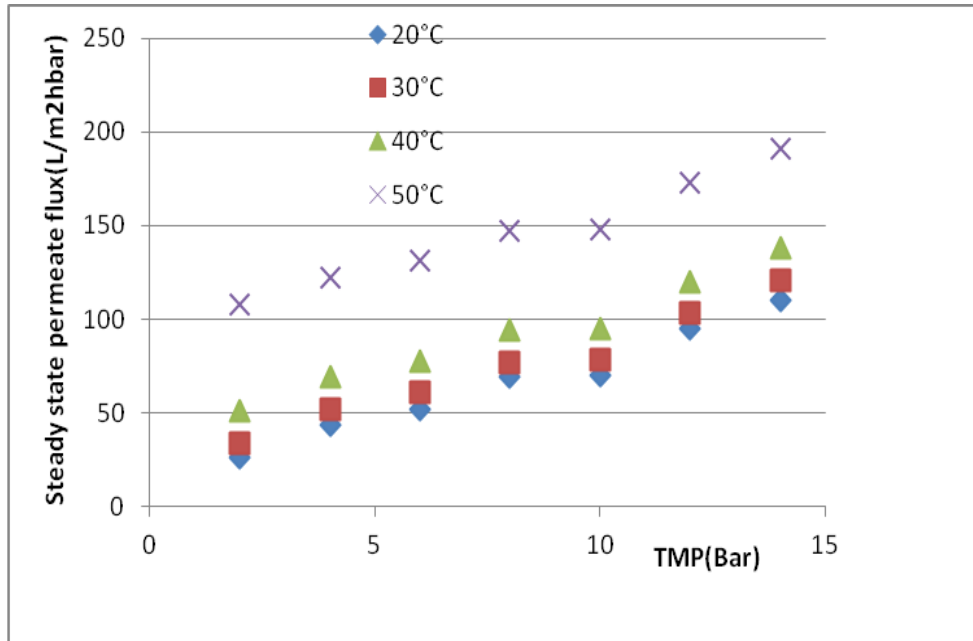
Les conditions de déroulement des expériences sont: (pH=7, TMP=10bars).  
le flux augmente linéairement avec la température sur la gamme de concentrations des ions fluorures

Pour les deux membranes CK et HL ; nous constatons une diminution du flux du perméat avec la diminution de la température

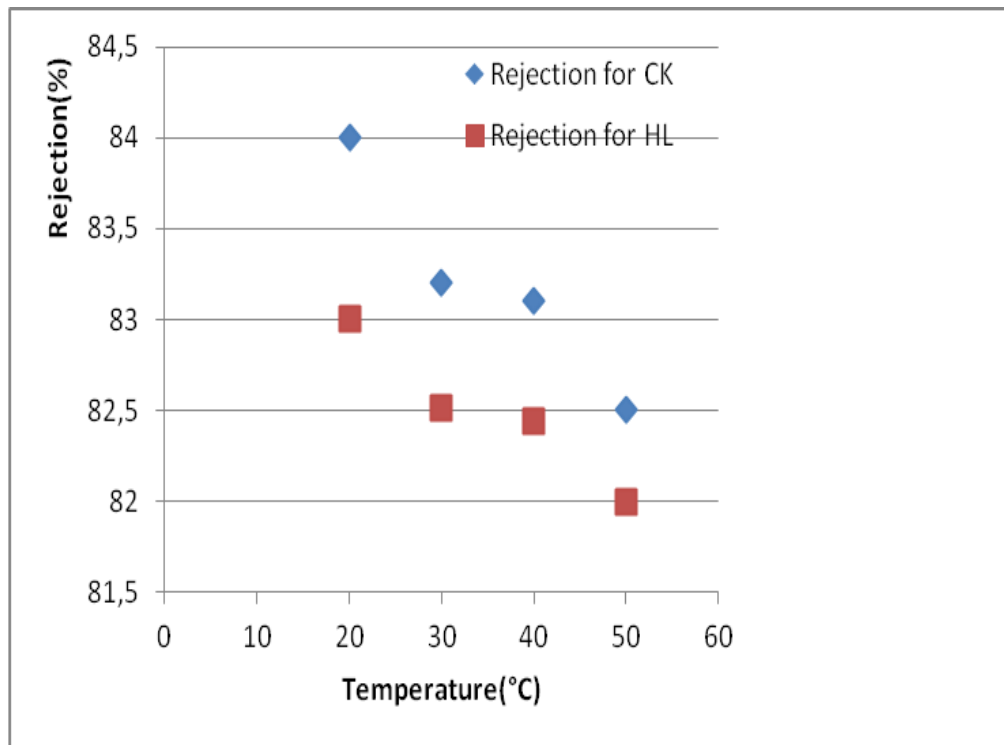
En particulier, la figure 33 montre que le taux de rejet des ions fluorures par la membrane de nanofiltration de type HL qui est de 82% et 84%, alors que dans le cas de la filtration par la membrane CK, elle se situe de 81 à 83% , et cela pour une gamme de température entre 20 ° C et 50 ° C, avec des valeurs pratiquement constante à 30 ° C et 40 ° C pour chaque membrane et des valeurs maximales à 20 ° C avec des valeurs minimales à 50 ° C.



**Figure 31** : Variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour différentes températures pour la membrane CK.



**Figure 32:** *Variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour différentes températures pour la membrane HL.*



**Figure 33 :** *Variation du taux de rejet en fonction de la température pour les membranes CK et HL.*

:

#### **II.9.4.Effet du pH sur la flux du perméat et les taux de rejet**

Sur la figure 31, l'effet du pH sur le flux de perméat des membrane sous les conditions suivantes ; ( $[F^-]_{\text{alimentation}}=1000\text{ppm}, T=20^\circ\text{C}$ ). montre une diminution du flux de plus en plus le pH de la solution augmente , par ailleurs nous constatons dans la figure 32 que la rétention des ions fluorure a été affectée de manière significative par le pH. Car en effet le taux de rejet est relativement faible à  $\text{pH}= 3$  (15% pour la membrane CK et 25% pour la membrane HL ) et une valeur maximale du taux de rejet de l'ordre de 95 et 98% à  $\text{pH}= 5$  pour les membranes CK et HL respectivement.,

#### **II.10.Interprétation des résultats**

le taux de rejet des ions fluorures par la membrane HL augmente de façon significative avec le pH: en particulier, la rétention des ions Fluorures passe d'une valeur minimale de 30% à une valeur maximale de 84%; les ions fluorure rejeté par la membrane de type HL avec un taux beaucoup plus élevé est principalement due à la nature de l'espèce fluorure qui dépend du pH (voir figure 35), mais aussi l'effet du phénomène d'hydratation aux voisinage des pores de la membrane [92]. En outre la structure de la couche active en pipérazine de la membrane HL possède une charge positive à un pH élevé, et la densité de la charge effective diminue pour un faible pH. Le point isoélectrique, définie comme étant le pH pour lequel la charge nette de la membrane est égale à zéro, est situé à environ 3.2.

Dans le cas de la membrane de type CK, le taux de rejet des ions fluorures passe de 15% à 84% dans la plage de pH étudiée (3,5,7).

Cette membrane est chargé négativement dans la région de  $\text{pH}=7$  et, possède un comportement similaire à la membrane HL, elle devient plus négative avec l'augmentation du pH

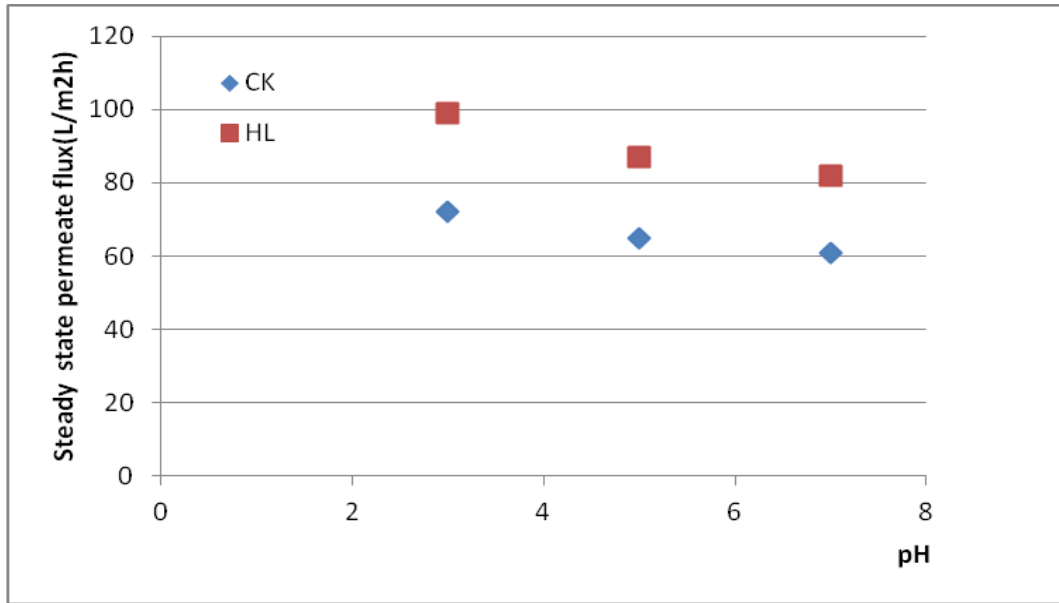
Le taux rejet des ions fluorures à  $\text{pH} = 3$ , se situe entre 15 à 22%, ce qui est beaucoup plus faible par rapport aux deux valeurs de  $\text{pH} = 5$  et  $\text{pH} = 7$ , cela est dû à la forme prédominante de la forme neutre HF par rapport à l'espèce  $F^-$  (Figure1 du chapitre I); les charges des deux membranes sont positifs qui permet de fixer le reste des ions fluorures présent à faible ions assez pourcentage, et il ya aussi la migration des espèces neutres HF qui sont présent avec un grand pourcentage.

Pour une valeur de  $\text{pH} = 5$ , les valeurs élevées des taux de rejet qui sont 90 à 95%

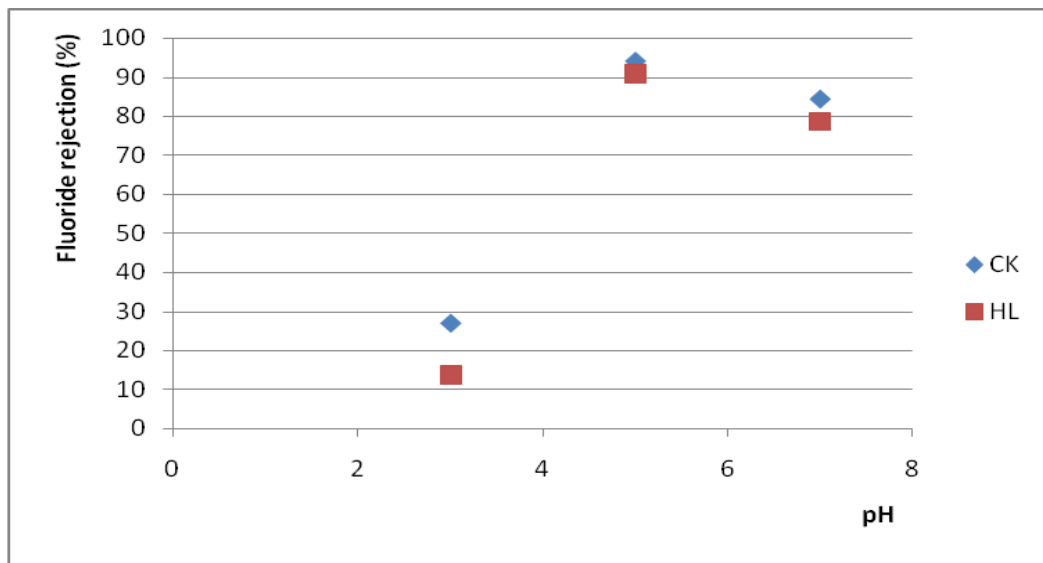
pour les deux HL et CK membranes respectivement, cela est dû à deux phénomènes, la prédominance de l'espèce  $F^-$  en solution ; l'autre raison est que la charge des membranes est négatif, ce qui provoque une répulsion électrostatique ,toute fois les valeurs des taux de rejet pour l'ion fluorure à  $pH = 5$  sont plus élevés que le  $pH = 7$  avec des valeurs comprises entre 80 à 84% de la CK et de HL, respectivement, cela est dû à la présence de HF qui contribue dans le phénomène d'encombrement stérique.

En outre, le taux rejet des ions fluorure par la membrane CK est plus élevé par rapport à la membrane de HL ,cela est due à la taille des pores de 0,40 nm de couche dense de la membrane pour la CK et 0,48 nm pour le HL et la différence de l'angle de contact entre les deux membranes, mais exceptionnellement pour une valeur de  $pH = 3$ , on voit que le taux rejet des ions fluorures pour la membrane de HL est faible en raison peut-être à la limite de la plage de  $pH$  (tableau 6), plusieurs travaux de recherches confirment ce résultat, en l'occurrence les travaux de Richards qui a étudié les mécanismes de migration des ions fluorures au sein de la membrane de type UTC60 [91] qui possède des propriétés structurales identiques aux membranes CK et HL.

Un autre point important est que la charge de surface positive pour un  $pH=3$  des deux membranes influe sur la protonation des groupes fonctionnels telle que le groupement amine, et la charge négative pour des valeurs de  $pH=5$  et  $pH=7$  provoquent de la déprotonation des groupes carboxyles.

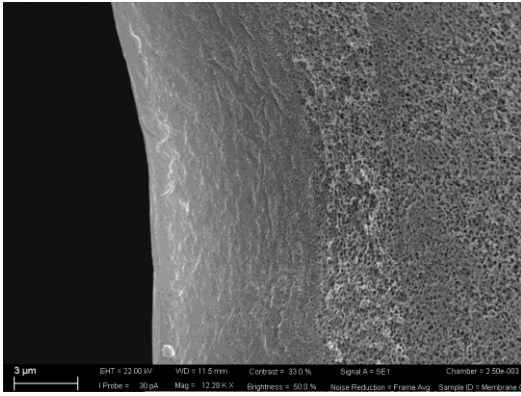


**Figure 34 :** Variation du flux du perméat en fonction du pH pour les membranes CK et HL.



**Figure 35 :** Variation du taux de rejet en fonction du pH pour les membranes CK et HL.





**Figure 36 :** Structure de la membrane CK

**Figure 37.** Structure de la membrane HL

Les courbes suivantes (Fig.38) présentent la comparaison entre la concentration de perméat avec des valeurs élevées des taux de rejet dans les meilleures conditions de fonctionnement pour chaque membranes , en tenons compte de la limite des valeurs de concentration de fluorure établies par l'OMS des valeurs limites (Tableau1), les résultats montrent que les meilleures conditions de fonctionnement pour la rétention des ions sont :

$$([F^-]_{\text{alimentation}}=1000\text{ppm}, T=20^\circ\text{C}, \text{TMP}=10\text{bars}).$$

La concentration des ions fluorures dans le perméat est dix fois supérieure par rapport à la limite de la concentration des ions fluorure toléré par l'OMS.

Cette étude donne un grand avantage pour la diminution de la concentration de fluorure à l'aide de la nanofiltration de la solution d'alimentation avec la concentration en fluor plus élevée dans l'étape de prétraitement, pour l'amélioration de la qualité de l'eau dans certaines régions du monde avant le traitement, mais il peut être possible d'appliquer cette méthode à des faibles concentrations des ions fluorures dans la solution d'alimentation pour atteindre les normes de envisageable par l'OMS en se référant à certaines études théoriques [95]

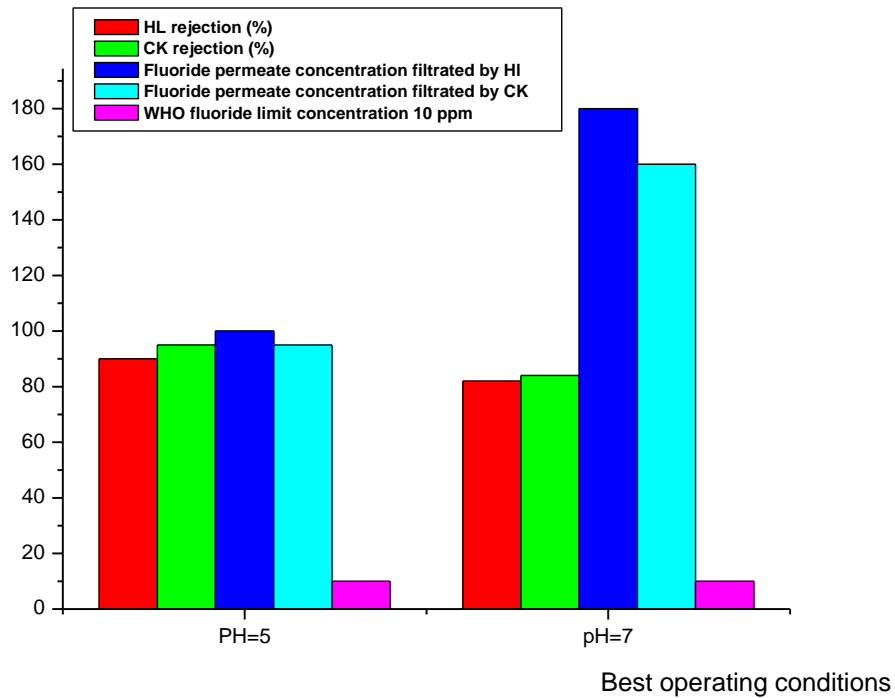


Figure 38 : Comparaison entre les concentrations des ions fluorures dans le perméat et les normes de l’OMS dans les meilleures conditions expérimentales.

## II.11. Conclusion

L’élimination des ions fluorures d’une eau synthétique préparé à partir du fluorure de sodium, a été étudiée en utilisant des membranes de nanofiltration de types CK et HL. Pour les deux membranes, l’efficacité d’élimination des ions Fluorures a été affectée par les conditions de fonctionnement telles que la température, la pression transmembranaire, le pH et la concentration des ions fluorures dans la solution d’alimentation.

En particulier, la rétention des ions fluorures par la membrane CK est plus élevée en comparaison avec la membrane HL, dans les conditions opératoires étudiées. Il a été observé que l’augmentation du pH et la diminution de la température de fonctionnement détermine une plus grande efficacité d’élimination des ions fluorures pour les deux membranes, alors que la pression transmembranaire affecte légèrement la rétention des ions fluorures par la membrane de CK. .

# CHAPITRE III

## **CHAPITRE III: Etude du colmatage membranaire et de la formation des THM en osmose inverse**

### **III.1. But de l'étude**

L'objectif de cette recherche est l'étude de l'effet combiné de la matière organique naturelle de l'eau de mer de Bénisaf (ouest d'Algérie) dans la formation des trihalométhanes et aussi l'identification des substances qui contribuent dans le colmatage de la membrane d'osmose inverse utilisé par des analyses

Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé une unité pilote d'osmose inverse.

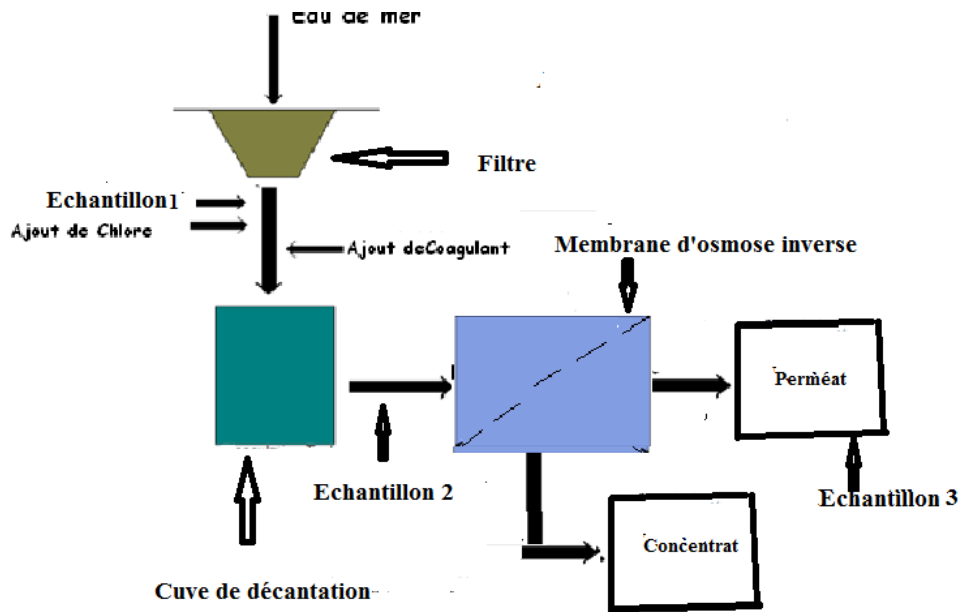
### **III.2. Description du pilote**

Le pilote de filtration est équipé d'une cellule comprenant une membrane d'osmose inverse, le reste de l'équipement comprend une cuve d'alimentation de 15 L, une pompe volumétrique à pistons avec un variateur de fréquence, un échangeur tubulaire, 2 débitmètres électromagnétiques, 2 capteurs de pression, 1 sonde de température et une électrovanne de réfrigération régulée.

Ce système a été connecté à un dispositif de prétraitement, comprenant un système de filtration de 45 µm, un dispositif de coagulation-floculation, un dispositif de chloration, une cuve pour récupération de la saumure et du perméat.

#### **III.2.1. Caractéristique de la membrane SWC3**

La membrane d'osmose inverse utilisée est de type SWC3 conçue par la société HYDRAUNAUTICS, elle est de type composite polyamide avec un taux de rejet de 99,6%, la gamme de pH tolérée se situe entre 3 à 10, la température maximale est de 45°C et la pression maximale est de 8,27 MPa.



*Figure 39: Schéma simplifié du montage expérimental*

### **III.3.Principe de base**

La stratégie adoptée pour le suivi des variations de la réactivité de la matière organique avec le chlore ajouté lors de la désinfection ainsi que la formation des THM consiste à faire des prélèvements au niveau du prétraitement, en amont et en aval du système membranaire.

Le suivi des principaux paramètres en relation avec la variation de la composition de la matière organique : Le pH, COT, COD,  $UV_{254}$ , SUVA.

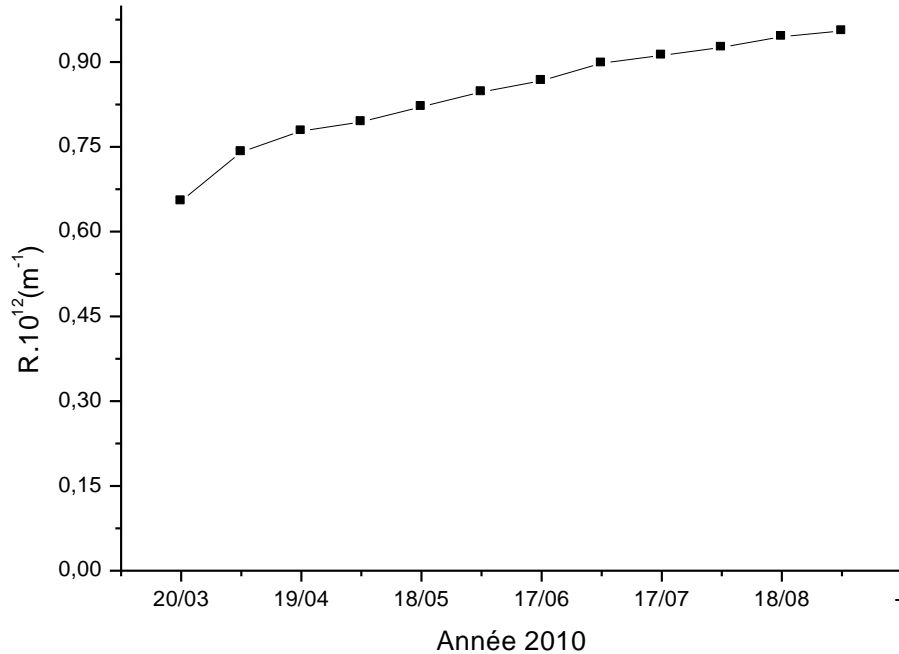
De même nous allons suivre de la concentration des trihalométhanes durant les différents

étapes de prétraitement et de séparation par osmose inverse

### **III.4.Protocoles expérimentales**

#### **III.4.1 Mesure de la résistance hydraulique**

Les flux mesurés durant l'expérience permet de déterminer la résistance hydraulique globale de la membrane  $R_{total}$  pendant la durée du test.



**Figure40** : Variation de la résistance de la membrane au cours de la durée du test

### **III.4.2.Méthodes analytiques utilisés**

#### **III.4.2.1.Echantillonnages**

Dans le but d'éviter toute contamination organique des échantillons, l'ensemble du matériels utilisés pour les analyses est préalablement décontaminé de toute matières organiques en suivant deux procédures ; (i) soit par décontamination par un traitement thermique (passage au four à moufle à 450°C) pendant au moins 6 heures ,(ii).soit par un traitement chimique (bain d'acide chlorhydrique a 10%) pendant au moins 4 heures suivi d'un rinçage abondant avec de l'eau pure

Les échantillons prélevés à différentes étapes du système sont stockés dans des flacons de 5L et conservé à une température de 4°C.

Les échantillons sont préalablement traité avec du bisulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et cela dans le but d'éliminer l'excès de chlore.

### **III.4.2.2.Évaluation des paramètres indicateurs alternatifs à la mesure des THM**

#### **III.4.2.2.1.Mesure de la matière organique**

##### **a.Analyse du carbone organique total**

Il s'agit d'un critère de pollution organique mesurant tous les composés organiques fixés ou volatils présents dans les eaux, les analyses du carbone organique total (COT) sont réalisées avec un COT mètre (Shimadzu,France) modèle TOC-Vcsh.

La méthode du CON (Carbone organique non volatil) est employée.

Cette analyse est basée sur le principe de l'oxydation catalytique à haute température.

Les échantillons sont chauffés à  $680^\circ\text{C}$  afin de procéder à la combustion totale de toutes les molécules organiques présentes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  est dégagée par la combustion directement reliée à la quantité de carbone présent dans l'échantillon.

Les concentrations en Carbone Organique Total (COT) et Carbone organique dissous (COD) ont été mesurées par combustion à hautes températures ,sur un analyseur Shimadzu COT 5000 pourvu d'une colonne de combustion en quartz, positionnée verticalement, et chauffée à  $680^\circ\text{C}$ .

Cette colonne est remplie d'un catalyseur constitué de silice et d'1,2 % de platine,au moment du prélèvement , les échantillons sont directement acidifiés à  $\text{pH} = 3$  avec une solution de  $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  . Immédiatement avant l'analyse, les échantillons sont purgés avec un bullage d'oxygène ou d'azote pur pendant 10 minutes, afin d'éliminer le carbone inorganique purgeable ( $\text{CO}_2$  ,  $\text{HCO}_3^-$ .) (Méthode NPOC). Les échantillons collectés dans des tubes en verre de 10 ml préalablement décontaminés au four à  $450^\circ\text{C}$  pendant 6 h. De petits volumes d'échantillons (50 à 100  $\mu\text{L}$ ) ont été collectés dans des tubes en verre de 10 ml préalablement décontaminés au four à  $450^\circ\text{C}$  pendant 6h. Le calibrage a été obtenu à

partir de solutions étalons d'hydrogénophthalate de potassium dans une gamme de concentration en Carbone allons de 0 à 50 ppm[]

### **b-Spectrophotométrie d'absorbance UV**

L'absorbance UV de chaque échantillon a été déterminé grâce à un spectrophotomètre HACH Dr 5000. en suivant la procédure ASTM 5910 B, l'absorbance UV a été mesurée sur les eaux filtrées à l'aide d'un filtre (*Osmonics Polysulfonate*) de 0,45 um de diamètres .

Les filtres ont été préalablement rincés avec 100mL d'eau ultra pure. L'eau ultra pure est de l'eau déminéralisée puis purifiée par un appareil *Millipore, (Milli-Q UV plus)*.

L'analyse de l'absorbance UV est déterminée à 254 nm selon la méthode ASTM 5910 B .

Un autre paramètre important est l'absorbance spécifique en ultraviolet (SUVA) donné qui est le rapport entre l'absorbance en ultraviolet à 254 nm et le concentration en carbone organique dissous.

### **b-Analyse des trihalométhanes**

#### **b-1-Analyse des THM par la méthode ASTM 5710**

L'analyse des THM a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode ASTM 5710 , en utilisant un appareil de chromatographie en phase gazeuse de type Agilent de type 6890, muni d'un détecteur à capture d'électron

### **III.4.3. Identification des agents colmatants par autopsie membranaire**

Afin d'identifier les agents colmatants, certaines analyses ont été réalisées sur la membrane neuve et colmaté, ces analyses sont basées sur l'identification qualitative des substances colmatantes retenues au niveau de la surface membranaire, ainsi qu'une



analyse topographique de la surface en utilisant la microscopie à force atomique (MFA).

L'analyse topographique par MFA de la surface de la membrane colmatée en comparaison de la membrane neuve montre une différence de rugosité de surface de la membrane colmatée qui est supérieure à celle de la membrane neuve, ce qui nous informe de la présence de matières colmatantes, dont la nature reste encore à déterminer.

Il est possible d'attribuer cette différence à l'évolution de l'état de surface de la membrane, qui peut s'encrasser en se recouvrant de matières colmatantes (protéines, bactéries, acides humiques, etc.)

Dans ce contexte, nous allons utiliser la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) pour répondre à cette question.

### **III.4.3.1. Analyse du dépôt de colmatage par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR-FTIR)**

#### **a. Principe de la méthode**

La spectroscopie FTIR a été appliquée avec la technique de réflexion totale atténuée (nommée ATR) pour l'analyse des membranes est une méthode d'analyse qualitative qui permet l'identification des substances colmatantes retenus au niveau d'une membrane d'osmose inverse. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre IR Nexus (ThermoNicolet) équipé d'un accessoire ATR (élément à réflexion interne composé d'un cristal plat de Séléniure de Zinc, ZnSe, de 2,38 cm<sup>2</sup> et d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT) refroidi avec de l'azote liquide.

Les échantillons de la membrane à analyser sont pressés contre le cristal.

L'analyse ATR ne nécessite pas de préparation spécifique et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon. Une pression est appliquée à l'échantillon de manière à optimiser le contact du matériau avec le cristal.

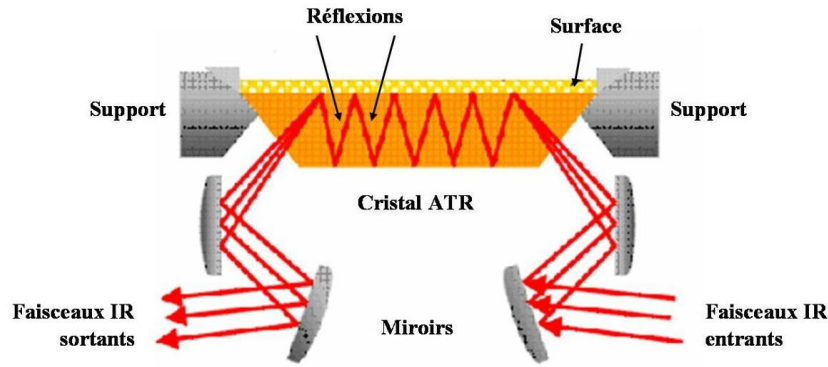


Figure 41 :Principe d'un cristal ATR multi réflexion[85]

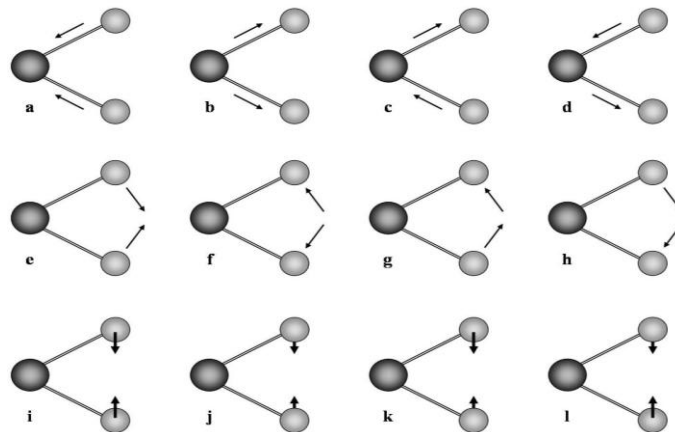


Figure 42 : Type de vibrations des molécules soumises à une longueur d'onde: élongations symétriques (a, b) et asymétriques (c, d), déformations, dans le plan, symétriques (e, f) et asymétriques (g, h) et déformations, hors du plan, symétriques (i, j) et asymétriques (k, l)[85].

Les vibrations dépendent de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. En effet, il existe différents modes vibrationnels, symétriques ou asymétriques : les élongations (étirements)  $\nu$  et les déformations  $\delta$ , dans le plan ou hors du plan

La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la masse des atomes ainsi que de la différence d'électronégativité entre ces atomes. Ainsi, pour un matériau de composition chimique et de structure données, correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Suite à la réception du signal par un détecteur, la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir est convertie en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Ce spectre est la moyenne de nombreux signaux obtenus après avoir effectué plusieurs acquisitions (scans) de l'échantillon. Les informations obtenues à partir des spectres peuvent être qualitatives et quantitatives. D'un point de vue qualitatif, les

longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Les spectres obtenus sont donc spécifiques de ce matériau. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques présents (Annexe 1). Un même groupement peut donner lieu à plusieurs types de vibrations (élongations ou déformations, symétriques ou asymétriques) et donc, à des absorptions à différentes fréquences, ou nombres d'onde. D'un point de vue quantitatif, l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique, il est possible de comparer la proportion d'un groupement chimique donné par rapport à un autre[85].

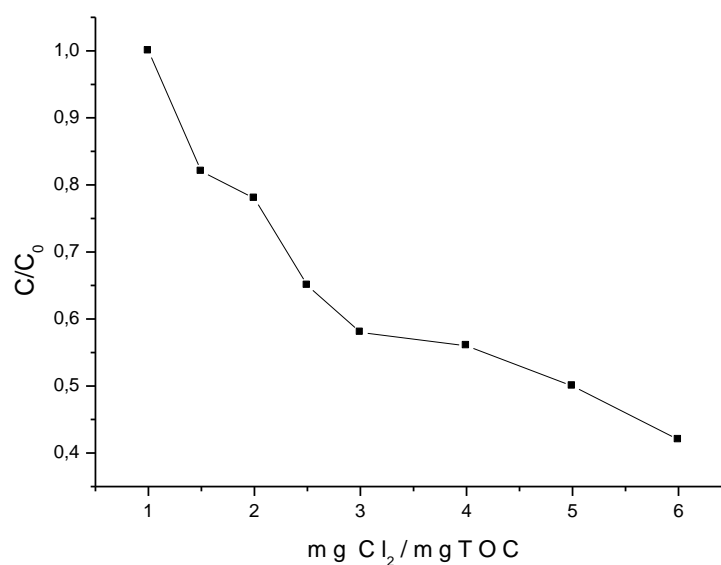
#### **III.4.3.3. Analyse chimique des principaux paramètres de l'eau de mer**

L'analyse des principaux paramètres chimiques en relation avec la composition de l'eau de mer organique comprenant Le pH,COT,COD,UV<sub>254</sub>,SUVA

### **III.5. Résultats obtenus**

**Tableau 7:** Composition en matière organique de l'eau de mer de Bénisaf

Paramètres	Unités	Valeurs moyennes
pH	-	8.34
COD	mg/L	5.587
COT	mg/L	6.021
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0.147
SUVA	L/mgC.m	2.63



**Figure 43:** variation de la concentration en ultraviolet à 254 nm.

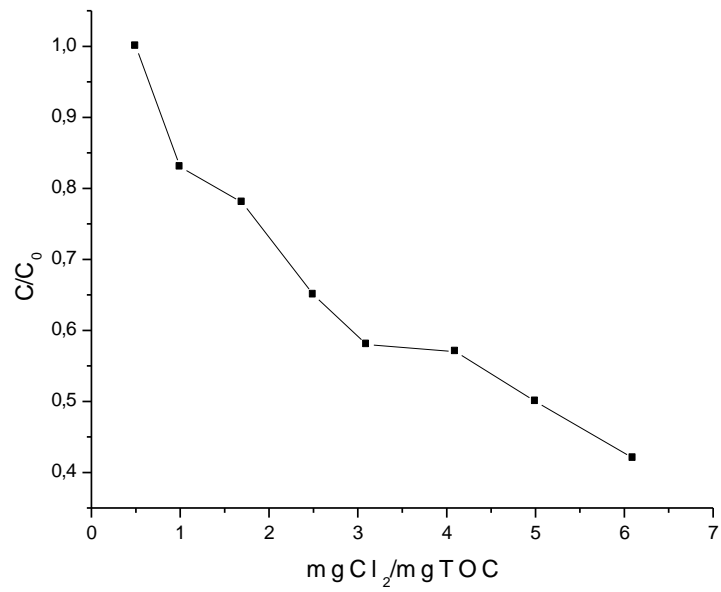


Figure 44 : Variation de la concentration en absorbance spécifique en ultraviolet (SUVA)

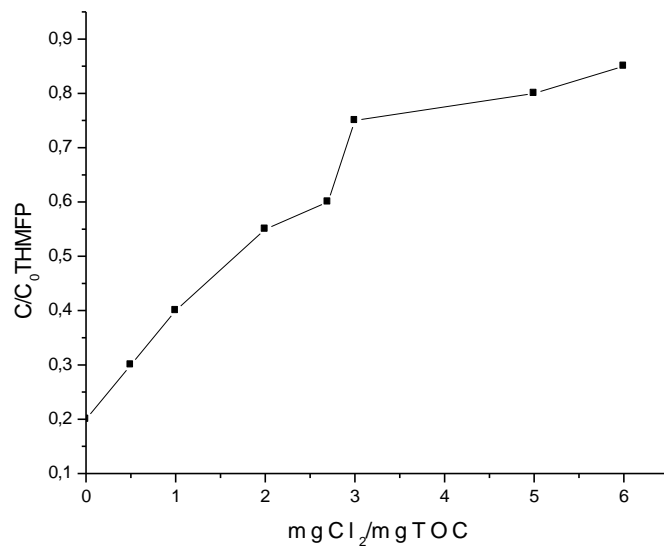


Figure 45 : Relation entre la concentration des THM en fonction de la consommation du chlore par la matière organique.

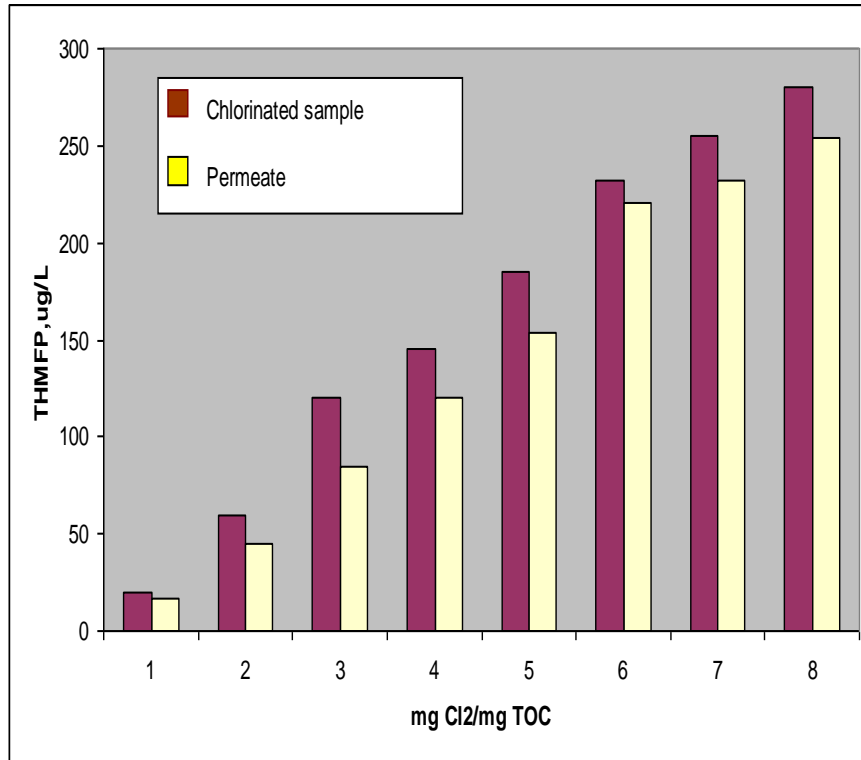


Figure 46 :Taux de THM formé au niveau des échantillons perméat et eau chloré en fonction de la consommation du chlore par la matière organique

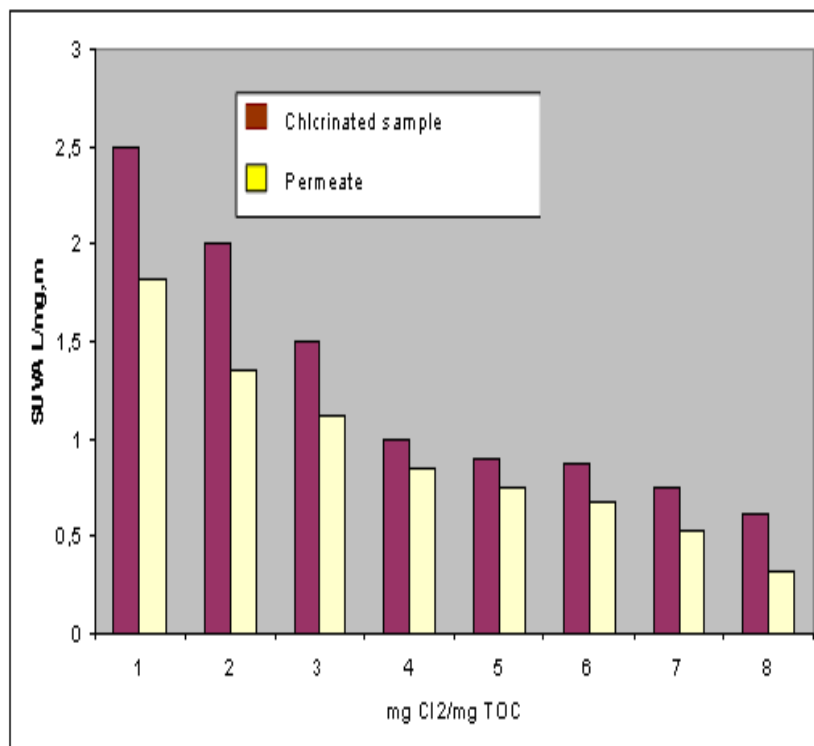


Figure 47: Absorption spécifique en ultraviolet des échantillons perméat et eau chlorée en fonction de la consommation du chlore par la matière organique

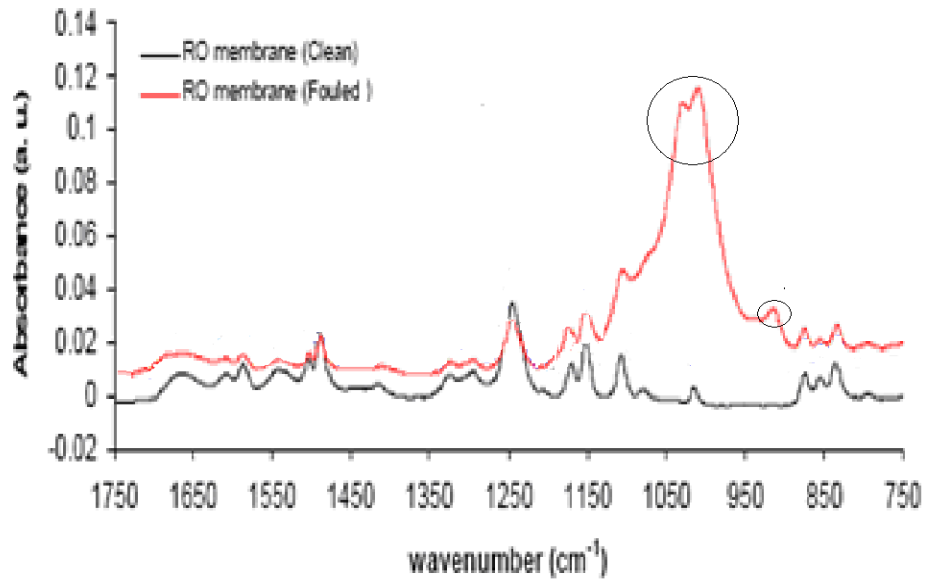


Figure 48 : Spectres FTIR en ATR superposés de la surface des deux membranes d'osmose inverse neuve et colmatée

### Surface texture

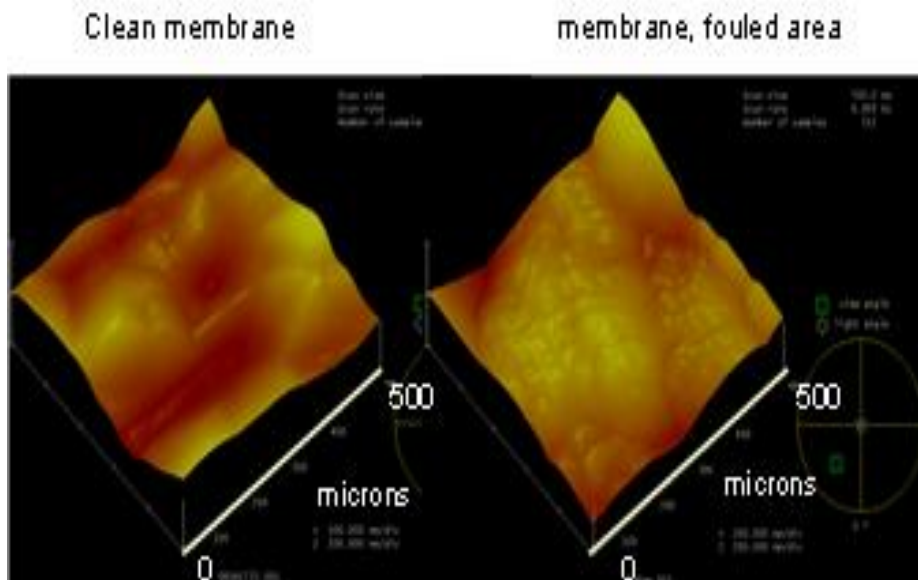


Figure 49 : Analyse la surface de la membrane par microscopie à force atomique

### **III.5.1. Interprétation des spectres infrarouges.**

Plusieurs données ont recueillies de la bibliographie [85,104], qui nous permettent d'en déduire la nature des bandes infrarouges pour la membrane neuve et colmatée, ces informations sont regroupées dans l'annexe1.

L'analyse des deux spectres infrarouges est la suivante :

.Le pic intense de la membrane colmatée situé à  $1040\text{ cm}^{-1}$ , qui est majoritaire dans le massif situé entre  $900$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  représente la matrice d'exopolysaccharide Les groupements polysulfones de la membrane fournissent notamment des signaux autour de  $1110\text{ cm}^{-1}$  (double liaison des cycles aromatiques),  $1016\text{ cm}^{-1}$  (groupements Ether) et  $1151\text{ cm}^{-1}$  (groupements sulfones)

Les bandes dans le domaine  $1280-1340\text{ cm}^{-1}$  sont notamment caractéristiques de groupements de la couche de Polysulfone qui sont couramment attribuées à l'élongation asymétrique des liaisons  $\text{SO}_2$  [85].

Les bandes caractéristiques de la couche active su groupements Polyamide sont également présentes dans ce domaine de nombre d'onde ( $600-2000\text{ cm}^{-1}$ ).

Les deux spectres montrent qu'ils ont les mêmes formes de bandes entre  $750$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  avec l'apparition de bandes intenses a  $993,1015$  et  $1054\text{ cm}^{-1}$  pour la membrane colmatée ,cependant il est a souligné que les bandes intenses de l'échantillon membrane neuve sont caractéristique des groupement amides et carbohydrate prouvé par les bandes d'élongations  $\text{C}=\text{O}$  a  $1730\text{ cm}^{-1}$  la bande de cisaillement  $\text{N-H}$  apparaissent entre  $750-1750\text{ cm}^{-1}$  due a la nature chimique de la membrane qui est en polyamide.

Cependant, il a été constaté L'apparition des bandes intenses situé aux environs de  $1100\text{ cm}^{-1}$  et de  $900\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon membrane colmatée, montrent que les agents colmatants sont les polysaccharides et la silice colloïdales ceci est prouvé par les modes d'élongation symétrique de la liaison  $\text{Si-O}$  situé a  $1100\text{ cm}^{-1}$

### **III.5.2. Discussion des résultats obtenus**

La figure 43 montre une diminution du niveau d'absorbtion en ultraviolet à  $254\text{ nm}$  suite à l'ajout du chlore, ce qui est expliqué par une diminution du niveau



d'aromaticité des composés organiques par une destruction des liaisons conjuguées carbone-carbone des cycles benzéniques

Ce résultat est confirmé par une diminution dans les valeurs de l'absorbance spécifique en ultraviolet (SUVA), et cela suite à la destruction des liaisons des acides humiques. Par ailleurs, les conséquences de la dégradation de la matière organique naturelle ont été prouvées dans la figure 45 avec une augmentation des valeurs du THM suite à l'ajout progressif du chlore en solution.

La figure 46 montre une augmentation de la perméabilité de la membrane utilisée vis-à-vis les THM et la matière organique naturelle.

Afin de d'identifier les agents colmatants au niveau de la surface de la membrane étudiée; une autopsie membranaire a été réalisée sur la membrane avant et après filtration.

Ces analyses incluent la spectroscopie ATR/FTIR et la microscopie à force atomique. Une superposition des spectres infrarouges des deux échantillons montre une bande intense au niveau de la membrane colmatée située dans la région de  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , ces pics sont principalement liés à la présence des vibrations d'élongation C-O-C et C-O-P des polysaccharides.

Nous constatons aussi la présence colloïdale représentée par une bande d'élongation Si-O située à  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Ces résultats sont confirmés par la microscopie à force atomique par une différence de la rugosité de surface de la membrane usagée est apparue supérieure à celle de la membrane neuve, ce qui nous informe de la présence de matières colmatantes formées de biofilms bactériens (bio colmatage), cela prouve encore que l'origine des polysaccharides est la paroi cytoplasmique des bactéries présente au niveau de la membrane colmatée.

Durant la période du test, nous constatons que la résistance de la membrane augmente de  $0.654 \cdot 10^{-12}\text{ m}^{-1}$  le 20/03/2010 à  $0.955 \cdot 10^{-12}\text{ m}^{-1}$  le 01/09/2010.

Ce résultat confirme l'effet du colmatage dans l'augmentation de la résistance hydraulique de la membrane utilisée.

### **III.6.Conclusion**

Ce travail nous a permis de montrer l'effet de la désinfection par le chlore dans la réduction des substances organiques dans l'eau de mer de la région de Bénisaf, ceci est prouvé par les valeurs des  $UV_{254}$  et de l' $SUVA$ .

La méthode de chloration a permis de faire une dégradation de macromolécules de composés humiques de haut poids moléculaire en les transformant à des fragments de composés organiques de faible poids moléculaires, ceci est démontré par une diminution des valeurs de  $UV_{254}$  et des valeurs des  $SUVA$  de 60% et 64% respectivement ce qui engendre une augmentation des valeurs de THM de 92% .

A cet effet, l'utilisation de la chloration pour la désinfection au niveau du prétraitement a permis une destruction massive des cycles aromatiques et par conséquent la formation de fragments simples tels que les THM.

L'effet du phénomène de colmatage de la membrane par des composés organiques et de la silice a été prouvé par des analyses FTIR et par imagerie MFA. et par une augmentation de la résistance hydraulique au cours de la période du test.

Le faible taux de rejet des THM par la membrane d'osmose est principalement due à deux effets ; l'efficacité de séparation de la membrane utilisée incluant les effets électrostatiques, la neutralité de charge des molécules THM, ainsi que le blockage de la surface de la membrane par les agents colmatants. sur une partie de la surface membranaire, ceci est confirmé par la microscopie électronique à force atomique qui montre un dépôt de substances colmatantes au niveau de la surface membranaire

# *CHAPITRE IV*

## **CHAPITRE IV : METHODES D'ELIMINATION DU NICKEL EN SOLUTION AQUEUSE**

### **IV.Introduction**

Ce chapitre est divisé en deux parties qui sont :

- Partie1:Effet de la chimie des solutions sur la nanofiltration du nickel en solution aqueuse.
- Partie2 : Elimination du nickel en solution aqueuse par charbon actif et biofilm

### **IV.1.Etude de l'effet de la chimie des solutions sur la nanofiltration du nickel en solution aqueuse**

#### **IV.1.1.Les objectifs de l'étude**

L'intérêt de cette première partie de ce chapitre est d'évaluer la nanofiltration en tant qu'étape de purification des eaux pollués par les ions nickel ; sous l'influence de plusieurs facteurs intrinsèques, qui sont en relation avec la composition chimique de la solution, la concentration des ions  $Ni^{+2}$ , le pH et la force ionique. Ces tests se déroulent en présence de deux milieux différents contenant des chlorures et des nitrates , et cela afin de comparer les différentes interactions entre la membrane utilisé et la nature de l'anion présent en solution et leurs effets sur le transport des ions  $Ni^{+2}$  à travers la membrane de nanofiltration de type NF90.

Les résultats obtenus suite aux variations des paramètres de fonctionnement au cours du temp de l'unité pilote de nanofiltration seront considéré comme de vrais indices dans l'optimisation des conditions de rétention des ions nickels par membrane NF90 en solution aqueuse,.

Nous allons aussi déterminer l'effet du colmatage membranaire par l'étude de la variation de la résistance de la membrane au cours du temp.

L'analyse des résultats obtenus sera basé sur les résultats les courbes de variation des flux relatifs du perméat et taux de rejet des ions  $Ni^{+2}$  au cours de la durée du test.

**IV.1.2. Mise en place de l'étude expérimentale**

Dans cette partie, nous allons décrire en premier temps le matériel employé dans la partie expérimentale de ce travail (membrane, solutés, pilote de filtration). Les solutés utilisés, seront présentés. La démarche expérimentale choisie sera également expliquée.

**IV.1.3. Matériels et démarches****IV.1.3.1. Les caractéristiques de la membrane**

Les principales caractéristiques de la membrane de type NF90 commercialisée par la société Dow filmtec company sont citées dans le tableau suivant :

**Tableau 8.** Membrane NF90 - Données fournisseur

<b>Paramètres</b>	<b>Membrane NF90</b>
Pression maximale	600psi (41,37 bar)
Débit maximal	16 gpm (3,6 m <sup>3</sup> /h)
Température maximal	45°C
Gamme du pH tolérable	1 à 12

La membrane NF90 possède une couche active en polyamide et un support en polysulfone.

**IV.1.3.2. Pilote de filtration**

Les différents éléments qui composent la cellule de filtration frontale de type Amicon 8400, conçue par la société Millipore sont décrits dans la Figure 50.

La surface de la cellule = 41,38 cm<sup>2</sup>

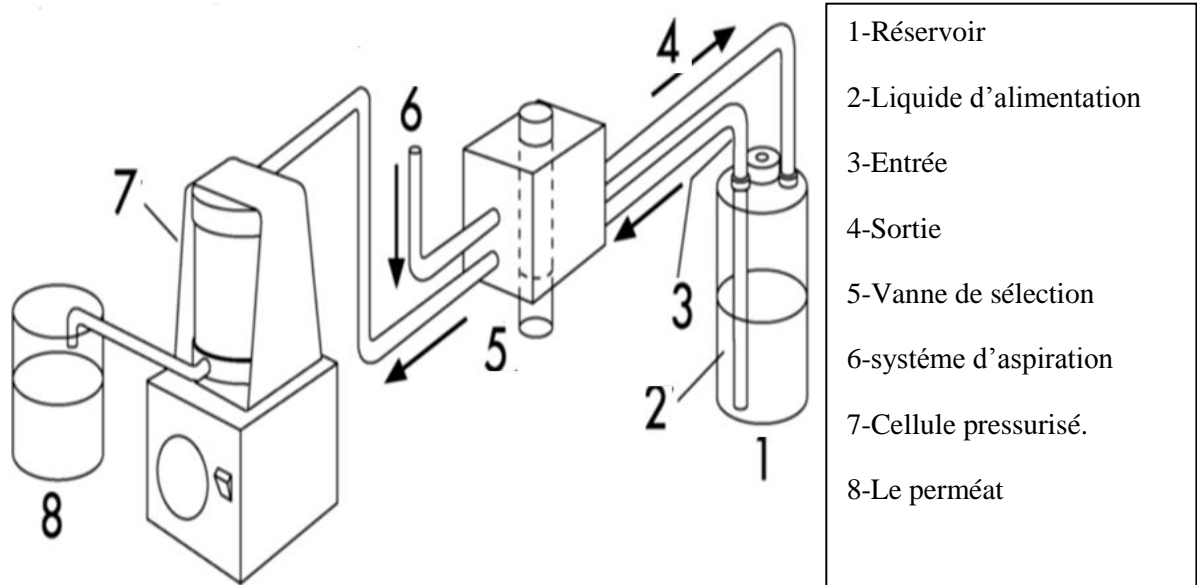


Figure 50 : Système de nanofiltration

#### a. Réactifs utilisés

- Nitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) .
- Chlorure de Nickel ( $\text{NiCl}_2$ ).
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ).
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$ .
- Hydroxide de sodium  $\text{NaOH}$
- Acide citrique de pureté 99,5%.

#### b. Matériels utilisés

- Etuve de séchage et de stérilisation.
- Balance analytique de précision.
- pH mètre de paillasse.
- Conductimètre de paillasse.
- Fioles jaugés 1000 ml.
- Béchers 1000 ml.
- Entoir.
- Chronomètre

### c Protocole de préparation des solutions

- Les réactifs utilisés pour la préparation des solutions sont séché dans l'étuve en accordance avec les normes ASTM,
- Pour la préparation des solutions, on utilise de l'eau distillé de conductivité 0.7  $\mu\text{S/cm}$  et de  $\text{pH}=6.5$ .

Les expériences sont réalisées avec un volume de trois litres pour chaque d solution de nickel ( $\text{NiCl}_2$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) , avec une gamme de concentration en ion  $\text{Ni}^{+2}$  qui varie de 10, 20, 50 et 100 mg / L, le pH qui varie de 4 ,5 et 6 et les forces ioniques (0,01 , 0,05 M de NaCl).

#### IV.1.4. Méthodes analytiques utilisés

- La concentration des ions nickel a été mesurée en utilisant un spectromètre d'absorption atomique de type (Analyst 200 Version 2, Perkin Elmer).
- Des mesures de pH, de la conductivité et la température de la solution ont étaient réalisés en utilisant un pH mètre et un conductimètre.
- Les forces ioniques ont été calculées en utilisant une corrélation entre la conductivité et la force ionique de NaCl .

$$I_{[M]} = 0,5 \sum C_i Z_i^2 \quad 27$$

où  $C_i$  est la concentration en ions et  $Z_i$  est la charge de l'ion.

#### IV.1.5. Mesure de du flux relatif du perméat en fonction du temp

##### IV.1.5.1. Mesure du flux du perméat

Lors du processus de filtration , la mesure des débits du perméat sont calculé à partir des rapports entre le volume filtré par rapport au temp .

Pour le calcul du flux, on utilise la relation suivante ;

$$J_v = \frac{Q_p}{S} \quad 28$$

Ou :

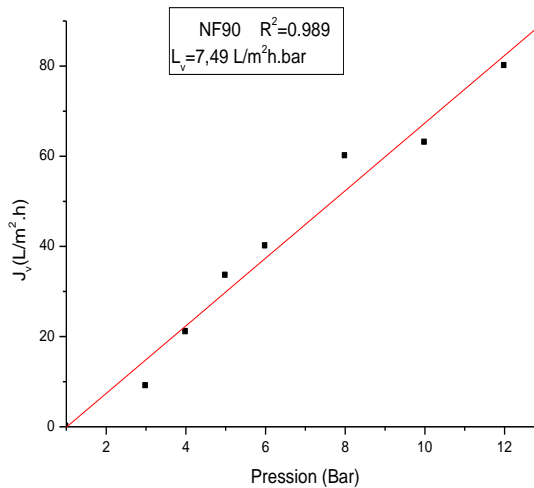
$J_v$  :flux du perméat ( $L/m^2h$ ).

$Q_p$  :débit du perméat ( $L/h$ ).

$S$  :surface de la cellule ( $m^2$ ).

### **a.Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane NF90**

Ce test consiste a déterminer la perméabilité NF90 par le suivi du flux du perméat en fonction avec la pression transmembranaire (voir Eq du chapitre) , comme c'est illustré dans la figure suivante :



*Figure 51 : Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire*

### **b.Méthode de mesure du flux relatif du perméat.**

Pour chaque manipulation, nous allons tracer la courbe qui représente le rapport des flux du perméat de la solution synthétique sur le flux du perméat de l'eau distillé en fonction du temps  $\frac{J_v}{J_0} = F(t)$ .

#### **IV.1.5.2.Détermination du taux de rejet en ions nickel**

La détermination du taux de rejet est basé sur la mesure des concentrations des ions nickel dans les solutions d'alimentation et du perméat selon la formule suivante :



$$\text{Taux de rejet (\%)} = \left( 1 - \frac{[\text{Ni}^{+2}]_{\text{perméat}}}{[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}}} \right) \cdot 100$$

29

$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}}$ : Concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  de la solution d'alimentation (mg/L)

$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{perméat}}$ : Concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  dans le perméat (mg/L)

#### **IV.1.5. Les Conditions expérimentales des tests**

Après chaque test, les membranes utilisées sont rincées avec de l'eau distillée et nettoyé par une solution d'acide citrique de pH=4, et une solution d'hydroxyde de sodium de pH=10 pendant 30 minutes puis séché dans une étuve.

Après chaque opération de filtration, les procédures de nettoyage hydrodynamique et chimique de la membrane utilisé sont nécessaires.

Le nettoyage hydrodynamique consiste à faire circuler de l'eau distillée, puis une solution acide (l'acide citrique) de pH =4 durant 30 minute après chaque test.

Après chaque opération de nettoyage, les flux d'eau à différentes pressions d'alimentation sont mesurés. Les expériences ont été réalisés sous une température de 27°C.

Les membranes nécessitent un conditionnement préalable avant utilisation. Il s'agit particulièrement de s'assurer que la perméabilité de la membrane ne varie pas au cours de chaque manipulation. Ce prétraitement consiste à effectuer un flux à l'eau à une pression transmembranaire élevée jusqu'à atteindre une perméabilité constante au cours du temps.

#### **IV.1.6. Démarche expérimentale**

Les tests de suivi de la variation du flux relatif et du taux de rejet en fonction du temps pour les expériences de nanofiltration des solutions  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  par la membrane NF90 vont se dérouler à une température de 27 °C et une pression transmembranaire de 4 bar en trois étapes :

- La première étape consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  en solution sur le flux relatif du perméat et le taux de

rejet des ions nickel au cours d'une durée de temp de 250 minute à une force ionique constante de 0,01M en NaCl.

- Sur la base des résultats obtenus dans la première étape, nous allons sélectionner la valeur de la concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  en solution d'alimentation, afin d'entamer la deuxième étape qui consiste a faire varier pH de la solution d'alimentation des ions  $\text{Ni}^{+2}$  sous une force ionique de 0,01 M en NaCl, et de suivre l'évolution des courbes des flux relatifs du perméat et les taux de rejet en ions  $\text{Ni}^{+2}$ .
- La troisième étape consiste a faire varier la force ionique ,en se basant sur les paramètres sélectionné dans les deux premières étapes qui sont ;  $[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}}$  et le pH.

Suite a ces résultats, nous allons déduire l'allure de la courbe de l'évolution de la résistance hydraulique de la membrane au cours d'une durée de 250 minutes et de faire une comparaison entre les interactions les nitrates avec la surface des de la membrane

IV.1.7. Résultats obtenus

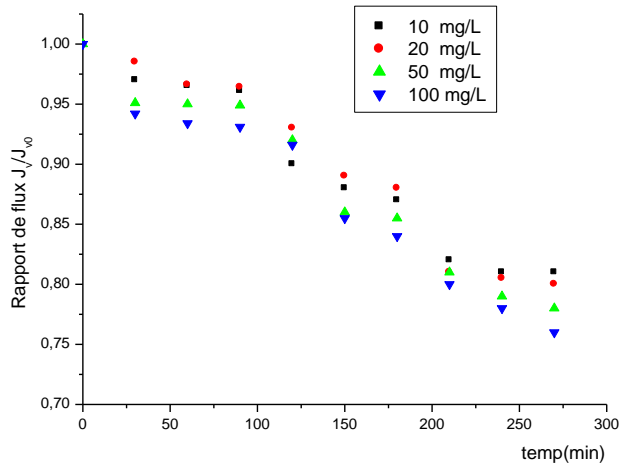


Figure 52 : Effet de la  $[Ni^{+2}]_{alimantation}$  sur le rapport de flux du flux du perméat  $\frac{J_v}{J_{v0}}$  pour la solution ( $NiCl_2$ ) sous les conditions suivantes : ( $I= 0,01M$  en  $NaCl$  .  $pH=6, T=27^\circ C, P=4$  bar)

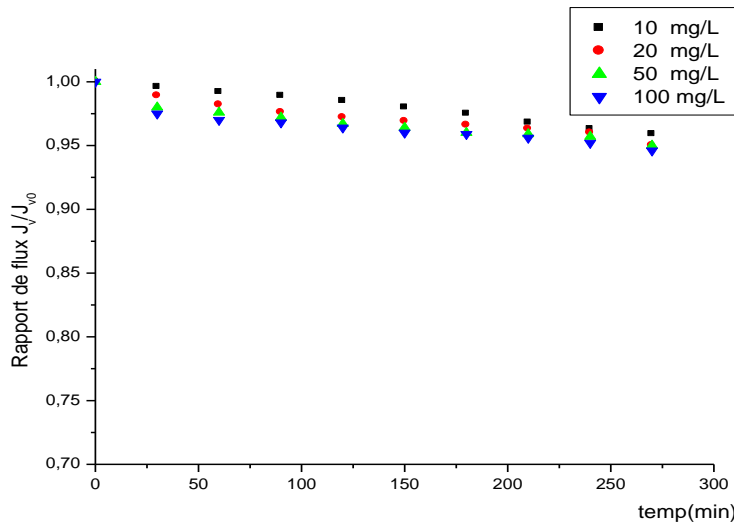


Figure 53 : Effet de la  $[Ni^{+2}]_{alimantation}$  sur le rapport de flux du perméat  $\frac{J_v}{J_{v0}}$  pour la solution ( $Ni(NO_3)_2$ ) sous les conditions suivantes : ( $I= 0,01M$  en  $NaCl, pH=6, T=27^\circ C, P=4$  bar)

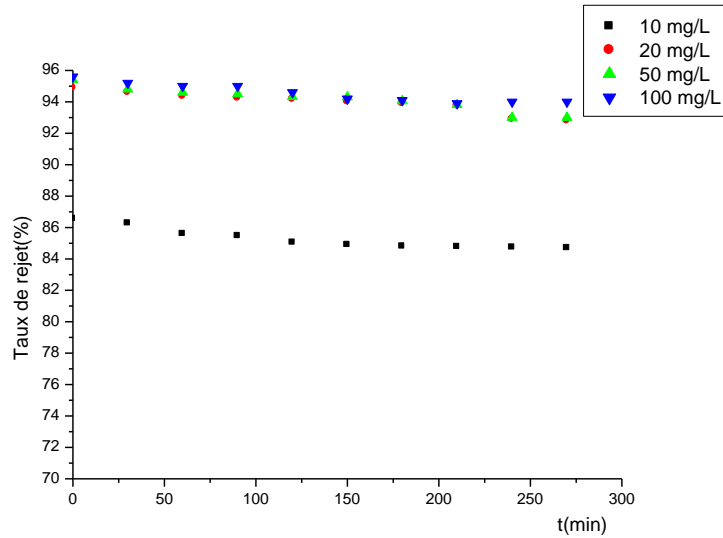


Figure 54 : Effet de la  $[Ni^{+2}]_{alimention}$  sur le taux de rejet pour la solution  $(NiCl_2)$  sous les conditions suivantes :  $(I=0,01M$  en  $NaCl$ .  $pH=6$ ,  $T=27^{\circ}C$ ,  $P=4$  bar)

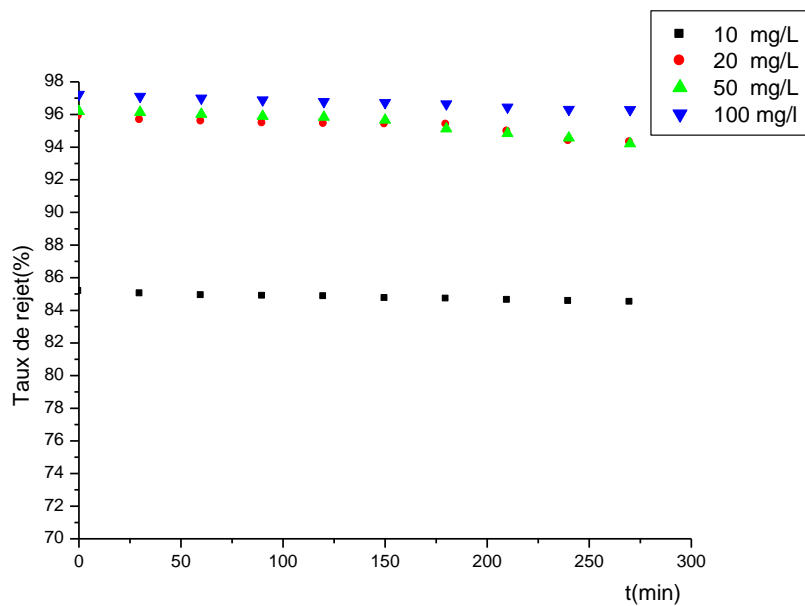
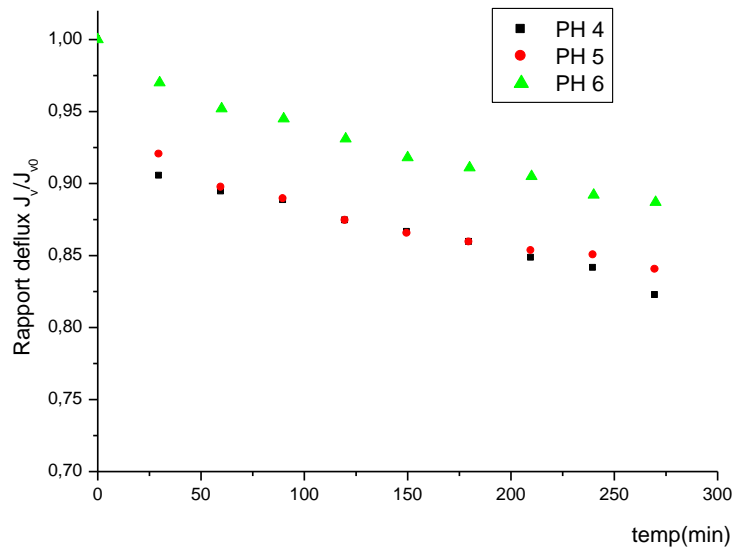
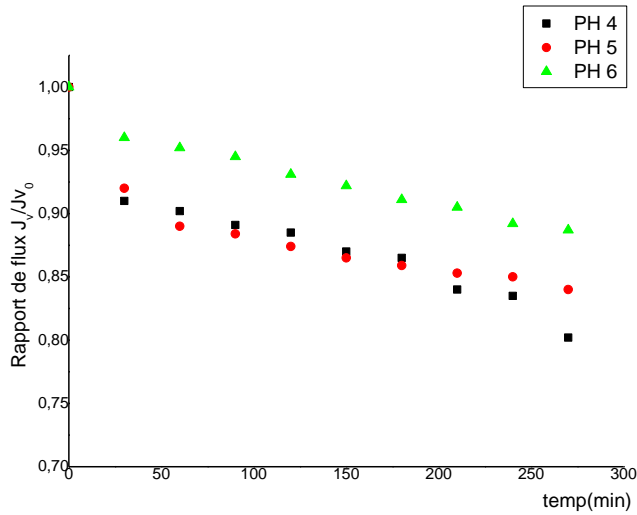


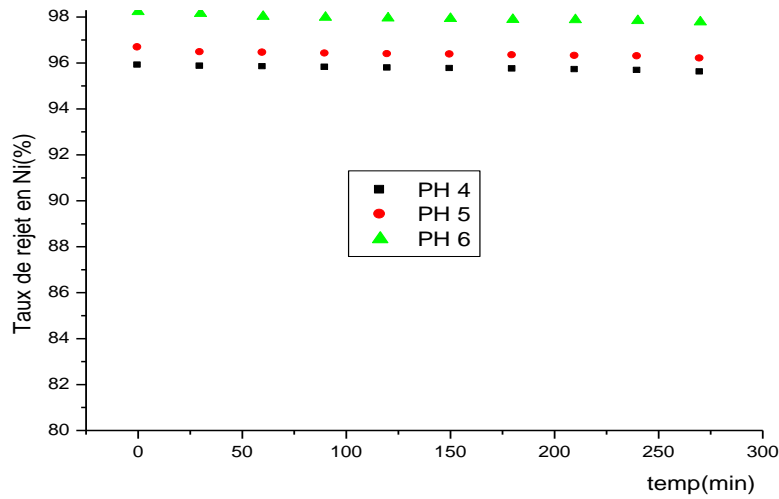
Figure 55 : Effet de la  $[Ni^{+2}]_{alimention}$  sur le taux de rejet pour la solution  $(Ni(NO_3)_2)$  sous les conditions suivantes :  $(I=0,01M$  en  $NaCl$ .  $pH=6$ ,  $T=27^{\circ}C$ ,  $P=4$  bar)



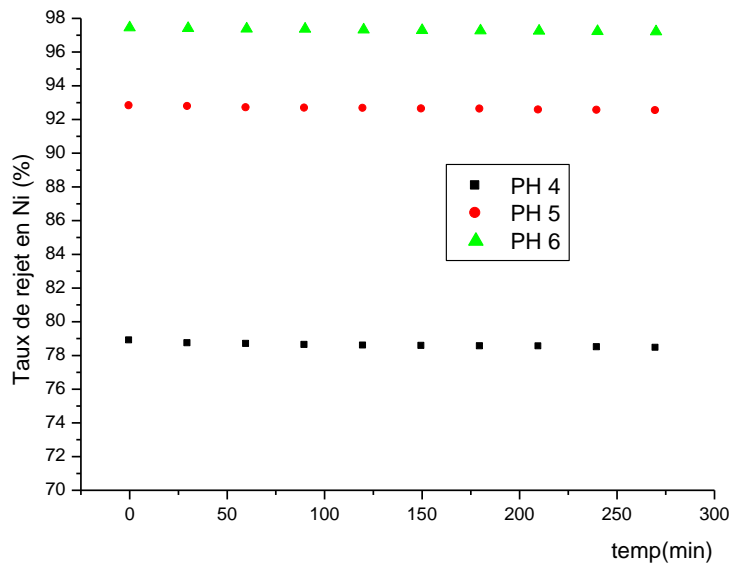
**Figure56 :** Effet du PH de la solution  $NiCl_2$  sur le rapport de flux  $\frac{J_v}{J_{v0}}$  sous les conditions suivante :  $([Ni^{+2}]_{alimentation}=20\text{ ppm}, I=0,01M\text{ en NaCl}.T=27^\circ C,P=4\text{ bar})$ .



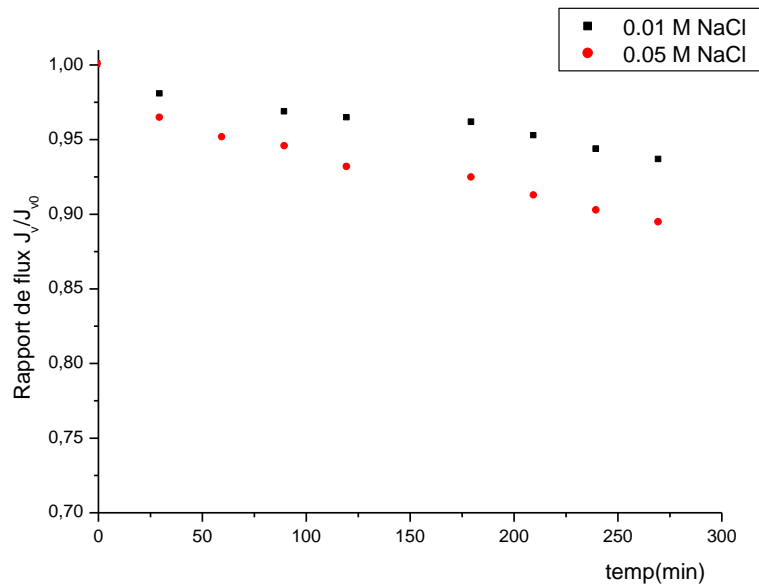
**Figure57:** Effet du PH de la solution  $Ni(NO_3)_2$  sur le rapport de flux  $\frac{J_v}{J_{v0}}$  sous les conditions suivante :  $([Ni^{+2}]_{alimentation}=20\text{ ppm}, I=0,01M\text{ en NaCl}.T=27^\circ C,P=4\text{ bar})$ .



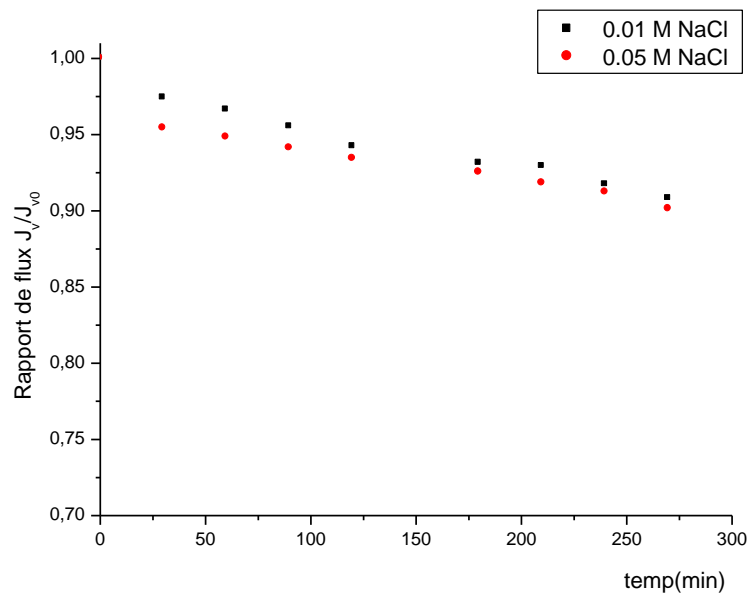
**Figure58:** Effet du PH de la solution  $NiCl_2$  sur le taux de rejet ( $NiCl_2$ ) sous les conditions suivante : ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20\text{ ppm}$ ,  $I=0,01M$  en  $NaCl$ .  $T=27^\circ C$ ,  $P=4\text{ bar}$ ).



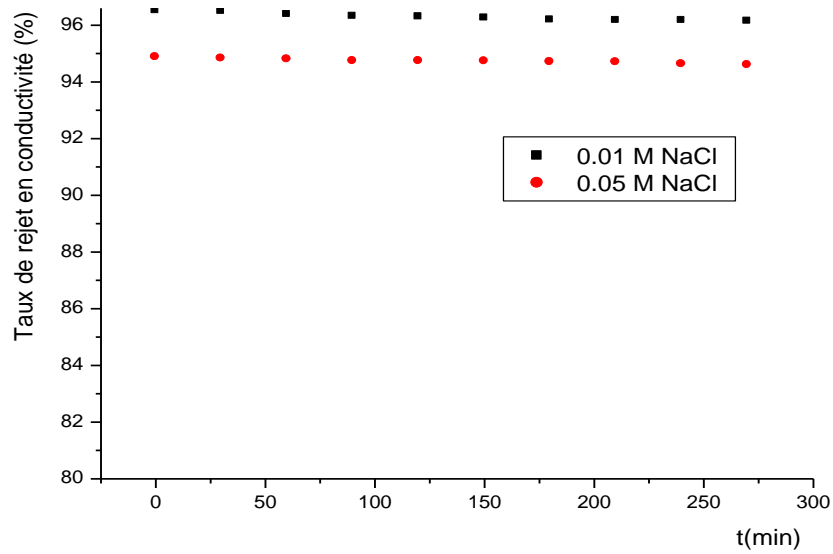
**Figure59:** Effet du PH de la solution  $Ni(NO_3)_2$  sur le rejet des ions nickel sous les conditions suivante : ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20\text{ ppm}$ ,  $I=0,01M$  en  $NaCl$ .  $T=27^\circ C$ ,  $P=4\text{ bar}$ ).



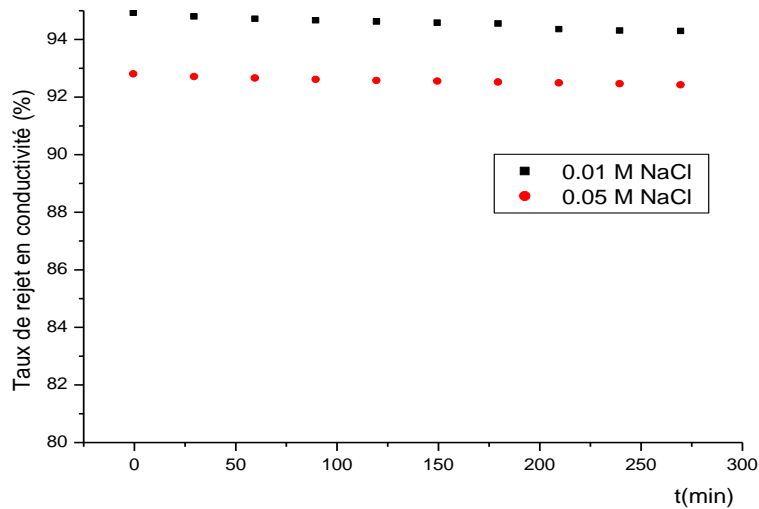
**Figure 60 :** Effet de la force ionique de la solution  $\text{NiCl}_2$  sur le flux relatif  $J_v/J_{v0}$  sous les conditions suivante ( $[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}}=20 \text{ ppm}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=27^\circ\text{C}$ ,  $P=4 \text{ bar}$ ).



**Figure 61:** Effet de la force ionique de la solution  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  sur le flux relatif  $J_v/J_{v0}$  sous les conditions suivante ( $[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}}=20 \text{ ppm}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=27^\circ\text{C}$ ,  $P=4 \text{ bar}$ ).



**Figure 62 :** Effet de la force ionique de la solution  $NiCl_2$  sur le taux de rejet sous les conditions suivante ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20$  ppm,  $pH=6$ ,  $T=27^\circ C$ ,  $P=4$  bar).



**Figure 63:** Effet de la force ionique de la solution  $Ni(NO_3)_2$  sur le taux de rejet sous les conditions suivante ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20$  ppm,  $pH=6$ ,  $T=27^\circ C$ ,  $P=4$  bar).



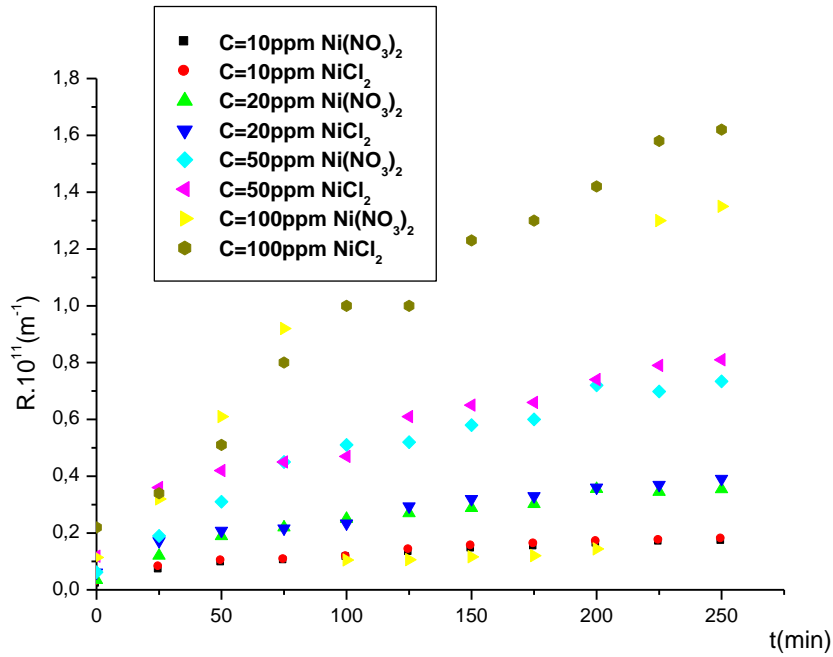


Figure 64: Effet de  $[Ni^{+2}]_{alimentation}$  sur la résistance de la membrane sous une force ionique sous les conditions suivantes : ( $I= 0,01M$  en NaCl,  $pH=6, T=27^{\circ}C, P=4$  bar)

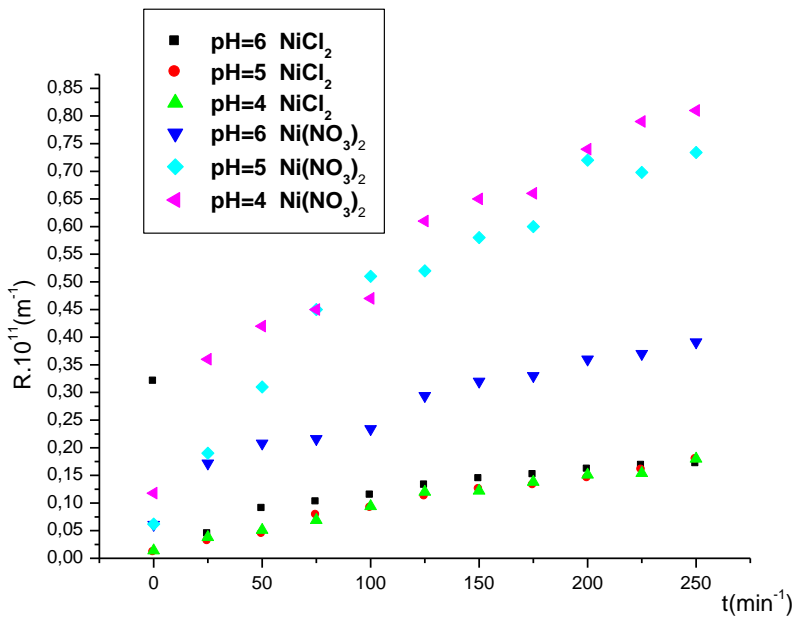
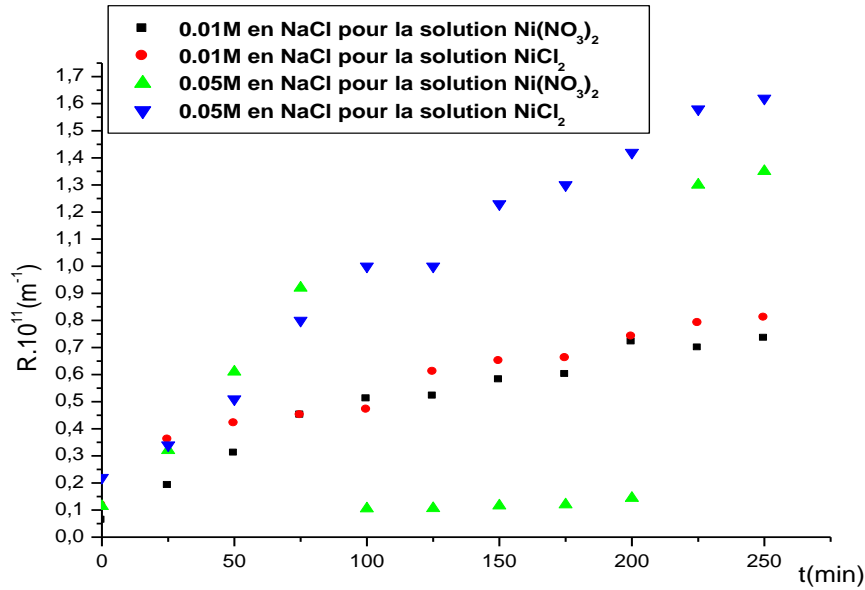


Figure 65: Effet du pH des solutions de nickel sur la résistance de la membrane sous les conditions suivante : ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20$  ppm,  $I=0,01M$  en NaCl,  $T=27^{\circ}C, P=4$  bar).



**Figure 66:** Effet de la force ionique sur la résistance au colmatage sous les conditions suivantes ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20$  ppm,  $pH=6$ ,  $T=27^{\circ}C$ ,  $P=4$  bar).

#### IV.1.8. Discussion des résultats

##### IV.1.8.1. Effet de la concentration des ions $Ni^{+2}$

###### ❖ Cas de la nanofiltration de la solution $NiCl_2$

Les résultats obtenus dans les figures 56 et 58 indiquent pour toutes les concentrations en ions  $Ni^{+2}$  ; les courbes des flux relatifs et des taux de rejet en ions nickel diminuent au cours de la durée des tests.

l'ordre de variation des valeurs des flux relatifs et taux de rejet sont résumés dans les tableaux suivant :

**Tableau 9:** Comparaison ente les valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et des taux de rejet en ions  $Ni^{+2}$  de la nanofiltration solution ( $NiCl_2$ ) sous les conditions suivantes :( $I= 0,01M$  en  $NaCl$  .  $pH=6,T=27^{\circ}C,P=4$  bar)

$[Ni^{+2}]_{\text{alimentation}}$ (ppm)	$t_{\text{initial}}$ (min)	$(J/J_0)_{\text{initiale}}$	TR(%)	$t_f$ (min)	$(J/J_0)_{\text{maximal}}$	TR(%)
10	25	0.975	86,5	250	0.80	86,5
20	25	0,98	94,5	250	0.79	93
50	25	0.95	95	250	0.775	93,25
100	25	0.94	95,5	250	0.750	93,5

La différence du flux relatif du perméat et des taux de rejet entre deux temps  $t_i=25$  minutes et  $t_f=250$  minute est mentionné dans le tableau suivant :

**Tableau 10 :** variation des valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et le taux de rejet en ions  $Ni^{+2}$  de la nanofiltration solution ( $NiCl_2$ ) sous les conditions suivantes :( $I= 0,01M$  en  $NaCl$  .  $pH=6,T=27^{\circ}C,P=4$  bar)

$[Ni^{+2}]_{\text{alimentation}}$ (ppm)	$\Delta(J/J_0)$	$\Delta$ (TR(%))
10	-0.175	0
20	-0.19	-0.05
50	-0.175	-1.75
100	-0.19	-2

- Les valeurs de la variation des flux relatifs du perméat pour deux temps différents varie pour chaque concentration, avec une différence limite de -0,19 pour les concentrations en ions  $Ni^{+2}$  dans la solution d'alimentation de 20 ppm et 100 ppm.

- Si l'on compare la variation des valeurs des taux de rejet pour ces deux concentrations, nous constatons que la différence la plus faible de -0.05% est celle de la  $[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}} = 20$  ppm.

❖ Cas de la nanofiltration de la solution  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Les résultats obtenus dans les figures 57 et 59 montre que de plus en plus la concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  augmente, les valeurs des taux de rejets et des flux relatifs du perméat diminuent, cependant les valeurs des flux relatifs du perméat et des taux de rejets au temps  $t_{\text{initiale}} = 25$  minutes sont supérieurs à ceux obtenus pour une durée de temps de 250 minutes.

**Tableau 11 :** Comparaison entre les valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et des taux de rejet en ions  $\text{Ni}^{+2}$  de la nanofiltration solution ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) sous les conditions suivantes : ( $I = 0,01\text{M}$  en  $\text{NaCl}$  .  $\text{pH} = 6, T = 27^\circ\text{C}, P = 4$  bar)

$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{alimentation}}$ (ppm)	$t_{\text{initial}}$ (min)	$(J/J_0)_{\text{initiale}}$	TR(%)	$t_{\text{final}}$ (min)	$(J/J_0)_{\text{maxi}}$ male	TR(%)
10	25	0.995	85	250	0.955	84,5
20	25	0,99	95.5	250	0.950	94.5
50	25	0.98	96	250	0.950	94.5
100	25	0.975	97	250	0.945	96,5

**Tableau 12:** Variation des valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et le taux de rejet en ions  $Ni^{+2}$  de la nanofiltration solution ( $Ni(NO_3)_2$ ) sous les conditions suivantes : ( $I= 0,01M$  en  $NaCl$  .  $pH=6$ ,  $T=27^\circ C$ ,  $P=4$  bar)

$[Ni^{+2}]_{alimentation}$ (ppm)	$\Delta(J/J_o)$	$\Delta$ (TR(%))
10	-0.04	-0.05
20	-0.04	-1
50	-0.03	-1.5
100	-0.03	-0.5

Le tableau 11 montre les différences entre les valeurs obtenus pour une durée de temp de 25 minute et celles obtenus à  $t=250$  minutes, nous remarquons un écart type constant pour la différence des flux relatifs du perméat et une différence dans les variations des taux de rejet des ions  $Ni^{+2}$ . avec une valeur moyenne pour la concentration en ions ( $[Ni^{+2}]_{alimentation}=20ppm$ ) de (-1%).

Dans le but de sélectionner la concentration en ions  $Ni^{+2}$  dans la solution alimentation, nous allons prendre en considération la valeur de 20ppm.

Si l'on compare les valeurs des tableaux 8 et 10, on constate que les valeurs des flux relatifs du perméat et des taux de rejet en ions  $Ni^{+2}$  pour la nanofiltration de la solution  $NiCl_2$  sont supérieure par rapport aux valeurs de ces mêmes paramètres dans le cas de la nanofiltration de la solution  $Ni(NO_3)_2$

D'après ces interprétations, on se pose la question suivante :

Ya t'il une relation entre la nature des anions chlorures et nitrates et les phénomènes de transfert des ions  $Ni^{+2}$  au niveau de la membrane de nanofiltration NF90 ?

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet des autres paramètres pour répondre à cette question.

#### **IV.1.8.2. Effet du pH**

- ❖ Cas de la nanofiltration de  $NiCl_2$

Nous constatons que les valeurs des flux relatifs du perméat augmentent avec le pH et de plus en plus le pH diminue, les valeurs des flux relatifs diminuent (Voir Figure 56 et 58).

❖ Cas de la nanofiltration de la solution Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Les Figure 57 et 59 montrent une diminution des valeurs des flux relatifs et des taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> dans la solution d'alimentation avec la diminution de niveau de pH.

Ces résultats sont mentionnés dans les tableaux suivants :

**Tableau 13 :** Comparaison ente les valeurs initiale et final des flux relatif du perméat et les taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration de la solution (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :( I= 0,01M en NaCl . [Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm,T=27°C,P=4 bar)

pH	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>alimentation</sub> (ppm)	t <sub>initial</sub> (min)	(J/J <sub>o</sub> ) <sub>initiale</sub>	TR(%)	t <sub>final</sub> (min)	(J/J <sub>o</sub> ) <sub>maximale</sub>
4	25	0.9	95.5	250	0,815	95
5	25	0.92	96.5	250	0,830	96
6	25	0.975	98	250	0.88	97.5

**Tableau 14 :** variation des valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et le taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration solution (NiCl<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :( I= 0,01M en NaCl . [Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm,T=27°C,P=4 bar)

pH	Δ(J/J <sub>o</sub> )	Δ (TR)
4	-0.085	-0.5
5	-0.09	-0.5
6	-0.095	-0.5

En ce qui concerne la nanofiltration de la solution Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, l'ordre de variation des valeurs des flux relatifs du perméat au cours du temps est mentionné dans le tableau suivant:

**Tableau 15 :** Comparaison ente les valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et des taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration solution (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :( I= 0,01M en NaCl .[Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm, T=27°C,P=4 bar)

pH	t <sub>initial</sub> (min)	(J/J <sub>o</sub> ) <sub>initiale</sub>	TR(%)	t <sub>final</sub> (min)	(J/J <sub>o</sub> ) <sub>maximale</sub>	TR(%)
4	25	0,90	78,5	250	0,80	78,5
5	25	0.92	92,5	250	0,84	92
6	25	0.96	97.25	250	0,875	96

**Tableau 16 :** variation des valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et le taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration solution (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :( I= 0,01M en NaCl . [Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm, T=27°C,P=4 bar)

pH	Δ(J/Jo)	Δ (TR %)
4	-0.10	0
5	-0,08	-0.5
6	-0.085	-1.25

**IV.1.8.3. Effet de la force ionique**

❖ Cas de la nanofiltration de la solution NiCl<sub>2</sub>

L'effet de la force ionique sur le taux de rejet des ions nickel ont été réalisées avec des forces ioniques de 0,01 et 0,05 M en NaCl sous les conditions suivantes :

([Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>= 20 mg / L, pH=6, T=27,2°C,P=4 bar).

Les résultats obtenus dans les figures 60 et 61 montrent que de plus en plus la force ionique augmente, les valeurs des flux relatifs du perméat diminuent lors de la nanofiltration des solutions NiCl<sub>2</sub> et Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Ces observations sont indiquées dans les tableaux suivants :

❖ Cas de la nanofiltration de NiCl<sub>2</sub>

**Tableau 17 :** Comparaison ente les valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et des taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> lors de la nanofiltration de la solution (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :(pH=6. [Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm, T=27°C, P=4bar)

Force ionique	t <sub>initial</sub> (min)	(J/J <sub>0</sub> ) <sub>initiale</sub>	TR(%)	t <sub>final</sub> (min)	(J/J <sub>0</sub> ) <sub>maximale</sub>	TR(%)
0.01M en NaCl	25	0.981	97.00	250	0,930	96.25
0.05M en NaCl	25	0.962	94.8	250	0,890	94.5

**Tableau 18 :** variation des valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et le taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration solution (NiCl<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :( pH=6 . [Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm, T=27°C, P=4 bar)

Force ionique	Δ(J/J <sub>0</sub> )	Δ (TR(%))
0.01 M en NaCl	-0.05	-0.75
0.05 M en NaCl	-0,072	-1.12



❖ Cas de la nanofiltration de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**Tableau 19 :** Comparaison ente les valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et des taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration solution (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :( pH=6 .[Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm,T=27°C,P=4 bar)

Force ionique	t <sub>initial</sub> (min)	(J/J <sub>o</sub> ) <sub>initiale</sub>	TR(%)	t <sub>final</sub> (min)	(J/J <sub>o</sub> ) <sub>maximale</sub>	TR(%)
0.01 M en NaCl	25	0.97	94.8	250	0,91	94.25
0.05 M en NaCl	25	0.96	92.75	250	0.90	92.4

**Tableau 20 :** variation des valeurs initiale et final des flux relatif du perméats et le taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup> de la nanofiltration solution (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sous les conditions suivantes :(pH=6. [Ni<sup>+2</sup>]<sub>alimentation</sub>=20 ppm,T=27°C,P=4 bar)

Force ionique	Δ(J/J <sub>o</sub> )	Δ (TR(%))
0.01 M en NaCl	-0.06	-0.25
0.05 M en NaCl	-0,06	-0,35

**IV.1.9. Interprétation des résultats**

**IV.1.9.1. Dans de le cas de la nanofiltration de la solution d'alimentation NiCl<sub>2</sub>**

Lors du processus de nanofiltration de la solution de NiCl<sub>2</sub>, l'augmentation des concentrations des ions Ni<sup>+2</sup> dans la solution d'alimentation influe considérablement sur la diminution des valeurs des flux du perméat avec une décroissement de la courbe d'uen différence du flux relatif du perméat est de 0.23, il a été constaté aussi que cette diminution s'accompagne d'une augmentation des valeurs de taux de rejet en ions Ni<sup>+2</sup>

d'une différence de 9 %, ceci prouve qu'il ya une accumulation progressive du soluté au cours de la durée du test.

De même, nous constatons que l'étude de l'effet du pH montre que de plus en plus le milieu devient acide, le flux relatif diminue d'une différence de 0,15 avec une très faible variation du taux rejet en ions  $Ni^{+2}$  de 2%, ce qui prouve que suite à la tendance du pH vers le milieu acide , la membrane en polyamide devient plus perméable aux ions  $Ni^{+2}$  suite à l'interaction électrostatique des ions  $H^+$  avec la couche active de la membrane par des effets d'attraction électrostatiques. ce qui résulte une diminution de l'épaisseur de la double couche électrique (Voir Figure 21 du chapitre 1), et par conséquent une accumulation des ions  $Ni^{+2}$  avec une diminution du flux relatif du perméat.

L'effet de l'augmentation de la force ionique de 0,01 M en NaCl à 0,05 M en NaCl la solution  $NiCl_2$  sous les conditions ( $[Ni^{+2}] = 20 \text{ mg/L}$ ,  $pH=6$ ,  $P=4 \text{ bar}$ ) provoque une diminution du flux relatif du perméat de 0,18 au cours du temp et une augmentation du taux de rejet de 2% ceci mis en évidence l'augmentation de la concentration des sels au voisinage de la surface membranaire, ce qui augmente la perméabilité de la membrane et augmente le taux de passage en sels ,et par conséquent la membrane devient perméable aux ions  $Ni^{+2}$ .

Suite ces interprétations, nous constatons qu'il existe une relation d'interaction spécifique entre les ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  et la surface de la membrane,

Dans ce qui suit, nous allons mettre en évidence les effets de ces ions sur les variations des différents paramètres étudiés.

#### **IV.1.9.2. Dans le cas de la nanofiltration de la solution $Ni(NO_3)_2$**

Les résultats obtenus de la nanofiltration de la solution  $Ni(NO_3)_2$ ; s'approche de celle obtenu pour la solution  $NiCl_2$ , mais avec des différences des valeurs des flux relatifs du perméat et du taux de rejet des ions  $Ni^{+2}$

Cependant, nous constatons en générale que :

$$\left(\frac{Jv}{Jv_0}\right)_{\text{Perméat de } Ni(NO_3)_2} < \left(\frac{Jv}{Jv_0}\right)_{\text{Perméat de } NiCl_2} \text{ et } (TR_{Ni(NO_3)_2}) < (TR_{NiCl_2})$$

**IV.1.9.3. Impact de la nature de l'anion sur le taux de rejet**

Le taux de rejet des ions Chlorures et nitrates dépend essentiellement de l'énergie d'hydratation de l'anion dans la solution, car de plus en plus l'énergie hydratation est supérieure ; la rétention est plus facile, ceci est en conformité avec les mécanismes de diffusion en solution [23-24].

Les énergies d'hydratation des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  sont 372 kJ/mol et 328 kJ/mol respectivement [23], c'est la raison pour laquelle ; les ions chlorures sont plus rejeté par la membrane par rapport aux ions nitrates, l'autre raison est que les chlorures peuvent former des complexes en solution ; conduisant ainsi à une répulsion électrostatique avec la membrane chargée et par la suite un taux de rejet plus élevé.

**IV.1.10. Effet de la chimie des solutions de résistance au colmatage**

La résistance globale due aux phénomènes de colmatage est déterminée en tenant compte des équations citées dans le chapitre I, ainsi que les valeurs des flux relatifs obtenus expérimentalement (voir Figure 64,65 et 66).

Nous constatons une augmentation de la résistance de la membrane, ce phénomène dépend des concentrations des solutions  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{NiCl}_2$ , ceci est en relation aussi avec le nombre d'ions  $\text{Ni}^{+2}$  au voisinage de la membrane, mais aussi aux effets stérique suites aux phénomènes d'hydratation du volume de la taille des ions  $\text{Cl}^-$  par rapport aux ions  $\text{NO}_3^-$ , ce qui provoque une accumulation des solutés sur la surface membranaire connu et un blockage progressif (colmatage)

De même la résistance de la membrane augmente avec le pH (voir figure 65), ceci mis en évidence les effets des protons  $\text{H}^+$  suite à leurs modes d'interaction avec les groupements carboxylate .et par conséquent une neutralisation de la charge négative de ces groupement en charge neutre, ce qui favorise le passage des ions  $\text{Ni}^{+2}$  au perméat par diffusion .

Sur la figure 64, nous remarquons que pour une force ionique de 0.05 M , la résistance de la membrane aura une valeur limite de  $1.6 \cdot 10^{11} \text{m}^{-1}$  et pour une valeur de 0.01M ,  $R=0.7 \cdot 10^{11} \text{m}^{-1}$ , ceci est due aux effet de densité ioniques au voisinage de la membrane,

cette forme d'accumulation provoque un dépôt progressif et par conséquent une augmentation de la résistance de la membrane.

#### **IV.1.11..Conclusion**

La rétention des ions nickel par la membrane de nanofiltration de type NF90 dépend de plusieurs paramètres qui sont : la composition chimique de la solution, les concentrations des ions  $\text{Ni}^{+2}$ , le pH et la force ionique.

La diminution des flux des perméats des solutions ( $\text{NiCl}_2$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) est plus favorable pour un milieu fortement acide, mettant en jeu une protonation des groupements carboxylate de la couche active en polyamide ; et par conséquent une variation de la double couche à l'interface de la membrane, ce qui permet un transfert massif des ions  $\text{Ni}^{+2}$  vers le perméat, et par conséquent une diminution du taux de rejet en ions  $\text{Ni}^{+2}$ .

Il a été démontré dans ce travail, que de plus en plus la force ionique augmente, le flux du perméat diminue et le taux de passage en sels dans le perméat devient important, suite au phénomène d'accumulation des sels au voisinage de la membrane.

La nature de l'anion lié aux ions  $\text{Ni}^{+2}$  en solution influe sur le mode de passage des ions  $\text{Ni}^{+2}$  à travers les pores de la membrane, car les tests ont prouvé que la membrane de nanofiltration possède un grand pouvoir de rétention vis-à-vis les ions chlorure suite aux phénomènes d'hydratation et par conséquent un blockage progressif des pores de la membrane en empêchant le transfert des ions  $\text{Ni}^{+2}$  dans le perméat à un grand pouvoir de rétention des ions nickels par rapport aux ions nitrates.

En générale, il a été constaté que le taux de rejet en ions  $\text{Ni}^{+2}$  présent en solution diminuent avec la diminution des concentrations, le pH et avec l'augmentation de la force ionique.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons montré les effets de la concentration des ions nickels, le pH et la force ionique sur le colmatage de la membrane par la résistance hydraulique de la membrane en fonction du temps.

**IV.2. Élimination du nickel en solution aqueuse par charbon actif et biofilm****IV.2.1. Résumé**

Le présent travail consiste à tester l'efficacité d'élimination des ions nickel de faible concentration au dessous de 5 mg/L en solution par différentes méthodes d'adsorption par en utilisant les adsorbants suivants :

- le charbon actif granulé (CAG),
- Biomasse (biofilm bactérien).
- le mélange CAG/biofilm

Nous allons faire une comparaison entre les trois méthodes, en se basant sur les méthodes d'adsorption des ions nickels en mode discontinu (Système statique) et en mode continu (système dynamique)..

**IV.2.2. Introduction générale**

La filtration biologique est un processus de traitement qui est à ce jour bien implanté en Europe et qui se développe en Amérique du Nord depuis maintenant quelques années.

Actuellement, le charbon actif granulaire (CAG) fut tout d'abord utilisé dans le but de retenir par adsorption une partie de la pollution par les métaux lourds qui n'avait pas été éliminée par les premières étapes de traitement.

Cependant, en plus de sa capacité d'adsorption, le charbon actif est apparu comme étant un bon support pour le développement bactérien.

C'est en effet un matériau de support très favorable au développement des bactéries autochtones, comme les bactéries nitrifiantes ou hétérotrophes métabolisant les matières organiques biodégradables.

C'est ainsi un deuxième mode de fonctionnement des filtres CAG qui s'est développé qu'on appelle usuellement la filtration biologique.

De nombreuses études ont été menées dans le but de mieux comprendre ce phénomène et d'optimiser son rendement et ses performances dans les usines de production d'eau potable [43] ont passé en revue ces recherches en mettant en évidence la plupart des paramètres influençant les performances des filtres biologiques.

La filtration biologique peut être considérée comme une thématique mature dont les mécanismes fondamentaux sont bien connus, caractérisés et, parfois même, modélisés.

### **IV.2.3. Avantage de l'adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif fait partie d'une gamme de substances présentant une grande porosité et une surface spécifique importante (500 à 1500 m<sup>2</sup>/g).

Ces particularités lui confèrent un grand pouvoir d'adsorption. Ce procédé physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau potable pour retenir les substances impossibles à éliminer par un traitement classique. Les composés retenus sont appelés **adsorbats** tandis que le charbon est l'adsorbant.

#### **IV.2.3.1. Utilisation du charbon actif comme support bactérien.**

Le charbon actif en grains (CAG) est utilisé pour garnir des filtres. Sous cette forme, il est colonisé par des bactéries qui complètent son action.

Dans un filtre à CAG bien exploité, la biomasse bactérienne peut atteindre 10<sup>8</sup> cellules par gramme de CAG, ce qui est très supérieur à un filtre à sable et ceci explique qu'une action biologique puisse s'ajouter à un effet d'adsorption purement physico-chimique.

Le principe de cette recherche est la détermination de l'efficacité de l'utilisation de CAG, biofilm pour traiter les ions nickel à faibles doses et l'étude des effets de la température et du pH sur les isothermes d'adsorption.

Les différents tests seront réalisés suivant deux modes : mode statique et en mode dynamique (sur colonnes).

##### **a. L'adsorption en mode statique**

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être dans un premier temps approché par des essais discontinus (batch test). Ces essais se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis au contact avec l'adsorbant. Ces essais permettent, en particulier, de juger l'efficacité de différents adsorbants, de déterminer leur temps d'équilibre et d'estimer

les concentrations résiduelles que l'on pourra atteindre en polluant, Le tracé des isothermes d'adsorption est utile pour juger de l'efficacité d'un traitement; les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés selon des relations empiriques ou des modèles théoriques.

#### **IV.2.4.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption**

L'adsorption s'effectue par formation de liaisons entre les molécules de solutés (adsorbat) et les groupes fonctionnels ou sites d'adsorption à la surface des particules solides (adsorbant).

Lors d'un processus d'adsorption sur un milieu poreux, les molécules sont transférées par diffusion vers la surface externe de la particule d'adsorbant et sont ensuite éventuellement transférées vers les cavités constituées par les pores internes du matériau (surfaces internes).

L'adsorption est un phénomène chimique ou physique ; il est souvent difficile de faire la distinction entre ces deux types de mécanismes.

D'une manière générale, on peut dire que les chaleurs d'adsorption pour les interactions de type physique sont de l'ordre de quelques kJ par mole, tandis qu'une adsorption chimique entraînera des chaleurs plus importantes, en général supérieures à  $2-3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On peut également différencier ces deux phénomènes en comparant leur spécificité : l'adsorption chimique est hautement spécifique alors l'adsorption physique est non spécifique.

D'autre part, l'adsorption physique est favorisée par la diminution de la température alors que le phénomène chimique est souvent favorisé par une augmentation de température.

L'adsorption physique met en jeu des forces d'attraction faibles dont : des interactions électrostatiques, forces de van der Waals, dipôle-dipôles,...

Le transfert d'électrons impliqué dans l'adsorption de type chimique entraîne la formation de liaisons covalentes entre le soluté et la surface de l'adsorbant.

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide/solide, on exprime la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$ ), en fonction de la concentration restante dans la solution à l'équilibre ( $C_e$ ). Une fonction de ce type représente une isotherme d'adsorption et définit l'équilibre thermodynamique à une température constante.

**a. Le modèle de Langmuir**

C'est un modèle d'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes (Langmuir, 1918). Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [9]:

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber.
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques.
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche.
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre s'écrit

$$\frac{x}{m} = \frac{b \left(\frac{x}{m}\right)_0 C}{1 + bC} \tag{30}$$

$C_e$  : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

$(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_0$  : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

$b$  : paramètre de Langmuir

l'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{b \left(\frac{x}{m}\right)_0} + \frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} \tag{31}$$

En traçant la droite  $C_e/(x/m)=f(C_e)$ , on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche.



Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes liés aux divers mode de fixation du soluté sur le solide :

- **Type S** : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L** : indique une adsorption à plat de molécule bifonctionnelles.
- **Type H** : ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il ya compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant

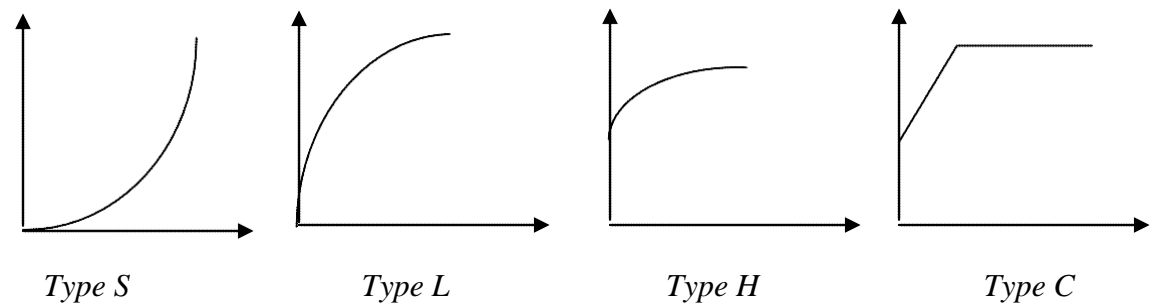


Figure 67 : les différents types d'isothermes de Langmuir

### **b. Isotherme de Freundlich**

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations qui permettent de déterminer la tension superficielle d'un corps dissout à la concentration  $C$  par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad 32$$

$x$  : nombre de grammes de substances adsorbées.

$m$  : nombre de grammes de substances adsorbantes.

$(x/m)$ : quantité adsorbée par gramme de solide(mg/g).

$C_e$ : concentration à l'équilibre en mg/l.

$K_f$  et  $n$  : Paramètres déterminés expérimentalement.

L'équation est linéarisable de la manière suivant :

$$\ln \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$$

#### **IV.2.5. Cinétique d'adsorption**

##### **IV.2.5. 1. Modèle de Lagergren**

La cinétique d'adsorption est du premier ordre; et la vitesse d'adsorption est fonction de  $(q_e - q_t)$  et peut être décrite par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t) \quad 33$$

Ou :

$K_{ad}$  : Constante de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g)

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre(mg/g)

Après intégration de cette équation aux conditions aux limites :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_{ad}}{2,303t} \quad 34$$

##### **IV.2.5. 2. Modèle cinétique du second pseudo ordre**

L'application de ce modèle dépend de la quantité adsorbé par rapport à la surface de l'adsorbant, mais aussi la quantité adsorbé à l'équilibre .

L'équation du second pseudo ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t)^2 \quad 35$$

Ou :

$K_{ad}$  : Constante d'adsorption du second ordre (l/min).

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t.

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre .

En intégrant l'équation et en appliquant les conditions aux limites , $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t=q_t$  à  $t=t$  .

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 36$$

### **b .L'adsorption en mode dynamique**

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu; au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

Ces essais permettent le tracé des courbes de fuite montrant la saturation du solide adsorbant. Bohart et adams, en 1920, était les premiers chercheurs qui ont exploité ces courbes, mais par la suite beaucoup d'autres scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles tels que le modèle de Dole et Klotz en 1946, Hutchins en 1973, Clark en 1987, Wolborska en 1989. l'exploitation de ces modèles a permis de faire l'étude cinétique, l'étude des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses de passage.

### **IV.2.6.Modèles d'adsorption en mode dynamique**

#### **IV.2.6.1.Modèles de Bahart et Adams**

L'étude de l'adsorption par différents chercheurs a débuté par l'étude de l'adsorption des gaz sur des solides, mais par la suite, l'étude a été développée pour les liquides. Bohart et Adams, ont développé un modèle d'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif ; ils ont établi des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est à dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche de l'adsorbant.

La baisse de la capacité d'adsorption résiduelle (a) du charbon actif en fonction du temps est donnée par l'équation :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -K \cdot a \cdot C \quad 37$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du film diminue selon l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{K}{U} a C \quad 38$$

Où :

a : capacité d'adsorption résiduelle

K : constante de vitesse d'adsorption

U : vitesse d'écoulement du fluide

L'intégration de la dernière équation conduit à l'équation de Bohart et Adams :

$$\ln \left[ \frac{CN_0}{C_0 a} \right] = KC_0 t - KN_0 \frac{z}{U} \quad 39$$

Avec :

N<sub>0</sub> : Capacité maximum d'adsorption

z : hauteur du lit adsorbant.

En portant :

$$\ln \frac{C}{C_0} = f(t) \quad 40$$

On calcule la constante de vitesse K et la capacité maximale N<sub>0</sub>.

**IV.2.6.2. Le modèle de Clark**

Le modèle de Clark est un modèle basé sur l'équation de transfert de masse ainsi que sur la relation de Freundlich pour le calcul des paramètres  $K_F$  et  $1/n$ . L'équation qui en résulte est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial X} = -\frac{K_T}{U} (C - C_e) \quad 41$$

Où :

U : vitesse d'écoulement du fluide.

$K_T$  : coefficient de transfert de masse.

**IV.2.6.3. Modèle de Thomas**

C'est le modèle le plus cité en littérature, il est utilisé pour la biosorption et l'adsorption des composés organique, inorganique et métaux lourds .

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{M \cdot Q_0 \cdot k_{th}}{D} - K_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad 42$$

En traçons la courbe  $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$  en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle Thomas à savoir  $K_{th}$  et  $Q_0$ .

$C_0$  : Concentration initiale du polluant ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

M ; masse du biosorbant ou biomasse (g).

$K_{th}$  ; Constante de Thomas ( $\text{l.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ).

$Q_0$  : Capacité maximale du soluté sur la biomasse ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

D ; Débit d'alimentation en solution de la colonne ( $\text{l.h}^{-1}$ ).

T : temps de percée en relative à la concentration C à la sortie de la colonne (h).

**IV.2.6.4. Le modèle BDST**

Ce modèle est utilisé pour analyser les courbes de percée, le modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée  $t$  à la hauteur de la colonne ( $H$ ) en terme des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. l'équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$t = \frac{N_0 \cdot H}{C_0 \cdot V} - \frac{1}{C_0 \cdot K_a} \cdot \ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right) - 1\right] \quad 43$$

Ou :

$C$  : concentration en ion métallique en sortie de la colonne ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

$N_0$  : capacité d'adsorption par unité de volume du lit ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

$V$  : Vitesse linéaire ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

$K_{\text{ads}}$  ; Constante d'adsorption du modèle de BDST ( $\text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

#### **IV.2.7. Courbes de percée**

##### **IV.2.7.1. Principe**

L'application à l'entrée d'une colonne chromatographique d'un échelon de concentration d'une espèce donnée entraîne une distribution interne des concentrations en fonction de la position dans la colonne à un instant donné  $t$ . La représentation de l'évolution de la concentration en fonction du temps (ou du volume) en sortie de la colonne (à  $z = H$ ) est couramment appelée courbe de percée.

Une courbe de percée est caractérisée par son temps (ou volume) de percée appelé aussi temps (ou volume) stœchiométrique. Le temps de percée représente la moyenne de la distribution des temps (ou volumes) de sortie de la concentration entre 0 et  $C_0$ .

Une courbe de percée est caractérisée par son temps (ou volume) de percée appelé aussi temps (ou volume) stœchiométrique. Le temps de percée représente la moyenne de la distribution des temps (ou volumes) de sortie de la concentration entre 0 et  $C_0$ . Le volume stœchiométrique  $V_s$  peut être déterminé par l'équation.

$$V_s = \frac{\int_0^{C_0} (V - V_p) dC}{C_0} \quad 44$$

Avec  $V_p$ , volume poreux du lit dans la colonne,  $V$  volume appliqué jusqu'à  $C/C_0=1$ .

#### IV.2.7.2. Paramètres de mesure de la courbe de percée

##### a. Temps de contact en fût vide

Le temps de contact est considéré par beaucoup comme la variable clé dans la conception et l'opération des bioréacteurs. Comme le temps de contact réel est souvent inconnu, il est remplacé par le EBCT (Temp de contact en fût vide). Ce dernier se calcule en divisant le volume occupé par le lit filtrant par le débit d'alimentation du filtre :

$$EBCT = \frac{V_{CAB}}{Q} = \frac{h}{v} \quad 45$$

Où :

$EBCT$  = temps de contact en fût vide (min)

$V_{CAB}$  = volume de média dans le filtre ( $m^3$ )

$Q$  = débit de filtration ( $m^3/min$ )

$h$  = hauteur du lit de milieu filtrant du filtre (m)

$v$  = Vitesse de filtration (m/min)

##### b- Le nombre de volume du lit

La conception d'un système d'échange ionique est basée sur plusieurs facteurs dont le temps de contact en fût vide, la vitesse superficielle et le débit volumique exprimé en multiples du volume du lit filtrant par heure (BV/h ou BV = bed volume).

Le « bed volume » (BV) est le volume du lit dans un réacteur cylindrique. Est décrit par les formules suivantes :

$$\text{Nombre de volumes du lit} = \frac{\text{volume de la solution traité}}{\text{volume de l'adsorbant dans le lit}} \quad 46$$

$$\text{Nombre de volumes du lit} = \frac{\text{Temp de fonctionnement}}{\text{Temp de contact en fût vide}} \quad 47$$

**IV.2.8. Matériels et méthodes**

Le charbon actif granulaire utilisé dans cette étude un charbon de commerciale de dimensions 12 à 20 mesh de marque « Darco » produit par de la société Sigma Aldrich Avant son utilisation ,le charbon actif est lavé avec de l'eau bi distillée et séchée à une température 120 ° C pendant 24 heures.

**IV.2.8.1. Réactifs utilisés**

- Nitrate de nickel
- NaOH
- HNO<sub>3</sub>

**IV.2.8.2. Isolation du biofilm bactérien**

Une pure culture de bacillus ciculans a était isolé du sable d'une région du littoral algérien.

**a. Composition de milieu nutritif**

Les nutriments nécessaires à la croissance du microorganismes ont été fournis par un milieu minéral de composition suivante :

- [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na]=2000 mg/L.
- [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>]= 500 mg/L
- [KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]= 500 mg/L,
- [CaCl<sub>2</sub>]= 200 mg/L
- [MgSO<sub>4</sub>]= 200 mg/L
- pH=7 .
- T=25°C.



**IV.2.8.3. Etude de l'adsorption en mode statique****a. Dispositif expérimental**

L'étude en régime statique a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité plongé dans un bain thermostaté, et agité. Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur agité. L'agitation de ce dernier est réalisée grâce à un agitateur mécanique, la température est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

**IV.2.8.3.1. Etude de l'adsorption en mode discontinu**

Les tests expérimentaux des isothermes d'adsorption ont été obtenus comme suit.

La première étape consiste dans la détermination du temps d'équilibre en utilisant toutes les expériences ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit précédemment. Dans le réacteur, on introduit un volume de 1 litre de la solution contaminée par le métal que l'on veut doser. Des concentrations de 0.25 mg/l jusqu'à 5 mg/l en ions nickels ont été choisies. On règle l'agitation et on maintient la température constante (Enfin, on ajoute 1 g de l'adsorbant et on commence l'agitation.

Des prélèvements en fonction du temps ont été effectués avec une pipette jaugée de 1 ml jusqu'à avoir une concentration constante en .

► Une masse de 0,7 g du CAG et du mélange CAG/biofilm a été mis en contact avec un volume fixe d'une solution de nickel de concentration initiale 5 mg/L jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

► Les études de d'adsorption seront réalisés à une force ionique de 0,01M (ajouté sous forme de NaCl) et à différentes températures (5°C, 15°C, 25°C) et à différents pH (5, 7 et 8).

Les temps de contact ont été sélectionnés sur la base des expériences préliminaires, ces différents tests prouvent que l'équilibre est atteint au bout de 4 heures pour CAG et le biofilm et 1h30min pour les mélanges biofilm/CAG.

► Pour les études des isothermes, une série d'eren meyer de 250 ml seront utilisés pour ces tets, chaque Erlenmeyer a été rempli de 100 mL de solution de nickel de différentes concentration (0,25 à 0,5 - 1,0 - 2,5 et 5,0 mg / L).

► Une quantité connue d'adsorbants (CAG et du biofilm/ CAG) de masse variant de (0,05 0,1 à 0,15 et 0,2 g) a été ajoutée pour chaque Erlenmeyer et agitée pour les périodes de temps.

► Après l'agitation, la solution est filtrée et analysés par un Spectromètre d'absorption atomique muni d'une flamme en acétylène air à une longueur d'onde de 228,8 nm.

► Les échantillons de biofilms utilisés pour la biosorption ont été séparés du sable.

83 mg de la biomasse séché est ajouté dans des fioles de 100 ml de solutions aqueuses de nickel de concentrations de 0,2 - 0,5 - 1,0 - 2,0 et 5,0 mg / L.

Les mélanges ont été placés pendant six heures sous agitation jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

► Les mélanges seront ensuite filtrés à travers une membrane de 0,45  $\mu\text{m}$  pour éliminer la biomasse.

La concentration du nickel filtré est déterminée par la méthode de dosage utilisant la spectrscope d'absorbtion atomique

Après deux jours de circulation du milieu de culture à travers le sable et les colonnes du CAG, le milieu de culture a été remplacé par une solution contenant 0,5 mg/L de Ni (II) pour les études d'absorption par le biofilm/CAG, biofilm (colonne de sable) et CAG. .

#### **IV.2.9. Méthodes analytiques utilisés**

La concentration des ions de nickel sont mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA), spectrométrie de masse.

Les mesures de pH de la solution, la conductivité et la température étaient faites en utilisant un pH-mètre, et conductimètre respectivement. Les forces ioniques ont été calculées en utilisant une corrélation entre la conductivité et la force ionique des solutions standard de NaCl.

##### **IV.2.9.1. Méthodes expérimentales d'adsorption en colonne**

###### **A. Principe des études de transfert en colonnes de laboratoire**

L'approche développée dans cette étude est une approche de dynamique des systèmes basée sur l'utilisation de colonnes de laboratoire permettant l'étude monodimensionnelle du transport de solutés ou de particules dans des conditions physiques et chimiques rigoureusement contrôlées (volume et densité du milieu poreux sec, débit d'injection, teneur en eau, solutions d'injection,...).

Le principe expérimental consiste en l'injection d'un signal (colloïdes, traceur, métaux...) selon une fonction d'entrée connue (dans notre cas un créneau de concentration) dans une colonne remplie d'un milieu poreux, et ensuite à analyser la réponse en sortie ou courbe de percée.

Le signal d'entrée est un créneau de soluté ou de particules, de concentration  $C_0$  et de durée  $dt$ .

La concentration de soluté en sortie de colonne en fonction du temps est souvent appelée courbe d'éluion du soluté, ou courbe de percée.

La comparaison de la forme du signal de sortie et du signal d'entrée, ainsi que l'analyse des temps de séjour et des bilans de masse, permet d'identifier et de quantifier les phénomènes impliqués dans le transport et la rétention du soluté ou des particules au cours de leur transfert dans la matrice poreuse.

### **B. Préparation des colonnes**

Les colonnes utilisées sont des colonnes en verre de chromatographie (de dimensions  $L = 520$  mm de hauteur et 150 mm de diamètre

Les colonnes sont équipées de deux pistons dont l'extrémité qui est mise en contact avec le milieu poreux est protégée par une grille plastique recouvert d'une membrane en nylon (diamètre des pores 10  $\mu\text{m}$ ).

L'étanchéité est assurée grâce à des joints caoutchouc.

## **IV.2.10. Discussion des résultats**

### **IV.2.10.1. Etude de l'effet du pH sur la fixation du nickel**

#### **a. Etude de la validité des modèles de freundlich et langmuir**

Les valeurs calculées des coefficients de régression ( $R^2$ ) à différentes valeurs de pH sont indiquées dans le tableau 21.

Selon les résultats obtenus le modèle de Langmuir présente de meilleurs résultats pour l'adsorption du Ni(II) sur le CAG et le biofilm, car les valeurs des coefficients de régression sont plus élevés par rapport au modèle de Freundlich.

Pour l'adsorption de Ni (II) sur le mélange CAG / biofilm, les coefficients de régression pour le modèle de Freundlich sont supérieurs par rapport au modèle de Langmuir.

**Tableau 21** Coefficients de corrélation ( $R^2$ ) selon les deux modèles de langmuir et Freundlich pour l'adsorption de Ni (II) sur la CAG, biofilm et le CAG /biofilm à différents pH.

PH	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	GAC	Biofilm	CAG/Biofilm	CAG	Biofilm	CAG/Biofilm
5.5	0.9245	0.861	0.6653	0.8549	0.8314	0.8329
7.0	0.8922	0.8565	0.6878	0.8747	0.8295	0.8152
8.0	0.9153	0.8823	0.6547	0.8431	0.8162	0.8571

Sur la figure 68, nous constatons que l'adsorption du nickel sur les biofilms immobilisés sur le CAG donne de meilleurs résultats par rapport aux adsorptions sur le CAG ou biofilm.

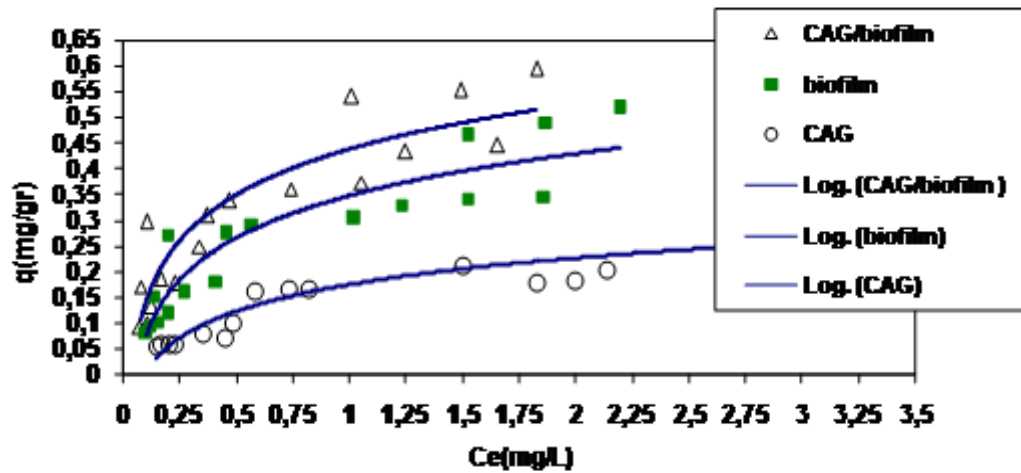


Figure 68: Isothermes d'adsorption de Ni(II) sur CAG , Biofilm et CAG/Biofilm

La figure 69 montre l'influence du pH de la solution sur le niveau d'équilibre d'absorption.

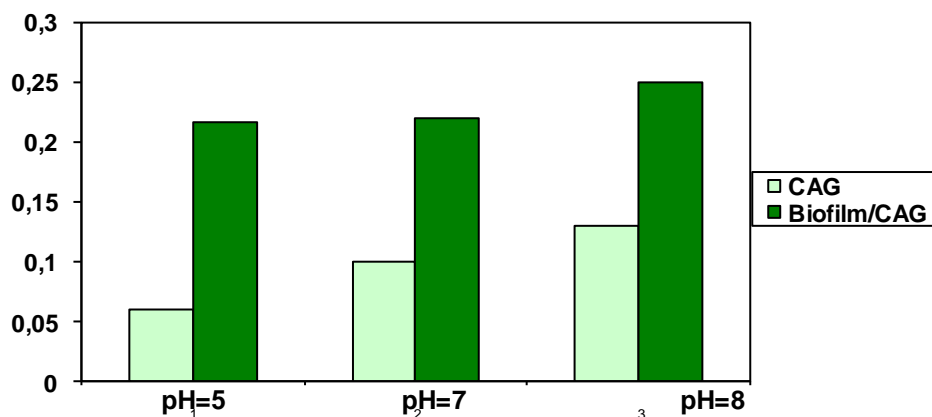


Figure 69: Quantité adsorbée du nickel par le CAG et le CAG/Biofilm à différents PH

Les expériences ont été réalisées pour les valeurs de pH inférieur au pH de précipitation de l'hydroxyde de nickel

L'adsorption de Ni (II) sur le CAG augmente avec le pH, ceci peut être expliquée sur la base d'une diminution de la concurrence entre les protons  $H^+$  et les ions  $Ni^{+2}$  sur les sites de surface et par la diminution de la charge de surface positive, qui se traduit par une baisse de la répulsion coulombienne.

Par ailleurs, pour un pH=8, nous constatons un faible effet d'adsorption du nickel sur le mélange CAG/Biofilm

#### IV.2.10.2. Etude de l'effet de la température sur la fixation du nickel

La figure 70 montre l'effet de la température sur la fixation du nickel sur le CAG et le mélange CAG/Biofilm

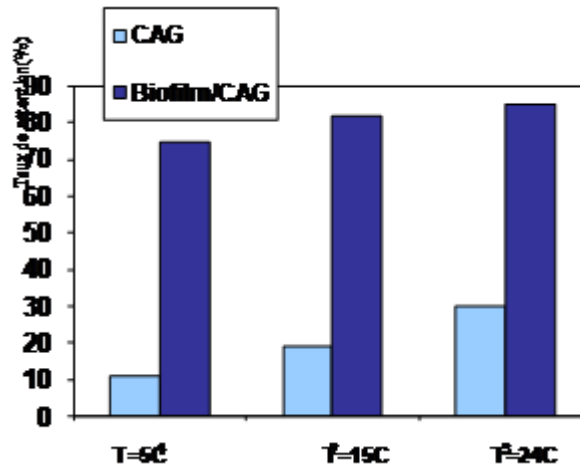


Figure 70 : Effet de la température sur la fixation du nickel

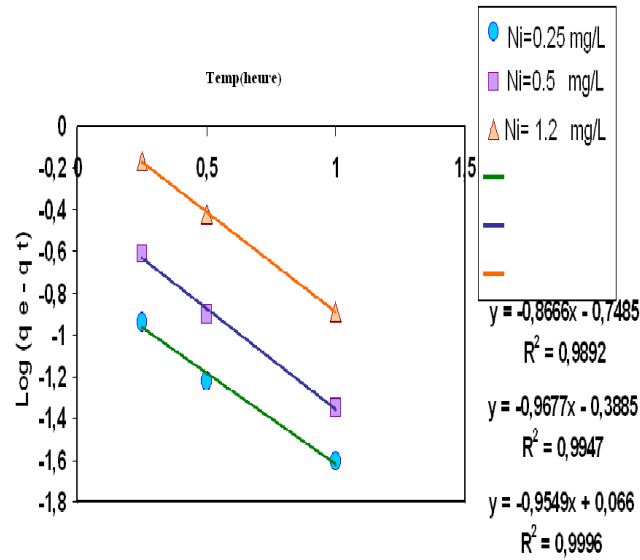
Autrement dit, la présence du biofilm, estimé à environ 80 mg (poids sec) par gramme de CAG, entraîne une augmentation de 2 à 3 fois dans le Ni (II) par rapport à l'absorption simple (en absence de biofilm) CAG.

En outre, l'adsorption du nickel augmente avec l'élévation de température de 5 à 24°C, ce qui implique que l'activité métabolique est le premier facteur de l'accumulation des ions nickel par le système biofilm-CAG et que le processus est endothermique.

##### IV.2.10.2.1. Etude cinétique

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le modèle du premier ordre de Lagergren (Eq 34 du chapitre IV) présente une meilleure linéarisation des courbes représentant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  dans la gamme de concentration en ions nickel étudié.

Pour l'adsorption de Ni (II) sur le biofilm / CAG, le tracé de la courbe représentant  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction de "t" donne une ligne droite comme (voir fig. 59).



**Figure 71:** Courbe représentant  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour l'adsorption du nickel sur le mélange CAG/biofilm à pH=7.

Le coefficient d'adsorption ( $K_{ad}$ ) pour CAG, biofilm et le biofilm/CAG ont été calculées sont présentés dans le tableau 22.

**Tableau 22:** les Constantes de vitesse d'adsorption à l'aide du CAG et du biofilm / CAG

Concentrations en nickel (mg/L)	$K_{ad}$ (L/Min.)	
	Biofilm/CAG	CAG
0,25	2,1991	1,048
0,5	2,2280	1,1080
1,2	1,9957	0,6819

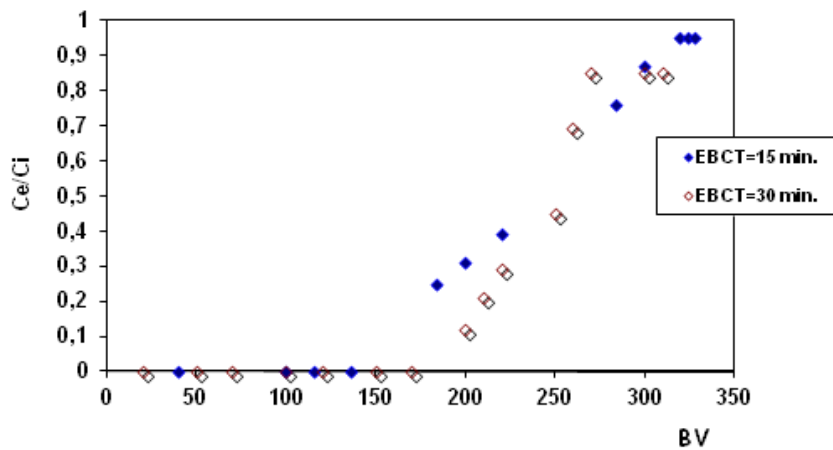
Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption peuvent être utilisé pour la comparaison entre les biofilms/CAG, et le CAG au Nickel adsorber en solution aqueuse.

Les données indiquent que le mélange biofilm / CAC possède le taux d'adsorption est plus élevés, car les valeurs de la  $K_{ad}$  pour le mélange Biofilm / CAC est 2 à 3 fois plus élevé que ceux avec le. CAG.

Les concentrations normalisés des effluents de nickel ( $C_e / C_i$ ) par rapport au nombre de volumes de lit traités par 0,25 mg Ni / L par le biofilm / CAG dans la colonne à pH= 7 sont présentés dans la figure 72.

Cette courbe sera appelée courbe de perçage définit par l'équation  $C_e = 0,01 C_i$ .

La courbe de percée a eu lieu à environ à 45, 85 et 180 BV, pour les colonnes biofilm/CAG respectivement a différents temps de contact.



**Figure 72:** la concentration normalisée du nickel en fonction du nombre de volumes du lit à différents temps de contact en fut vide

L'élimination des ions nickel par la colonne contenant CAG/Biofilm augmente de 400% .

#### IV.2.11.. Conclusion

Le charbon actif granulaire (CAG) est connu comme un excellent adsorbant des polluants organiques et des métaux lourds se trouvant dans les eaux contaminés.



Dans cette étude, il a été démontré qu'avec un biofilm attaché à la surface du charbon actif granulé, le taux d'absorption et la quantité des ions nickel extraits des solutions sont assez élevés.

En conséquence, en immobilisant les biofilms bactériens, l'extraction du métal peut être combinée avec l'adsorption des contaminants tels que d'autres résidus organiques. La biosorption a le potentiel d'assurer une décontamination économique en métal de faible concentration.

Cependant, il ya d'importantes possibilités dans les procédés industriels et environnementaux à partir de métal imprégné sur des surfaces du CAG, car ils peuvent utilement accroître l'activité de la surface de contact.

Si l'intention est d'éliminer les métaux des cours d'eau contaminés, alors idéalement ces biofilms devraient avoir une structure assez large pour ne pas nier les caractéristiques d'adsorption de la surface du carbone pour d'autres contaminants, tels que les résidus organiques.

# CHAPITRE V

**CHAPITRE V: EFFET DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE SUR  
LA RETENTION DES IONS  $Pb^{+2}$  PAR NANOFILTRATION**

**Introduction**

Le plomb est considéré comme l'un des cibles majeures des polluants métalliques, il représente un vrai danger pour l'environnement, et suscite une attention particulière. L'amélioration du rendement d'élimination du plomb par nanofiltration est lié à sa nature chimique (voir figure 9 du chapitre I), et des différentes combinaisons avec les composants des eaux naturelles, en l'occurrence la matière organique naturelle qui peut former un complexe de taille relativement supérieur par rapport aux diamètres des pores de la membrane de nanofiltration.

Les acides humiques représentent la fraction majoritaire de la matière organique dissoute. Ils possèdent la capacité d'interagir avec des ions métalliques pour former des complexes dans l'eau.

La complexation du plomb avec l'acide humique a été étudiée par J. Pinheiro qui a trouvé que dans un milieu acide, le plomb est fortement complexé avec l'un des composants majeur de la matière organique naturelle qui est l'acide humique, cependant il a été constaté aussi que dans les mêmes conditions, le cadmium forme aussi un complexe moins stable avec l'acide humique, si l'intérêt majeur du phénomène de complexation est d'éliminer le plomb par la matière organique naturelle alors quelle serait l'impact sur les mécanismes de rétention du plomb par une membrane de nanofiltration ?

**V.1. Objectif de l'étude**

L'objectif de cette recherche est l'étude de l'effet de la matière organique naturelle extraite à partir d'une eau de mer sur la rétention du plomb par nanofiltration. Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé des tests sur un prototype d'une unité pilote nanofiltration.

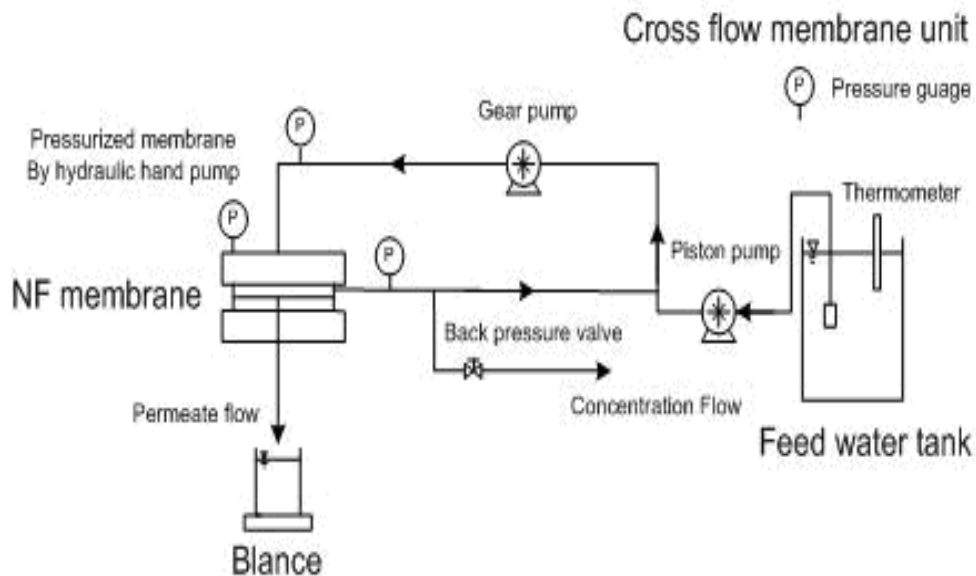
Notre étude est liée à l'effet combiné de la matière organique naturelle et les ions de  $Pb^{+2}$  sur les variations du flux normalisé en se basant sur des tests, mais aussi l'effet de la

force ionique ainsi que l'effet de compétition des ions cadmium qui peuvent aussi se complexer avec l'acide humique dans les mêmes conditions, les tests se sont réalisés à un pH=4 et une température ambiante de 21,7°C

## **V.2. Description de l'unité pilote**

L'unité pilote de type osmonics représenté dans la figure 73, est formé des éléments suivants :

- Une cuve d'alimentation
- Deux pompes dont :
  - Une pompe d'alimentation
  - Une pompe de retour de la saumure
- Une cellule pressurisée de la membrane de nanofiltration.
- Une balance permettant de mesurer le débit du perméat



*Figure 73: Schéma de principe de l'unité pilote de nanofiltration*

### **V.3.1. Caractéristique de la membrane**

En accord avec la fiche technique de la membrane de type ESNA1-4040, la pression maximale de fonctionnement est de l'ordre de 600psi soit (4,16 MPa), le débit maximal de fonctionnement est de 3,6 m<sup>3</sup>/h, la température maximale requise est de

45°C et la gamme de pH se situe entre 1 à 12, la surface active de la membrane est de 41.38cm<sup>2</sup>

### **V.3. Matériels et méthodes**

#### **Matériels utilisés**

- pH mètre
- Conductimètre
- Analyseur de carbone organique total
- Spectrophotmètre d'absorbtion atomique

#### **Réactifs utilisés**

- Chlorure de plomb (Reagent grade)
- Chlorure de sodium
- Solution HCl (0.1M)
- Chlorure de cadmium (Reagent grade)

### **V.3.2. Extraction et fractionnement de la matière organique**

La présence de la matière organique, classés comme des particules de masse molaire élevée, est omniprésent dans l'environnement aquatique et est des plus préoccupantes pour production d'eau potable. La matière organique peut être trouvé dans la plupart des eaux naturelles à des concentrations de 0,1 à 100 mgC / L (Frimmel, 1998) et dans les eaux usées domestiques supérieure à 20 mgC / L .

Les substances humiques (SH) sont la fraction dominante de la matière organique dans les eaux. HS sont composées d'humine (insoluble), de l'acide humique (HA) (insoluble à pH 1) et d'acide fulvique (FA) (soluble à un pH).

La caractérisation physique et chimique de la matière organique aquatique intéresse un grand nombre de disciplines scientifiques. Dans les environnements aquatiques marins ou continentaux, la matière organique se présente sous la forme d'un continuum d'espèces de tailles et de masses moléculaires qui donne à toute séparation un caractère opératoire que l'analyse et son interprétation doivent prendre en considération, qu'il

sagisse de ses composantes biogéniques (biogéomarqueurs) ou anthropogéniques (micropolluants organiques).

La séparation par filtration frontale à 0,45 µm qui présente un grand nombre d'avantages pratiques achoppe dans de très nombreuses situations, en particulier, lors de la présence de colloïdes.

Il s'agit de la séparation granulométrique par filtration frontale ou tangentielle et l'extraction liquide-liquide par un solvant organique ou l'extraction liquide-solide sur des supports tels que les résines (XAD) que nous illustrerons respectivement par le protocole d'analyse des lipides et celui des substances humiques.

### **V.3.2.1. Extraction liquide-solide**

L'extraction liquide-solide est bien adaptée aux substances humiques par simple percolation de l'échantillon d'eau acidifiée à pH=2 sur une colonne de résine XAD.

Le choix de l'adsorbant et le volume que l'on peut percoler et les rendements attendus sont liés à la connaissance du principe de cette méthode.

#### **a. Principe de la méthode**

Les échantillons sont percolés à travers un adsorbant contenu dans une cartouche soit en verre ou en plastique, soit encore dans une colonne métallique.

L'adsorbant retient la matière organique alors que l'eau passe au travers. Les composés sont élués ensuite par un solvant organique ou une solution acide ou basique selon la nature du support solide et des composés recherchés (neutres ou ionisés).

L'extraction liquide-solide est en première approximation un simple processus chromatographique caractérisé par une rétention maximale des solutés lors de leur adsorption (l'eau de l'échantillon est alors la phase mobile) et une rétention minimale lors de leur désorption.

#### **b. Extraction des substances humiques**

Cette méthode est couramment utilisée pour l'isolement des substances humiques dissoutes.

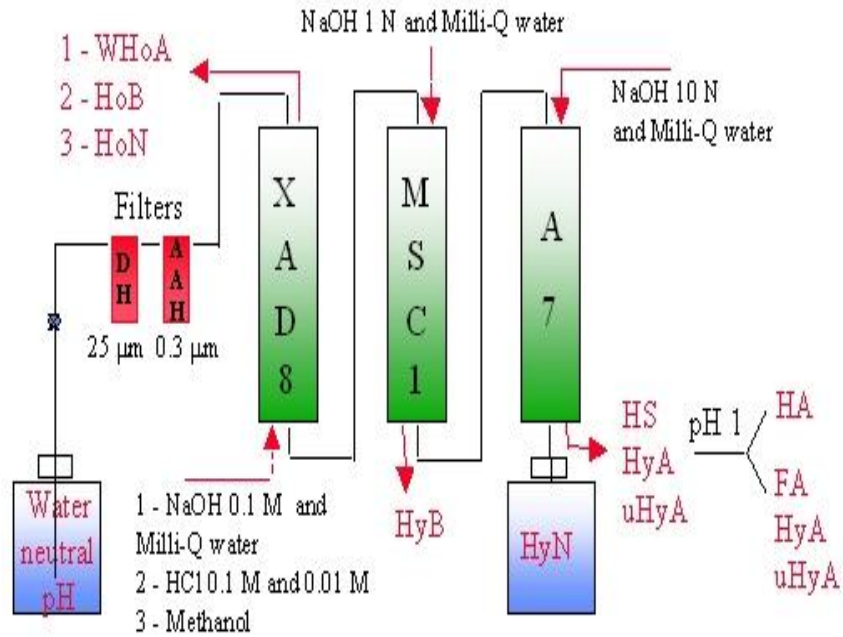
L'eau acidifiée à pH=2 est percolée à travers une résine XAD 2, qui est un polymère de méthylmétacrylate non ioniques qui adsorbent la matière organique en créant des liaisons hydrophobes.

La matière organique adsorbée est alors éluée par une solution aqueuse basique NaOH de concentration 0,2 M, ce qui permet d'isoler une fraction acide hydrophobe (humique et fulvique).

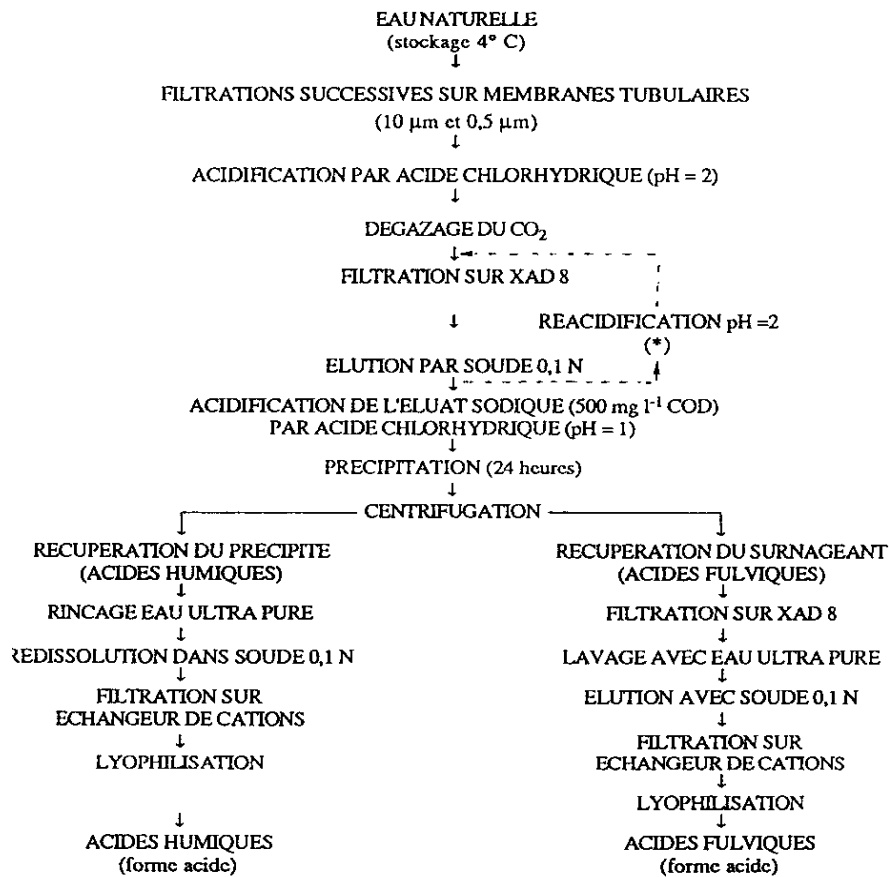
Une élution au méthanol conduit à l'isolement d'une fraction neutre hydrophobe (Hubbertin *et al.* 1994 et références citées).

Ce protocole qui permet d'isoler l'acide humique, insoluble dans l'eau à pH acide et l'acide fulvique qui reste en solution n'est d'ailleurs pas à considérer comme la meilleure méthode mais plutôt comme une méthode de référence.

- D'autres exemples d'extraction liquide-solide de composés organiques des eaux naturelles ont été publiés. Citons l'extraction des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les PCBs et les acides gras sur des colonnes de résine XAD2 et des mousses de polyuréthane (GOMEZ-BELINCHON *et al* 1988) et l'extraordinaire développement des méthodes de préconcentration des micro- polluants organiques sur cartouches de silice greffées, de copolymères de styrène-di vinylbenzène (PRP-1, PLWS ...) ou de carbone graphitisé [86]. Avant utilisation, les solutions de soude sont dégazées pendant quelques minutes par barbotage d'azote. L'eau brute est filtrée sur deux filtres contenant plusieurs types de résines suivant les schémas indiqués ci-dessous.



*Figure 74: Procédure d'extraction de la matière organique*



*Figure 75: Principe de la séparation des acides humiques*



### **V.3.3.Préparation des solutions de mélange Matière organique-plomb**

Les différents solutions MON-Pb et MON-Cd sont préparés puis ajusté avec une solution de HCl (0.1M) jusqu'à une valeur de pH=4.

Avant chaque opération de nanofiltration, les solutions sont stocké pendant 12 heure sous une température de 25°C pour atteindre l'équilibre ionique puis ajusté avec du chlorure de sodium selon la force ionique souhaité.

### **V.4 .Méthodes analytiques utilisés**

L'analyse du plomb et du cadmium sont réalisées avec un Spectromètre d'absorption atomique, pour la matière organique atomique et de mesurer la quantité de matière organique naturelle et d'utiliser la mesure du carbone tout en utilisant un TOC-VCPH (Analyseur du carbone organique total, modèle mini-UV1240, Shimadzu Corporation, Japon)

#### **V.4 .1.Mesure de la teneur en matière organique**

L'analyseur du carbone organique total s'effectue par la méthode TOC-VSH selon la méthode ASTM.

Le COT est défini comme la concentration en mg de carbone/l d'échantillon, c'est une méthode directe pour mesurer la teneur en matières organiques d'une eau. Il consiste à brûler l'échantillon d'eau à 950°C sous l'action de l'oxygène gazeux et de mesurer le CO<sub>2</sub> dégagé, et par suite de mesurer le carbone total (organique et minéral).Le COT est une méthode rapide et présente plusieurs avantages tels que : on peut analyser l'eau quelle que soit sa qualité (de forte salinité, acide, basique, ou contient des composés toxiques).

### **V.5. Les démarches à suivre**

Les tests préliminaires consiste a faire circuler de l'eau distillé dans le système de nanofiltration avec un flux initial de 45 L/m<sup>3</sup>.h, pendant une durée de 250 minutes.

Après ces tests, nous allons faire circuler dans le système des solutions synthétique de plomb, de matière organique et mélange plomb-matière organique

Ces solutions sont préparées dans un milieu acide de pH=4 et une force ionique qui est de 0.01M en NaCl.

La composition chimique de ces solutions est la suivante:

- Une solution de PbCl<sub>2</sub> d'une concentration de 20 ppm.
- Une solution contenant la matière organique de concentration 10 ppm en carbone organique total.
- Une solution formé d'un mélange de 20 ppm en Pb<sup>+2</sup> + 10 ppm en Carbone organique total

### **V.6. Effet de la force ionique sur la variation du flux relatif**

D'après les résultats obtenus dans la figure 76, nous constatons que le mélange formé de 20 ppm en Pb<sup>+2</sup> + 10 ppm en matière organique donne de meilleurs résultats.

Il serait intéressant dans ce cas d'étudier les effets de la variation de la force ionique sur la variation du flux normalisé.

Les différentes forces ioniques sont respectivement 0.005 M, 0.01 M et 0.05 M.

### **V.7. Effet de l'ajout du cadmium sur la variation du flux relatif**

Les résultats obtenus des deux tests précédents, nous permettent de fixer les paramètres (pH, force ionique et la composition de la solution d'alimentation), cependant il est important maintenant de faire un test en présence d'un autre métal tel que le cadmium.

Les différentes composition des solutions d'alimentation étudiée sont :

- 10 ppm de la matière organique
- 10 ppm de pb<sup>+2</sup> + 20 ppm de la matière organique

➤ 10 ppm de  $\text{Cd}^{+2}$ +20 ppm de la matière organique

Le déroulement des tests s'effectue à un pH=4 et une force ionique I=0.01M

### **Mesure du Flux relatif**

Le flux relatif normalisé est le rapport entre le flux du perméat de la solution synthétique par rapport au flux du perméat initial avec circulation de l'eau distillé dans le système pendant une durée de 250 minutes.

### **Mesure du taux de rejet**

La détermination des taux de rejet des paramètres suivants:(conductivité , $[\text{Pb}^{+2}]$ , $[\text{Cd}^{+2}]$ ,COT) est basé sur la mesure de ces paramètres des solutions d'alimentation et du perméat selon la formule suivante :

$$TR(\%) = \left(1 - \frac{P_p}{P_f}\right) \cdot 100 \quad 48$$

$P_f$ : Paramètre mesurer dans la solution d'alimentation

$P_p$ : Paramètre mesurer dans le perméat

V.8. Résultats obtenus

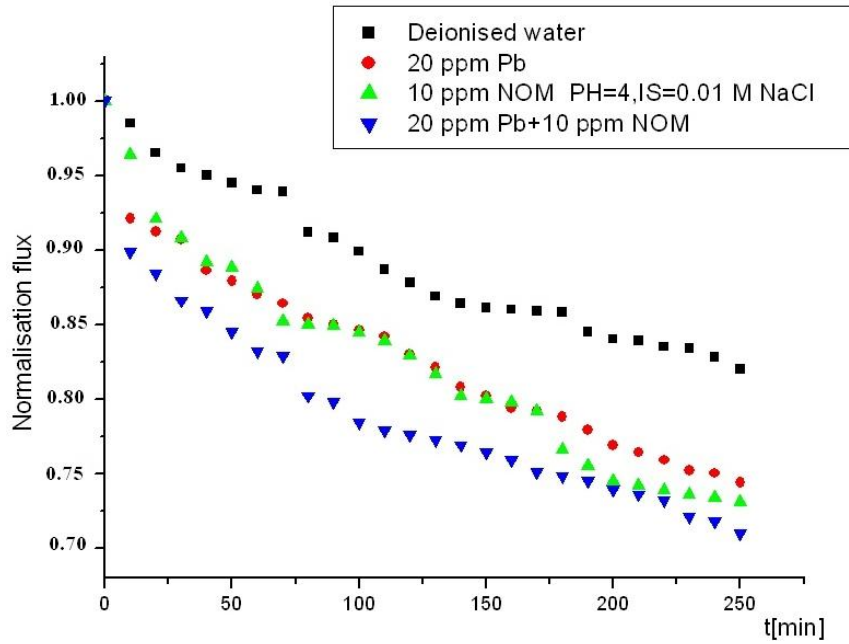


Figure 76: Effet de la composition de la solution sur la variation du flux normalisé

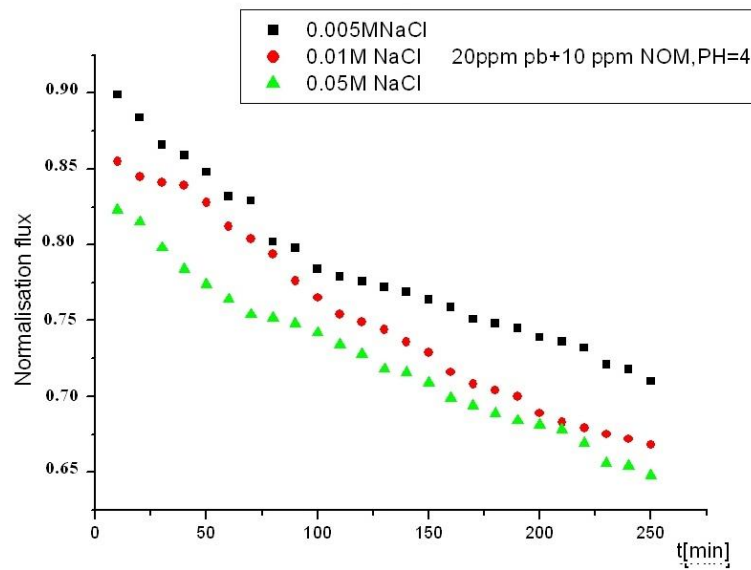
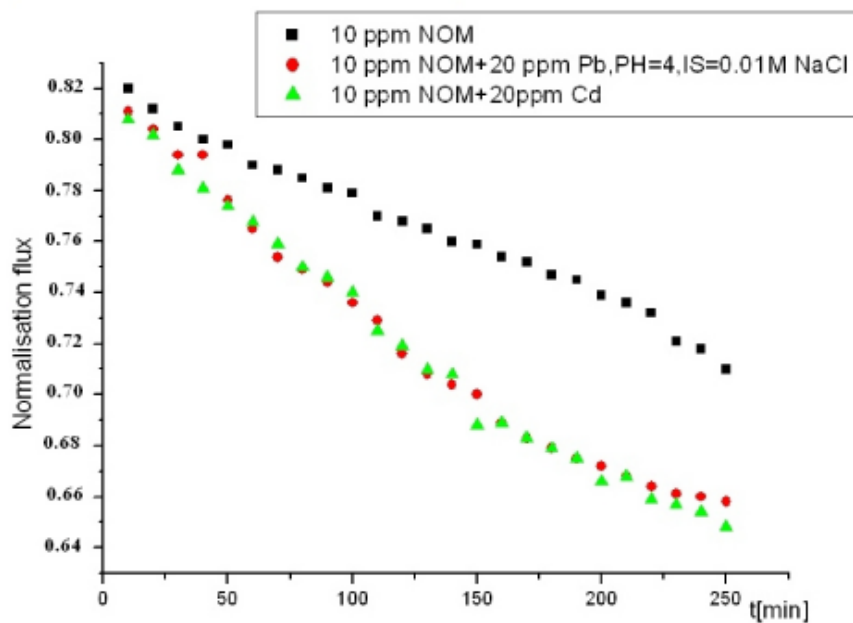


Figure 77: Effet de la force ionique sur la variation du flux normalisé



*Figure 78 : Effet du cadmium sur la variation du flux normalisé*

*Tableau 23 : Etude de la variation des taux de rejet*

Paramètres	Taux de rejet en (%)		
	Conductivité	Pb <sup>+2</sup>	COT
Eau distillée	77.2±1.2	-	-
20 mg/L Pb <sup>+2</sup>	77.3±1.3	89.1±1.1	-
10 mg/L MON	78.6±1.3	-	96.0±0.8
20 mg/L Pb <sup>+2</sup> +10 mg/L MON	82.6±1.3	93.3±1.1	98.3±0.4

**Tableau 24:** Effet du cadmium sur la variation du taux de rejet.

Paramètres	Taux de rejet en (%)		
	Conductivité	Cd <sup>+2</sup> + Pb <sup>+2</sup> (%)	COT (%)
Pb <sup>+2</sup>	82.6±1.3	93.3±1.1	98.3±0.4
Cd <sup>+2</sup>	82.8±2.3	93.2±0.7	84.3±1.9

**Tableau 25 :** Effet de la force ionique sur la variation du taux de rejet

Paramètres (Pb <sup>+2</sup> +MON)	Taux de rejet en (%)		
	Conductivité	Pb <sup>+2</sup>	COT
I=0.005M en NaCl	87.3±1.4	95.3±1.1	93.8±1.3
I=0.01M en NaCl	82.6±1.3	93.3±1.1	98.3±0.4
I=0.05M en NaCl	70.2±2.2	89.7±0.7	90.1±0.7

### **V.9. Discussion des résultats**

La figure 76 montre les effets des ions Pb<sup>+2</sup> et la MON ainsi que le mélange (MON avec les ions Pb<sup>+2</sup>) sur la variation du flux sous les conditions suivante : pH = 4 et I=0,01 M en NaCl.

Les résultats obtenus montrent que la diminution du flux est importante lorsqu'on fait passer une solution mixte de plomb et de matière organique.

Ceci prouve que la matière organique formé de macromolécules d'acide humiques forme des complexes qui se déposent sur la surface de la membrane, en provoquant ainsi le phénomène de colmatage et par conséquent une diminution du flux.

Ces différents résultats sont confirmés dans le tableau 12 où on distingue des valeurs élevées des taux de rejets pour une solution de plomb combinée avec la MON.

Par ailleurs, nous constatons que les valeurs du flux normalisé diminuent avec l'augmentation de la solution (voir figure 77). Cependant, les résultats obtenus dans le tableau 14 montrent que le taux de rejet est plus élevé pour une faible valeur de la force ionique ( $I=0.005M$ ).

Ce résultat prouve que de plus en plus la force ionique augmente, le complexe MON-Pb est plus stable.

La figure 78 montre que la diminution des flux normalisés est la même en présence des deux solutions MON-Pb et MON-Cd.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs des taux de rejets en conductivité et en ions  $Cd^{+2}$  et  $Pb^{+2}$  obtenus dans le tableau 14, cependant nous distinguons que le taux de rejet en TOC est plus élevé en présence de  $Pb^{+2}$  avec une valeur de 98.3% par rapport au taux de rejet qui est de 84.3% en présence de  $Cd^{+2}$ , ceci mis en évidence la réactivité de la matière organique avec les ions  $Pb^{+2}$  en formant des complexes plus stables que ceux avec les ions  $Cd^{+2}$ .

## **V.10. Conclusion**

L'interaction entre les métaux lourds tels que le plomb et le cadmium et la matière organique naturelle provoque une obstruction des pores de la membrane de nanofiltration par la formation d'une couche sur la surface de la membrane, et par conséquent une réduction du flux de solution affectant ainsi l'efficacité de séparation par des membranes de nanofiltration.

De même il a été constaté que les effets de la variation de la concentration du plomb, et la force ionique de la solution peuvent réduire le flux normalisé et influent sur le taux de rejet.

# CHAPITRE VI



<p><b>CHAPITRE VI: ETUDE DES MECANSIMES DE TRANSFERT DU SELENIUM EN ULTRAFILTRATION ET NANOFILTRATION</b></p>
---

### **VI.1.Introduction**

Le sélénium est un élément essentiel dans le cycle de nutrition des êtres vivants mais peut causer dans certains cas des effets nocifs sur la santé (Voir chapitre 1 ).

Selon l'organisation mondial de la santé, la concentration du sélénium admissible dans les eaux potables est de l'ordre de 10 ppb, et de 50 ppb selon les normes européenne.

Ils existent plusieurs méthodes de traitement du sélénium en solution aqueuse à des niveaux supérieur à 10 ppb, comme la coagulation , les résines échangeuse d'ions et les techniques membranaires qui représentent une alternative importante dans le domaine de dépollution des eaux[44].

La séparation du sélénium par membranes dépend de sa particularité chimique ; car ils est présent en solution sous différents espèces qui dépendent du pH (Voir Figure 8 du chapitre 1).

Les espèces majoritaires sont les ions sélénates(+6) et sélénites (+4) qui possèdent des degrés d'oxydation différents ; et des modes de transfert différent dans les milieux naturels, et par conséquent il serait intéressant aussi de comprendre le mécanismes de transfert de ces espèces au niveau des membranes de nanofiltration et ultrafiltration .

Généralement, les deux mécanismes d'élimination des solutés par nanofiltration en solution aqueuse sont :

- l'exclusion par effet stérique basé sur des informations sur les dimensions et la distribution des pores au niveau de la surface membranaire.

- La répulsion électrostatique, qui résulte de l'interaction entre la charge du soluté et la charge de la surface membranaire.

Dans ce travail, nous allons déterminer les paramètres importants qui influent sur les mécanismes de transfert, en l'occurrence le coefficient de transfert de masse, le coefficient de diffusion des ions sélénites et sélénates et cela afin de déterminer les conditions de leurs éliminations optimales afin de prédire les performances d'élimination du sélénium par ces membranes.

## **VI.2.Objectifs de l'étude**

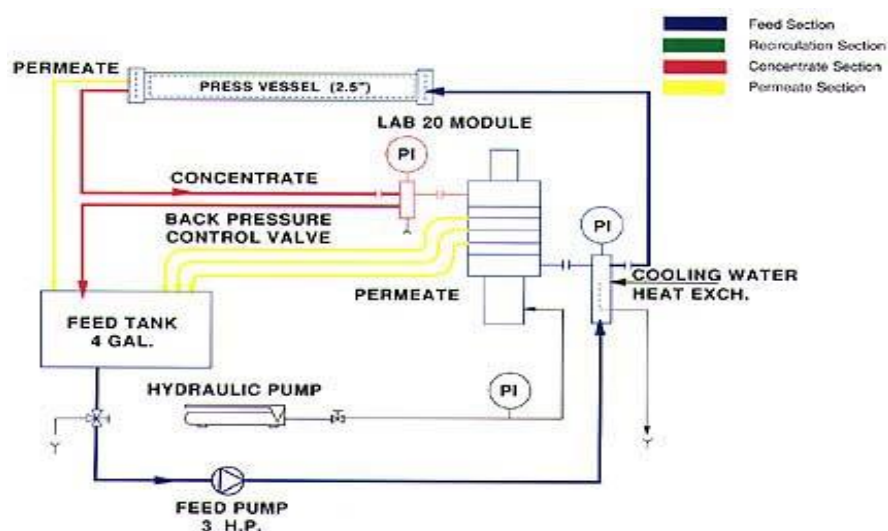
Nous allons étudier en particulier les phénomènes suivants :

- ▶ Les phénomènes d'interaction entre le sélénium et les membranes d'ultrafiltration et nanofiltration.
- ▶ L'effet du type de module sur les mécanismes de rétention du sélénium.
- ▶ L'effet du pH sur le transport du sélénium au sein des membranes d'ultrafiltration et nanofiltration

## **VI.3.Description de l'unité pilote**

Le pilote de filtration est équipé d'un système de séparation pour les différents cas (ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) et sous deux configurations de modules à membranes planes et enroulés spirales (voir partie du chapitre). Le prototype est équipé des éléments suivants :

- Un tube de pression comprenant un module, un système de récupération de l'énergie, une cuve d'alimentation de volume 15L, une pompe munie d'un régulateur de pression



*Figure 79: Schéma de principe de fonctionnement de l'unité pilote*

Les essais se sont déroulés à différentes valeurs de pH, avec une variation des paramètres hydrodynamiques (Flux du perméat, vitesse tangentielle).

### **VI.3.1. Les principaux caractéristiques de membranes utilisé**

Une membrane de nanofiltration (ESNA(Hydraunautics)) et deux membranes d'ultrafiltration de type (PW et GM seront utilisées dans cette étude.

Les principaux propriétés des membranes sont énumérées dans le tableau suivant :

*Tableau 26 Propriétés des membranes*

Membranes	Matériaux	MWCO (Dalton)	Potentiel zéta (mV) à pH= 7.0	flux (l/jour- m <sup>2</sup> -kPa)	Angle de contact(°)
GM (UF)	Polyamide TFC	8000	-45.09	4.34	61.0
PW(UF)	Polyethersulfonate	10000	-29.11	28.22	73.9
ESNA(NF)	Polyamide TFC	250	-9.90	2.35	63.0

## **VI.4.Détermination des coefficients de perméabilité et de réflexion**

### **VI.4.1.Aspect théorique de l'étude**

Dans cette étude théorique, nous allons présenter les différentes formules qui nous permettent suivre la variation du coefficient de réflexion en fonction du rapport  $\frac{J_0}{K}$ , en se basant sur le modèle thermodynamique de transfert de Kadem et kataclsky, qui est basé sur principe de transfert du soluté au sein d'une membrane par les phénomènes de convection et diffusion (Voir Partie du chapitre1)..

### **VI.4.2.Méthode de détermination du rapport $\frac{J_0}{K}$**

Le rapport  $\frac{J_0}{K}$  dépend des variations des paramètres hydrodynamiques comme le flux du perméat et le coefficient de transfert de masse.

Les équations suivantes nous permettent de calculer le flux du perméat  $J_0$  et le coefficient  $K$  :

$$J_0 = \frac{Q_p}{A_m} \quad 48$$

$$k = 1.62 \left( \frac{UD^2}{d_h L} \right)^{0.33} \quad 49$$

$Q_p$  : Débit du perméat (m<sup>3</sup>/sec)

$A_m$  : Surface de la membrane (cm<sup>2</sup>)

$J_0$  : Flux du perméat

$J_v$  : Flux du solvant

$J_s$  : Flux du soluté

$K$  : Coefficient de transfert de matière

$U$  : Vitesse d'écoulement tangentiel (cm/sec)

$D$  : Coefficient de diffusion du soluté (cm<sup>2</sup>/sec)

$d_h$  : Diamètre hydraulique (cm)

$L$  : Longueur du module (m)

les paramètres cités dans les équations 48 et 49 sont déterminés expérimentalement à l'exception du coefficient de diffusion qui est déterminé par l'équation de Stokes-Einstein (voir Eq du chapitre 1), en tenant compte des rayons des solutés (les ions sélénites et sélénates) obtenus dans la littérature.

### **VI.5. Méthodes de détermination des paramètres de transfert du soluté dans la membrane**

Nous avons utilisé le modèle de thermodynamique irréversible de Kedem-Katchalsky pour déterminer le coefficient de réflexion et la perméabilité moyenne du soluté ( $P_m$ ) qui traverse la membrane.

Pour décrire ces caractéristiques de transport, le flux du soluté peut être exprimé par l'équation proposée par Kedem et Katchalsky (voir eq chapitre).

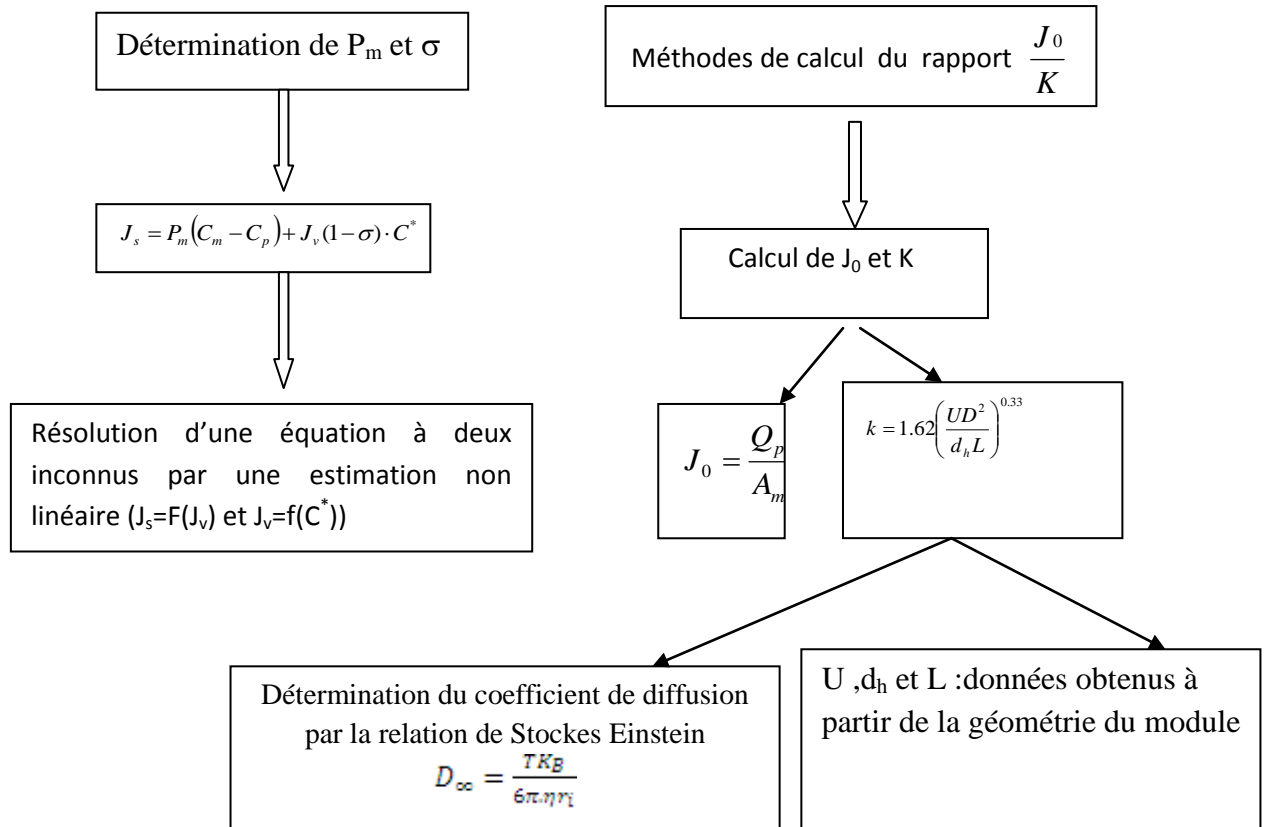
le coefficient de réflexion (qui est une mesure de la sélectivité d'une membrane pour un soluté), et la concentration moyenne logarithmique

$$C^* = \frac{C_m - C_p}{\ln \frac{C_m}{C_p}}$$

50

L'utilisation de paramètres déterminés expérimentalement à différentes  $J_0 / k$ , y compris les ratios  $(C_m - C_p)$ ,  $J_s$ ,  $J_v$ , et  $C^*$ ,

$P_m$  peut alors être déterminée par une estimation non linéaire en trois dimensions de  $J_s$  en fonction de  $J_v$  en fonction de  $C^*$ .



**Figure 80** Méthodes de calcul des paramètres  $\frac{J_0}{K}$ ,  $P_m$  et  $\sigma$

**VI.6. Détermination des rendements d'élimination du sélénium**

Les rendements d'élimination des ions sélénites et sélénates seront déterminé selon l'équation suivante :

$$R = 1 - \frac{C_{\text{perméat}}}{C_{\text{alimentation}}}$$

51

Ou :

$C_{\text{perméat}}$  : Concentration du soluté dans le perméat (ppb)

$C_{\text{alimentation}}$  : Concentration du soluté dans la solution d'alimentation (ppb)

R : Rendement d'élimination du soluté .

**VI.7. Démarche expérimentale**

**a. Réactifs utilisés**

- Sélénate de sodium décahydraté ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).
- Sélénite de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$ .
- Hydroxide de sodium  $\text{NaOH}$

**b. Matériels utilisés**

- Etuve de séchage et de stérilisation.
- Balance analytique de précision.
- pH mètre de paillasse.
- Fioles jaugés
- Béchers
- Entoirs.

**VI.7.1. Préparation des solutions synthétiques de sélénium**

Les solutions synthétiques des ions  $\text{SeO}_4^{-2}$  et  $\text{SeO}_3^{-2}$  sont préparés par dissolution d'une quantité connue de sélénite de sodium et sélénate de sodium dans l'eau distillé.

Les solutions synthétiques des ions sélénites et sélénate de concentrations  $100\mu\text{g/L}$  sont préparés par dilution successive à partir des solutions mères.

Ces solutions seront ajustées à différentes valeurs de pH compris entre 4,7 et 10.

L'ajustement du pH sera effectué par l'ajout de quelque gouttes de solutions  $\text{NaOH}$  ou  $\text{HCl}$ .

**VI.7.2. Méthodes analytiques utilisés**

Les concentrations du sélénium sont mesuré grâce à un spectromètre d'absorption atomique (PERKIN ELMER FLAS 400) muni d'un générateur d'hydrure (PERKIN EMER 5100 ZL) .

### **VI.7.3. Protocole de déroulement des tests sur l'unité pilote**

Les tests se déroulent sous différentes conditions de fonctionnement, avec un suivi de la variation du rapport  $\frac{J_0}{K}$ .

Le test initial consiste à faire circuler de l'eau distillée afin de déterminer le flux initial du perméat  $J_0$ ,

Le rapport  $\frac{J_0}{K}$  au cours de la période du test est conditionné par un réglage de la vitesse tangentielle grâce à un variateur de vitesse.

Des solutions synthétiques de sélénite et de sélénate de concentrations 100 µg/L sont mis dans la cuve d'alimentation et filtré sous différentes conditions valeurs de PH situées entre (4,7 et 10), sous des vitesses variables et avec différentes configurations membranaires (modulé à plaque et module spirale) en utilisant les membranes d'ultrafiltration de type ESNA et deux membranes d'ultrafiltration de type GW et PW.



VI.8. Résultats obtenus

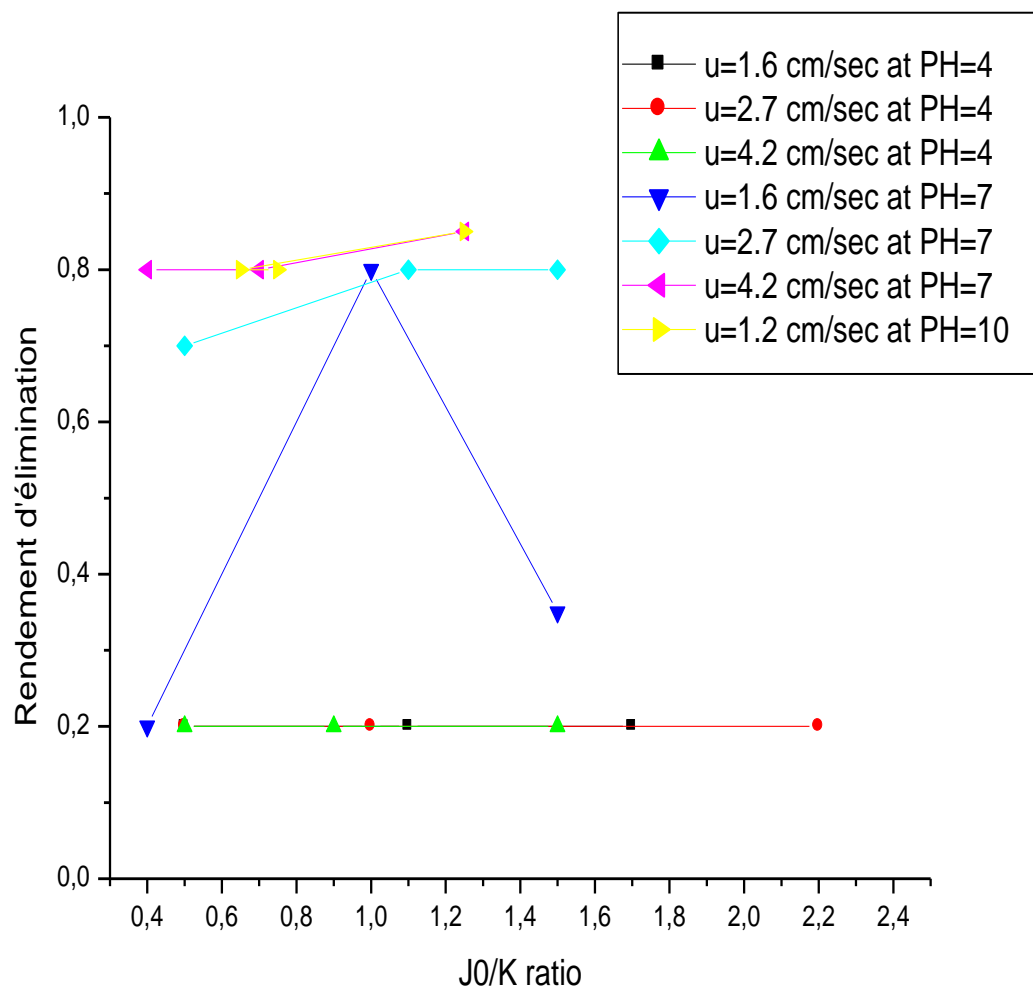
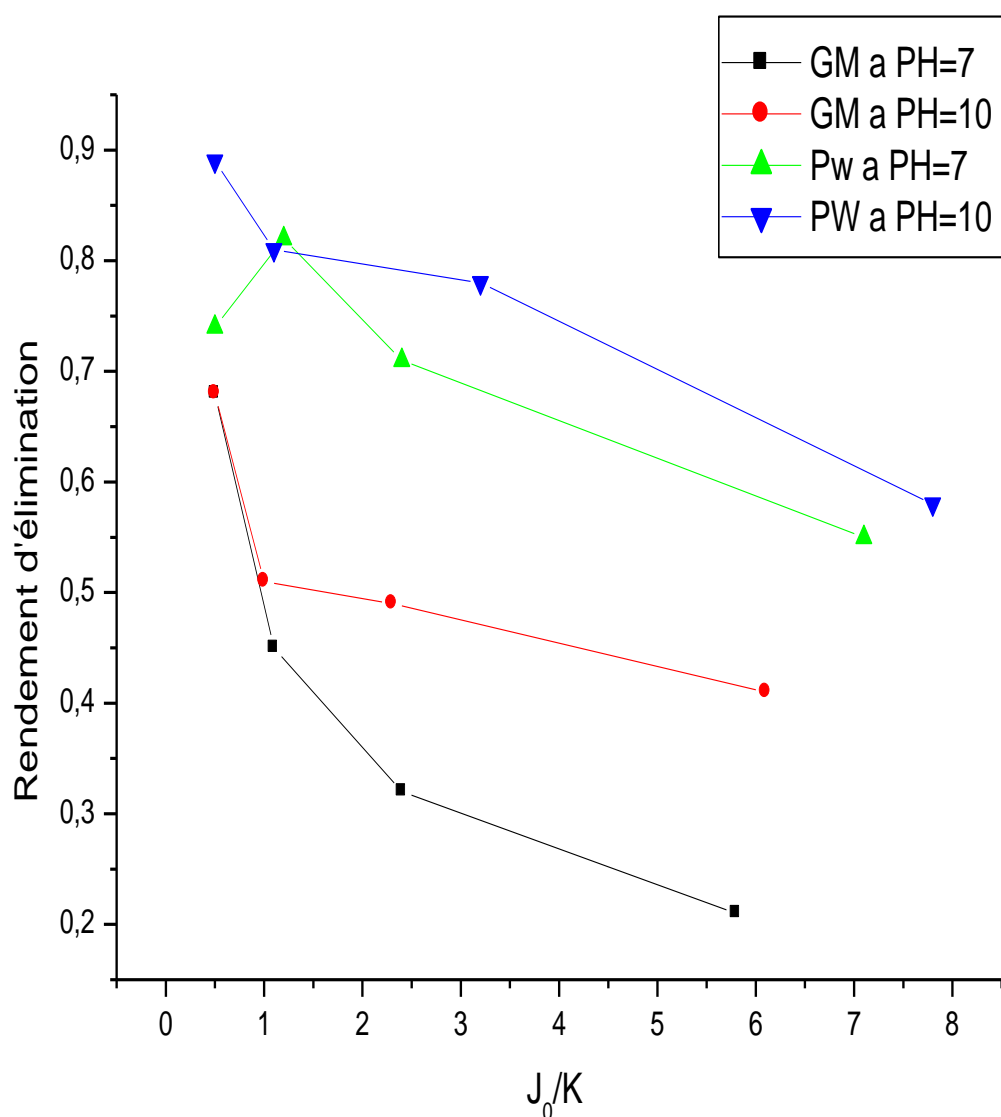


Figure 81 : Effet de la configuration de spirale de nanofiltration sur le rendement d'élimination du sélénium.



**Figure 82 :** Variation du rendement d'élimination en fonction du rapporte  $\frac{J_0}{K}$  par deux types de membranes d'ultrafiltration (GW et PW) dans un modulé à plaques à pH=7 et 10.

**Tableau 27.** Estimation des coefficients de réflexion et de perméabilité

	Membranes	Module	pH	$\sigma$	$P_m$ (cm/sec)
Selenate	ESNA	Module spiral	10	0.85	$7.1 \times 10^{-6}$
	ESNA	Module spiral	7	0.82	$6.8 \times 10^{-6}$
	ESNA	Module spiral	4	0.84	$6.9 \times 10^{-6}$
	GM	Module plan	10	0.62	$2.3 \times 10^{-4}$
	GM	Module plan	7	0.43	$2.2 \times 10^{-4}$
	GM	Module plan	4	0.19	$2.0 \times 10^{-4}$
	PW	Module plan	10	0.51	$1.7 \times 10^{-3}$
Selenite	ESNA	Module spiral	10	0.80	$7.0 \times 10^{-6}$
	ESNA	Module spiral	7	0.61	$6.9 \times 10^{-6}$
	GM	Module plan	10	0.31	$2.2 \times 10^{-4}$
	GM	Module plan	7	0.13	$2.2 \times 10^{-4}$
	PW	Module plan	10	0.11	$1.7 \times 10^{-3}$

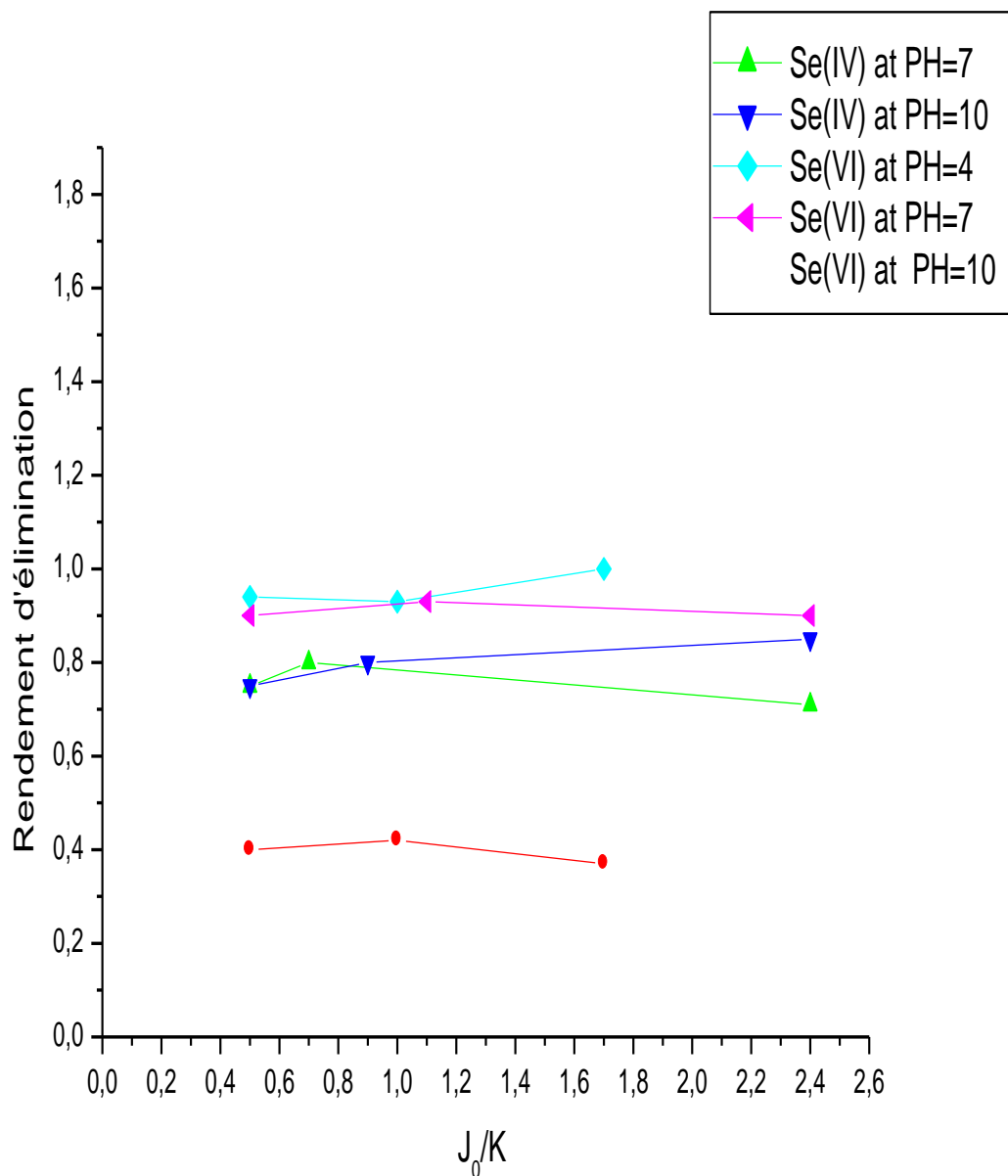


Figure 83 : Eliminations des ions sélénites et sélénates pour différents pH sur une membrane de nanofiltration de configuration planes.

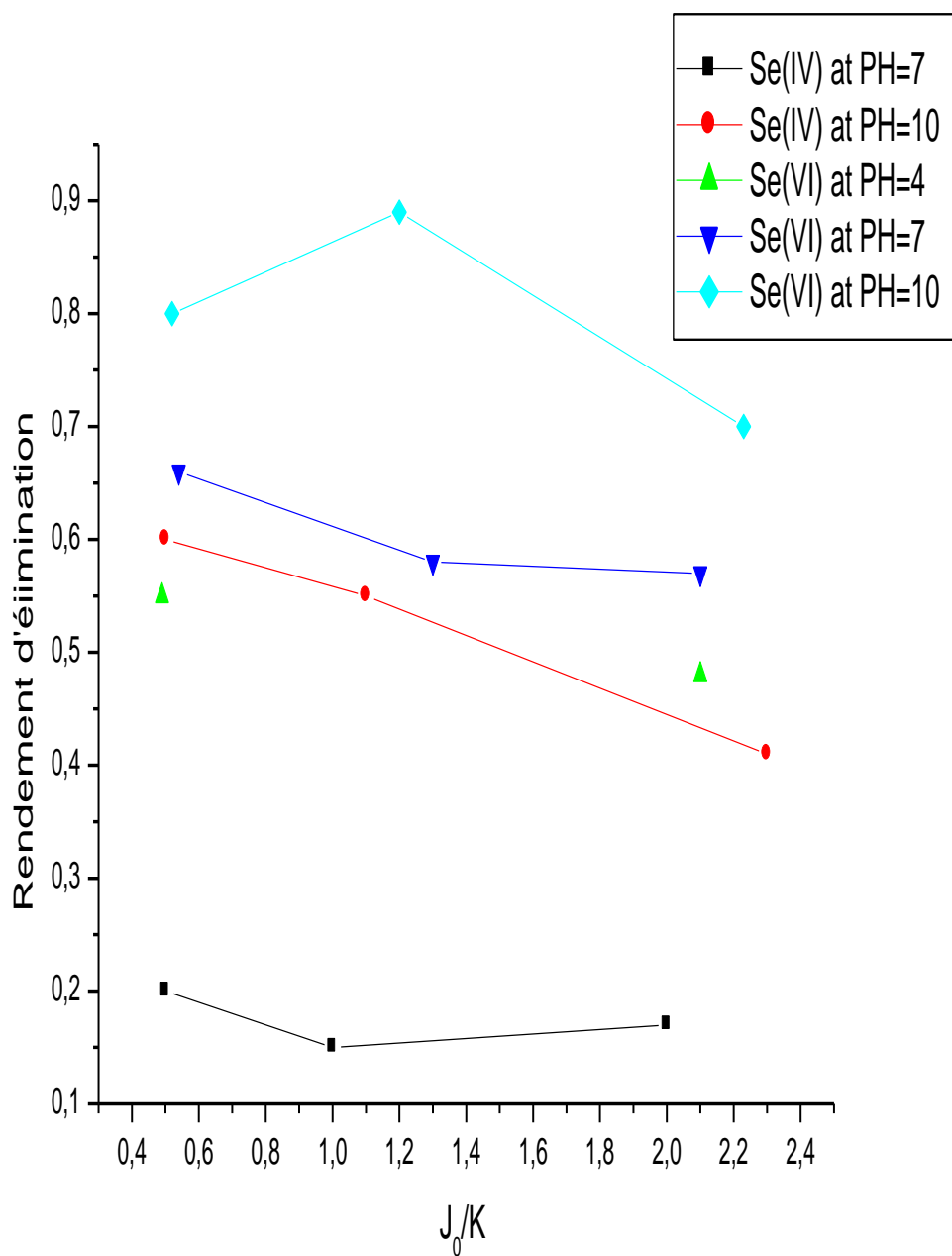


Figure 84 Eliminations des ions sélénites et sélénates pour différents pH sur une membrane d'ultrafiltration

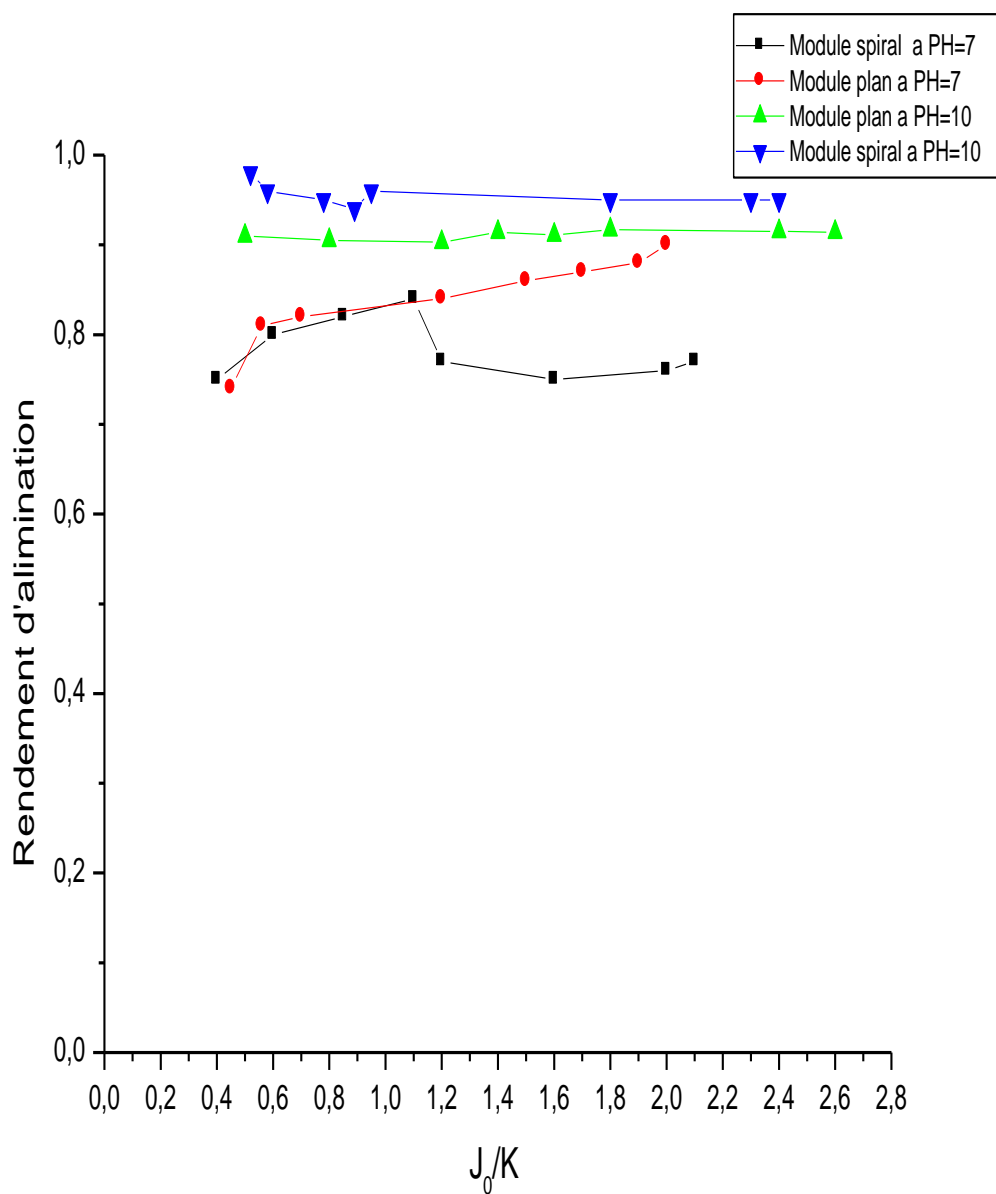


Figure 85: Effet du type du module sur l'élimination du sélénium

### **VI.8.1. Discussion et interprétation des résultats obtenus**

#### **a. Elimination du sélénium par membrane de nanofiltration (configuration spirale)**

La figure 81 montre les résultats du rendement d'élimination des ions sélénite par le module sous forme spirale en utilisant une membrane nanofiltration de type ESNA.

L'élimination de la sélénite augmente avec les valeurs de pH, ceci est expliqué par le en raison du phénomène de répulsion de charge.

Les ions sélénites sont plus rejeté par la membrane dans la gamme de pH de 7 à 10 avec des valeurs supérieurs par rapport à la gamme de pH de 4 à 7, car la valeur du  $pK_a$  de l'ion selinite est de 8, et par conséquent les ions sélénites ne sont pas chargées dans la gamme de pH qui varie entre 4 à 7, ce qui est expliqué par l'absence de répulsion de charge dans cette interval de pH

la valeur maximale du rendement d'élimination des ions sélénites correspond au rapport

$$\frac{J_0}{K} = 1,0, \text{ cela signifie que le mécanisme de transfert change de la diffusion à la convection.}$$

Il a été constaté aussi que le rendement d'élimination des ions sélénites à un  $pH=10$  est

proportionnelle aux valeurs croissantes du rapport  $\frac{J_0}{K}$ .

Contrairement à l'effet du pH, la vitesse tangentielle (U) n'a aucun effet sur l'élimination des ions sélénite.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec les ions sélénates, nous avons constaté que les valeurs des rendements d'élimination sont assez élevées de l'ordre de 0,92, ce qui est due à l'interaction électrostatique entre la membrane négativement chargée et les ions sélénates.

#### **b. Elimination du sélénium par nanofiltration et ultrafiltration (module plan)**

Les figures 82 et 83 montrent les comportements des ions selinite et séléniate en utilisant le module à plaques avec une membrane de nanofiltration (type :ESNA) et deux membranes d'ultrafiltration de type (GM et PW).

Nous constatons en générale que les rendement d'élimination du sélénium par la membrane nanofiltration sont supérieures par rapport aux membranes d'ultrafiltration à cause du phénomène d'exclusion stérique.

Cependant, nous avons remarqué que la membrane d'ultrafiltration a le potentiel d'éliminer le sélénium jusqu'à une valeur  $R=0,87$ .

La diffusion est toujours le mécanisme de transport prédominant pour l'élimination des ions sélénate et des ions chargés selenite par la membrane nanofiltration, mais le mécanisme de transport des ions selenite non chargé change de la diffusion à convection pour un rapport  $\frac{J_0}{K}=1$ .

D'autre part, le mécanisme de transport des ions selenate et selenite avec la membrane d'ultrafiltration est la convection, à l'exception de la seleniate très chargée (c.-à-sélénate à un  $pH=10$ ).

#### Cas des membranes d'ultrafiltration

La figure 84 montre les rendements d'élimination des ions sélénium pour deux valeurs de  $pH$  compris entre (7 et 10,) par deux types de membranes d'ultrafiltration. de type (GM et PW).

Le mécanisme de transport majeur de la membrane de type PW est la convection, même des conditions  $pH = 10$ , cependant le mécanisme principale du transport ionique au sein de la membrane GM pour des valeurs élevés du selenate change de la diffusion à la convection pour des rapport de  $\frac{J_0}{K}$  proche de 1, la taille des pores de la membrane GM avec un seuil de coupure (MWCO de 8000) sont plus large que la membrane de type PW qui possède un seuil de coupure (MWCO de 10000).

En outre, les rendements l'élimination des ions selenates par la membrane de type GM est légèrement supérieur à la membrane de type PW.

Toutefois, la perméabilité à l'eau pour la membrane PW est nettement supérieur par rapport à la membrane de type GM, et de même nous avons constater que la membrane de type PW est plus efficace pour l'émination des ions seleniate à des con  $pH$  plus eleves par rapport à la membrane de type GM (particulièrement è des valeurs faible du rapport  $\frac{J_0}{K}$ ).



### **c. Détermination des coefficients de perméabilité et de réflexion**

A partir du tableau 9, il a été constaté que la taille des pores membranes, ainsi que les propriétés de charge du soluté affecte le transport membranaire. sous l'influence des deux phénomènes de convection et de diffusion.

Cependant, nous constatons que suite aux résultats obtenus la diffusion est le mécanisme plus dominant par rapport à la convection, et pour l'ultrafiltration, le phénomène contraire se déroule.

Les coefficients de réflexion ( $\sigma$ ) pour l'ultrafiltration et la nanofiltration augmentent avec les valeurs de pH, nous constatons aussi que les valeurs des coefficients de réflexion ( $\sigma$ ) des ions séléniate ont des valeurs plus élevées que ceux des sélénites, ce qui est expliqué par la répulsion de charge.

### **d. Effet du pH sur l'élimination du sélénium**

Les différentes figures montrent l'effet du PH sur le taux d'élimination du sélénium dans les membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration.

Les essais sur les membranes d'ultrafiltration présentent des valeurs

Les taux d'élimination des ions Se(VI) donnent de meilleurs résultats pour un PH=7 et PH=10.

### **e. Effet du type de module sur l'élimination du sélénium**

La figure 85 montre les effets du type de module sur l'élimination des ions Sélénate, dans des conditions à la fois neutres et basiques (pH= 7 et pH=10),

D'après les résultats, le module de type spirale a donné des valeurs plus élevées en élimination des ions sélénate par rapport module à plaques, la membrane de type en vertu des conditions pour les deux pH.

### **VI.9.Conclusion**

Les interactions électrostatiques sont les mécanismes les plus importants pour l'élimination des ions sélénium par les membranes d'ultrafiltration et nanofiltration. Les phénomènes de transports membranaires sont affectés par la taille des pores, et la répulsion de charge entre la nature des ions de sélénium misse en solution et la membrane, la membrane de nanofiltration présente de meilleur résultat par rapport à l'ultrafiltration ceci est prouvé par les valeurs plus élevés des coefficients de réflexion  $\sigma$  pour la nanofiltration par rapport à l'ultrafiltration.

Il a été démontré aussi que dans cette étude que les membranes d'ultrafiltration peuvent éliminer le sélénium jusqu'à une valeur de 0,87, ce qui représente un avantage majeur en vue de leurs applications dans le domaine des de dépollutions des eaux contenant le sélénium. Les différents tests montre aussi l'intérêt de l'utilisation du paramètre  $\frac{J_0}{K}$  dans le suivi des phénomènes de transport des espèces de sélénium par les différents types de membranes

En outre, il est possible que la membrane d'ultrafiltration est plus efficace pour l'élimination des ions sélénium, grâce à un contrôle des conditions de fonctionnement sans aucun traitement supplémentaire

# **Conclusion générale**

## **CONCLUSION GENERALE**

Les travaux mis en œuvre et présentés dans ce manuscrit participent à une recherche innovante qui s'intensifie au fil des années.

L'analyse bibliographique a en effet montré que les méthodes d'élimination des substances toxiques se trouvant dans les eaux par de techniques membranaires suscitent un intérêt grandissant.

L'essentiel des travaux actuellement menés s'attachent à améliorer les performances des méthodes séparatives par membranes, par une maîtrise des effets contournants due aux phénomènes d'interaction soluté membrane, conduisant aux phénomènes de colmatage, suite à une accumulation progressive des solutés au niveau de la surface membranaire.

Les mécanismes du transfert ioniques au niveau de la matrice membranaire sont souvent liés à la nature physicochimique de la solution d'alimentation ; au mode de prétraitement et à la configuration du système membranaire.

Cependant, on peut noter que l'utilisation des méthodes conventionnelles telle que l'utilisation du charbon actif ou les biofilms comme source de microorganismes actifs pour la dépollution des eaux suscitent un intérêt primordial dans le domaine de traitement des eaux.

L'approche interdisciplinaire adoptée pour mener cette étude, associant des connaissances et des compétences en techniques membranaires, traitement conventionnelle des eaux.

Les études expérimentales ont été mises en place grâce à l'utilisation des outils analytiques permettant de contrôler l'efficacité des procédés mis en jeu visant à lutter contre les composés toxiques se trouvant dans les eaux, afin d'une éventuelle valorisation de certaines substances retenues au niveau des membranes.

## CONCLUSION GENERALE

---

Par ailleurs, il a été démontré que ce travail nous a permis de montrer l'effet de la désinfection par le chlore dans la réduction des substances organiques dans l'eau de mer de la région de Bénisaf, ceci est prouvé par les valeurs des  $UV_{254}$  et de l'SUVA.

La méthode de chloration a permis de faire une dégradation de macromolécules de composés humiques de haut poids moléculaire à des fragments de composés organiques de faible poids moléculaires, A cet effet, l'utilisation de la chloration pour la désinfection au niveau du prétraitement a permis une destruction massive des cycles aromatiques et par conséquent la formation de fragment simple telle que les THM.

L'effet du phénomène de colmatage de la membrane par des composés organiques et de la silice a été prouvé par des analyse FTIR et par imagerie AFM. et par une augmentation de la résistance hydraulique au cours de la période du test.

Le faible taux de rejet des THM par la membrane d'osmose est principalement due à deux effet ; l'efficacité de séparation de la membrane utilisé ainsi que le blockage de la surface de la membrane par les agents comatants sur une partie de la surface membranaire.

Le rejet des ions nickel et la diminution du flux du perméat en nanofiltration dépend essentiellement des paramètres suivants : les concentrations des ions nickels, le pH de la solution et la force ionique.

La diminution du flux des solutions  $NiCl_2$  et  $Ni(NO_3)_2$  est plus favorisée pour un faible pH et pour des concentrations en nickels relativement élevés.

Par cette étude nous avons pu démontrer que le flux des solutions diminue avec l'augmentation des valeurs de pH

Cependant, il a été constaté que les taux de rejet des ions nickel diminue avec la diminution des concentrations, du pH et avec l'augmentation de la force ionique.

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons montré les effets de la concentration des ions nickel, le pH et la force ionique sur le colmatage de la membrane utilisés par un suivi de la variation de la résistance hydraulique de la membrane en fonction du temps.

Le charbon actif granulaire (CAG) est bien connu comme un excellent adsorbant des polluants organiques et des métaux lourds se trouvant dans les eaux contaminées.

Dans cette étude, il a été démontré qu'avec un biofilm attaché à la surface CAG, le taux d'absorption et la quantité des ions nickel extraits des solutions est assez élevés.

En conséquence, en immobilisant les biofilms bactériens, l'enlèvement du métal peut être combiné avec l'adsorption des contaminants tels que d'autres résidus organiques.

La biosorption a le potentiel d'assurer une décontamination économique en métal de faible concentration.

Il y'a, cependant, d'importantes possibilités dans les procédés industriels et environnementaux à partir de métal imprégné sur des surfaces du CAG, car ils peuvent utilement accroître l'activité de la surface de contact.

Si l'intention est d'éliminer les métaux des cours d'eau contaminés, alors idéalement ces biofilms devraient avoir une structure assez ouverte pour ne pas nier les caractéristiques d'adsorption de la surface du carbone pour d'autres contaminants, tels que les résidus organiques.

Les interactions électrostatiques sont les mécanismes les plus importants pour l'élimination des ions sélénium par les membranes d'ultrafiltration et nanofiltration.

Les phénomènes de transports membranaires sont affectés par la taille des pores, et la répulsion de charge entre les ions de sélénium et la membrane, c'est le cas le plus répondu pour la nanofiltration par rapport à l'ultrafiltration, ceci est prouvé par les

## CONCLUSION GENERALE

---

valeurs plus élevées des coefficients de réflexion pour la nanofiltration par rapport à l'ultrafiltration.

Les différents tests ont montrés que la majorité des phénomènes de transport dépend

aussi du rapport  $\frac{J_0}{K}$  qui peut être utilisé comme un paramètre de fonctionnement important pendant le fonctionnement des deux membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration

En outre, il est possible que la membrane d'ultrafiltration soit plus efficace pour l'élimination des ions sélénium, grâce à un contrôle des conditions de fonctionnement sans aucun traitement supplémentaire.

L'interaction entre les métaux lourds telle que le plomb et le cadmium et la matière organique naturelle provoque une obstruction des pores de la membrane de nanofiltration par la formation d'une couche sur la surface de la membrane, et par conséquent une réduction du flux de solution affectant ainsi l'efficacité de séparation par des membranes de nanofiltration.

De même il a été constaté que les effets de la variation de la concentration du plomb, et la force ionique de la solution peuvent réduire le flux normalisé et influe sur le taux de rejet.

Les travaux mis en œuvre et présentés dans ce manuscrit participent à une recherche innovante qui s'intensifie au fil des années.

L'analyse bibliographique a en effet montré que les méthodes d'élimination des substances toxiques se trouvant dans les eaux par de techniques membranaires suscitent un intérêt grandissant.

L'essentiel des travaux actuellement menés s'attachent à améliorer les performances des méthodes séparatives par membranes, par une maîtrise des effets contournants due aux

## CONCLUSION GENERALE

---

phénomènes d'interaction soluté membrane conduisant aux phénomènes de colmatage, suite à une accumulation progressive des solutés au niveau de la surface membranaire.

Les mécanismes du transfert ioniques au niveau de la matrice membranaire sont souvent lié à la nature physicochimique de la solution d'alimentation ; au mode de prétraitement et à la configuration du système membranaire.

Cependant, on peut noter que l'utilisation des méthodes conventionnelles telle que l'utilisation du charbon actif ou les biofilms comme source de microorganismes actifs pour la dépollution des eaux suscitent un intérêt primordial dans le domaine de traitement des eaux.

Des études expérimentales ont été mise en place grâce à l'utilisation des outils analytiques permettant de contrôler l'efficacité des procédés mise en jeu visant à lutter contre les composés toxiques se trouvant dans les eaux ,afin d'une éventuelle valorisation de certaines substances retenus au niveau des membranes

Un certains nombres de perspectives sont donc envisageables à l'issue de ce travail, tant du point de vue de son application directe que de celui de la compréhension de différents phénomènes induits.

Un certains nombres de perspectives sont donc envisageables à l'issue de ce travail, tant du point de vue de son application directe que de celui de la compréhension de différents phénomènes induits, ce qui représente de vrais avantages pour l'amélioration de la qualité d'eau et surtout l'optimisation de la consommation énergétique



# **ANNEXE**

## Study the Remove and Transport Mechanisms of Seleniums in Membrane (UF and NF) Processes

Mustapha Chabane\* and Benamar Dahmani

Spectrochemistry and structural pharmacology laboratory, Department of chemistry, Science faculty, University of Tlemcen, Algeria

### Abstract

The removal and transport of ionized and non-ionized selenium's were systemically investigated in this study. The charge repulsion between the membrane surface and selenium ions was an important mechanism for the rejection of ions by a charged membrane. In addition, selenium removal was significantly affected by the  $J_0/k$  ratio, but was not affected by the cross-flow velocity. Both diffusion and convection are proven to affect the transport of selenium ions transports. The reflection coefficients of both UF and NF membranes increased with increasing the pH, and with the reflection coefficients of selenate are being higher than those of selenite at under the same operating conditions. The spiral-wound type module exhibited slightly higher selenate removal compared to than the flat-sheet type module at under the same operation conditions.

**Keywords:** Selenium; Diffusion; Convection;  $J_0/k$  ratio; Membrane

### Introduction

Selenium is an essential element for animal nutrition but there is narrow range of dietary [1]. Selenium has been regulated is regarded as a highly toxic chemical by World health organization(WHO) and EU to recommend maximum selenium concentration in drinking water of 10 ppb while EPA sets limit of 50ppb [2]. There are many processes for treating selenium, including coagulation, ion exchange resins, and membranes [3]. However, for the removal of seleniums compounds down up to the MCL level of 10  $\mu\text{g/L}$ , membrane processes is believed to be the only alternative. Selenium exhibits broad toxic properties and complex chemistry characteristics, that which govern the speciation and distribution of its two major oxidation states. Both selenate (Se (VI)) and selenite (Se (IV)) may exhibit different transport phenomena in there natural system, depending on the pH, ionic strength, and oxidation state [4].

Two different mechanisms for the removal of a solute; size and electrostatic exclusions, can be resulted from the solute charge and the charged membrane surface. To demonstrate removal mechanisms in NF and UF membranes, transport phenomena for a solute through the membrane pores should be rigorously investigated, along with membrane characterizations in terms of relating to the surface charge and pore size distribution.

Therefore, the objectives of this study were to determine the important transport mechanisms of NF and UF membrane filtrations in terms of the mass transfer coefficients, and diffusivities, of both selenate and selenite ions, to determine the optimum operating conditions for their maximum removal, and to predict the seleniums removal performance of selenium compounds by membranes.

### Theories

The  $J_0/k$  ratio can be used to control hydrodynamic operating conditions. For the same  $J_0/k$  ratio, it is hypothesized that solute removal, and flux decline trends, for a given solute-membrane pair are almost identical[3,5].  $J_0$  (the initial pure water permeation flux (equation. (1)) and  $k$  (the back-diffusional mass transfer coefficient) can be calculated from the following equations (6).

$$J_0 = \frac{Q_p}{A_m} \quad (1)$$

$$k = 1.62 \left( \frac{UD^2}{d_h L} \right)^{0.33} \quad (\text{thin-channel-type module}) \quad (2)$$

Here,  $Q_p$  and  $A_m$  are the permeate flow rate ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ ) and membrane surface area ( $\text{cm}^2$ ), respectively. Equation (2) is derived from the Sherwood number ( $Sh=kdh/D$ ) with consideration of module configuration (flow regime), where  $U$  is the average velocity of the feed fluid (cross-flow velocity ( $\text{cm}/\text{sec}$ )),  $D$  is the diffusion coefficient of the solute ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) estimated by the Stokes-Einstein relationship,  $dh$  is the equivalent hydraulic diameter ( $\text{cm}$ ), and  $L$  is the channel length ( $\text{cm}$ ).

The non-equilibrium thermodynamic equation takes into account two driving forces (convection and diffusion). To describe this transport characteristics, the solute flux can be expressed by the equation (3) suggested by Kedem and Katchalsky [6], which is based on irreversible thermodynamics considering the membrane is considered as a black box, since the transport mechanisms are not clearly understood.

$$J_s = P_m (C_m - C_p) + J_v (1 - \sigma) \cdot C^* \quad (3)$$

Here,  $J_s$ ,  $P_m$ , and  $C^*$  represent the solute flux, the solute permeability (the diffusive transport of the solute through the membrane pores), the reflection coefficient (which is a measure of the selectivity of a membrane for a solute), and the logarithmic average concentration ( $C^* = (C_m - C_p) / \ln(C_m / C_p)$ ), respectively.  $J_v$ ,  $C_m$ , and  $C_p$  represent solvent flux, solute concentration near membrane, and permeate side solute

**\*Corresponding author:** Mustapha Chabane, Spectrochemistry and structural pharmacology laboratory, Department of chemistry, Science faculty, University of Tlemcen, Algeria, Tel: 21343213742; E-mail: [chabanet2001@yahoo.fr](mailto:chabanet2001@yahoo.fr)

**Received** October 12, 2011; **Accepted** November 17, 2011; **Published** November 25, 2011

**Citation:** Chabane M, Dahmani B (2011) Study the Remove and Transport Mechanisms of Seleniums in Membrane (UF and NF) Processes. J Chem Eng Process Technol 2:116. doi:10.4172/2157-7048.1000116

**Copyright:** © 2011 Chabane M, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

concentration, respectively. The values of  $C_m$  and  $J_v$  can be obtained from the concentration polarization (CP) relationship, and  $J_s$  equals the product of  $J_v$  and  $C_p$ . Using experimentally determined parameters at different  $J_0/k$  ratios, including  $(C_m - C_p)$ ,  $J_s$ ,  $J_v$ , and  $C^*$ ,  $P_m$  and can then be determined by a nonlinear estimation with a three dimensional plot of  $J_s$  versus  $J_v$  versus  $C^*$ .

## Materials and Methods

Two different types of bench-scale units; including a spiral-wound and a flat sheet membrane module were tested under various hydrodynamic operating conditions in terms of determined from  $J_0/k$  ratios. The initial test  $J_0/k$  ratios tests were performed obtained with deionized (DI) water, prior to the actual tests with selenium containing feed waters containing selenium. A particular  $J_0/k$  ratio was adjusted by controlling varying  $J_0$  (controllable with trans-membrane pressure valve) and a fixed value of  $k$  (changeable by cross-flow velocity control), or vice versa. Based on these pre-determined  $J_0/k$  ratios, membrane filtration tests were performed with feed water and membranes. All of the filtration experiments were conducted in the recycle mode.

Selenium removal measurements were conducted on one NF membrane (ESNA (Hydraunautics)) and two UF membranes (PW (Desal.) and GM (Desal.)). The membrane properties, in terms of MWCO, charge, and pure water permeability, are listed in Table 1.

Synthetic solutions were used to perform bench-scale membrane tests. These solutions were prepared with pure water, and spiked with either 100 µg/L of selenate (Se (IV)) or selenite (Se (VI)) was spiked as a pure component, at various pHs conditions (4, 7, and 10). Sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) were added to the synthetic solutions to adjust solution the pH. Selenium concentrations were measured with continuous hydride generation (PERKIN ELMER FIAS 400) using an Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS, PERKIN ELMER 5100ZL).

Membrane	Material	MWCO (Dalton)	Zeta Potential (mV) @ pH 7.0	PWP (l/day-m <sup>2</sup> -kPa)	Contact angle (°)
GM (UF)	Polyamide TFC	8000	-45.09	4.34	61.0
PW(UF)	Polyethersulfonate	10000	-29.11	28.22	73.9
ESNA (NF)	Polyamide TFC	250	-9.90	2.35	63.0

Table 1: Membrane properties.

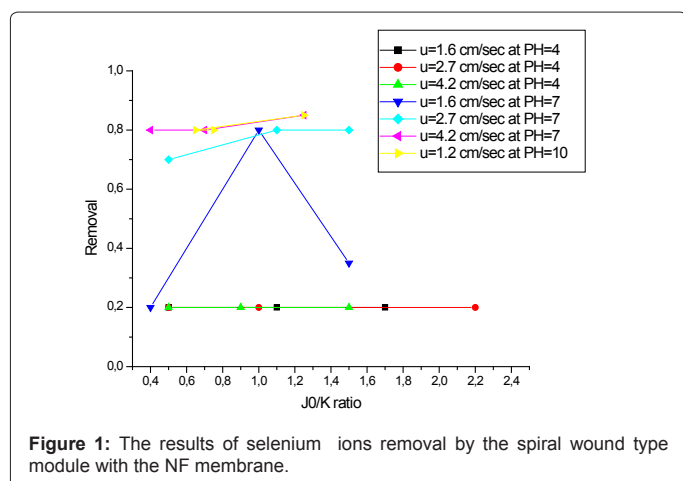


Figure 1: The results of selenium ions removal by the spiral wound type module with the NF membrane.

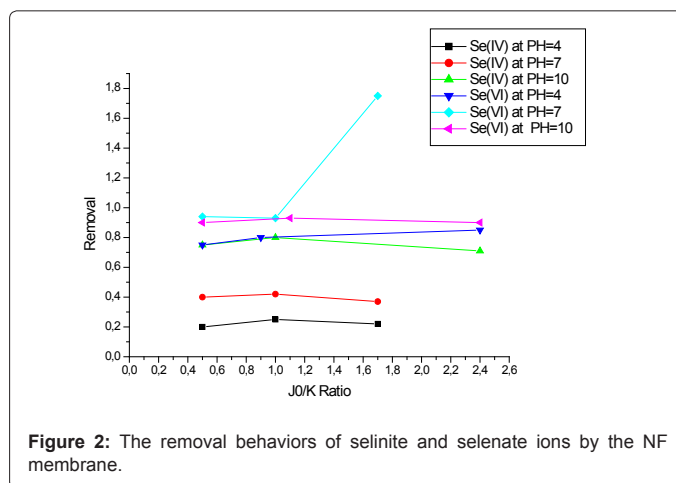


Figure 2: The removal behaviors of selenite and selenate ions by the NF membrane.

This study was comprised of three main experiments. Experiment I included the characterization of the membrane characterizations in terms of surface charge and pore size distribution. Experiment II included the evaluation of the ion removal efficiencies of ions by changing various chemical and hydrodynamic operating conditions. Experiment III included the determinations of transport coefficients, including the solute permeability ( $P_m$ ) and the reflection coefficient ( $\sigma$ ), with using the modified Kedem and Katalasky [6] models; the modified models used implied convection and diffusion transport terms, and transports coefficients ( $k$ ), and with the reflection coefficient were being determined at the constant cross-flow velocity mode.

## Hypothesis

The removal of seleniums compounds removal by NF and UF membranes can be substantially affected by electrostatic exclusion. It is hypothesized that selenate and a selenite exhibit different transport characteristics, which are pH and oxidation state depending on pH and oxidation state. Selenium rejection is hypothesized to increase at higher pHs and in the higher oxidation state. Transports of selenium compounds during the operation can be affected by both membrane pore sizes and charges. In addition, operating conditions, in terms of  $J_0/k$  ratios, is also important to selenium transportations. It is also hypothesized that the transport characteristics of selenium compounds may exhibit differently with different types of membrane type and  $J_0/k$  ratios.

## Results and Discussions

### Selenium removal by the spiral-wound module of the NF membrane

Figure 1 presents shows the results of selenite ions rejection by the spiral-wound type module of the NF membrane.

The removal of selenite increased with increasing pH value due to the charge repulsion. The relationship between selenite removal and pH was also investigated. The removals of selenite ions in the pH range of 7 to 10 were much higher than for those in the pH range of 4 to 7. This is because the pKa value of selenite is approximately 9.2, so in the latter pH range selenite ions are still are non-charged species in pH range of 4 ~ 7.

The  $J_0/k$  ratio also affected selenite removal. Without charge repulsion (pH 4 and 7), the maximum value of selenite removal was

found for a  $J_o/k$  ratio of approximately 1.0. That means the major transport mechanism changed from diffusion to convection at a  $J_o/k$  ratio of 1.0. But the removal of selenite increased with increasing values of  $J_o/k$  ratio at pH 10. Unlike pH and  $J_o/k$  ratio, the cross-flow velocity ( $U$ ) did not affect significantly the removal of selenite. The same experiments were performed for selenate. However, selenate exhibited high removal values (above 0.92) due to electrostatic interaction between the negatively-charge membrane and ionized selenate ions.

### Selenium removal by flat-sheet types module with the NF and UF membranes

Figures 2 and 3 show the removal behaviors of selenite and selenate ions conducted by using the flat-sheet type module of with both the NF (ESNA) and UF (GM) membranes. At the same pH and concentration of ions, the removal of selenium compounds removals by the NF membrane was higher than those by the UF membrane due to size exclusion. However, the UF membrane has the potential to remove selenium removal up to 0.87. The Diffusion is always the major transport mechanism for the removal of selenate and charged selenite ions by the NF membrane was always diffusion, but the major transport mechanism of uncharged selenite changed from diffusion to convection at  $J_o/k$  ratio of approximately 1. On the other hand conversely, the major transport mechanism of selenite and selenite

	Membrane	Module	pH	$\sigma$	$P_m$ (cm/sec)
Selenate	ESNA	Spiral-wound	10	0.85	$7.1 \times 10^{-6}$
	ESNA	Spiral-wound	7	0.82	$6.8 \times 10^{-6}$
	ESNA	Spiral-wound	4	0.84	$6.9 \times 10^{-6}$
	GM	Flat-sheet	10	0.62	$2.3 \times 10^{-4}$
	GM	Flat-sheet	7	0.43	$2.2 \times 10^{-4}$
	GM	Flat-sheet	4	0.19	$2.0 \times 10^{-4}$
	PW	Flat-sheet	10	0.51	$1.7 \times 10^{-3}$
Selenite	ESNA	Spiral-wound	10	0.80	$7.0 \times 10^{-6}$
	ESNA	Spiral-wound	7	0.61	$6.9 \times 10^{-6}$
	ESNA	Spiral-wound	4	0.31	$6.9 \times 10^{-6}$
	GM	Flat-sheet	10	0.31	$2.2 \times 10^{-4}$
	GM	Flat-sheet	7	0.13	$2.2 \times 10^{-4}$
	PW	Flat-sheet	10	0.11	$1.7 \times 10^{-3}$

Table 2: Estimated transport coefficients.

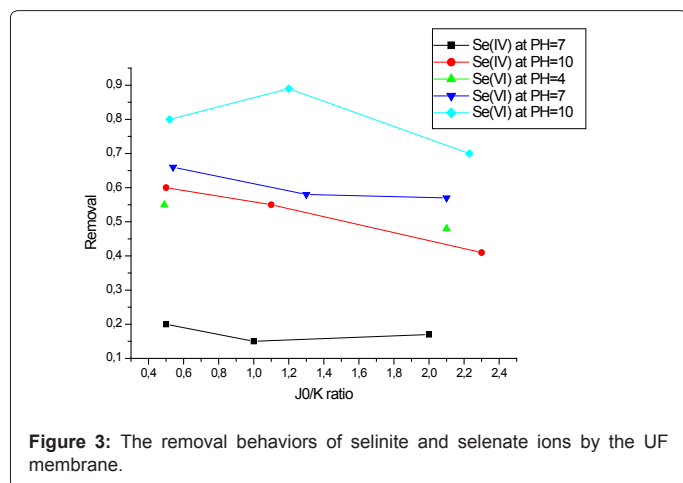


Figure 3: The removal behaviors of selenite and selenate ions by the UF membrane.

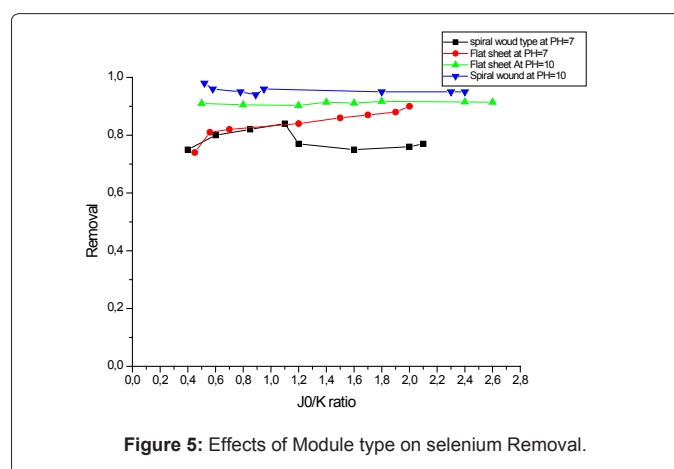


Figure 5: Effects of Module type on selenium Removal.

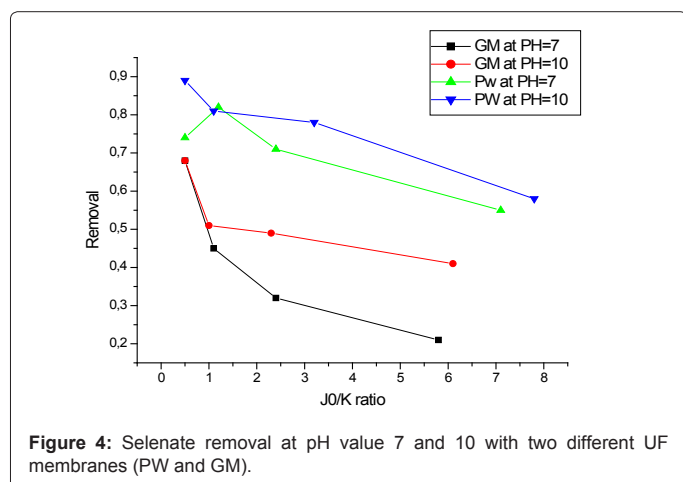


Figure 4: Selenate removal at pH value 7 and 10 with two different UF membranes (PW and GM).

with the UF membrane was convection, with the exception for highly-charged selenate (i.e. selenate at pH of 10).

### Selenium removal by flat-sheet types of two different UF membranes

Figure 4 shows the removal behaviors of selenium ions removal at two different pHs conditions (pH = 7 and 10,) by two different UF membranes (GM and PW). The major transport mechanism of the PW membrane is always convection in spite of even in conditions of high pH condition (pH = 10), but the major transports mechanism of the GM membrane, for highly charged selenate, changed from diffusion to convection at  $J_o/k$  ratio above approximately 1.0 It is believed that pore size of the GM membrane (MWCO of 8000) is slight larger than that of the PW membrane (MWCO of 1000).

In addition, the selenate removal by the GM membrane was slightly higher than that of the PW membrane. However, the water permeability of the PW membrane is quite significantly higher than

that of the GM membrane, thus the PW membrane is believed to be more efficient in the case of selenate at a higher pH conditions than the GM membrane based on the operation condition (especially low  $J_0/K$  ratio value)

### Determination of Transport Coefficients from the Bench-scale Membrane Tests

Using equation (3), transports coefficients were estimated. Table 2 lists the detail transport coefficients

From table 2, it was found that membrane pore sizes, as well as charge solute properties  $\gamma$  solute, and the feed solution chemistry were affected membrane transport. Both diffusion and convection are proven to affect the ion transports of ions. However, in the case of the NF membrane, diffusion is the most dominant transport mechanism over convection, but whereas convection is more dominant mechanism in case for the UF membrane, convection is more dominant transport mechanism over diffusion. The reflection coefficients ( $\sigma$ ) for both the UF and NF membranes were increased with increasing the pH values, and the reflection coefficients ( $\sigma$ ) of selenate were being higher than those for selenites, which can both results can be explained by the charge repulsion.

### Effect of Module Type on selenium Removal (Spiral-Wound Type vs. Flat-Sheet Type)

Figure 5 shows the effects of module type on selenium removal. Selenate removal, under both neutral and basic conditions (pH 7 and 10), was evaluated. From the results, the spiral-wound type module showed slightly higher selenate removal than the flat sheet module, type membrane under for both pHs conditions.

### Conclusions

From bench-scale membrane tests, electrostatic interactions are an

important mechanism for the removal selenium ions by both UF and NF membranes. Membrane transports were affected by membrane pore size, and the charge repulsion between selenium ions and the charged membrane. The reflection coefficients ( $\sigma$ ) of the NF membrane were higher than those of UF membrane. However, some experiments (NF membrane: uncharged selenium ion, UF membrane: highly charged a selenium ions) exhibited indicate that the major transport mechanism was changed by the  $J_0/k$  ratio. Therefore, the  $J_0/k$  ratio can be used as an important operating parameter during the operation of both UF and NF membranes operations. In addition, it is possible that the UF membrane can be applied to remove selenium ions efficiently, through control of operating conditions without any additional treatment.

### References

1. Sandy T (2010) Review of available technologies for the removal of selenium from water. North American metals council.
2. Bleiman N, Mishael YG (2010) Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: Batch and columns tests. J Hazard Mater 183: 590-595.
3. Gloder associate Inc (2009) Literature review of treatment technologies to remove selenium for mining influenced water 08-1421-0034.
4. Hem JD (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGE Water-Supply Paper 2254.
5. Amy CJG, Pellegrino J (2000) Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes. Desalination 127: 283-298.
6. Kedem O, Katchalsky A (1958) Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. Biochem Biophys Acta 27: 229-246.
7. Amy CJG, Pellegrino J (2000) Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultra filtration (UF) membrane. J Member Sci164: 89-110.
8. Mulder M (1996) Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers 210-279.

### Submit your next manuscript and get advantages of OMICS Group submissions

#### Unique features:

- User friendly/feasible website-translation of your paper to 50 world's leading languages
- Audio Version of published paper
- Digital articles to share and explore

#### Special features:

- 200 Open Access Journals
- 15,000 editorial team
- 21 days rapid review process
- Quality and quick editorial, review and publication processing
- Indexing at PubMed (partial), Scopus, DOAJ, EBSCO, Index Copernicus and Google Scholar etc
- Sharing Option: Social Networking Enabled
- Authors, Reviewers and Editors rewarded with online Scientific Credits
- Better discount for your subsequent articles

Submit your manuscript at: <http://www.editorialmanager.com/biochem>

# Study on Removal Efficiency of Natural Organic Matter and Lead Metal Solution Using Nanofiltration Membrane

Mustapha Chabane\* and Benamar Dahmani

Spectrochemistry and Structural Pharmacology Laboratory, Department of Chemistry, Science Faculty, University of Tlemcen, Algeria

### Abstract

This research studied the remove of lead metal and natural organic matter (NOM) using nanofiltration membrane. The combined effects between NOM and lead ion can cause a loose cake formation at the membrane surface, thus lowering flux decline when compared with that of metal ion alone. The results were possibly caused by increased accumulation of fouled materials at the membrane surface, thus affecting flux, causing complete pore fouling.

**Keywords:** Removal; Lead; Natural organic matter; Nanofiltration; Fouling

**Nomenclature:**  $J_v$ : volumetric flux ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ );  $Q_p$ : Permeate flux ( $m^3/h$ );  $L_p$ : hydraulic permeability of the membrane ( $m \cdot h^{-1} \cdot KPa^{-1}$ );  $\Delta P$ : Transmembrane hydraulic pressure (KPa);  $\Delta \Pi$ : Transmembrane osmotic pressure (KPa);  $A_m$ : Membrane area ( $m^2$ );  $C_p$ : Permeate concentrate salt (mg/L);  $C_f$ : feed concentrate salt (mg/L); %R: % Rejection;  $P_f$ : Feed pressure (KPa);  $P_p$ : Permeate pressure (KPa);  $P_c$ : Concentrate pressure (KPa); *Greek symbols*;  $\sigma$ : Staverman reflexion coefficient

### Introduction

The industries include heavy metals, zinc, lead, cadmium, copper, iron, manganese, which is toxic to tissue, organs or cause cancer types [1]. In general, natural water sources contain the amount of organic matter. The fouling of nanofiltration membranes by natural organic matter is due to the physical and chemical interactions [2,3]. The natural organic matter can react with chlorine in the process water treatment and cause formation of disinfection products (DBPs), which is harmful to living organisms and substances have caused impacts on living organisms or cancer in humans [4]. Therefore, membrane separation can be significant in order to remove both organic and inorganic matters from water source.

The efficiency of removal of natural organic matter [5,6] and heavy metal was high using nanofiltration membrane, such as organic matter about 80% [5,7] and removal of heavy metals about 90% [1,8] etc. This research studied the removal efficiency by membrane filtration from the solution, lead metal nanoparticles and organic matter. This study can improve production processes to reduce obstruction and that will affect the performance of the membrane. Including the development of nanofiltration membranes separated by a trial to support the use of a membrane filtration process development and application.

### Theories and Methods

#### Theory

The flux of solution on the filtration membrane transport of natural organic matter and lead permeate the membrane. As shown in equation 1.

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) = \frac{Q_p}{A_m} \quad (1)$$

The levels of membrane permeate the membrane is measured in

$Lm^2hr^{-1}kPa^{-1}$  is the coefficient of permeability of the membrane. Is measured  $Lm^2hr^{-1}kPa^{-1}$  value  $\Delta P$  is the average pressure is equal.

$\left[ \frac{(P_f + P_r)}{2} - P_p \right]$  Value is measured in kPa, Osmotic reflection coefficient is approximately equal to the percentage of removal at the surface membrane is the difference in osmotic pressure. Between the surface of the membrane and not part of the Perfect Eight (Osmotic pressure) is measured in kPa is the cross-sectional area of the membrane is measured in  $m^2$ . Removal efficiency or percentage removal solution (% Rejection,) of nanofiltration membrane system is shown in Equation 2 below.

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_c}\right) \times 100 \quad (2)$$

### Materials and Methods

#### Experimental devices

Fouling experiments filtration during this experiment were carried out using an aromatic polyamide thin-film composite ESNA1-4040 membrane, produced by Dow-FilmTec was chosen to determine the efficiency of removal natural organic matter and lead metal solution by nanofiltration performance.

According to the manufacturer, the maximum operating pressure is 600 psi (or 4.16 MPa), maximum feed flow rate is 16 gpm (3.6  $m^3/hr$ ), membrane active area 85  $ft^2$  (7.9  $m^2$ ), maximum operating temperature 113°F (45°C) and the operating pH is ranged from 1 to 12.

#### Flux decline experiments

The experiments were carried out with three liters of solution containing nickel solution ( $PbCl_2$ ) in concentration of 20 mg/L with solution pH of 4 and ionic strengths (0.005, 0.01 and 0.05 M as NaCl).

\*Corresponding author: Mustapha Chabane, Spectrochemistry and Structural Pharmacology Laboratory, Department of Chemistry, Science Faculty, University of Tlemcen, Algeria, Tel: 21343213742; E-mail: [chabane2001@yahoo.fr](mailto:chabane2001@yahoo.fr)

Received August 07, 2012; Accepted September 20, 2012; Published September 20, 2012

Citation: Chabane M, Dahmani B (2012) Study on Removal Efficiency of Natural Organic Matter and Lead Metal Solution Using Nanofiltration Membrane. J Chromat Separation Techniq 3:142. doi:10.4172/2157-7064.1000142

Copyright: © 2012 Chabane M, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

A membrane sheet can be fitted to the cell. The membrane active area is about 41.38 cm<sup>2</sup>. The Permeate flux was kept in a beaker on the electrical balances.

### Extraction and fractionation of NOM

NOM fractions, used in this study, were according to the procedure developed by Leenher and Noyes, 1984; Thurman and Malcolm, 1981 [9,10]. The NOM was filtered on tow filters:

The first is type DH rated the retain 98% of particles 25 μm in diameter and the second filter unit contains filter tube (type AAH) rated to retain 98% of particles 0.3 μm in diameter. The extraction system consisted of two steps. The first one, around 200 liters of water was filtered at pH neutral through the three resin columns of 2 liters (XAD-8, MSC-1 and A-7) connected in series at the rate of 6 liters per hour (Figure 1).

### Analysis tools

Analysis of lead can be measured by using Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkin Elmer, USA) and for measuring the amount of natural organic matter to use measurements of carbon all by using a TOC-VCPH (Total organic carbon analyzer, model UV mini 1240., Shimadzu Corporation, Japan)

### Test membrane

Testing nanofiltration membrane (Bench scale test cell) is shown in Figure 2. To study the obstruction of a solution of lead and compounds starting initial flux is 45 liters per 1, LMH was controlled at a constant 2 h square meter per hour Lm pressure throughout the test. The ability to produce water (percent recovery) was 85% at the flow velocity on the membrane of 0.1 meter per second and time spent is 250 min.

Figure 3 show the effect of NOM and lead ion on solution flux at pH=4 and ionic strength 0.01 N NaCl. The results showed that NOM alone had slightly lower flux decline than those for combined NOM, while lower rejections were found. This indicated less precipitation form in the presence of NOM possibly enhancing metal-NOM interaction presenting in the soluble form and less compacted cake layer at the membrane surface.

Table 1 shows the conductivity and TOC rejection with natural organic matter and lead ion. The lead rejections of combined natural organic matter and metal solution showed a greater rejection than lead ion alone, while solutions in the presence of NOM showed similar average rejection.

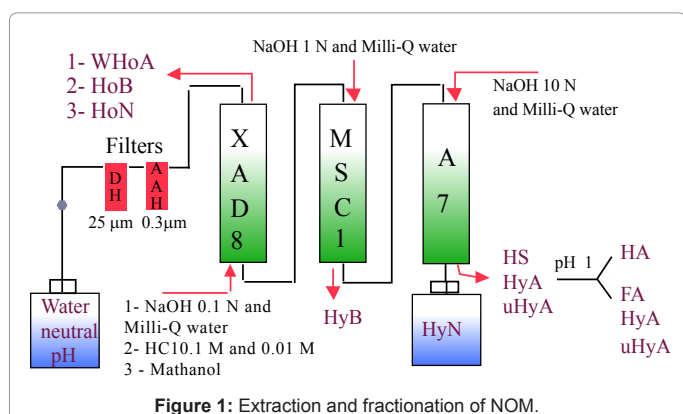


Figure 1: Extraction and fractionation of NOM.

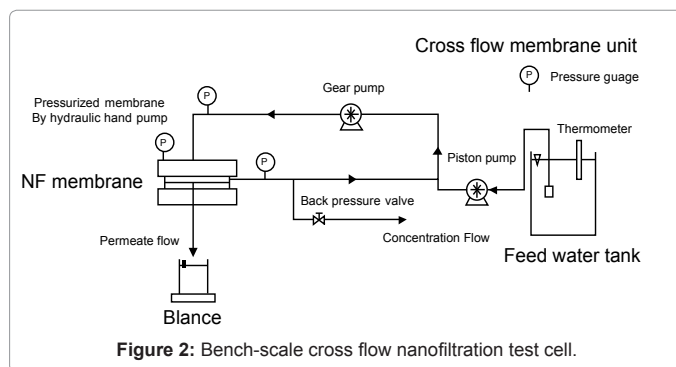


Figure 2: Bench-scale cross flow nanofiltration test cell.

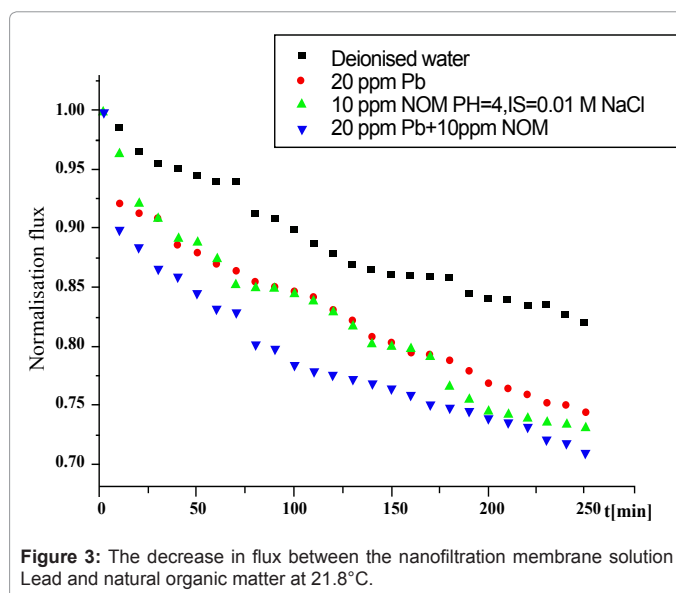


Figure 3: The decrease in flux between the nanofiltration membrane solution Lead and natural organic matter at 21.8°C.

Parameter	Conductivity Rejection (%)	Lead Rejection (%)	TOC Rejection (%)
DI water	77.2 ± 1.2	-	-
20 mg/L Pb	77.3 ± 1.3	89.1 ± 1.1	-
10 mg/L NOM	78.6 ± 1.3	-	96.0 ± 0.8
20 mg/L Pb+ 10 mg/L NOM	82.6 ± 1.3	93.3 ± 1.1	98.3 ± 0.4

Table 1: Removal efficiency of nanofiltration membrane.

### Effect of the ionic strength

A Case Study of the concentration of natural organic matter and lead solution of 10 and 20 mg/L at pH 4 and the ionic strength was 0.005, 0.01 and 0.05 M. By adding sodium chloride was found that the flux solution of lead with natural organic matter tended to decrease from an increase of salt reduction in flux solution. Joint solution of lead and organic nature of the force charged 0.05 moles per litre, showing a decrease of the flux higher than the ionic strength 0.005 mol/L is shown in Figure 4.

The increase in potency charged with sodium chloride showed that efficiency of removal of salts of membrane potential increases the concentration of the ionic strength capacity of 0.005 to 0.01 moles per litre, compared to the case of salt alone; there were 87.3 ± 1.4 and 82.6 ± 1.3, but the potency charged 0.05 moles per litre, resulting in the removal efficiency decreased, since the capture of salt together with the

surface of the membrane increased. Results due to the accumulation layer on the surface of the membrane and pass through the membrane detachment. Efficiency of the indentation filters down to remove the salt removal, Lead and natural organic matter as shown in Table 2.

### Effect of lead and cadmium

Results from the study of interaction between metals and organic natural matter of the ionic strength with 0.01 mol/l sodium chloride and pH=4 at the concentration of metals, 20 mg per liter, as shown in Figure 5.

### Effects of lead and cadmium in the solution to the reduction of flux

From the experimental metal solution concentration of 20 milligrams per liter and the concentration of natural organic matter 10 mg/litre. The potency charged with 0.01 mol/L sodium chloride, pH 4 showed that the flux of the solution is the sum of the natural organic solution may affect the trend of metal. Flux in a manner similar to the decrease of the flux resulting from organic solvents, naturally.

Removal of salt in the form of the conductivity was high due to the charge of the solution binding together, which resulted in the quarantine on the surface of the membrane and increase the efficiency of removal of lead and cadmium were  $93.3 \pm 1.1\%$  and  $93.2 \pm 0.7\%$ , respectively, and results in efficient removal of natural organic matter increases as well.

Since the merger between the metal solution and natural organic matter which accumulate on the skin, causing blockages in the system by membrane filtration membrane and the detachment of sifting through the porous membrane was referred to the efficiency of removal of organic matter increased in the case of gold. Red is equal to  $98.3 \pm 0.4$  effective removal of natural organic matter and metal nanoparticles by membrane filtration. As shown in Table 3.

### Conclusion

The combination of cationic and anionic lead metal of natural organic matter affecting the obstruction of the nanofiltration membrane.

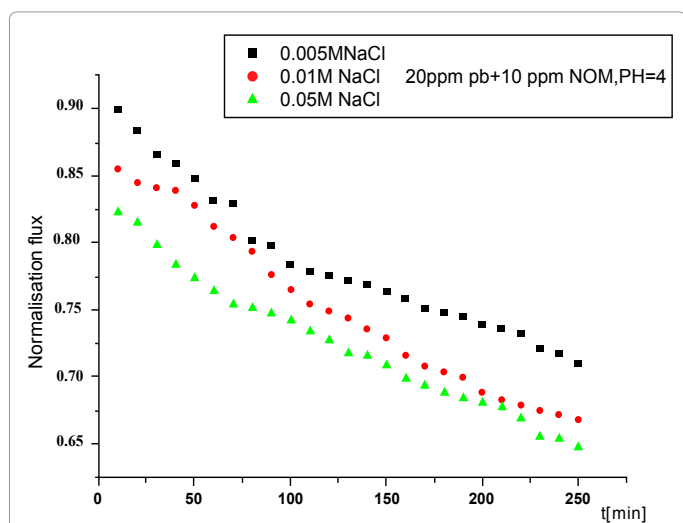


Figure 4: The flux of organic solvents, naturally associated with the solution. Lead at 21.2°C.

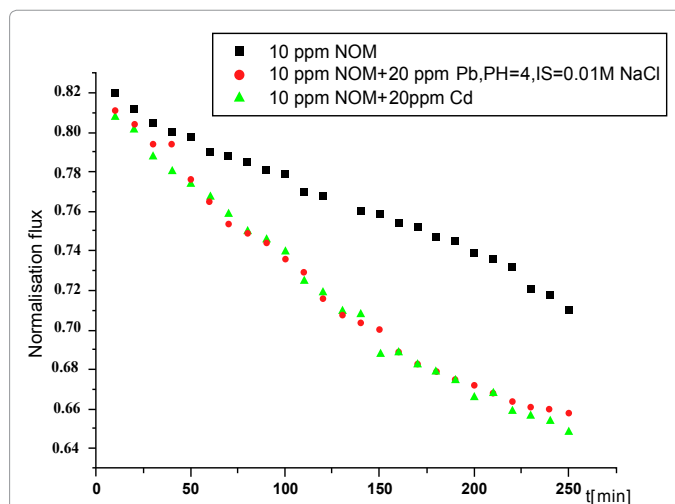


Figure 5: The decrease in flux between the nanofiltration membrane solution Metals and natural organic matter at 21°C.

Parameter Pb(II) + NOM	Conductivity Rejection (%)	Lead Rejection (%)	TOC Rejection (%)
I.S.=0.005 M NaCl	87.3 ± 1.4	95.3 ± 11	93.8 ± 1.3
I.S.= 0.01 M NaCl	82.6 ± 1.3	93.3 ± 1.1	98.3 ± 0.4
I.S.= 0.05 M NaCl	70.4 ± 2.2	89.7 ± 0.7	90.1 ± 0.7

Table 2: Efficiency of rejection of several parameters.

Parameter	Conductivity Rejection (%)	Metal Rejection (%)	TOC Rejection (%)
Pb (II)	82.6 ± 1.3	93.3 ± 1.1	98.3 ± 0.4
Cadmium (II)	82.8 ± 2.3	93.2 ± 0.7	84.3 ± 1.9

Table 3: Removal efficiency of the membrane from the effects of nanoparticles of metal solution with natural organic matter.

The combined effects of metals and natural organic matter may affect the layer cake (Cake formation) on the surface of the membrane to affect the reduction in the flux of solution and affecting the efficiency of removal by nanofiltration membranes. The increases of the features of the solution affect the efficiency and remove blockages. Since the capture of metals and organic compounds of natural causes blockage in the hole and / or accumulated on the surface of the membrane.

### References

- Hani AQ, Hassan M (2004) Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. Desalination 164: 105-110.
- Amy G (2008) Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. Desalination 231: 44-51.
- Jarusutthirak C, Mattaraj S, Jiratananon R (2006) Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. J Membrane Sci 287: 138-145.
- Uyak V, Koyuncu I, Oktem I, Cakmakci M, Toroz I (2008) Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. J Hazardous Materials 152: 789-794.
- Schafer AI, Fane AG, Waite TD (2000) Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural water. Desalination 131: 215-224.
- Van der Bruggen B, Koninckx A, Vandecasteele C (2004) Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electro dialysis and nanofiltration. Water Res 38: 1347-1353.



7. Hong S, Elimelech M (1997) Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes. J Membr Sci 132: 159-181.
8. Chungsyng Lu, Fengsheng Su (2007) Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. Separation and Purification Technology 58: 113-121.
9. Leenheer JA, Noyes TI (1984) A filtration and column adsorption system for onsite concentration and fractionation of organic substances from large volumes of water. USGS Water Supply Paper 2230, Washington DC, U.S. G.P. Office 2-16.
10. Thurman EM, Malcolm RL (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ Sci Technol 15: 463-466.

### Submit your next manuscript and get advantages of OMICS Group submissions

#### Unique features:

- User friendly/feasible website-translation of your paper to 50 world's leading languages
- Audio Version of published paper
- Digital articles to share and explore

#### Special features:

- 200 Open Access Journals
- 15,000 editorial team
- 21 days rapid review process
- Quality and quick editorial, review and publication processing
- Indexing at PubMed (partial), Scopus, DOAJ, EBSCO, Index Copernicus and Google Scholar etc
- Sharing Option: Social Networking Enabled
- Authors, Reviewers and Editors rewarded with online Scientific Credits
- Better discount for your subsequent articles

Submit your manuscript at: <http://www.editorialmanager.com/biochem>



# Study of Membrane Fouling and Trihalomethane Formation in Reverse Osmosis Desalination Pilot Unit

Benamar DAHMANI and Mustapha CHABANE\*

Spectrochemistry and structural pharmacology laboratory, Department of chemistry, Science faculty, University of Tlemcen, ALGERIA

**Abstract**

The objective of this research is to study the combined effect of natural organic matter of benisaf sea water (west of Algeria) on the trihalomethane formation and reverse osmosis membrane fouling.

The chlorination method for disinfection of sea water in the pre-treatment step is widely used on several RO desalination plants, which present a disadvantage such as the trihalomethane produced caused by the reactivity of natural organic matter with chlorine.

The THM formation on pretreated feed sea water and permeate will be also evaluated by monitoring using several parameters such as Total organic carbon (TOC), Specific ultraviolet visible absorption (SUVA), Ultraviolet absorption at 254 nm ( $UV_{254}$ ).

Reverse osmosis pilot plant unit has been chosen to determine the membrane fouling will be determined using ATR-FTIR spectra of clean and fouled membrane and atomic force microscopy (AFM) to assess the membrane fouling.

**Keywords:** Natural organic matter (NOM); Fouling; Reverse osmosis (RO); Chlorination; Trihalomethane (THM).

**Introduction**

Natural organic matter (NOM) is complex mixture of organic materials and contains aromatic and aliphatic macromolecules. Each fraction represents different molecular weights, charge densities and structures (hydrophobic, transphilic and hydrophilic). NOM molecular weight and hydrophobicity are also found to influence NOM adsorption strongly.

Fouling is essentially caused by the deposition of foulants on the membrane surface, causing deterioration in the membrane performance through a decline in the flux and an increase in the membrane resistance.

Results of degradation of the organic materials, generated by physical, chemical and biological activities both in the watershed surrounding a water source and within the water source itself it can be basically divided as humic and non-humic substances. Generally humic substances include hydrophobic fractions whereas non humic-substances involve hydrophilic fractions which are low molecular weight carbohydrates, proteins and amino acids [1]. NOM is known to be a precursor to the formation of DBPs such as trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) which are known as potentially harmful disinfection by-products (DBPs). Therefore to understand the fractionation of NOM from water sources has recently gained great attention.

Chlorine commonly is used as disinfectant in sea water desalination plant in Algeria At pre-treatment, chlorine reacts with the presence of NOM in water source and it causes formation of disinfection by-products (DBPs), such as trihalomethanes (THMs) [2]. When the organic load is higher in chlorinated water, DBPs concentrations will be higher because of chlorine reaction with natural organic matter (NOM) to form disinfection by products (DBPs). Humic materials in surface waters tend to have a significant content and are in hydrophobic groups. One of the important sources for DBPs is acidic fraction of hydrophobic groups which are generally dominant [3]. As a consequence, during

preoxidation step water contains higher loads of organics thus the formation of chlorinated DBPs, such as trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs), is favoured. The epidemiological studies demonstrated that trihalomethanes (THMs) are potentially harmful to human health [4]. Thus, many developed countries set the maximum contaminant level (MCL) for trihalomethanes (THMs), *i.e.* 80 µg/L in USA, 250 µg/L in Australia, 100 µg/L in European Community (EC) and 10 µg/L in Germany.

The aim of this study is to determine the changes in NOM that affect THM formation and to elucidate the differences in organic matter content either as SUVA followed by the respective THM formation potentials (THMFP) after chlorination of benisaf sea water. In this context, raw water, chlorinated water and permeate were compared in terms of the parameters that are specific to organic matter content such as DOC,  $UV_{254}$ , SUVA and THMFP.

**Materials and Methods****Water source**

The results of benisaf sea water analysis of the important parameter in relation to this study will be presented on the [Table 1](#).

**RO membrane characteristics**

The RO membrane used in this study was designed by manufacturer

\***Corresponding author:** Mustapha CHABANE, Spectrochemistry and structural pharmacology laboratory, Department of chemistry, Science faculty, University of Tlemcen, ALGERIA; Tel: 21343213742; E-mail: [chabane2001@yahoo.fr](mailto:chabane2001@yahoo.fr)

**Received** October 21, 2011; **Accepted** November 17, 2011; **Published** November 25, 2011

**Citation:** DAHMANI B, CHABANE M (2011) Study of Membrane Fouling and Trihalomethane Formation in Reverse Osmosis Desalination Pilot Unit. J Membra Sci Technol 1:110. doi:[10.4172/2155-9589.1000110](http://dx.doi.org/10.4172/2155-9589.1000110)

**Copyright:** © 2011 DAHMANI B, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Parameter	Units	Average Values
pH	-	8.34
DOC	mg/L	5.587
TOC	mg/L	6.021
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0.147
SUVA	L/mg.m	2.63

Table 1: Benisaf sea water quality characteristics.

as SWC3 (Hydraunautics). It was made with polyamide thin film composite membrane configuration in spiral wound configuration :the size was outside diameter 1.5 inches and length 40 inches ,salt rejection :99.6%,the effective membrane surface is 370ft<sup>2</sup>,maximal feed flow 17 m<sup>3</sup>/h ,permeate feed flow 23m<sup>3</sup>/h, SDI=5,maximum applied pressure :8,27MPa.

### Pilot studies

Experiment was conducted using a cross flow pilot reverse osmosis membrane unit shown on the Figure 1. After filtration of sea water through a filter of 0.45 μm ,a dose of chlorine is added through a system for disinfection and then there the operation of coagulation and flocculation and phase separation by reverse osmosis as is shown in Figure1. Sea water feeds the system during a period of 6 months at different times of the year 2010.

### Analytical methods

**Sampling and preservation :** During the study several samples were collected monthly from different sampling Experimental set-up of RO Chlorination system the sampling contains raw water, filtrated water after one of the sand filters ; treated water with chlorine and permeate . The water sample was collected from March 2010 to September 2010 The samples were stored in 40 ml vials and closed with Teflon lined screw cap, preserved with sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at 4°C until the analysis. All samples were measured between in 1 and 15 days after sampling. For kinetics experiments filtrated water (after one of the sand filters) were taken monthly from. Experimental set-up of RO Chlorination system.

The filtrated water was stored in 5 L plastic bottles at 4°C until the chlorination experiment and without adding any preservatives. In laboratory, kinetic experiments were carried out after the chlorination of the filtrated water samples [11].

Final or maximum THMs formation potential (THMFP) measurements were conducted in accordance with Standard Methods of 5710 B [8] with following principle Under standard conditions, samples are buffered at pH 7.0 ± 0.2, chlorinated with an excess of free chlorine, and stored at 25 ± 2°C for 7 d to allow the reaction to approach completion. As a minimum, pH is buffered at a defined value and a free chlorine residual of 3 to 5 mg Cl<sub>2</sub>/L exists at the end of the reaction time. THM concentration is determined by using liquid-liquid extraction according to EPA Methods 551.1 [9].

The sum of the four trihalomethanes(chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, and bromoform) mass concentrations was reported as Total THM in μg/L. Samples were analyzed by a Agilent Gas Chromatography (6890 Series) with an micro electron capture detector (GC-ECD), auto sampler and capillary column (J&W Science DB-5.625), 30 m x 0.25 mm I.D.x 0.25 μm film thicknesses. pH measurements were carried out with a WTW-pH meter TOC and DOC measurements were performed by using a Shimadzu TOC-5000 analyzer equipped with an auto sampler. The inorganic carbon (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) was removed by acidifying

the sample to pH values between 2 and 3 with 1.0 N hydrochloric acid (HCl) followed by sparging with CO<sub>2</sub> free air. Thus, the measured Total or dissolved carbon is equal to respectively total organic carbon (TOC) or dissolved organic carbon (DOC). DOC was analyzed after filtration through a 0.45 μm membrane filter.

In kinetics experiments beside THMs compounds also the chlorine ion concentration was measured calorimetrically according to standard method 8021 DPD method (powder pillow) for free chlorine determination and standard method 8167 DPD method (powder pillows) for total chlorine determination using a Hach Dr 2800 analyzer. A 25-ml cell was filled with samples and added DPDs free chlorine reagent (powder pillow). After mixing, chlorine ion concentration was read at 530 nm wavelength. Laboratory chlorination experiments were carried out monthly with filtrated water collected at the treatment plant. The experiments were conducted under two conditions: base line condition (pH 7; 21°C and 2.5 mg/l Cl<sub>2</sub>) to gain information about the change of the organic matter in the raw water [12-14].

UV254 absorbance measurements were performed in accordance with Standard Methods 5910 B [8] by using a Hach-Lange Dr 5000 spectrophotometer at a wavelength of 254 nm with 1cm quartz cell. The samples were first filtered through a pre-washed 0.45 μm membrane filter to remove turbidity, which can interfere with this measurement. SUVA shows us the humic content of water. It is defined as the UV absorbance at 254 nm (m<sup>-1</sup>) divided by the concentration of dissolved organic carbon (mg C/L) (UV<sub>254</sub>/DOC). The unit of SUVA is commonly

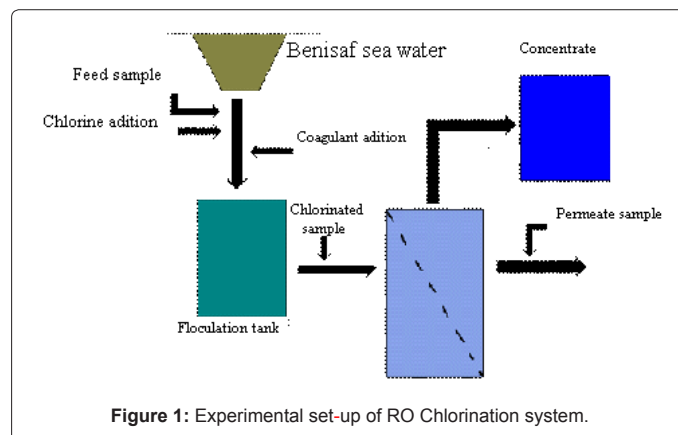


Figure 1: Experimental set-up of RO Chlorination system.

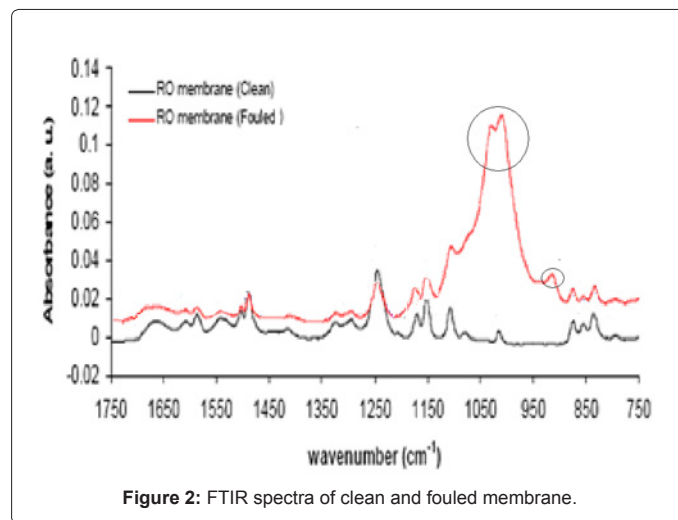


Figure 2: FTIR spectra of clean and fouled membrane.

expressed as L/mgC m. The RO membrane autopsy will be established after 6 months.

### ATR/FTIR spectroscopy analysis

The ATR/FTIR spectroscopy was proven to be a valuable tool for studying membrane fouling by natural water [8,9].the FTIR spectrum of RO membrane clean and fouled in this study was shown on the Figure 2.

The contaminants were located at 993, 1015 and 1054  $\text{cm}^{-1}$ , while all the high absorption band of clean RO membranes was located in the amide and carbohydrates regions (750–1750 $\text{cm}^{-1}$ ). The spectra of a clean RO membrane and fouled and clean RO membrane show similar spectral patterns

The high absorption bands in the region between 1100 and 900 $\text{cm}^{-1}$ , suggest that the membrane foulants include polysaccharides or silica colloids

### Atomic force microscopy

Micro topographical images of the membrane surfaces were captured by an atomic force microscope (AFM) to assess the rate of membrane fouling. Analyses of the micro topographical images indicate that contamination of the membrane surface begins immediately during the filtration process.

The contamination consist on bacterial bio film (bio fouling) due to the bacterial substance and organic matter.

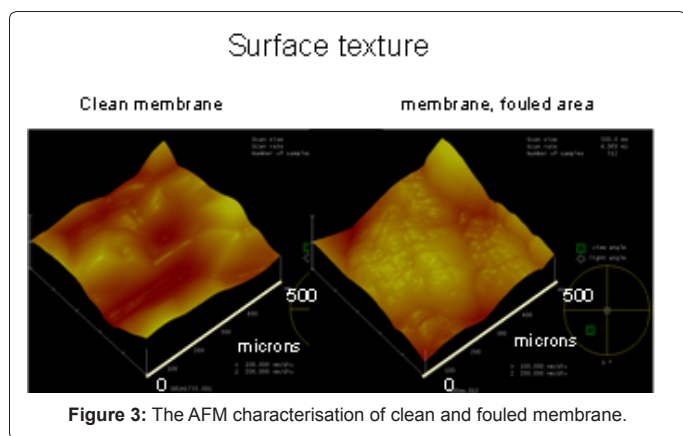


Figure 3: The AFM characterisation of clean and fouled membrane.

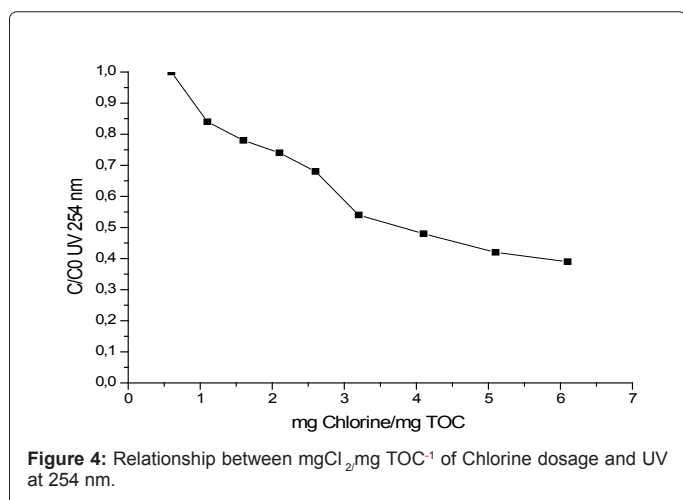


Figure 4: Relationship between  $\text{mgCl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$  of Chlorine dosage and UV at 254 nm.

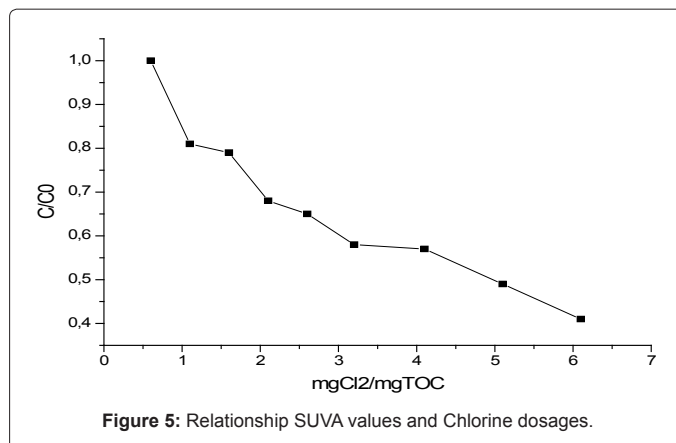


Figure 5: Relationship SUVA values and Chlorine dosages.

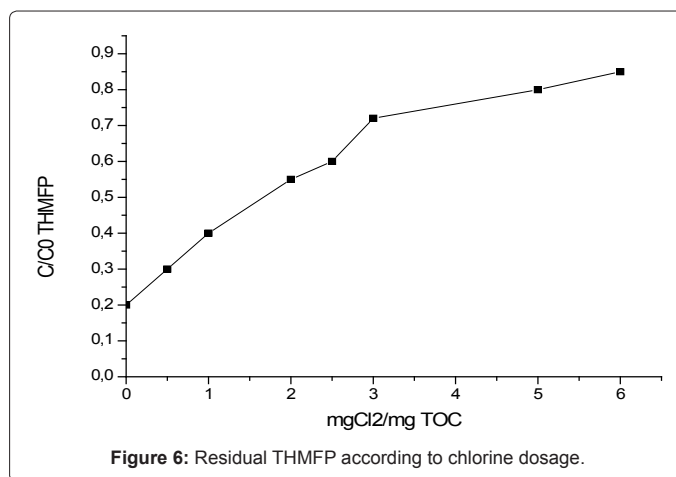


Figure 6: Residual THMFP according to chlorine dosage.

### Results

$\text{UV}_{254}$  absorption is commonly used an index of the aromatic level. Figure 4 demonstrates increased chlorine dosage up to 6.1  $\text{mgCl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$ ,  $\text{UV}_{254}$  absorption was lowered by about 0.06  $\text{cm}^{-1}$ .

This reduction indicates the breakdown of some conjugated carbon structures leading to the fragmentation of high molecular weight organic substances into smaller units. The higher percent removals were obtained at the higher chlorine dosages compared to the values observed at lower chlorine dosages.

SUVA shows that the humic contents of water. Reduction in SUVA is attributed to removal of humic substances according to chlorine dosage. Figure 5 shows the reduction of SUVA as a function of  $\text{mgCl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$  of chlorine dosage. The reduction of SUVA is related with chlorine dosage. Increasing chlorine dosage gives better destruction aromatic structure of organic matter and results in reduction of SUVA values. When chlorine dosage increased 0.5  $\text{mgCl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$  to 6.1  $\text{mg Cl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$ , SUVA of Benisaf sea water reduced respectively 13 % and 48 %. Maximum reduction of it about observed as 60 % at 6.1  $\text{mgCl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$ . This trend is similar to observed on  $\text{UV}_{254}$  data in this experimental study.

Figure 6 shows the increases of concentration of THMFP values of Benisaf sea Water according to applied chlorine dosages. Increasing Chlorine dosage gives higher THMFPdosage, THMFP was increases about 16%, this sharp decrease go on till 41% at 6.1  $\text{mgCl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$ . The maximum THMFP increases was determined at 6.1  $\text{mg Cl}_2/\text{mg TOC}^{-1}$  as 57% .

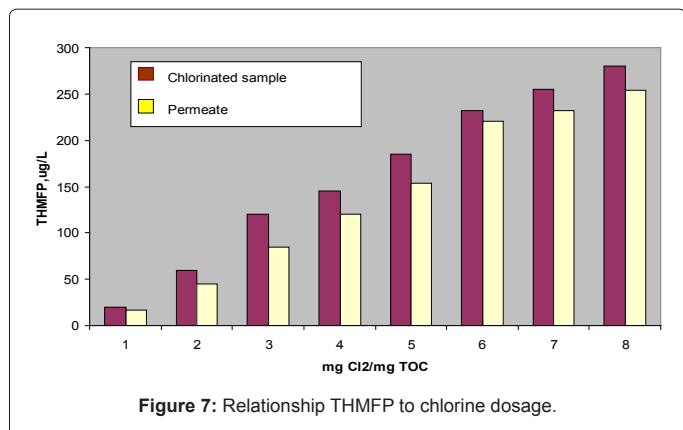


Figure 7: Relationship THMFP to chlorine dosage.

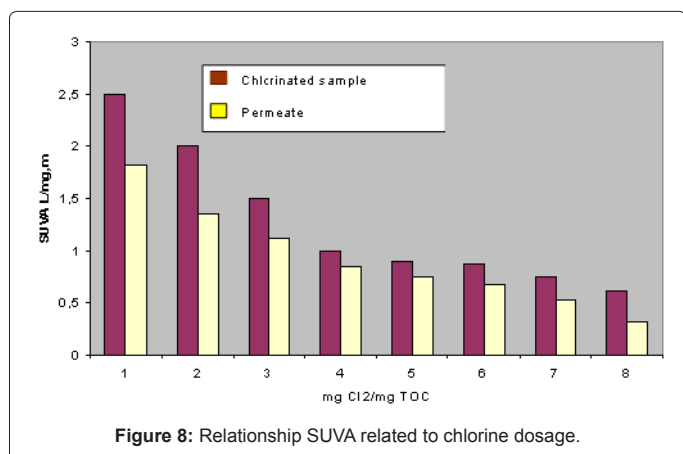


Figure 8: Relationship SUVA related to chlorine dosage.

At this time SUVA and UV<sub>254</sub> reductions were 64% and 60%.

SUVA, the ratio of UV<sub>254</sub> to DOC, is precursor of Trihalomethane Formation Potential. THMFP and SUVA change related with chlorine dosage as shown in Figure 8. At the beginning of chlorination the THMFP concentration is 262 µg/L and applied chlorine dosage was increased to 6.1 mgCl<sub>2</sub>/mgTOC<sup>-1</sup>, THMFP concentration increase 242 µg/L, about 92% reduction. Here, SUVA also increased 38%. Occurrence of THM is related with SUVA value very much. Chlorine reacts with NOM and decrease aromatic fraction of NOM, the other words SUVA, resulting in formations of the THMs. The increase of chlorine dosages give degradation of aromatic structure of organic substances and so decrease THMFP. The higher increase in THMFP relative to DOC was also observed by other researchers about chlorination studies on various surface waters.

The rejection of THM by reverse osmosis membrane is comprised between 10% at 0.5 mg of Cl<sub>2</sub>/mg TOC and decrease to 7.35 % at 6.1 mg of Cl<sub>2</sub>/mg TOC.

The decreasing values of THM rejection is due also to the effect of membrane fouling and the lower efficiency of THM rejection by reverse osmosis membrane.

## Conclusion

When chlorination applied to benisaf sea water, organics in terms of UV<sub>254</sub> or SUVA are significantly reduced. Chlorination could convert NOM from humic substances to non-humic fractions and from higher-

to lower-molecular weight fractions. After Chlorination of benisaf sea water, a greater decrease is observed in the percentage of the UV<sub>254</sub> %60, SUVA 64% and increases of THMFP 92 %. The use of chlorination on the pre-treatment give higher formation potential of THM related to destruction of aromatic structure of organic matter. The higher percent formations were obtained at higher chlorine dosages compared to the values observed at lower chlorination dosages for benisaf sea water.

The effect of organic compound as polysaccharide and silica will be improved by FTIR, this analysis will be confirmed by the AFM characterisation.

The lower rejection of THM by reverse osmosis membrane is related to the efficiency of reverse osmosis membrane ,the decrease of THM rejection at higher concentration of chlorine is due also to the foulant compounds wich block the passage of trihalomethane trough the RO membrane .

## References

1. Steelink C (1977) Humates and other natural organic substances in the environment, J. Chem. Educ 54: 599–603.
2. H.C. Hong a, Y. Liang a, B.P. Han b, A. Mazumder c, M.H. Wong (2007) Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water): Sci Total Environ 385: 48-54.
3. Iriarte-Velasco U, Álvarez-Uriarte JI, González-Velasco JR (2007) Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine, Separation and Purification Technology, 57: 152-160.
4. Bull RJ, Birnbaum LS, Cantor KP, Rose JB, Butterworth BE, et al. (1995) Water Chlorination: Essential Process or Cancer Hazardous, Fundam Appl Toxicol 28: 155-166.
5. Kurama H, Poetzsch J, Hasenede R (2002) The application of membrane filtration for the removal of ammonium ios from potable water, Water Res 36: 2905-2909.
6. (1998)Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association 20: APHA/AWWA/WPCF Washington DC.
7. USEPA (1990) National Primary Drinking Water Regulations: Dinsinfection-/Disinfection By-Products (D/DBP) Rule Federal Register 59: 38668.
8. Iriarte-Velasco U, Álvarez-Uriarte JI, González-Velasco JR, (2007) Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine, Separation and Purification Technology 57: 152-160.
9. ANTS Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications Wiley.

## Submit your next manuscript and get advantages of OMICS Group submissions

### Unique features:

- User friendly/feasible website-translation of your paper to 50 world's leading languages
- Audio Version of published paper
- Digital articles to share and explore

### Special features:

- 200 Open Access Journals
- 15,000 editorial team
- 21 days rapid review process
- Quality and quick editorial, review and publication processing
- Indexing at PubMed (partial), Scopus, DOAJ, EBSCO, Index Copernicus and Google Scholar etc
- Sharing Option: Social Networking Enabled
- Authors, Reviewers and Editors rewarded with online Scientific Credits
- Better discount for your subsequent articles

Submit your manuscript at: [www.omicsonline.org/submit](http://www.omicsonline.org/submit)

# Elimination of Nickel from Aqueous Solution Using Activated Carbon and Biofilm

Mustapha Chabane\* and Benamar Dahmani

Spectrochemistry and structural pharmacology laboratory, Department of chemistry, Science faculty, university of Tlemcen, Algeria

## Abstract

The main of this research was to study of the efficiency of using granular activated carbon (GAC), Biofilm and biological activated carbon (BAC) columns to treat low concentration of Nickel bearing water streams and the effects of temperature and pH on the adsorption isotherms. Studies were conducted to delineate the effect of pH, temperature, initial Ni and adsorbent concentration on adsorption of Ni<sup>2+</sup> by GAC, BAC and Biofilm. Breakthrough curves for removal of 0.5 mg/L Ni<sup>2+</sup> by GAC, Biofilm and BAC columns at two contact times were plotted. Batch adsorption and column data are compared, pH is shown to be the decisive parameter in Ni removal for GAC but not for BAC or biofilter. Lagergren plots confirms applicability of first-order rate expression for adsorption of Ni<sup>2+</sup> by GAC, BAC and Biofilm. The adsorption coefficient ( $K_{ad}$ ) for BAC were 2-3 times greater than those with plain GAC. Bed Volumes of water containing 0.5 mg/L Ni<sup>2+</sup> treated at breakthrough for GAC, Biofilm and BAC columns were 45 ml, 85 ml and 180 ml of Bed Volume respectively. BAC is more efficient than GAC in the removing of Ni from water environment.

**Keywords:** Nickel; adsorption; activated carbon; Biofilm

## Introduction

The chronic toxicity of nickel to humans and environment has been well documented, for example, high concentration of nickel (II) causes cancer of lungs, nose and bone [1].

The drinking water guideline value recommended by World Health Organization (WHO), is 0.02 mg Ni/L. Low concentration (less than 2 mg/L) of Nickel is difficult to treat economically using chemical precipitation methodologies. Ion exchange and reverse Osmosis while can guarantee the metal concentration limits required by regulatory standards, have high operation and maintenance costs [2].

Although the ability of activated carbons to remove Nickel in high concentrations from wastewater has been established by numerous researchers [3-9], very few articles are available on the use of activated carbon to remove Nickel in low concentration from contaminated surface or subsurface waters [10]. Activated carbon has been an effective adsorbent for the removal of many organics substances in water, its use for metal removal from water is rather rare. Several reports of Nickel removal from aqueous solutions by biosorption with micro-organism generated biomass have been published [11].

The underlying objective behind using GAC as a support for biofilm has been, therefore, to provide the foundation for remediation processes that can provide metal biosorption concurrently with removal of non-metal contaminants such as organic compounds. J.A. Scott and A. M. Karanjkar studied Nickel (in high concentration) adsorption on to Biofilm covered Granular Activated Carbon [7-11]. There is not any study on removal of low concentration of Nickel by Biofilm/GAC. The objective of this study was to investigate the adsorption characteristics of Nickel on to plain (non-biofilm) GAC, Biofilm and Biofilm/GAC, and also was to determine the effects of temperature and pH on the nickel uptake by plain GAC and Biofilm/GAC.

## Materials and Methods

The granular activated carbon used in this study was Darco 12-20 mesh supplied by Aldrich. Carbon was washed with double distilled water and dried in an oven at 120°C for 24 hours. All the Nickel solutions were prepared using Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and the solution pH

was adjusted with HNO<sub>3</sub> and NaOH 0.01N. Experimental data for the adsorption isotherms were obtained as follows.

The bacillus circulans is used as biofilm on this study which is isolated from wetland region on the north east of Algeria.

A predetermined mass of plain GAC and Biofilm/GAC were contacted with a fixed volume of a Nickel solution of known initial concentration. The nickel solution remained in contact with adsorbent until equilibrium was reached. Batch sorption studies were performed at an ionic strength of 0.01 (added as NaCl) at different temperature (5°C, 15°C, 25°C) and at different pH (5, 7 and 8). The contact time were selected on the basis of preliminary experiments that demonstrated that the equilibrium were established in 4 hours for GAC and Biofilm and 1.5 hours for Biofilm/GAC. For isotherm studies, a series of 250 mL Erlenmeyer flask were employed. Each Erlenmeyer flask was filled with 100 mL adjusted pH of Nickel solution of varying concentration (0.25-0.5 - 1.0 - 2.5 and 5.0 mg/L). For each concentration 4 Erlenmeyer flask were employed. A known amount of adsorbent (plain GAC and Biofilm/GAC separately) (0.05- 0.1 - 0.15 and 0.2 gr) was added in to each Erlenmeyer and agitated for the desired time periods. After this periods the solution was filtered using Glass Fiber (GF/A) filter and analysed for the concentration of the metal ions remaining in the solution by Chem Tech Alpha 4 Atomic Absorption Spectrophotometer. Conditions for the Spectrophotometer were acetylene - air flame under oxidizing conditions at 228.8 nm wavelength.

Three columns including GAC, Biofilm and Biofilm/GAC were used in this study. The length of the columns was 52 Cm and inner

**\*Corresponding author:** Mustapha Chabane, Spectrochemistry and Structural Pharmacology Laboratory, Department of Chemistry, Science Faculty, University of Tlemcen, Algeria, Tel: 213 43213742, E-mail: [chabanet2001@yahoo.fr](mailto:chabanet2001@yahoo.fr)

**Received** October 03, 2011; **Accepted** November 07, 2011; **Published** November 09, 2011

**Citation:** Chabane M, Dahmani B (2011) Elimination of Nickel from Aqueous Solution Using Activated Carbon and Biofilm. J Environment Analytic Toxicol 1:105. doi:10.4172/2161-0525.1000105

**Copyright:** © 2011 Chabane M, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

diameter of column was 14 Cm. One column was packed with 12-20 mesh sand and this column is named as biofilm column. Another column was packed with 12-20 mesh GAC.

Seeded nutrient medium (2000 mg/L Sodium acetate as the sole carbon source, 500 mg/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 500 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 200 mg/L CaCl<sub>2</sub> and 200 mg/L MgSO<sub>4</sub>) was circulated (upflow, 25 C, pH=7) for two days through GAC and sand columns.

Biofilm samples for batch biosorption test were detached and collected from the sand media. Nickel binding isotherms were produced by measuring the amount of nickel bound by biomass from solutions containing a range of Nickel concentrations. Eighty three (83) mg samples of biomass (dry weight) were mixed with 100 mL aliquots of aqueous Nickel solutions with Ni(II) concentrations of 0.2 – 0.5 – 1.0 – 2.0 and 5.0 mg/L. The mixtures were placed for six hours on a shaker to ensure that equilibrium was attained. The mixtures were then filtered through 0.45-micrometer membrane filter to remove the biomass. The final concentration of unbound Nickel was determined by atomic absorption spectroscopy and the metal loading on the biomass calculated.

After two days circulating of culture medium through sand and GAC columns, the culture medium was replaced with a solution containing 0.2 mg/L Ni(II) for uptake studies by Biofilm/GAC, Biofilm (sand column) and plain GAC columns. Columns were operated in the upflow mode. Effluent samples were collected from the columns and acidified and the concentration of Ni(II) was determined by atomic absorption spectroscopy.

## Results and Discussion

Calculated values of correlation coefficients (R<sup>2</sup>) at different pH value are given in Table 1. According to Langmuir model, reasonable straight –line correlations (R<sup>2</sup>) were achieved for Ni(II) adsorption by GAC and Biofilm, because R<sup>2</sup> for Langmuir isotherm were greater than for the Freundlich isotherm. For adsorption of Ni(II) by GAC/Biofilm, the correlation coefficients showed that in general the Freundlich model fitted the results better than the Langmuir model.

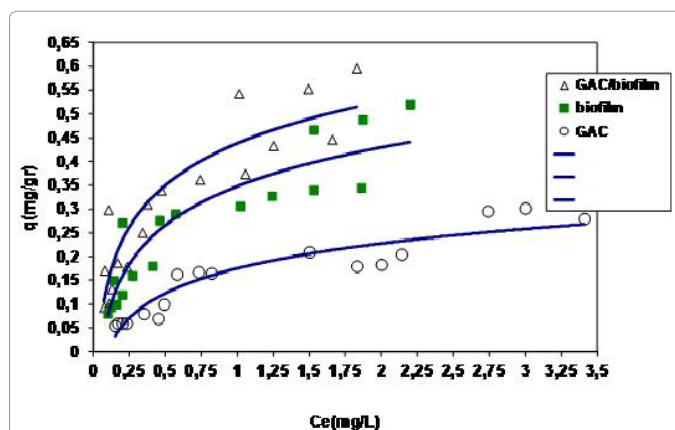
As illustrated in Figure 1, where adsorption isotherms of plain GAC, Biofilm and GAC/Biofilm is shown, biofilm immobilized over GAC clearly enhance the uptake of Ni(II). With regards plain GAC, Ni(II) uptake is generally low, but with biofilm immobilized over GAC particles, the Ni(II) uptake level can be increased 2 or 3 fold.

Figure 2 illustrates both the effectiveness of an immobilized biofilm in taking up Nickel (0.5 mg/L), along with the influence of solution temperature on equilibrium Ni(II) loading levels. That is, the presence of the biofilm, estimated at around 80 mg (dry weight) per gram of GAC, results in a 2 to 3 fold increase in Ni(II) uptake when compared to plain (non-biofilm) GAC. Furthermore, over a temperature rise of 5-24°C, the slight increase in metal uptake indicates physical adsorption, rather than metabolic activity as the prime factor in metal accumulation by the biofilm-GAC system.

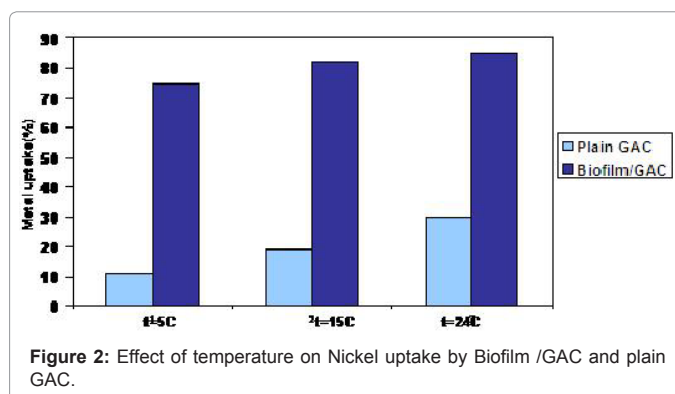
The uptake of the Nickel by plain GAC increased with an increase in temperature thereby indicating the process to be endothermic.

pH	Langmuir Model			Freundlich Model		
	GAC	Biofilm	GAC/Biofilm	GAC	Biofilm	GAC/Biofilm
5.5	0.92	0.86	0.66	0.85	0.83	0.83
7.0	0.89	0.85	0.68	0.87	0.82	0.81
8.0	0.91	0.88	0.65	0.84	0.81	0.85

**Table1:** Freundlich and Langmuir isotherm correlation coefficients (R<sup>2</sup>) for adsorption of Ni (II) on GAC, Biofilm and GAC/Biofilm at different pH.



**Figure 1:** Isotherm plots for Ni(II) sorption by GAC, Biofilm and GAC/Biofilm.



**Figure 2:** Effect of temperature on Nickel uptake by Biofilm /GAC and plain GAC.

Figure 3 shows the influence of solution pH on equilibrium uptake level. The experiments were carried out for pH values below the pH where chemical precipitation of the Nickel hydroxide occurs. In these condition, metal removal can be related only to the adsorption process. The adsorption of Ni(II) on the plain GAC increases with the increase in pH.

The increase in Ni(II) removal as pH increases can be explained on the basis of a decrease in competition between proton and Ni(II) for the surface sites and by the decrease in positive surface charge, which results in a lower coulombic repulsion of the sorbing Ni(II). For the Biofilm/GAC system alkaline condition (pH=8) was found to have little effect on Ni(II)

The Lagergren first-order rate equation is written as  $\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - K_{ad} / 2.303 t$ .

Where  $q_e$  and  $q_t$  are the amount of metal adsorbed (mg/gr) at equilibrium and time “t” respectively. For adsorption of Ni(II) by Biofilm/GAC, a plot of  $\text{Log}(q_e - q_t)$  Vs “t” gives a straight line as can be seen in fig. 4, confirming the applicability of first-order rate expression. The adsorption coefficient ( $K_{ad}$ ) for GAC, Biofilm and Biofilm/GAC were calculated from the slope of the plots separately and the values are presented in Table 2.

The adsorption rate constants can be used for comparison between Biofilm/GAC, and GAC to adsorb Nickel from aqueous solution. The data indicates that with Biofilm/GAC, higher rate of adsorption can be achieved, because  $K_{ad}$  for Biofilm/GAC were 2-3 times greater than those with plain GAC.

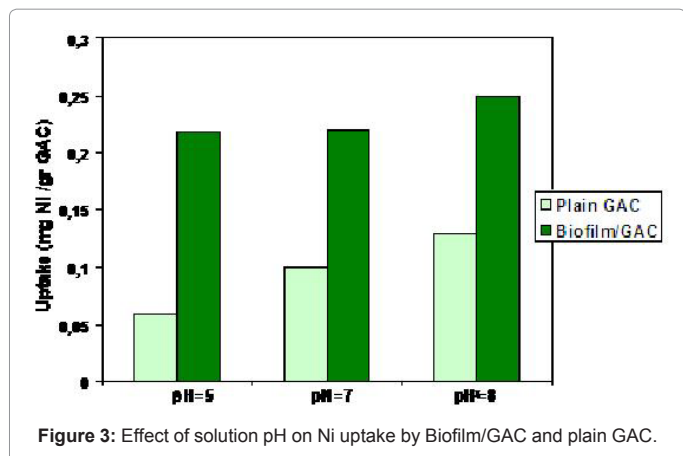


Figure 3: Effect of solution pH on Ni uptake by Biofilm/GAC and plain GAC.

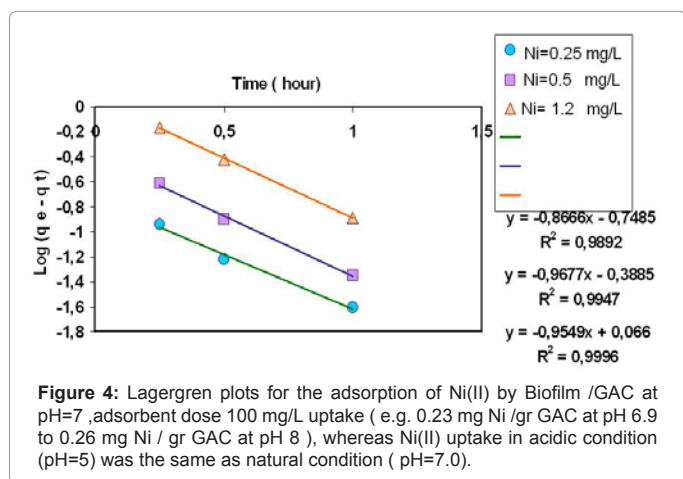


Figure 4: Lagergren plots for the adsorption of Ni(II) by Biofilm /GAC at pH=7, adsorbent dose 100 mg/L uptake ( e.g. 0.23 mg Ni /gr GAC at pH 6.9 to 0.26 mg Ni / gr GAC at pH 8 ), whereas Ni(II) uptake in acidic condition (pH=5) was the same as natural condition ( pH=7.0).

Ni Concentration (mg/L)	K <sub>ad</sub> Biofilm/GAC (L/Min.)	K <sub>ad</sub> GAC (L/Min.)
0.25	2.19	1.04
0.5	2.22	1.10
1.2	1.99	0.68

Table 2: Calculated adsorption rate constants using GAC and Biofilm/GAC.

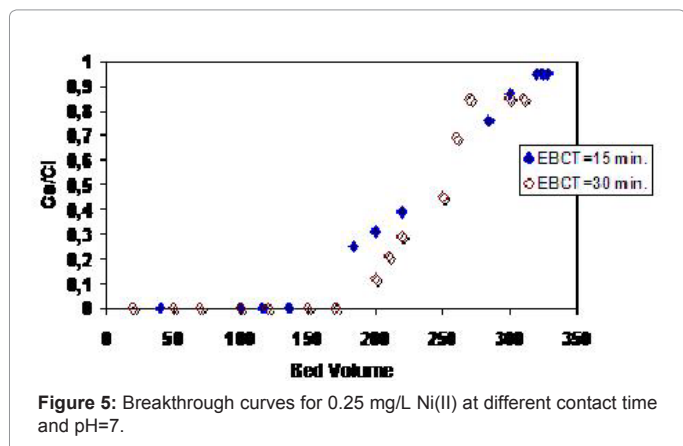


Figure 5: Breakthrough curves for 0.25 mg/L Ni(II) at different contact time and pH=7.

Normalized effluent Nickel concentration ( $C_e / C_i$ ) versus number of bed volumes (BV) treated for 0.5 mgNi/L by Biofilm/GAC column at pH=7, are presented in Figure 5.

$C_e$ : Concentration of nickel at equilibrium in mg/L

$C_i$ : Initial concentration of nickel in mg/L.

This curve will be referred to as breakthrough curve. Breakthrough was defined at  $C_e=0.01 C_i$ . Breakthrough occurred at about 45 ml, 85 ml and 180 ml bed volume for plain GAC, Biofilm and Biofilm/GAC columns respectively.

The removal of nickel by a GAC column was increased by 400% when biofilm immobilized over GAC particles.

## Conclusion

Granular Activated carbon (GAC) is well known as an excellent adsorber of organic pollutants from contaminated water streams. GAC by itself is not in general, however, an effective adsorbent for heavy metals. Whereas, it has been shown that with a biofilm attached to the GAC surface, the uptake rate and quantity of metal ions extracted from solutions can be significantly increased. As a consequence, by immobilizing bacterial biofilms, metal removal can be combined with the adsorption of other contaminants such as organic residues.

Biosorption has the potential to provide economic metal decontamination of low concentration waste streams, but leaves the problem of metal-laden biosorbent disposal. There are, however, significant industrial and environmental process opportunities from metal impregnated over GAC surfaces, as they can usefully enhance surface activity. It is shown that it is possible to distribute metals over GAC by biosorption, through using attached biofilms. If the intention is to remove metals from contaminated streams, then ideally these biofilms should have a structure open enough not to negate the adsorption characteristics of the carbon surface for other contaminants, such as organic residues.

## References

- Halil Hasar (2003) Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto Activated carbon prepared from almond husk. J Hazard Mater 97: 49-57.
- Vinod K. Gupta (1998) Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operation for the removal of copper and nickel from aqueous solution and waste water using activated slag, a low cost adsorbent. Ind Eng Chem Res 37: 192-202.
- Seco A, Marzal P (1999) Effect of pH, cation concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon. J Chem Technol Biotechnol 74: 911-918.
- Corapcioglu MO, Haug CP (1987) The adsorption of heavy metals on to hydrous activated carbon. Water Research 9: 1031-1044.
- Budinova TK, Petrov NV, Minkova VN, Gergova KM (1994) Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. J Chem Tech Biotechnol 60: 177-182.
- Jaffar M, Ehsan U (1993) Evaluation of granular activated carbon sand based fixed bed treatment of natural waters for trace metal removal. Pak J Sci Ind Res 36: 119-122.
- Turtureanu A, Georgescu C, Oprean L (2008) Nickel Removal from Aqueous Solutions by Flotation with Cationic Collector. Determination of the Optimum Separation Conditions. Volume 53: 1-2.
- Scott JA, Sage GK, Palmer SJ (1988) metal immobilization by microbial capsular coatings. Biorecovery 1: 51-58.
- Scott JA, Karanjkar AM, Rowe DL (1995) Biofilm covered Granular Activated Carbon for decontamination of streams containing heavy metals and organic chemicals. Minerals Engineering 8: 221-230.
- Nilanjana Das, Vimala R, Karthika P (2008) Biosorption of heavy metals –An overview. Indian journal of biotechnology. 7: 59-169.
- Scott JA, Karanjkar AM (1995) Adsorption isotherms and diffusion coefficients for metals biosorbed by biofilm coated Granular Activated Carbon. Biotechnology Letters 17: 1267-1270.





## Effect of Solution Chemistry on the Nanofiltration of Nickel from Aqueous Solution

Benamar Dahmani and Mustapha Chabane\*

*Spectrochemistry and Structural Pharmacology Laboratory, Department of Chemistry, Science Faculty, University of Tlemcen, Algeria*

### Abstract

The rejection of nickel ions on water solutions was studied using aromatic polyamide nanofiltration membrane NF 90 by determination of solution chemistry as the concentration of solution, the pH and ionic strength at 27°C. The experimental results showed that the lower flow solution depends on concentration, solution pH and ionic strength. The solution concentrations showed greater decrease in flux and rejection. Flux decline conducted with a solution of nickel dropped for pH of the solution. At high pH, flux solutions showed higher flux decline than those of low solution pH, while the rejection of ions presented higher rejection. Increased ionic strength had a greater increase in flux decline. The rejection of nickel ions was found to be decreased with decreasing solution pH and increasing ionic strength. Flux and rejection decreased further to the higher ionic strength, which reduces the negative charge repulsion on the surface of the membrane, and thus a decrease of rejection. In addition, comparisons on the decline of flows to co-ions have also been studied in experiments filtration.

**Keywords:** Flux decline; Membrane; Nickel; Nanofiltration; Rejection

### Introduction

The occurrences of metal ions in the aquatic environment have been concern because of their toxicity, while the accumulation may pose various hazards for human health and environment. At the present, the most frequency practiced treatment technology for the removal of metal ions from aqueous solution is chemical precipitation, which only relocated metal ions from aqueous phase, and leave further sludge problems to be solved. Therefore, the removal of metal ions from many industrial wastewaters has stimulated vigorous research activities in the development of appropriate treatment technologies. Membrane separation technologies have been determined to be a feasible option for removal of heavy metal from aqueous solution because of its relative ease of construction and control, and the feasible recovery of valuable metals. Nanofiltration processes is capable of removing heavy metal [1]. They are efficient technologies to remove feed source water in terms of natural organic matter (NOM) [4], inorganic scalants [5-7], salt solution [8-10] and heavy metals [11-15]. Nanofiltration (NF), one of membrane technologies, is a relatively new membrane process, which is considered to be intermediate between ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) in terms of operating conditions. NF membrane processes operate at pressures between 50 and 150 psi much lower than RO (200 to 1000 psi), but higher than UF (10 to 70 psi). At the present time, NF is increasingly applied in the field of water treatment. However, membrane fouling caused by organic and inorganic substances can be a major factor for limiting more widespread use of membrane technologies, reducing long-term filtration, and increasing costs for membrane operation through higher labor, cleaning and replacement. Inorganic fouling (i.e. negative and positive ions) can be a significant factor that enhances permeate flux decline during filtration. This may cause an increased concentration polarization that exceeds solubility limit, resulting precipitation (i.e.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$ ). This has been recently investigated by Jarusutthirak et al. [7]. Molinari et al. [12] investigated the interactions between membranes (RO and NF) and inorganic pollutants (i.e.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ , and humic acid). They showed that membrane fouling was caused by the interactions between the membranes and other ions. Other factors, which can cause membrane fouling, are solution pH, ionic strength, concentration, solution composition and operating conditions.

The objective of this work was to investigate the effects of solution chemistry during nanofiltration of nickel solution. The effects of solution chemistry (i.e. concentration, solution pH and ionic strength) were determined on nanofiltration fouling. The discussion of this study was further adapted to improve membrane filtration for long-term operation.

### Experimental

#### Nanofiltration characteristics

An aromatic polyamide thin-film composite NF-90 membrane, produced by Dow-FilmTec., was chosen to determine the effect of solution chemistry on nanofiltration performance. According to the manufacturer, the maximum operating pressure is 600 psi (or 4,137.6 kPa), maximum feed flow rate is 16 gpm (3.6 m<sup>3</sup>/hr), and maximum operating temperature 113°F (45°C) and the operating pH is ranged from 1 to 12.

#### Analytical method

Nickel ion concentration was measured by using atomic absorption (AA) spectrometry (AAAnalyst 200 Version 2, Perkin Elmer Corp.). Measurements of solution pH, conductivity and temperature were made using pH meter (shott), and conductivity meter (shott) respectively. Ionic strengths were calculated using a correlation between conductivity and ionic strength of NaCl standard,  $I.S.[M]=0.5\sum C_i Z_i^2$  ( $C_i$  is the ion concentration and  $Z_i$  is the number of ions).

\*Corresponding author: Mustapha CHABANE, Spectrochemistry and Structural Pharmacology Laboratory, Department of Chemistry, Science Faculty, University of Tlemcen, Algeria, Tél: 21343-21-37-42; E-mail: [chabane2001@yahoo.fr](mailto:chabane2001@yahoo.fr)

Received November 04, 2010; Accepted December 09, 2010; Published December 12, 2010

Citation: Dahmani B, Chabane M (2011) Effect of Solution Chemistry on the Nanofiltration of Nickel from Aqueous Solution. J Chem Eng Process Technol 2:103. doi:10.4172/2157-7048.1000103

Copyright: © 2011 Dahmani B, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

### Flux decline experiments

The experiments were carried out with three liters of solution containing nickel solution ( $\text{NiCl}_2$  and  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) in varied concentration of 10, 20, 50 and 100 mg/L, while varying solution pH from 4 to 6 and ionic strengths (0.01, 0.05 M as NaCl). Flux decline experiments were tested by using a 400-ml dead-end membrane filtration apparatus (Amicon 8400 USA).

A membrane sheet can be fitted to the cell. The membrane active area is about  $41.38 \text{ cm}^2$ . The operating pressure was employed via high-pressure regulator of nitrogen cylinder. The permeate flux was kept in a beaker on the electrical balances.

### Filtration experiments

Membrane sheets were rinsed with cleaned dionised water, 0.125 M citric acid solution of pH 4, and followed with  $10^{-4}$  M sodium hydroxide solution of pH 10 for 30-min and dried.

Cleaned water flux was determined with a function of transmembrane pressure. Dionised water was subsequently tested for 30-min membrane compaction with velocity rate of 300 rpm. The water flux  $J_0$  was subsequently determined with increased operating

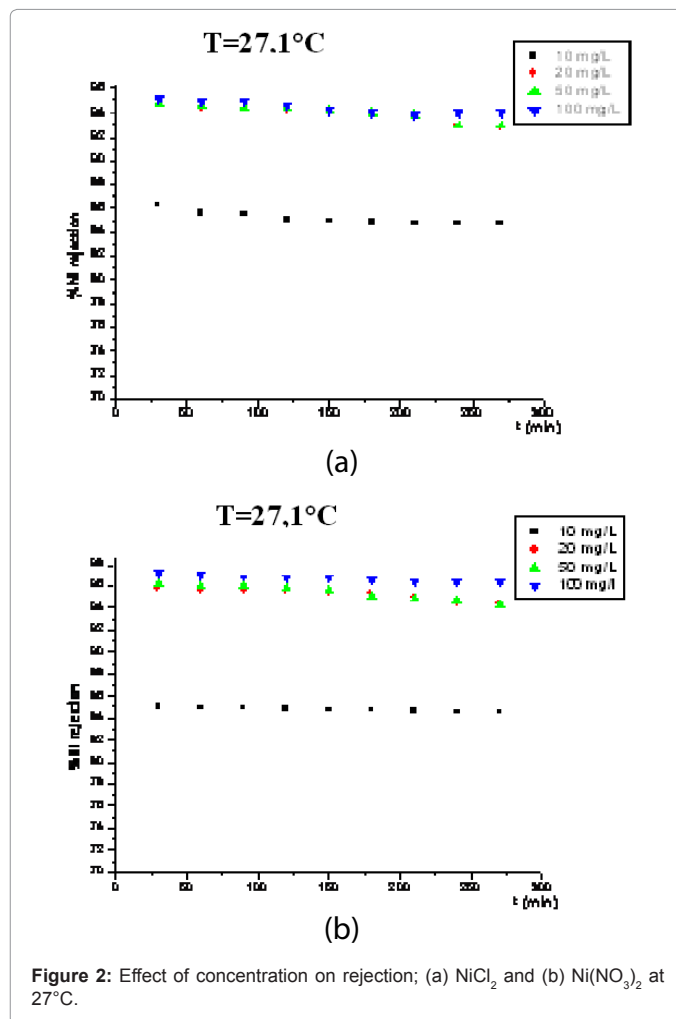
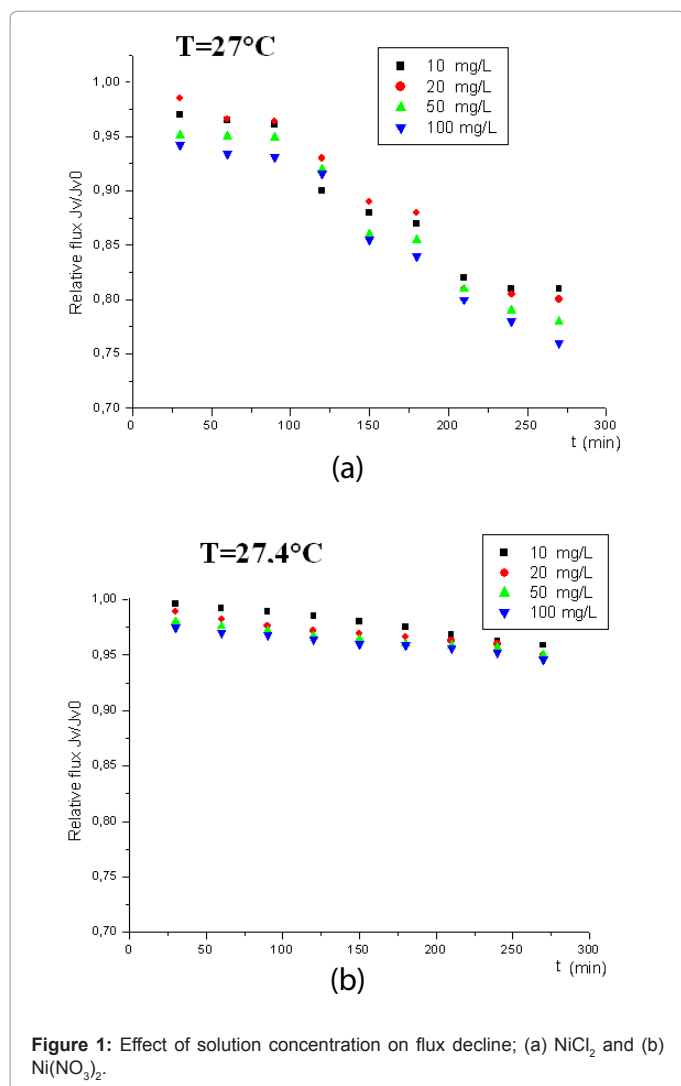


Figure 2: Effect of concentration on rejection; (a)  $\text{NiCl}_2$  and (b)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  at  $27^\circ\text{C}$ .

pressures before nickel solution was used with the system. Feed nickel solutions were prepared for each tested condition. After filtration was terminated, two steps of cleaning, i.e. hydrodynamic followed by chemical cleaning, were performed. For this, the membrane sheet was cleaned with dionised water, then followed with chemical cleaning, acidic solution (using citric acid) with pH of 4 for 30-min each. After each cleaning, water fluxes at different operating pressures were measured to determine water flux recovery.

### Analysis of results

The parameters taken into account were: -The volumetric flux  $J_v$  ( $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$  or LMH) was determined by measuring the volume of permeate collected in a given time interval divided with membrane area by the relation:

$$J_v = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

Where,  $Q$  and  $A$  represents flow rate of permeate and the membrane area, respectively. The observed rejection was calculated by the following relation:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) \times 100 \quad (2)$$

Where  $C_p$  and  $C_i$  are the solution concentrations in the permeate and in the initial feed solution, respectively.

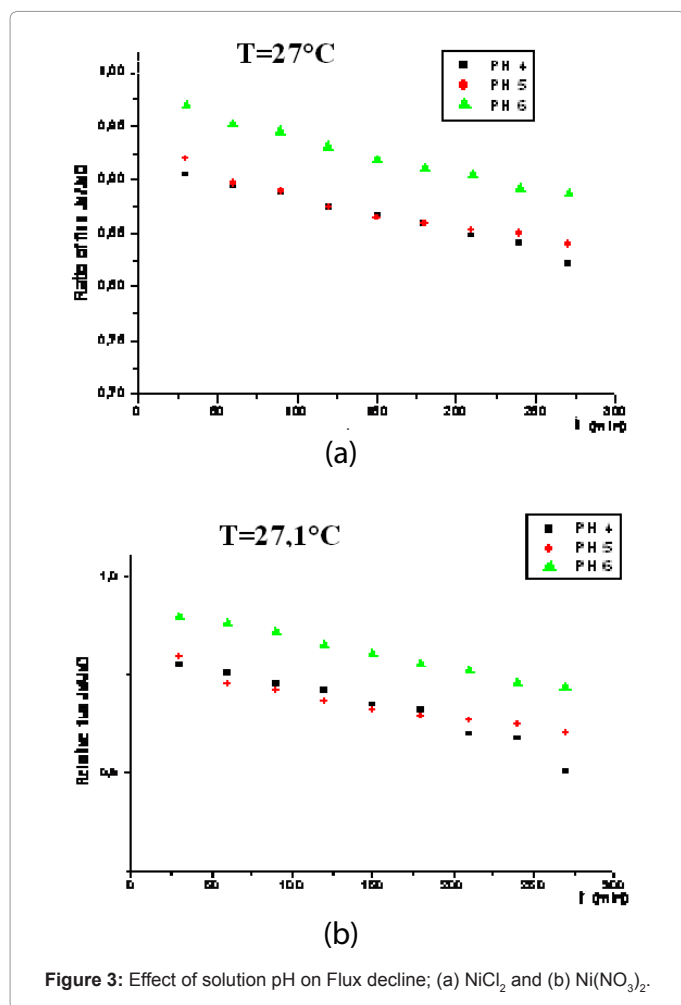


Figure 3: Effect of solution pH on Flux decline; (a) NiCl<sub>2</sub> and (b) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## Results and Discussions

### Effect of solution concentration on flux decline and rejection

In order to determine the effect of metal concentration on flux decline and rejection, Nickel ion concentrations were varied for 10, 20, 50 and 100 mg/L at pH 6 and ionic strength of 0.01 M NaCl. As shown in Figure 1 and Figure 2, it can be concluded that nickel ion rejection and solution flux decline increased with increasing solution concentrations. The higher solution concentrations for NiCl<sub>2</sub> solution had greater ion rejection, about 94%-98%, while low solution concentration exhibited lower rejection about 85%-97%. For Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions having 100 mg/L concentration had the ion rejection about 98-99%, while those of the lower concentrations were 88-95%.

### Effects of solution pH on flux

The effects of solution pH on flux decline of NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution were carried out at pH 4,5 and 6 with keeping constant ionic strength 0.01 M as NaCl at 60-psi operating pressure. Nickel concentration was about 20 mg/L. Figure 3 showed relative flux with function of operating period for NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution. It can be seen that the rate and extent of flux decline increased with increasing solution pH. For the solution of NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution at lower pH, flux solutions showed higher flux decline than those of low solution pH. At low pH, it suggested an increased fixed charge of H<sup>+</sup>, decreasing electrical double layer thickness within membrane or both, thus decreased the concentration at the membrane surface. At high pH, the

membrane surface and pores become both more negatively charged due to the presence of anion (inorganic). In addition, the osmotic pressure near the membrane surface increase with high salt rejections, thus decreasing the driving pressure. These mechanisms nickel to a decrease in permeate flux and an increase in salt rejection with pH.

### Effects of solution pH on rejection

The effects of the solution pH on rejection of NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution was carried out with different solution pH from 4 to 6. Solution was maintained constant with Ionic strength of 0.01 M NaCl, 60 psi operating pressure and solution concentration of 20 mg/L during filtration. The obtained results were presented in Figure 4. Nickel ion rejection was found to be decreased with decreasing solution pH level. It was possibly due to higher solution pH, membrane surface take more negative charges, thus attracting greater lead ion. Consequently, solution pH of 5-6 for NiCl<sub>2</sub> had greater ion rejection about 96%-98%, while low solution pH exhibited lower rejection about 88%-91%. For Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution, the ion rejection percentages of higher solution pH (5-6) and lower solution pH were 91-94% and 76-81%, respectively.

### Effects of ionic strength on flux

Figure 5 presents the effect of ionic strength on flux that was carried out at pH 6 with different ionic strengths of 0.01 and 0.05 M as NaCl. It was observed that the extent and rate of solution flux decline increased with increasing ionic strength. In the study, increases in ion

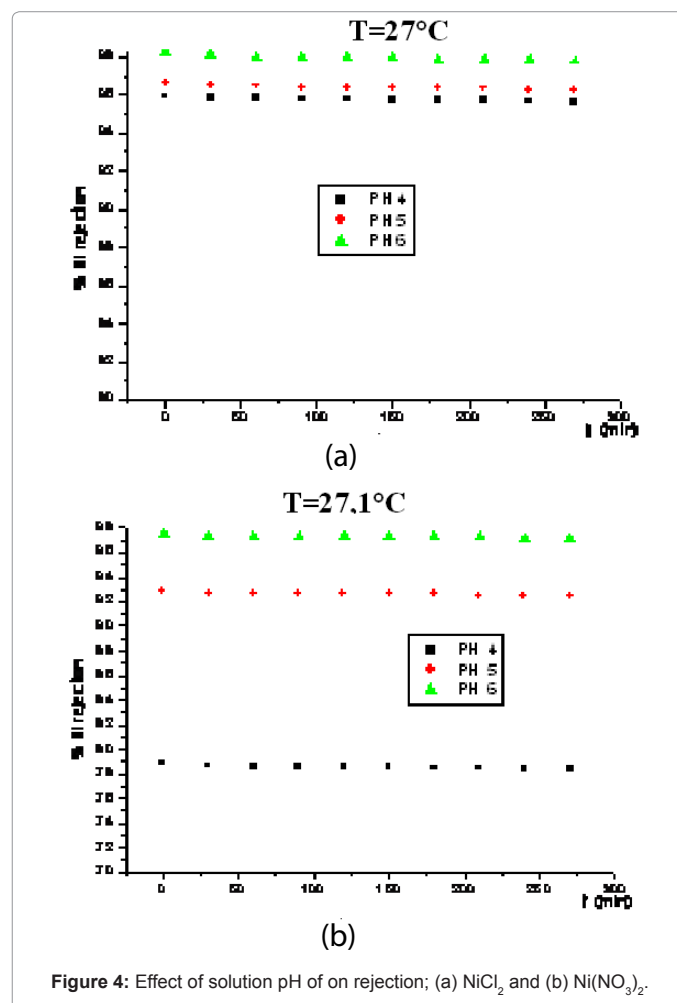


Figure 4: Effect of solution pH on rejection; (a) NiCl<sub>2</sub> and (b) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

concentration can reduce the permeability of charged membranes [20,21], thus reduced permeate flux. The results showed the similar trend for both of 20 mg/L NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution.

### Effect of ionic strength on nickel ion rejection

The effect of salt solution on nickel ion rejection were carried out with ionic strengths of 0.01 and 0.05 M as NaCl and the concentration of 20 mg/L, as shown in Figure 6. Solution pH of 6 for NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution was kept constant during filtration. It was found that Nickel rejection at ionic strength of 0.05 M showed lower than those at ionic strength of 0.01 M. This was possibly due to increasing salt concentration, reducing membrane permeability, thus allowing nickel ion passage through the membrane surface.

### Effect of co-ion on solution flux decline

The effect of the co-ion on Nickel solution flux decline was carried out with two types of Ni<sup>2+</sup> (NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) solution at the concentration of 20 mg/L. The experiments were performed at pH 6, ionic strength of 0.01 M NaCl and 60 psi operating pressure during filtration. From the experiment, it can be seen that Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution had a slight lower on flux decline than NiCl<sub>2</sub> solution. NiCl<sub>2</sub> solution showed higher rejection than Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution. Since the NF membrane is more negatively charged the monovalent anion of Cl<sup>-</sup> is more excluded than NO<sub>3</sub><sup>-</sup> resulting in greater rejection. Furthermore, the ion rejection is mainly dependent on its hydration energy in the

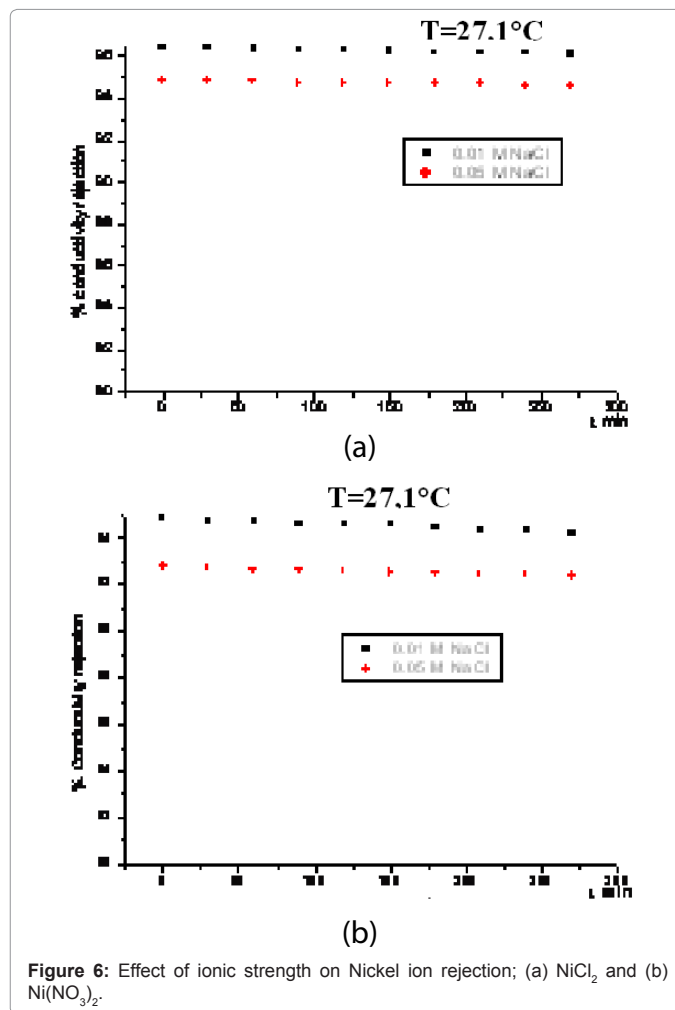
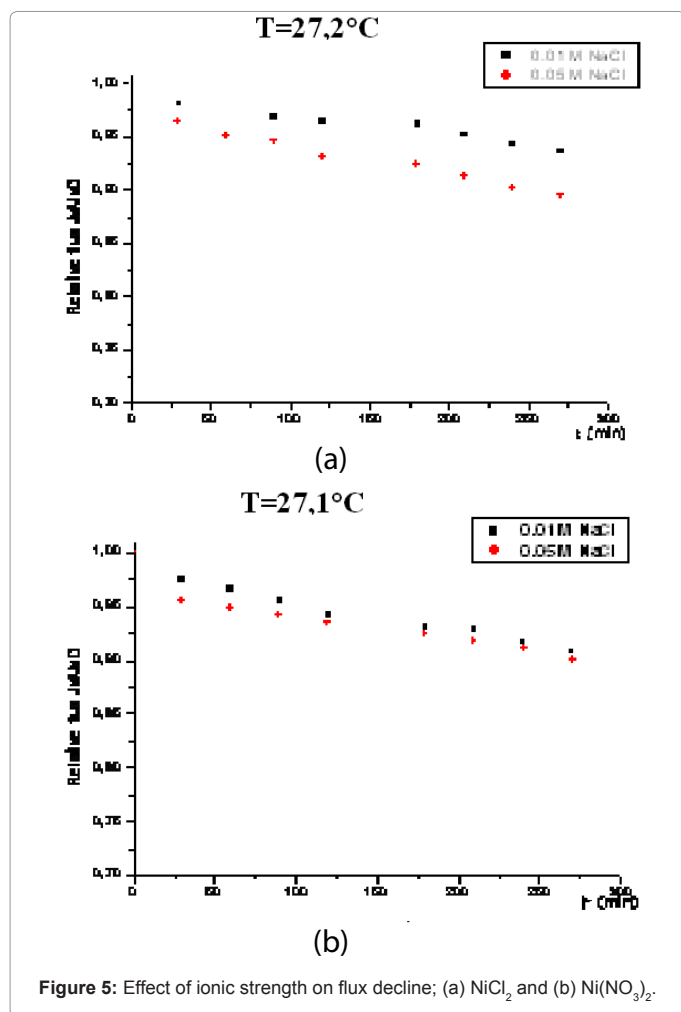


Figure 6: Effect of ionic strength on Nickel ion rejection; (a) NiCl<sub>2</sub> and (b) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

solution and it was more retained if it has higher hydration energy, in accordance with the mechanism of solution-diffusion. The hydration energy of Cl<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> are 372 KJ/mol and 328 KJ/mol respectively [21]. However, the higher rejection of chlorides can not be described by the hydration energy owing to the fact that these anions had close hydration energy. It can be explained by the formation of the complexes solution, which involves an electrostatic repulsion with charge membrane and thereafter a strong rejection of the ions.

### Conclusion

Nickel ions rejection and flux decline from aqueous solution by nanofiltration was strongly influenced by concentrations, solution pH and ionic strength. Flux decline conducted both in NiCl<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution decreased for solution pH and concentrations. At higher solution pH, flux solutions showed higher flux decline than those of low solution pH, while rejection exhibited higher rejection. Increased ionic strength had a greater increase in flux decline. Nickel ion rejection was found to be decreased with decreasing concentrations, solution pH and increasing ionic strength.

### References

1. Thorsen T, Flagstad H (2006) Nanofiltration in drinking water treatment: Literature Review. Technau D5.3.4B, 31.
2. Cho J, Amy G, Pellegrino J (1999) Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. Water Res 33: 2517-2526.

3. Schafer AI, Fane AG, Waite TD (2000) fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination* 131: 215-224.
4. Kilduff je, mattaraj s, belfort g (2004) flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *J Memb Sci* 239: 39-53.
5. Lisdonk CAC, van Paassen JAM, Schippers JC (2000) Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems. *Desalination* 132: 101-108.
6. Lin CJ, Shirazi S, Rao P, Agarwal S (2006) Effects of operational parameters on cake formation of  $\text{CaSO}_4$  in Nanofiltration. *Water Res* 40: 806-816.
7. Jarusutthirak C, Mattaraj S, Jiratananon R (2007) Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. *J Memb Sci* 287: 138-145.
8. Childress AE, Elimelech M (1996) Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membrane. *J Memb Sci* 119: 253-268.
9. Anne CO, Trebouet D, Jaouen P, Quemeneur F (2001) Nanofiltration of seawater: fractionation of mono-and multi-valent cations. *Desalination* 140: 67-77.
10. Labbez C, Fievet P, Szymczyk A, Vidonne A, Foissy A, et al. (2003) Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane. *Separation and Purification Technology* 30: 47-55.
11. Mehiguene K, Garba Y, Taha S, Gondrexon N, Dorange G (1999) Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modeling. *Separation and Purification Technology* 15: 181-187.
12. Molinari R, Argurio P, Romeo L (2001) Studies on interactions between membranes (RO and NF) and pollutants ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{++}$ , and humic acid) in water. *Desalination* 138: 271-281.
13. Ku Y, Chen SW, Wang WY (2005) Effect of solution composition on the removal of copper ions by nanofiltration. *Separation and Purification Technology* 43: 135-142.
14. Ipek U (2005) Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination* 174: 161-169.
15. Turek M, Dydo P, Trojanowska J, Campen A (2007) Adsorption/Co-precipitation-reverse osmosis system for boron removal. *Desalination* 205: 192-199.
16. Gaballah I, Kilbertus G (1998) Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *J Geochem Explor* 63: 241-286.
17. Low KS, Lee CK, Liew SC (2000) Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochem* 36: 59-64.
18. Yaroshchuk A, Staude E (1992) Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications. *Desalination* 86: 115-134.
19. Eriksson P (1988) Water and salt transport through two types polyamide composite membrane. *J Membr Sci* 36: 297-313.
20. Darbi A, Viraraghavan T, Jin TC, Braul L, Corkal D (2003) Sulfate removal from water. *Water Qual Res J* 38: 169-182.
21. Novak I, Sipos L, Kunst B (2004) Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity. *Separation and Purification Technology* 37: 177-185.

### Submit your next manuscript and get advantages of OMICS Group submissions

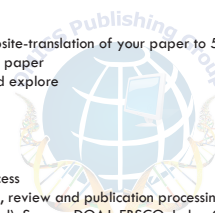
#### Unique features:

- User friendly/feasible website-translation of your paper to 50 world's leading languages
- Audio Version of published paper
- Digital articles to share and explore

#### Special features:

- 100 Open Access Journals
- 10,000 editorial team
- 21 days rapid review process
- Quality and quick editorial, review and publication processing
- Indexing at PubMed (partial), Scopus, DOAJ, EBSCO, Index Copernicus and Google Scholar etc
- Sharing Option: Social Networking Enabled
- Authors, Reviewers and Editors rewarded with online Scientific Credits
- Better discount for your subsequent articles

Submit your manuscript at: <http://www.editorialmanager.com/biochem>



## **Références**

1. Faniran JA, Ngceba FS, Bhat RB and Oche CY (2001) An assessment of the water quality of the Isinuka springs in the Transkei region of Eastern Cape, *Republic of South Africa. Water SA* 27 (2) 241-250.
2. Van Kutty, P.C. and Saleh Al-Jarrah, Disinfection by-products: present status and future perspective in seawater desalination, Proc. IDA World Conf on Desalination and Water Reuse, *Washington DC, Aug. 1991. 2 : p. 1-22*
3. Steelink C (1977) Humates and other natural organic substances in the environment, *J. Chem. Educ* 54: 599–603.
4. H.C. Hong a, Y. Liang a, B.P. Han b, A. Mazumder c, M.H. Wong (2007) Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water): *Sci Total Environ* 385: 48-54.
5. Iriarte-Velasco U, Álvarez-Uriarte JI, González-Velasco JR (2007) Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine, *Separation and Purification Technology*, 57: 152- 160.
6. Bull RJ, Birnbaum LS, Cantor KP, Rose JB, Butterworth BE, et al. (1995) Water Chlorination: Essential Process or Cancer Hazardous, *Fundam Appl Toxicol* 28: 155-166.
7. Kurama H, Poetzschk J, Hasenede R (2002) The application of membrane filtration for the removal of ammonium ions from potable water, *Water Res* 36: 2905-2909. 8. (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association 20APHA/AWWA/WPCF Washington DC.
9. USEPA (1990) National Primary Drinking Water Regulations: Disinfection By-Products (D/DBP) Rule Federal Register 59: 38668.
10. Iriarte-Velasco U, Álvarez-Uriarte JI, González-Velasco JR, (2007) Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine, *Separation and Purification Technology* 57: 152- 160.
11. ANTS Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications Wiley.
12. Thorsen T, Flagstad H (2006) Nanofiltration in drinking water treatment: Literature Review. *Techneau D5.3.4B*, 31.
13. Cho J, Amy G, Pellegrino J (1999) Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Res* 33: 2517-2526.

14. Schafer AI, Fane AG, Waite TD (2000) fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination* 131: 215-224.
15. Kilduff JE, mattaraj S, belfort G (2004) flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *J Memb Sci* 239: 39-53.
16. Lisdonk CAC, van Paassen JAM, Schippers JC (2000) Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems. *Desalination* 132: 101- 108.
17. Lin CJ, Shirazi S, Rao P, Agarwal S (2006) Effects of operational parameters on cake formation of CaSO<sub>4</sub> in Nanofiltration. *Water Res* 40: 806-816.
18. Jarusutthirak C, Mattaraj S, Jiraratananon R (2007) Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. *J Memb Sci* 287: 138-145.
19. Childress AE, Elimelech M (1996) Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membrane. *J Memb Sci* 119: 253-268.
20. Anne CO, Trebouet D, Jaouen P, Quemeneur F (2001) Nanofiltration of seawater: fractionation of mono-and multivalent cations. *Desalination* 140: 67-77.
21. Labbez C, Fievet P, Szymczyk A, Vidonne A, Foissy A, et al. (2003) Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane. *Separation and Purification Technology* 30: 47-55.
22. Mehiguene K, Garba Y, Taha S, Gondrexon N, Dorange G (1999) Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modeling. *Separation and Purification Technology* 15: 181-187.
23. Molinari R, Argurio P, Romeo L (2001) Studies on interactions between membranes (RO and NF) and pollutants (SiO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>++</sup>, and humic acid) in water. *Desalination* 138: 271-281.
24. Ku Y, Chen SW, Wang WY (2005) Effect of solution composition on the removal of copper ions by nanofiltration. *Separation and Purification Technology* 43:135-142.
25. Ipek U (2005) Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination* 174: 161-169.
26. Turek M, Dydo P, Trojanowska J, Campen A (2007) Adsorption/Co- precipitation reverse osmosis system for boron removal. *Desalination* 205: 192-199.
27. Gaballah I, Kilbertus G (1998) Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *J Geochem Explor* 63: 241-286.
28. Low KS, Lee CK, Liew SC (2000) Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochem* 36: 59-64.
29. Yaroshchuk A, Staude E (1992) Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications. *Desalination* 86: 115-134.



30. Eriksson P (1988) Water and salt transport through two types polyamide composite membrane. *J Membr Sci* 36: 297-313.
31. Darbi A, Viraraghavan T, Jin TC, Braul L, Corkal D (2003) Sulfate removal from water. *Water Qual Res J* 38: 169-182.
32. Novak I, Sipos L, Kunst B (2004) Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity. *Separation and Purification Technology* 37: 177-185.
33. Halil Hasar (2003) Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto Activated carbon prepared from almond husk. *J Hazard Mater* 97: 49-57.
34. Vinod K. Gupta (1998) Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operation for the removal of copper and nickel from aqueous solution and waste water using activated slag ,a low cost adsorbent. *Ind Eng Chem Res* 37: 192-202.
35. Seco A, Marzal P (1999) Effect of pH, cation concentration and Sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon. *J Chem Technol Biotechnol* 74: 911-918.
36. Corapcioglu MO, Haung CP (1987) The adsorption of heavy metals on to hydrous activated carbon. *Water Research* 9: 1031-1044.
37. Budinova TK, Petrov NV, Minkova VN, Gergova KM (1994) Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *J Chem Tech Biotechnol* 60: 177-182.
38. Jaffar M, Ehsan U (1993) Evaluation of granular activated carbon sand based fixed bed treatment of natural waters for trace metal removal. *Pak J Sci Ind Res* 36: 119-122.
39. Turtureanu A, Georgescu C, Oprean L (2008) Nickel Removal from Aqueous Solutions by Flotation with Cationic Collector. Determination of the Optimum Separation Conditions. Volume 53: 1-2.
40. Scott JA, Sage GK, Palmer SJ(1988) metal immobilization by microbial capsular coatings. *Biorecovery* 1: 51-58.
41. Scott JA, Karanjkar AM, Rowe DL(1995) Biofilm covered Granular Activated Carbon for decontamination of streams containing heavy metals and organic chemicals. *Minerals Engineering* 8: 221-230.
42. Nilanjana Das, Vimala R, Karthika P (2008) Biosorption of heavy metals –An overview. *Indian journal of biotechnology.* 7: 59-169.
43. Scott JA, Karanjkar AM (1995) Adsorption isotherms and diffusion coefficients for metals biosorbed by biofilm coated Granular Activated Carbon. *Biotechnology Letters* 17: 1267-1270.

44. Sandy T (2010) Review of available technologies for the removal of selenium from water. North American metals council.
45. Bleiman N, Mishael YG (2010) Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: Batch and columns tests. *J Hazard Mater* 183: 590-595.
46. Gloder associate Inc (2009) Literature review of treatment technologies to remove selenium for mining influenced water 08-1421-0034.
47. Hem JD (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGE Water-Supply Paper 2254.
48. Amy CJG, Pellegrino J (2000) Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes. *Desalination* 127: 283-298.
49. Kedem O, Katchalsky A (1958) Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochem Biophys Acta* 27: 229-246.
50. Amy CJG, Pellegrino J (2000) Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultra filtration (UF) membrane. *J Member Sci*164: 89-110.
51. Mulder M (1996) Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers 210-279
52. A. Waniek, M. Bodzek, K. Konieczny (2001), Trihalomethane Removal from Water Using Membrane Processes *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 2 (2002), 171-178.*
53. Miltner R. J., Shukairy H. M. Summers R. C. (1992) Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment. *Jour. AWWA.* **83**, 53 - 62.
54. Rook J. J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Trmnt. Exam.* **23**, 234-45.
55. Barrett, S.E., Krasner, S.W., and Amy, G.L. 2000. Natural Organic Matter and Disinfection by-Products: Characterization and Control in Drinking Water – an Overview. *ACS Symp. Ser.* **761**: 2-14.
56. J.H. Howard, A Control of Geochemical Behavior of Selenium in Natural Waters by Adsorption on Hydrous Ferric Oxides, *Trace Substances in Environmental Health ,V, (1972), 485-95.*
57. A.S. Kapoor, T. Tanjore, T. Viraraghavan, A Removal of Selenium from Water and Wastewater, @ *Environmental Science Technology, 49, (2), (1995), 137-47.*
58. R.H. Lien et al, A Chemical and Biological Cyanide Destruction and Selenium Removal from Precious Metals Tailings Pond Water, *EPD Congress >90, Ed: D.R. Gaskell, (Warrendale, PA., TMS, 1990) 323-39.*
59. A. Waniek, M. Bodzek , K. Konieczny, Trihalomethane Removal from Water Using Membrane Processes *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 2 (2002), 171-178*

60. El khabaze Halim Traitement des solutions modèles de lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse , *Thèse de doctorat en chimie, faculté des sciences(2008) université Mohamed V.*
61. A. Kannan and S. Thambidurai, Comparative Studies on the Removal of Nickel (II) from Aqueous Solution by Using Carbon Derived from Palmyra Palm Fruit Seeds and Commercial Activated Carbon *International Journal of Science & Technology Volume 1, No 1, 93-107, 2008*
62. Jeongik Oh, Kazuo Yamamoto, Development of Transport Parameters affecting on the Removal of Micro Organic Compounds such as Disinfection By-Products and Pharmaceutically Active Compounds by Low-Pressure Nanofiltration *Environ. Eng. Res. Vol. 14, No. 2, pp. 126-133, 2009*
63. K.F. Hayes et al, *In Situ X-Ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on Alpha FeOOH, Science, 238, (1987), 783-86.*
64. Rook, J.J., Formation of haloform during chlorination of natural water, *Water Treatment & Examination, 1974. 23: p.234.*
65. Barrett, S.E., Krasner, S.W., and Amy, G.L. 2000. *Natural Organic Matter and Disinfection by-Products: Characterization and Control in Drinking Water – an Overview. ACS Symp. Ser. 761: 2-14.*
65. B. Baum, W. Holley Jr., and R. A. White, in P. Meares, ed., *Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1976, pp. 187–228.*
66. R. W. Baker and I. Blume, in M. C. Porter, ed., *Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publication, Park Ridge, N.J., 1990, pp. 511–588*
67. Baker, R.W.; Wijmans, J.G. "The solution-diffusion model: A review", *Journal of Membrane Science, 107 (1995) 1-21.*
68. Van der Bruggen, B.; Vandecasteele, C. "Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination", *Desalination, 143 (2002) 207-218*
69. Heiner S, Liedeta G, Enrico D, 'An introduction to science and membrane Technology
70. Hassani, A. H, Jafari, M. A, Torabifar, B 'Trihalomethanes Concentration in Different Components of Water Treatment Plant and Water Distribution System in the North of Iran ' *Int. J. Environ. Res., 4(4):887-892, Autumn 2010*
71. Stevens, A.A., Moore, L.A. and Miltner, R.J., *Formation and control of non-THM disinfection by-products, Journal AWWA, 1989. 81: p.54.*
72. Marck C Porter , *Handbook of industrial membrane technology, Noyes publication*
73. Cadotte, J.E. and Petersen, R.I. (1981) Thin film reverse osmosis membranes: origin, development, and recent advances. *Synthetic Membranes, ACS Symposium Series 153, Vol.I Desalination (ed. Turbak, A.F.) pp. 305 -325, Washington, D.C.: American Chemical Society.*

74. Loeb, S. and Sourirajan, S. (1962) Seawater demineralization by means of a semi permeable membrane. *Advances in Chemistry Series* No. 38 (ed. R. Gould), pp. 117-132, Washington D.C.: American Chemical Society.
75. C.A. Clausen, Isolating metal-tolerant bacteria capable of removing copper, chromium and arsenic from treated wood, *Waste Management Resource*, 18(2000), 264-268
76. Asku Z., Kutsal T. and Gun S., Haciosmanoglu, N. and Gholminejad M., Investigation of biosorption of Cu(II), Ni(II), and Cr(VI) ions to activated sludge bacteria. *Environmental Technology*, 12, 915-921, 1991.
77. A. Khanafari, S. Eshghdoost, A. Mashinchian, Removal of lead and chromium from aqueous solution by bacillus circulans biofilm, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2008, Vol. 5, No. 3, pp. 195-200
78. Jarusutthirak C, Mattaraj S, Jiratananon R, Influence of inorganic and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. *J Membrane 2006 Sci 287* :138-145.
79. Hani A, Hassan M Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, 2008, *Desalination 164*: 105-110.
80. AGHTM, 1996. Aspects analytiques du plomb dans l'environnement. *Techniques et documentation Ed*, 483 p.81
81. Dumat, C., Quenea, K., Bermond, A., Toinen, S., Benedetti, M.F., 2006. A study of the trace metal ion influence on the turn-over of soil organic matter in various cultivated contaminated soils. *Environmental Pollution*, 142: 521-529
82. Hatira A., Gallali T., Rouillet J., Guillet B., 1990. Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. *Science du Sol 28* : 123-135.
83. J.P. Pinheiro, A.M. Mota and M.L. Simoes Gonzalves Complexation study of humic acids and lead(H) with cadmium, *AnaL Chim. Acta 284 (1994)* 525-537
84. Iheoma M. Adekunle,<sup>1\*</sup> Toyin A. Arowolo,<sup>1</sup> Naomi P. Ndahi,<sup>2</sup> Babajide Bello<sup>1</sup> and David A. Owolabi<sup>1</sup>, Chemical characteristics of humic acid in relation to lead, copper and cadmium levels in contaminated soils from west nigeria, *Annals of Environmental Science / 2007*, Vol 1, 23-34
85. Steele, D., 'Infrared Spectroscopy: Theory', in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, Chalmers, J. M. and Griffiths, P. R. (Eds), Wiley, Chichester, UK, 2002, pp. 44-70
86. Hennion MC. Solid-phase extraction method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *J Chromatogr A*. 1999; 856:3-54.
87. Yanich lanterri, Transport à travers des membranes de nanofiltration: caractérisation des propriétés électriques et diélectriques, *Thèse de chimie de l'université Franche Compté*, 2009.

88. Karima KECILI, Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine :Intensification des opérations de déconditionnement et de nettoyage, *Thèse de chimie physique de l'université Paris Centre, 2006.*
90. Laura Ann Richards, The Removal of Inorganic Contaminants Using Nanofiltration and Reverse Osmosis, degree of Doctor of Philosophy Heriot-Watt University School of Engineering and Physical Sciences Department of Mechanical Engineering Edinburgh, United Kingdom.
- 91 . Richards L.A., M. Vuachère, A.I. Schäfer. 2010. Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis. *Desalination* 261: 331-337.
- 92 . Richards L.A., A.I. Schäfer, B.S. Richards, B. Corry. 2012. The importance of dehydration in determining ion transport in narrow pores. *Small*. 8 (11): 1701-1709.
93. Imen Bejaoui., Amine Mnif., Béchir Hamrouni., Influence of operating conditions on the retention of fluoride from water by nanofiltration. *Desalination and Water Treatment, Volume 29, Issue 1-3, 2011*
- 94.Kang Hu, James M. Dickson ,Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water,
95. M. Mohapatra S. Anand , B.K. Mishra , Dion E. Giles , P. Singh ; Review of fluoride removal from drinking water, *Journal of Environmental Management* 91 (2009) 67–77
- 96.Noeon Park, Jaeweon Cho, Seungkwon Hong and Sangyoup Lee, Ion transport characteristics in nanofiltration membranes: measurements and mechanisms, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* / 59.2–3 /2010
- 97.A. Hussain, M. E. E. Abashar, and I. S. Al-Mutaz, Prediction of Charge Density for Desal-HL Nanofiltration Membrane from Simulation and Experiment using Different Ion Radii, *Separation Science and Technology*, 42: 43–57, 2007
- 98.Laura Ann Richards, The Removal of Inorganic Contaminants Using Nanofiltration and Reverse Osmosis, degree of Doctor of Philosophy Heriot-Watt University School of Engineering and Physical Sciences Department of Mechanical Engineering Edinburgh, United Kingdom
- 99.R. Brunt L. Vasak J. Griffioen, Fluoride in groundwater, Probability of occurrence of excessive concentration on global scale, International Groundwater Resources Assessment Centre *Report nr. SP 2004-2*
- 100.Schaefer, A. , Richards, B. S. & Corry, B. The Importance of Dehydration in Determining Ion Transport in Narrow Pores Richards, L. A. , 11-Jun-2012 In : *SMALL*. 8, 11, p. 1701-1709.
- 101.R. Brunt L. Vasak J. Griffioen, Fluoride in groundwater: Probability of occurrence of excessive concentration on global scale, *International Groundwater Resources Assessment Centre ,Report nr. SP 2004-2, Utrecht April 2004*

102. Amine Mnif, Mourad Bensilk Ali, Bechir Hamrouni, effect of some physical and chemical parameters on fluoride removal by nanofiltration, *ionics*(2010) 16:245-253

103- Emine Malkoch ,Yasar Nuhuglo , Yuksel Abali, Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* , in fixed bed :Prediction of breakthrough curves; *Chemical Engineering Journal* 119(2006) 61-68 *Elsevier*

## ملخص

تعتبر تصفية المياه باستعمال الأغشية من أهم الطرق البنية الحديثة إذ أن هذه التقنية تستعمل في عدة ميادين منها تحليه المياه، الصناعات الغذائية والصيدلانية.ولهذا فيشهد فهذا الميدان تطورا سريعا خاصة في ميدان الأبحاث الخاصة بالتخلص من المركبات الكيميائية السامة الموجودة في الماء والمتسببة في عملية التلوث ويمثل نوع الغشاء عاملا هاما في الحصول على نوعية مياه جيدة؛ ويتجسد هذا في دراسة التفاعلات بين العناصر الكيميائية الموجودة في الماء و الغشاء ؛ وبصفة خاصة الترسيبات..

هذه المذكرة تتناول تأثير نوعية الأغشية على معالجة محاليل تحتوي على عناصر كيميائية منها المركبات الهالوجينية؛ النيكل؛ السلنيوم والرصاص و كذا دراسة مقاومة الغشاء المستعمل للترسيبات

**كلمات المفاتيح:** أغشية ؛ ترسيبات؛ سام ؛ أ سموز معاكس ؛ نانوترشيح

## Abstract

Membrane process are among the new technologies can play an important Environmental impact :These process allow the production of water intended for human consumption either (desalination) or industries (water reuse) consuming controlled purity water in their production chain (food industries, Pharmaceutical industry, etc.),the use of membrane technology is growing rapidly, partly because of the proliferation of application areas; This development is expected to increase further because of the emergence of issues related to resource conservation (sustainable production), environment (decontamination of industrial effluents) and through energy efficiency and techno-economics of this novel separation process, The separation efficiency and elimination of toxic elements in waters following the phenomenon of pollution depends on the type of membrane used and

pretreatment conditions at the various stations of raw water treatment, For this purpose, the use of membrane techniques such as ultrafiltration, nanofiltration or reverse osmosis separation methods as based on the nature and type of membranes used due to their characteristics and their complex patterns of interaction with solutes in solution: In the majority of cases, the cause membrane solute interactions progressive deposition at the membrane thereby causing the fouling phenomena, and an increase in the resistance of the membrane, monitoring of this phenomenon by physicochemical analysis and evaluation of resistance to clogging part of this work. reduced productivity which leads to an increase in energy expenditure, increase the frequency of washing and possibly reduce their lifespan; The fouling is a complex phenomenon involving the surface, physical phenomena (accumulation of particles), chemical (adsorption, precipitation ...), and independent or coupled, So we will study the rate of removal by membranes of certain toxic elements such as trihalomethanes formed following the reactivity of natural organic matter found in the sea water with chlorine after the disinfection process, trace elements such as nickel , selenium and lead using tests on pilot units.

**Key words:** Membranes, fouling, toxic, reverse osmosis, nanofiltration

## Résumé

Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau), soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc...). ;L'efficacité de séparation et d'élimination des éléments toxiques se trouvant dans les eaux suite au phénomène de pollution dépend essentiellement du type de membrane utilisé et des conditions de prétraitement au niveau des différentes stations de traitement des eaux brutes. A cet effet ,l'utilisation des techniques membranaires telle que l'ultrafiltration, nanofiltration ou l'osmose inverse comme méthodes séparatives reposent sur la nature et le type de membranes utilisés

compte tenu de leurs caractéristiques et de la complexité de leur modes d'interaction avec les solutés se trouvant en solution

Dans les majorités des cas, les interactions soluté membrane provoquent un dépôt progressif au niveau de la membrane provoquant ainsi le phénomène de colmatage, et une augmentation de la résistance de la membrane. Le suivi de ce phénomène par des analyses physico chimiques et l'évaluation de la résistance au colmatage font partie de ce travail. réduit leur productivité ce qui engendre une augmentation des dépenses d'énergie, à accroître la fréquence des lavages et à réduire éventuellement leur durée de vie: Le colmatage est un phénomène complexe faisant intervenir à la surface, des phénomènes physiques (accumulation de particules), chimiques (adsorption, précipitation...), indépendants ou couplés; De même nous allons étudier les taux d'élimination par membranes de certaines éléments toxiques comme les trihalométhanes formés suite à la réactivité de la matière organique naturelle se trouvant dans les eaux de mers avec le chlore suite au processus de désinfection, les éléments traces telle que le nickel et le sélénium en utilisant des tests sur des unités pilotes.

**Mots clés** : Membranes, colmatage, toxique, osmose inverse, nanofiltration