

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

BOUZIANE ERRAHMANI Khelil

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

***Intitulé de la formation : Chimie de l'eau et Matériaux
pour le développement durable***

Intitulée

***Membranes polymère/TiO₂ pour le traitement
des eaux usées par filtration/photocatalyse***

Soutenue le

Devant le jury composé de :

Président : ZIZI Zahia, Professeur, UDL, Sidi Bel-Abbès

Examineur : SPAHIS Nawel, Professeur, UHB, Chlef

Directeur de thèse : BELLEBIA Sohbi, Professeur, UDL, Sidi Bel-Abbès

Co-Directeur de thèse : MAHMOUDI Hacene, Professeur, UHB, Chlef

Membre invité : BENGHARFZ Zohra, Professeur, UDL, Sidi Bel-Abbès

Année universitaire 2021-2022

Remerciements

« مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ لَمْ يَشْكُرِ اللَّهَ »

Cette thèse est le fruit d'un travail de recherche qui a été réalisé avec le soutien de mon entourage.

*J*e tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur BELLEBIA Sohbi, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté de m'encadrer. Un grand merci pour son aide et sa gentillesse.

*J'*adresse mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur MAHMOUDI Hacene, Professeur à l'Université de Chlef, qui a été un co-directeur de thèse et un mentor formidable, pour avoir dirigé ce travail, d'accepter de m'orienter et pour son soutien tout au long de ces années. Professeur MAHMOUDI a de plus contribué fortement à la rédaction et à l'amélioration du document de la publication.

*M*es remerciements vont aussi à Madame BENGHAREZ Zohra, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, Présidente du Comité de Formation Doctorale et Directeur de Laboratoire de Matériaux Avancés et Physico-Chimie pour l'Environnement et la Santé, pour tous ses conseils professionnels durant mes études doctorales.

*J*e remercie vivement les membres de mon jury, la présidente Professeur ZIZI Zahia et l'examinatrice Professeur SPAHIS Nawel pour l'attention qu'elles ont bien voulu accorder à mon travail.

*T*outes les expressions de remerciements et d'appréciation à Mademoiselle BENHABILES Ouassila, Maître de Recherche « A » à l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) avec qui j'ai eu la chance de travailler sur ce projet, pour sa disponibilité, ses discussions pertinentes, sa perspicacité, ses conseils et ses idées multiples. Toujours à l'écoute, elle a su répondre à mes interrogations, et ce, avec grand intérêt.

*J*e remercie particulièrement le Professeur Alberto FIGOLI, Directeur de l'Institut de la Technologie Membranaire (ITM-CNR) (Rende-CS, Italie) pour son accueil. Je suis très reconnaissant pour m'avoir donné l'occasion de faire, dans les meilleures conditions, un stage d'apprentissage sous sa direction sur la préparation et la caractérisation des membranes polymériques. Je le remercie aussi pour sa gentillesse et son support durant mon stage. Un immense merci aux membres de l'équipe du Professeur FIGOLI pour leurs précieuses aides durant mon stage, pour avoir répondu patiemment à mes questions, pour leurs écoutes attentives et leurs sympathies.

*J'*aimerais remercier le directeur l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) pour m'avoir donné la possibilité de réaliser ces travaux de recherche dans un environnement très favorable à la réussite. Je remercie aussi tous les membres de l'équipe Epuration et Valorisation des Eaux de Rejets (EVER) que j'ai eu l'occasion de côtoyer au cours de ce projet.

*U*n grand merci à mes chers collègues doctorants pour leur amitié et leur soutien dans les bons et difficiles moments passés ensemble.

*J*e remercie Monsieur Ismail de l'auberge de jeunes de Bou Ismail pour l'accueil au sein de son établissement.

*J*e remercie profondément et sincèrement ma femme pour son aide, son soutien et son encouragement. Le grand remerciement, je le dois à mes parents, ils m'ont transmis leur intelligence et leur énergie pour la vie avec leur soif de connaissance.

*A*tous ceux, qui de près ou de loin, ont contribué de quelque manière que ce soit à la réalisation de cette thèse qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : TRAITEMENT DES EAUX USEES	3
1.1 TRAITEMENT BIOLOGIQUE	4
1.1.1 TRAITEMENT AEROBIE	4
1.1.2 TRAITEMENT ANAEROBIE	6
1.1.3 LITS BACTERIENS.....	6
1.1.4 LAGUNAGE	6
1.1.5 BOUES ACTIVEES	6
1.1.6 BIOCONVERSION PAR DES ENZYMES	7
1.2 TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE	7
1.3 TRAITEMENT CHIMIQUE	7
1.3.1 PHOTO CATALYSE HETEROGENE	8
1.3.1.1 Principe et définition.....	8
1.3.1.2 Etapes de la photo catalyse	10

1.3.1.3 Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse	11
1.3.1.4 Applications et avantages de la photocatalyse	12
1.3.1.5 Photocatalyseurs	12
1.3.1.6 Dioxyde de titane (TiO ₂)	12
1.4 METHODES PHYSIQUES.....	15
1.4.1 ADSORPTION	15
1.4.2 FILTRATION	15
1.4.2.1 Classification selon la taille des pores.....	16
1.4.2.2 Classification selon la force motrice.....	21
1.4.2.3 Classification selon les modes de fonctionnement	21
CHAPITRE 2 : MEMBRANES	25
2.1 CLASSIFICATION DES MEMBRANES	25
2.1.1 CLASSIFICATION SELON LA STRUCTURE DES MEMBRANES	26
2.1.1.1 Membranes symétriques ou isotropes	26
2.1.1.2 Membranes asymétriques.....	27
2.1.1.3 Membranes composites	28
2.1.2 CLASSIFICATION SELON LA GEOMETRIE DES MEMBRANES.....	29
2.1.2.1 Membranes simples	29
2.1.2.2 Modules membranaires	30
2.1.3 CLASSIFICATION SELON LA NATURE CHIMIQUE DES MATERIAUX MEMBRANAIRES.....	33
2.1.3.1 Membranes organiques ou membranes polymères	33
2.1.3.2 Membranes minérales	37
2.1.3.3 Matériaux membranaires hybrides inorganiques-organiques.....	38
2.2 TRANSFERT DE MATIERE	40
2.3 CARACTERISATION DES MEMBRANES	40

2.3.1 STRUCTURE CHIMIQUE D'UNE MEMBRANE.....	40
2.3.2 SEUIL DE COUPURE	42
2.3.3 PRESSION TRANSMEMBRANAIRE ET PERMEABILITE	42
2.3.4 PERMEABILITE A L'EAU PURE	42
2.3.5 HYDROPHOBICITE DE LA MEMBRANE.....	43
2.3.6 CHARGE DE SURFACE	43
2.3.7 POTENTIEL ZETA.....	45
2.3.8 TECHNIQUES MICROSCOPIQUES	45
2.4 PROCEDES DE FABRICATION DES MEMBRANES.....	46
2.4.1 STRETCHING, TRACK-ETCHING & SINTERING	47
2.4.2 TECHNIQUE DE DETECTEUR DE TRACES (TRACK-ETCHING).....	47
2.4.3 TECHNIQUE DE FRITTAGE (SINTERING)	47
2.4.4 INVERSION DE PHASE OU SEPARATION DE PHASE.....	48
2.4.4.1 Aspects thermodynamiques	48
2.4.4.2 Classification des techniques d'inversion de phase.....	51
2.4.4.3 Influence des paramètres d'élaboration sur la morphologie des membranes	53
2.5 ETUDE DU COLMATAGE (LE FOULING) DES MEMBRANES.....	58
2.5.1 DEFINITION.....	58
2.5.2 MESURE.....	59
2.5.3 FACTEURS AFFECTANT L'ENCRASSEMENT DES MEMBRANES	60
2.5.4 TYPES D'ENCRASSEMENT	61
2.5.4.1 Encrassement organique	61
2.5.4.2 Encrassement inorganique.....	61
2.5.4.3 Bio-encrassement	62
2.5.5 CONSEQUENCES DU FOULING.....	62
2.5.6 MOYENS DE LUTTES CONTRE LE FOULING.....	62

2.6 CONFIGURATIONS DES PMRS.....	64
2.7 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE SURFACE DES MEMBRANES	66
2.7.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	66
2.7.2 MESURE D'ANGLE DE CONTACT.....	66
2.7.3 MODULE DE YOUNG	67
2.8 POLLUANTS ORGANIQUES DES EAUX USEES	68
2.8.1 ROUGE CONGO	68
2.8.2 CIPROFLOXACINE	69
2.8.3 TARTRAZINE	70
 CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET	72
APPLICATIONS DES MEMBRANES	
3.1 TESTS DE PHOTOCATALYSE HETEROGENE	75
3.1.1 MATERIELS ET METHODES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.1.1.1 <i>Réactifs</i>	76
3.1.1.2 <i>Protocole expérimental</i>	76
3.1.1.3 <i>Influence du pH</i>	76
3.1.1.4 <i>Influence de la concentration de TiO₂</i>	77
3.1.1.5 <i>Discussions</i>	79
3.2 PREPARATION DES MEMBRANES	80
3.2.1 PRODUITS CHIMIQUES.....	80
3.2.2 FABRICATION DE MEMBRANES	81
3.2.3 CARACTERISATION DE LA MEMBRANE	82
3.2.3.1 <i>Morphologie membranaire</i>	82
3.2.3.2 <i>Porosité de la membrane</i>	82
3.2.3.3 <i>Angle de contact</i>	82

3.2.3.4 Perméabilité à l'eau pure	82
3.2.3.5 Flux de perméat et rétention	83
3.2.4 MONTAGE EXPERIMENTAL	84
3.2.5 RESULTATS ET DISCUSSION	85
3.2.5.1 Morphologie membranaire	85
3.2.5.2 Caractérisation de la membrane	87
3.2.5.3 Expériences de filtration	89
3.2.5.4 Application de membranes photocatalytiques pour l'élimination des bactéries des eaux usées.....	90
3.2.5.5 Résultats des tests de filtration.....	90
3.3 CONCLUSIONS.....	98
CONCLUSION GENERALE	100
BIBLIOGRAPHIE	103

Liste des abréviations

θ	: Angle de contact (°)
°C	: Degré Celsius
η	: Viscosité dynamique du solvant Pas
ρ_s	: Densité du solvant (g/cm ³)
σ	: Tension superficielle du liquide
A	: Surface de la membrane (m ²)
BC	: Bande de conduction
BV	: Bande de valence
C	: Concentration en réactif à l'équilibre d'adsorption au temps t (mg/L)
C ₀	: Concentration initiale en réactif (mg/L)
CA	: Contact angle
Cip	: Ciprofloxacin
CNTs	: Carbone nano tubes
CR	: Congo red

DBO	: Demande biologique en oxygène (mg/L)
DCO	: Demande chimique en oxygène (mg/L)
DIPS	: Diffusion-induced Phase Separation
E	: Taux d'élimination (%)
EIPS	: Evaporation-induced Phase Separation
FTIR	: spectroscopie à transformée de Fourier
J	: Flux de permeation (L/ h.m ²)
K	: Constante d'équilibre d'adsorption du réactif (L/mg)
Kapp	: Constante apparente de vitesse de dégradation min ⁻¹
Kda	: Kilo dalton
L	: Perméabilité de la membrane (L/ h. M ² . Bar)
MEB	: Microscope électronique à balayage
MF	: Microfiltration
Mh	: Masse de la membrane humide (g)
ms	: Masse de la membrane sèche (g)
MW	: Molecular weight
MWCO	: Molecular weight cutoff
NF	: Nanofiltration
NIPS	: Non solvent-Induced Phase Separation
NTU	: Nepheometric turbidity (unit)
OI	: Osmose inverse
P1	: Pression liquide en entrée de module (bar)
P2	: Pression rétentat en sortie de module bar
P3	: Pression perméat en bar
PEG	: Poly (éthylène glycol)
PES	: Poly ethersulfone
pH	: Potentiel hydrogène

pHi	: ph isoélectrique
PI	: Phase inversion
PMMA	: Poly méthacrylate de méthyle
PMRs	: Photocatalytic membrane reactor
POAs	: Procédés d'oxydation Avancée
Pp	: Densité du polymère (g/cm ³)
PTM	: Pression transmembranaire bar
PVDF	: Polyfluorure de vinylidène
PVP	: Polyvinyl pyrrolidone
PWP	: Pure water permeability
Q	: Débit (L/h)
r	: Rayon des pores (m)
TEP	: Phosphate de triéthyle
TiO ₂	: Dioxyde de titane
TIPS	: Temperature-Induced Phase Separation
TRZ	: Tartrazine
UF	: Ultrafiltration
UV	: Ultraviolet
V	: Volume (l)
VIPS	: Vapor-induced Phase Separation
VP	: Volume du perméat (L)

Liste des Figures

FIGURE 1.1 : DIFFERENTS TRAITEMENTS DES EAUX USEES.	5
FIGURE 1.2 : PRINCIPE DE LA PHOTO CATALYSE, EXCITATION DU TiO_2	9
FIGURE 1.3 : STRUCTURES CRISTALLOÏDES DU RUTILE (A) ET DE L'ANATASE (B).....	14
FIGURE 1.4 : CLASSIFICATION DES TECHNIQUES DE FILTRATION SELON LA TAILLE DES PORES.	16
FIGURE 1.5 : PRINCIPE DE LA FILTRATION FRONTALE.	23
FIGURE 1.6 : EVOLUTION DU DEBIT DE PERMEATION ET DE L'ÉPAISSEUR DU DEPOT AU COURS DE LA FILTRATION FRONTALE.	24
FIGURE 1.7 : LA FILTRATION TANGENTIELLE : (A) SCHEMA DE PRINCIPE (B) COURBES D'ÉVOLUTION DU DEBIT DE PERMEATION DE L'ÉPAISSEUR DU DEPOT.....	24
FIGURE 2.1 : CLASSIFICATION DES MEMBRANES.....	26
FIGURE 2.2 : (A) MEMBRANE SYMETRIQUE POREUSE (B) MEMBRANE SYMETRIQUE DENSE.	27
FIGURE 2.3 : MEMBRANE ASYMETRIQUE.....	28
FIGURE 2.4 : IMAGE MEB D'UNE COUPE TRANSVERSALE D'UNE MEMBRANE COMPOSITE.	28

FIGURE 2.5 : MODULE MEMBRANAIRE SPIRALE.....	31
FIGURE 2.6 : MODULE MEMBRANAIRE TUBULAIRE.....	32
FIGURE 2.7 : MODULE MEMBRANAIRE EN FIBRES CREUSES.	32
FIGURE 2.8 : PRESSION TRANSMEMBRANAIRE DANS UN MODULE DE FILTRATION TANGENTIELLE..	42
FIGURE 2.9 : SCHEMA DE PREPARATION DE MEMBRANE PAR LA METHODE D'INVERSION DE PHASE.	48
FIGURE 2.10 : DIAGRAMME BINAIRE DE MELANGE SOLVANT – POLYMERE.....	49
FIGURE 2.11 : DIAGRAMME TERNAIRE DE MELANGE POLYMERE-SOLVANT-NON SOLVANT.	50
FIGURE 2.12 : COUPES TRANSVERSALES DE DIFFERENTES MEMBRANES ELABOREES PAR INVERSION DE PHASES.	51
FIGURE 2.13 : PREPARATION A ECHELLE INDUSTRIELLE DES MEMBRANES PAR LA TECHNIQUE NIPS.	52
FIGURE 2.14 : SCHEMA DE LA PRECIPITATION PAR VARIATION DE TEMPERATURE OU METHODE TIPS.....	53
FIGURE 2.15 : INFLUENCE DU NON SOLVANT SUR LA MORPHOLOGIE DE LA MEMBRANE.	55
FIGURE 2.16 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN POLYMERE SUR LA MORPHOLOGIE DE LA MEMBRANE.....	56
FIGURE 2.17 : INFLUENCE DES ADDITIFS SUR LA MORPHOLOGIE DE LA MEMBRANE.	57
FIGURE 2.18 : ENCRASSEMENT DES MEMBRANES.	59
FIGURE 2.19 : PARAMETRES INFLUENÇANT SUR LE COLMATAGE DES MEMBRANES.	60
FIGURE 2.20 : SCHEMA EXPLICATIF DU PHENOMENE DE FOULING.	62
FIGURE 2.21 : DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE PMRS.	65
FIGURE 2.22 : SCHEMA REPRESENTANT LES INTERACTIONS ELECTRONS-MATIERE.....	66
FIGURE 2.23 : APPAREIL DE MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT.	67

FIGURE 2.24 : SCHEMA DE LA MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT θ D'UNE GOUTTE (1) DE LIQUIDE DEPOSEE SUR LA SURFACE D'UN MATERIAU SOLIDE (2).	67
FIGURE 2.25 : MESURE DE LA RESISTANCE MECANIQUE DES MEMBRANES (MODULE DE YOUNG).	68
FIGURE 2.26 : STRUCTURE DU COLORANT ROUGE CONGO.	69
FIGURE 2.27 : STRUCTURE DU ROUGE CONGO A (A) $\text{pH} > 5.5$, (B) $\text{pH} < 5.5$	69
FIGURE 2.28 : STRUCTURE DE LA CIPROFLOXACINE	70
FIGURE 2.29 : STRUCTURE DE LA TARTRAZINE.	70
FIGURE 3.1 : EFFET DU pH SUR LA DEGRADATION DE LA CIPROFLOXACINE PAR PHOTOCATALYSE.	77
FIGURE 3.2 : TEST DE PHOTOLYSE.	78
FIGURE 3.3 : EFFET DE LA CONCENTRATION EN TiO_2 SUR LA DEGRADATION DE LA CIPROFLOXACINE.	79
FIGURE 3.4 : CINETIQUE DE DEGRADATION DE LA CIPROFLOXACINE PAR PHOTOCATALYSE.	80
FIGURE 3.5 : MEMBRANE NANOCOMPOSITE PVDF/PMMA/ TiO_2 . (A) EN FEUILLE PLANE ; (B) EN SOLUTION DE DOPAGE.	81
FIGURE 3.6 : CELLULE DE FILTRATION A MEMBRANE PHOTOCATALYTIQUE.	83
FIGURE 3.7 : MONTAGE DE FILTRATION TANGENTIELLE AU LABORATOIRE EVER A L'UDES.	84
FIGURE 3.8 : SCHEMA DU SYSTEME D'ECOULEMENT TRANSVERSAL.	85
FIGURE 3.9 : IMAGES SEM : SURFACE SUPERIEURE, SURFACE INFERIEURE ET COUPES TRANSVERSALES DES MEMBRANES M1 ET M2.	86
FIGURE 3.10 : SURFACE SUPERIEURE DES MEMBRANES M1 ET M2 COLLECTEES SUR LE DETECTEUR A RETRODIFFUSION CONCENTRIQUE (CBS) DE LA SOCIETE FEI.	87
FIGURE 3.11 : PERMEABILITE A L'EAU PURE (PWP) EN FONCTION DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE A TRAVERS LES MEMBRANES M1 ET M2.	89
FIGURE 3.12 : CONCENTRATION DE POLLUANT DANS LE PERMEAT EN FONCTION DU TEMPS POUR LA MEMBRANE M1.	91
FIGURE 3.13 : CONFIGURATION STERIQUE DES MODELES DE POLLUANTS.	92

FIGURE 3.14 : EFFET DE LA PRESSION SUR LA CONCENTRATION DE PERMEAT DE LA SOLUTION DE ROUGE CONGO EN FONCTION DU TEMPS.	93
FIGURE 3.15 : EFFET DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE SUR LA RETENTION DU ROUGE CONGO ET DE LA TARTRAZINE POUR LA MEMBRANE.	94
FIGURE 3.16 : EFFET DE LA PRESSION SUR LE FLUX DE PERMEAT D'EAU PURE ET DE SOLUTIONS AQUEUSES DE ROUGE CONGO ET DE TARTRAZINE A TRAVERS LA MEMBRANE PHOTOCATALYTIQUE.	95
FIGURE 3.17 : EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR L'ELIMINATION DU ROUGE CONGO PAR FILTRATION A L'AIDE D'UNE MEMBRANE PHOTOCATALYTIQUE.	96
FIGURE 3.18 : EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LA RETENTION DU ROUGE CONGO ET DE LA TARTRAZINE.	97
FIGURE 3.19 : EFFET DU pH SUR LA CONCENTRATION DE ROUGE CONGO DANS LE PERMEAT LORS DE LA FILTRATION AVEC LA MEMBRANE PHOTOCATALYTIQUE M1 ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $P = 0.5 \text{ BAR}$).	97

Liste des Tableaux

TABLEAU 1.1 : APPLICATIONS DE LA PHOTOCATALYSE DANS LES DIFFERENTS DOMAINES.	13
TABLEAU 1.2 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PHOTOCATALYSEURS.	14
TABLEAU 1.3 : DIFFERENTS TECHNIQUES DE FILTRATION.	22
TABLEAU 2.1 : RECAPITULATIFS DES CARACTERISTIQUES (AVANTAGES ET INCONVENIENTS) DES MATERIAUX MEMBRANAIRES USUELS.	36
TABLEAU 2.2 : PARAMETRES DE CARACTERISATION DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE.	41
TABLEAU 2.3 : PRINCIPAUX MATERIAUX DE MEMBRANES, TECHNIQUES DE PREPARATION ET APPLICATIONS.	46
TABLEAU 2.4 : SYSTEMES POLYMERES/SOLVANT/NON-SOLVANT (+ ADDITIF) UTILISES POUR L'ELABORATION DE MEMBRANES PAR INTRUSION DE NON-SOLVANT.	57
TABLEAU 3.1 : MEMBRANES PHOTOCATALYTIQUES TiO ₂ -PVDF/PMMA PRODUITES EN VARIANT LA COMPOSITION DE LA SOLUTION DE LA COULEE.	81
TABLEAU 3.2 : CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES FABRIQUEES.	88

Introduction Générale

L'eau constitue l'enjeu majeur de l'humanité dans les ans à venir à cause de la démographie et la consommation croissantes d'une part et la restriction des ressources en eau avec la dégradation de sa qualité d'autre part ce qui met ce bien collectif à des pressions énormes et rend son gaspillage inadmissible et sa préservation et la recherche de ressources non-conventionnelles une obligation.

En 2010, l'ONU a reconnu le droit à l'accès abordable à l'eau potable comme un droit de l'homme. La sévérité et le nombre des réglementations en vigueur relatives à l'eau augmentent à travers tous les pays du monde.

En Algérie, la préservation de la salubrité publique et la protection des ressources en eau et des milieux aquatiques contre les risques de pollution à travers la collecte et l'épuration des eaux usées domestiques et industrielles ainsi que des eaux pluviales et de ruissellement sont fixées par la Loi n° 05-12.

La protection de l'écosystème et la santé humaine oblige l'homme à accepter l'idée d'utiliser de l'eau provenant des usines de recyclage.

Par rapport au dessalement de l'eau de mer qui génère des quantités importantes de sel qu'on doit retourner à la mer ce qui nuit la vie marine, et l'usage d'acides ; le traitement des eaux

usées permet non seulement la production d'eau pure, mais aussi d'éviter le déversement de substances néfastes telles que les perturbateurs endocriniens et les antibiotiques dans la nature.

La technologie membranaire est au cœur de l'industrie de l'eau que ce soit dessalement ou traitement d'eau, elle prend davantage une place importante dans ce domaine à cause de sa nature économe d'énergie et de développement durable.

Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'élever la performance et de diminuer le coût et dépasser les inconvénients tels que le colmatage qui est le talon d'Achille de cette technologie, et dans cette optique se projettent les membranes photocatalytiques.

Dans cette thèse, une étude compréhensive de la filtration membranaire est menée pour apprécier l'impact des conditions opératoires au cours de la fabrication des membranes ou lors du processus de filtration sur les caractéristiques de la membrane et le taux de rétention des polluants et les propriétés anti-fouling des membranes photocatalytiques.

Cette thèse est présentée en trois chapitres ; les deux premiers sont une étude bibliographique qui discute dans le premier chapitre les différentes techniques de traitement des eaux usées et leurs classements en procédés biologiques, physico-chimiques, physiques tels que la filtration qui aura plus de détails et les procédés chimiques qui regroupent la technique de photocatalyse hétérogène qui aura lui aussi plus de détails, car elle constitue avec la filtration membranaire le thème de notre thèse.

Le troisième chapitre est une étude expérimentale présentant l'étape d'élaboration des membranes et la composition du collodion avec la caractérisation et l'étape de mise en œuvre d'un pilote de filtration tangentielle et l'effet de différents facteurs sur l'opération. Enfin, les résultats seront évalués et discutés pour en tirer les conclusions.

Chapitre 1 :

Traitement des Eaux Usées

Il est important de dépolluer les eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel. De nombreuses opérations de traitement sont utilisées.

Dans ce chapitre, on va exposer les différents procédés utilisés pour le traitement des eaux usées en se basant sur les techniques en relation avec le sujet de cette thèse : la filtration membranaire et la photocatalyse hétérogène.

Le traitement des eaux usées est apparu dès 1914 où des savants Anglais utilisent des bactéries naturellement présentes dans les boues pour traiter les eaux usées en dégradant la matière organique polluante. Cette technique est toujours utilisée dans les stations de traitement des eaux usées.

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. Lorsque l'eau est polluée, une action de dépollution est nécessaire. Chaque filière d'épuration doit être adaptée pour atteindre les objectifs de décontamination.

Le traitement des eaux usées nécessite une étape de prétraitement ; d'épuration et un traitement tertiaire (Figure 1.1). Le prétraitement comprend le dégrillage et le tamisage qui permettent de retenir les gros déchets, le dessablage qui élimine les parties denses et le déshuilage qui permet de collecter les matières huileuses.

Le prétraitement permet d'éliminer les particules solides et toutes les matières en suspension présentes dans les eaux usées. Le prétraitement se fait par voie mécanique, physique et/ou chimique.

Les traitements mécaniques comprennent le dégrillage et le tamisage qui permettent de retenir les gros déchets, le dessablage qui élimine les parties denses et le déshuilage qui permet de collecter les matières huileuses.

Les procédés physiques séparent les matières flottantes et les matières en suspension. Après clarification par flottation, l'eau est filtrée à travers une couche de sable pour éliminer les particules fines, puis par sédimentation les substances en suspension sont détruites. Enfin un dégazage permet la suppression des gaz dissous.

Une fois prétraitée, l'eau va subir une épuration par voie biologique, physique ou chimique assurant la dépollution.

1.1 Traitement biologique

Le traitement biologique est très utilisé pour l'épuration des eaux usées dans les stations d'épuration STEP et qui concerne surtout la pollution organique. Le principe repose sur l'utilisation de bactéries ou d'algues ou de plantes telle que le roseau qui se nourrissent sur la matière organique présente dans les eaux usées. Il y a plusieurs variantes de traitement biologiques qui seront détaillées dans les sections suivantes.

1.1.1 Traitement aérobie

On l'appelle ainsi, car il fait appel aux bactéries aérobies qui ne poussent qu'en présence d'oxygène. Les polluants organiques sont consommés par les bactéries aérobiques par des réactions d'oxydation au cours de la respiration dans un milieu aéré.

La destruction de la matière organique est complétée en molécules d'eau et de CO₂ dans le cycle de Krebs. Parmi les procédés utilisés, on peut citer les disques biologiques ou les micro-organismes qui se trouvent sur des disques qui tournent lentement et s'imprègnent d'eau chargée

de matières organiques qui seront dégradées au fur et à mesure. La biomasse est ainsi alternativement mouillée par les eaux résiduaires et aérée par l'air. Cette technique est efficace, peu coûteuse et consomme moins d'énergie, mais dégage des odeurs nauséabondes gênantes.

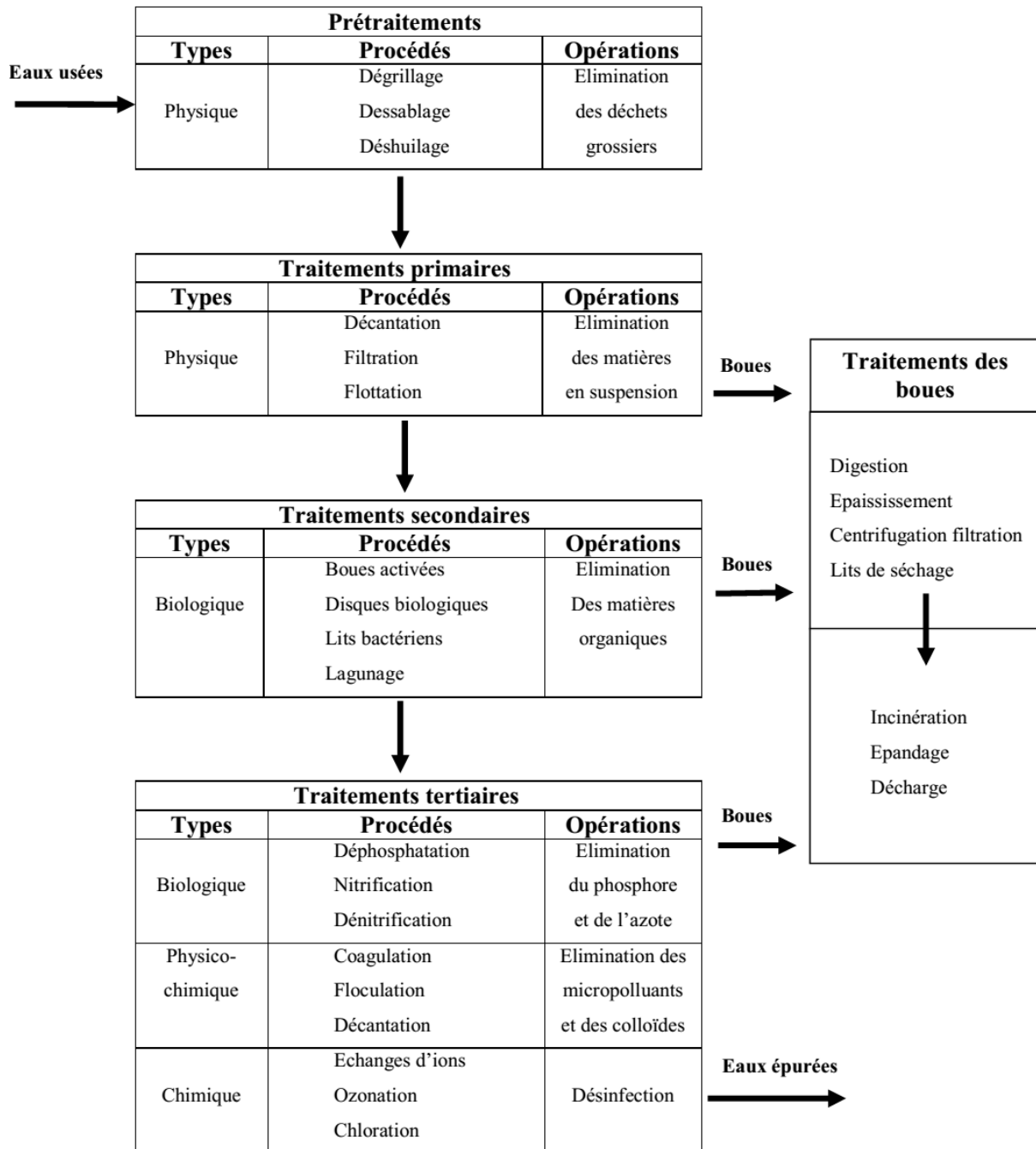


Figure 1.1 : Différents traitements des eaux usées.

1.1.2 Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie fait appel aux bactéries anaérobies qui poussent en absence d'oxygène (anaérobiose). Les polluants organiques sont consommés par les bactéries anaérobiques par des réactions de fermentation dans un milieu non aéré.

La destruction de la matière organique n'est pas complète. Elle donne lieu à des molécules de petites tailles telles que des acides organiques faibles...

1.1.3 Lits bactériens

Les lits bactériens sont des procédés aérobiques où les micro-organismes sont déposés sur des matériaux poreux. L'eau usée passe en surface avec oxygénation. L'eau usée arrive par le haut alors que l'eau traitée est évacuée par le bas.

La biomasse du lit bactérien se développe en surface et se décolle spontanément ce qui nécessite une étape de décantation pour récupérer les bactéries et nécessite un système de relevage ce qui augmente le coût.

1.1.4 Lagunage

Le lagunage est un système de bassins contenant des bactéries et des algues qui vivent en symbiose ce qui permet une dégradation efficace de la matière organique présentée dans l'eau à traiter.

Selon la profondeur, on a deux cas de figure : si la profondeur est faible, les algues sont capables de la photosynthèse et produisent l'oxygène nécessaire à la respiration des bactéries et améliorent l'aérobiose et le taux d'oxygène dissout dans l'eau usée en plus de l'oxygène qui se dissout directement à partir de l'air. Les bactéries utilisent donc la matière organique polluante comme source de carbone et l'oxygène produit par les algues et produisent des molécules et des sels nécessaires pour le développement des algues.

Si les bassins sont plus profonds, la lumière ne passe pas plus profondément et la matière organique déposée au fond des bassins par décantation crée des conditions d'anaérobiose favorables à la dégradation des polluants organiques par voie fermentaire.

1.1.5 Boues activées

La technique de traitement biologique la plus utilisée est appelée boue activée où au cours de laquelle on utilise des granules des microorganismes hétérotrophes (les floccs).

Ces floccs mis en suspension dans un premier bassin ce qui permet la dégradation de la matière organique par le métabolisme aérobie des bactéries et par les réactions de nitrification et de dénitrification des molécules azotées et produisent des particules solides flocculantes qui passent dans un second bassin où il y aura séparation de la phase liquide de la phase solide par décantation.

1.1.6 Bioconversion par des enzymes

C'est un procédé qui utilise pour le traitement des rejets industriels surtout de l'agroalimentaire dans le but de valorisation et la synthèse de produits de valeur intéressante économiquement. Par exemple, les rejets de l'industrie de sucre et de lait contenant des sucres qu'on peut convertir en alcool ou autre produit par traitement par des enzymes spécifiques qui donnent des produits de qualité meilleure que la synthèse chimique.

1.2 Traitement physico-chimique

Le traitement physico-chimique consiste à ajouter des substances chimiques pour accélérer le procédé physique de décantation quand celle-ci n'est pas possible toute seule ou lorsqu'elle est trop lente et non-efficace ou lorsque les particules sont chargées négativement et se repoussent et forment des floccs gênants [1]. Pour cela, deux opérations sont envisageables :

- soit la coagulation qui consiste à ajouter des substances permettant de neutraliser les charges et favorise la formation de masses plus lourdes en utilisant des coagulants tel que sulfate d'aluminium hydraté, chlorure ferrique, Poly-alumino-silico-sulfate, aluminat de Sodium, ... etc., et d'accélérer la décantation et le dépôt des polluants au fond.
- soit la floculation qui consiste à les faire flotter en agrégats facilitant ainsi leur élimination elle est utilisée en traitement primaire dans les stations d'épuration pour l'élimination des substances colloïdales, elle utilise généralement des polymères sous forme de produits commerciaux, poly électrolytes, silice activée...

1.3 Traitement chimique

Basées sur des réactions d'oxydation ; notamment, la chloration, l'ozonation, les procédés d'oxydation avancée (POA), l'oxydation par voie électrochimique, la photolyse et les systèmes fenton et photo fenton.

Dans cette thèse, on s'intéresse à la photocatalyse hétérogène, qui figure parmi les POA, qui est fondée sur l'utilisation d'un rayonnement UV qui permet de photodégrader les polluants

récalcitrants (colorants, pesticides), les phénols et les métaux. De nouvelles études démontrent l'efficacité de la photocatalyse dans la dégradation des molécules pharmaceutiques.

1.3.1 Photo catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus d'oxydation avancé (POA) basé sur l'utilisation de lumière et d'un semi-conducteur (le photocatalyseur) pour générer l'espèce oxydante/réductrice. Il a été largement étudié depuis environ quatre décennies, lorsque Fujishima et Honda a découvert la division photocatalytique de l'eau sur TiO_2 électrodes. Le premier travail comportant le terme de photocatalyse dans son titre remonte à 1911 dans un journal allemand. En 1921, Carl Renz constate un changement de couleur d'un composé organique en présence de TiO_2 et la lumière du jour [2,3].

1.3.1.1 Principe et définition

La photocatalyse est une réaction d'oxydation mettant en jeu des radicaux très réactifs en milieu acide en général qui contiennent des électrons libres tel que le radical hydroxyle $\text{OH}\bullet$; ces derniers déstabilisent tous les liaisons chimiques, mêmes covalentes au sein des molécules organiques présentes dans les eaux usées.

La photocatalyse appartient à la grande famille des procédés d'oxydation avancée (POA) ; Elle consiste à exposer un photocatalyseur qui est un semi-conducteur aux rayonnements ultraviolets (UV), naturel ou artificielle (lampe UV), les électrons du semi-conducteur absorbent l'énergie dès la lumière UV passe d'un niveau d'énergie plus bas appelle couche de valence ou bande de valence (BV) à un niveau d'énergie plus élevé qui est la bande de conductance (BC). Cette différence d'énergie est l'énergie de GAP qui est faible pour l'oxyde de titane ($E_{\text{gap}} \text{TiO}_2 = 3.2 - 3.0 \text{ V}$), c'est pour cela qu'il est bien adapté à la photocatalyse hétérogène utilisée pour la dépollution de l'eau ou l'air ou le sol.

Les électrons migrent à la surface du photocatalyseur et créent aussi des trous positifs, les molécules d'eau en contact de TiO_2 donnent naissance aux différents radicaux de $\text{OH}\bullet, \text{O}_2\bullet, \text{H}_2\text{O}_2\bullet$ qui dégradent les molécules organiques adsorbées à la surface du photocatalyseur [4].

Les électrons reviennent à l'état initial puis absorbent de nouveau l'énergie d'irradiation et oxydent d'autres molécules sans consommation de TiO_2 . Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé et convient bien pour le traitement des eaux usées, car il est peu coûteux et non nocif pour la santé de l'homme et de l'environnement. De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($E_{\text{gap}} \text{TiO}_2 = 3.2 - 3.0 \text{ V}$), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6 % ($\text{UV} < 380 \text{ nm}$). En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC, des paires d'électron e^- -trou h^+ se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure 1.2.

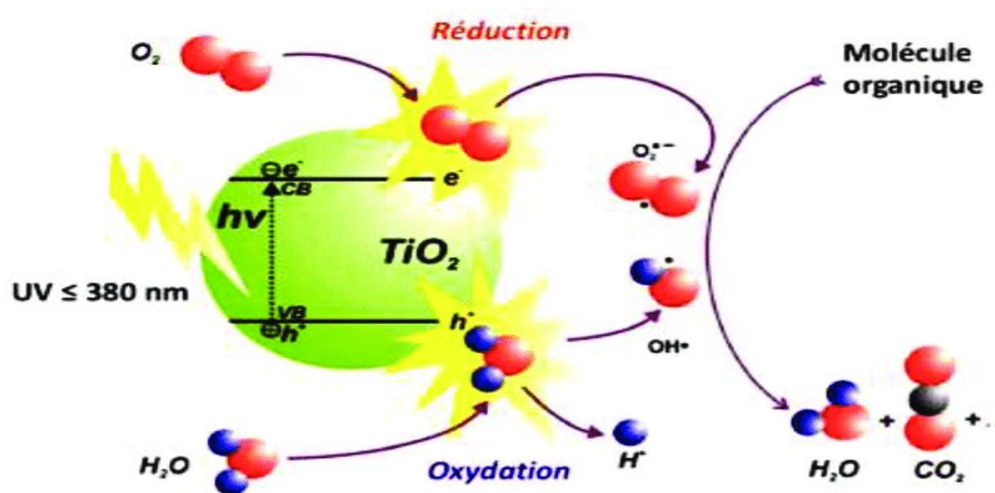


Figure 1.2 : Principe de la photocatalyse, excitation du TiO_2 .

Deux types de photocatalyse sont distingués :

- La catalyse homogène : le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse).
- La catalyse hétérogène : le catalyseur, les réactifs et les produits forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent sous forme solide alors que les autres constituants sont en phase liquide ou gazeuse. C'est ce dernier cas de figure qui est mis en œuvre dans notre travail ou le photocatalyseur est le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme solide (immobilisé dans une membrane polymère) alors que les réactifs sont dissous dans une solution aqueuse.

La photocatalyse hétérogène a fait l'objet d'un grand nombre d'études liées à la préservation de l'environnement par la dégradation totale en substances inoffensives des polluants organiques récalcitrants et inorganiques, l'élimination des métaux toxiques et pour la synthèse de composés organiques [5,6]. C'est une discipline qui comprend une grande variété de réactions : oxydations

partielles ou totales, dépôt de métal, désintoxication de l'eau, élimination de polluants gazeux, action bactéricide et, récemment, déshydrogénation et hydrogénation (par exemple transfert d'hydrogène) utilise dans la préparation d'hydrogène qui est un carburant sans émission de gaz réchauffant pour le futur.

La principale différence de la photocatalyse par rapport à la catalyse conventionnelle est le mode d'activation photonique du catalyseur, qui remplace l'activation thermique. La libération d'un site oxydant (lacune h^+) dans la bande de valence et l'électron libre constitue un site réducteur. La paire e^-/h^+ générée par l'excitation lumineuse peut soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit réagir avec les espèces chimisorbées à la surface du catalyseur tel que H_2O , OH , O_2 et le polluant. Les trous électroniques oxydent la molécule d'eau ou de polluant. L'électron libre réduit la molécule de dioxygène O_2 adsorbée pour donner l'anion super oxyde O_2^{2-} , qui conduit à la formation du radical hydroxyle $OH^\bullet$. Les différents radicaux formés vont réagir avec le polluant conduisant à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'autres ions, ce processus correspond à la minéralisation. Ce mécanisme génère de nombreux produits intermédiaires et secondaires.

1.3.1.2 Etapes de la photocatalyse

Les phénomènes de la réaction photocatalytique peuvent se résumer en cinq étapes :

- 1) Transfert des molécules de la phase fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du photocatalyseur. En catalyse hétérogène, le déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Au voisinage de l'interface, la concentration des molécules de réactifs est faible, il y a alors un courant diffusionnel vers la surface du catalyseur.
- 2) Adsorption des molécules sur la surface du photocatalyseur : les réactifs sont adsorbés sur les sites libres à la surface du catalyseur. Selon le type de forces mises en jeu au cours de l'interaction entre la surface catalytique et les molécules, l'adsorption peut être physique ou chimique. La physisorption est une interaction physique où les forces mises en jeu sont des forces de Van der Waals du même type que celles qui assurent la cohésion du liquide. La chimisorption est une interaction chimique, elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électrocovalentes entre la surface du solide et la molécule adsorbée. Le phénomène d'adsorption est représenté par le modèle d'isotherme

de Langmuir qui s'applique bien à la description de l'adsorption en photocatalyse. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface est considérée comme étant homogène et uniforme ; tous les sites d'adsorption sont considérés comme étant identiques ;
 - Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
 - Les molécules s'adsorbent uniquement sur les sites libres ;
 - L'adsorption maximale correspond à une monocouche d'adsorbat ;
 - L'adsorption et la désorption ont lieu constamment, mais le recouvrement moyen ne change pas.
- 3) Réactions de la molécule adsorbée : Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés. Quand la température devient suffisante, ils s'activent, acquièrent une certaine mobilité en surface et permettent le déroulement de la réaction chimique. Suivant les espèces chimiques présentes dans le milieu, les sites d'adsorption peuvent être identiques ou non, cela crée une compétition aux sites d'adsorption. C'est lors de cette étape qu'a lieu la photocatalyse. Ce processus repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (photocatalyseur) par absorption d'un rayonnement, le plus généralement ultra-violet entraînant des modifications électroniques de la structure du semiconducteur. Des radicaux sont formés et sont à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à la surface du catalyseur.
- 4) Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux ;
- 5) Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

1.3.1.3 Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse

La relation entre les vitesses de dégradation et les concentrations initiales des composés organiques utilisée pour décrire le procédé de la photocatalyse est souvent modélisée par le modèle Langmuir-Hinshelwood (L-H). Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus classique et celui le plus souvent rencontré dans les travaux publiés.

Ce modèle considère que la réaction a lieu sur un nombre limité de sites à la surface du catalyseur et que seules les molécules adsorbées réagissent (Cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes à la surface). Ce modèle prend donc en compte les phénomènes d'adsorption, même faibles, et considère qu'ils jouent un rôle dans la réaction photocatalytique.

1.3.1.4 Applications et avantages de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée dans différents domaines, elle s'insère au cœur de multiples applications industrielles, quelques applications sont résumées ci-dessous dans le tableau 1.1.

La photocatalyse présente plusieurs avantages, elle utilise la lumière du soleil ou le rayonnement UV, ce qui fait d'elle une technologie peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et peut être appliquée dans le monde entier. Elle nécessite un minimum d'équipement approprié pour les pays en développement et sites distants sans accès à l'électricité.

C'est une technologie destructive, non-sélective et elle permet la minéralisation totale ou presque du polluant. Elle fonctionne à température et pression ambiante, elle nécessite donc une faible consommation d'énergie.

1.3.1.5 Photocatalyseurs

Les semi-conducteurs utilisés comme photocatalyseurs doivent avoir une faible énergie de transition, non-toxiques et de bon marché. Plusieurs nanoparticules inorganiques ont été utilisées, tels que les nanotubes de carbone (CNTs), particules d'Argile, d'Argent (Ag), ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 et TiO_2 . Le photocatalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane.

1.3.1.6 Dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse, il est chimiquement et biologiquement inerte. Son coût bon marché et son absence de toxicité le rendent d'autant plus avantageux. Il est utilisé sous forme de poudre dans l'eau ou sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus).

L'activité photocatalytique de TiO_2 dépend de sa surface spécifique et de sa cristallinité. Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines ou polymorphes : rutile, anatase et brookite. Chaque phase présente des propriétés physiques et chimiques différentes. L'anatase possède une maille octaédrique déformée permettant la diminution de sa densité et l'élargissement de la bande de valence, provoquant une forte activité photocatalytique. Le rutile présente une structure cristalline identique, mais dépourvue de déformation, son activité photocatalytique est alors un peu plus faible que l'anatase (Figure 1.3).

Tableau 1.1 : Applications de la photocatalyse dans les différents domaines.

Domaine	Application
Surfaces Autonettoyante	Matériaux pour les bâtiments résidentiels et de bureaux (vitrage, sol, mur, toiture, peintures et revêtements à usage général), lampes intérieures et extérieures et les systèmes connexes (papier translucide pour les couvertures de lampes d'intérieur, des revêtements sur des lampes fluorescentes), protection de l'environnement urbain (matériau pour les routes, paroi du tunnel, mur antibruit, des signes et du réflecteur trafic), matériel de tente, revêtements pour les voitures, agriculture, plastique et verre des serres.
Purification de l'air	Purificateur d'air intérieur et extérieur Elimination des odeurs
Activité anti-tumorale	Cancérothérapie, instruments endoscopiques
Auto-stérilisation des Hôpitaux	Tuiles pour couvrir le sol et les murs de salles d'opération, le caoutchouc de silicone à usage médical, vêtements hospitaliers et les uniformes.
Biocompatibilité Instruments médicaux et Provisions	Les lentilles de contact et des cathéters
Désinfection	Espèces microbiennes d'origine hydrique connues pour être inactivées par la désinfection solaire. Prolifération d'algues dans l'approvisionnement en eau douce.
Purification de l'eau potable	L'eau de rivière, les eaux souterraines, les lacs et les réservoirs de stockage d'eau. Les réservoirs d'alimentation de poissons, l'eau de drainage. La détoxication des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel. La décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles.

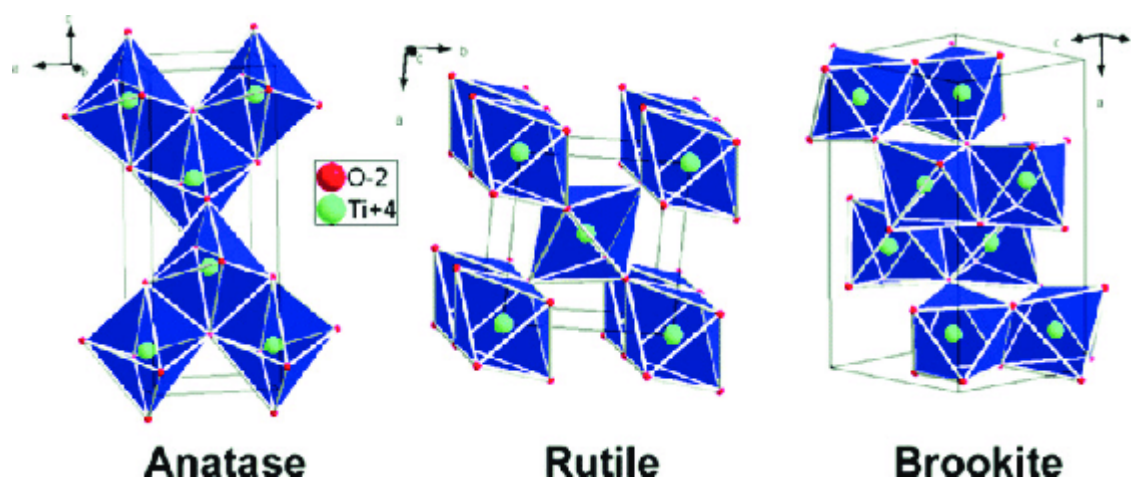


Figure 1.3 : Structures cristalloïdes du rutile (a) et de l'anatase (b).

La phase rutile est thermodynamiquement la plus stable en matériau massif. Cependant, les préparations en solution favorisent la formation de la forme anatase la plus largement utilisée.

Plusieurs photocatalyseurs TiO₂ sont commercialisés, ils se différencient par leurs propriétés photocatalytiques et leur forme. Le plus utilisé est le P25 fabriqué par Evonik Degussa, mélange de rutile et d'anatase. On retrouve également le PC500 élaboré par Millenium composé uniquement d'anatase. Ces deux photocatalyseurs sont utilisés sous forme de poudre déposée sur une plaque de verre. Récemment, la société Ahlstrom vient de commercialiser un papier imprégné de dioxyde de titane (anatase). Les caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Caractéristiques physico-chimiques des photocatalyseurs.

	P25	PC500	Papier composé de PC500
Fabricant	Evonik-Degussa	Millenium	Ahlstrom
Composition	75% anatase 25% rutile	99% Anatase	99% Anatase
Surface spécifique (m ² /g)	≈50	350	≈350
Taille des cristaux (nm)	215	0 -1	ND

Le TiO₂ présent sur le papier Ahlstrom est constitué de fibres de verre d'environ 10 µm de diamètre. Ces fibres sont non-tissées et l'ensemble est maintenu par un liant minéral.

Le TiO_2 est déposé sur le support sous forme de cristaux de taille submicrométrique. Le catalyseur est dispersé sur les fibres et la plus grande partie est fixée sur le liant en formant une couche constituée par l'agrégation de petits cristaux.

1.4 Méthodes physiques

Parmi ces traitements, on distingue l'adsorption ; la filtration qui nous intéresse beaucoup plus dans notre étude, car c'est le deuxième moitié du système hybride (PMR) après la photocatalyse hétérogène.

1.4.1 Adsorption

L'adsorption est la propriété que possèdent certains matériaux de fixer les polluants à leur surface ce qui facilite leur élimination.

L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif qui fixe beaucoup de substances et d'odeurs avec un coût pas cher et pas de toxicité.

1.4.2 Filtration

La filtration ou les procédés membranaires sont des technologies de séparation de plus en plus utilisées.

Le principe diffère selon le type de filtration, mais il repose sur le passage sélectif de solvants ou de solutés à travers une membrane sous l'effet d'une force entraînant la séparation entre les différents constituants.

La force motrice peut être soit une différence de pression (procédés Baro membranaires), de concentration (dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (électrodialyse).

Associée à de multiples géométries membranaires, il peut être fabriqué des membranes aux propriétés différentes et capables de couvrir des besoins variés dans beaucoup de domaines d'utilisations. Les membranes sont ainsi classées selon plusieurs critères (La taille des pores, la force motrice, les modes de fonctionnement, ...).

1.4.2.1 Classification selon la taille des pores

La figure 1.4 présente les différentes techniques de filtration membranaire selon la taille des pores des membranes avec les substances éliminées et le poids moléculaire des substances éliminées.

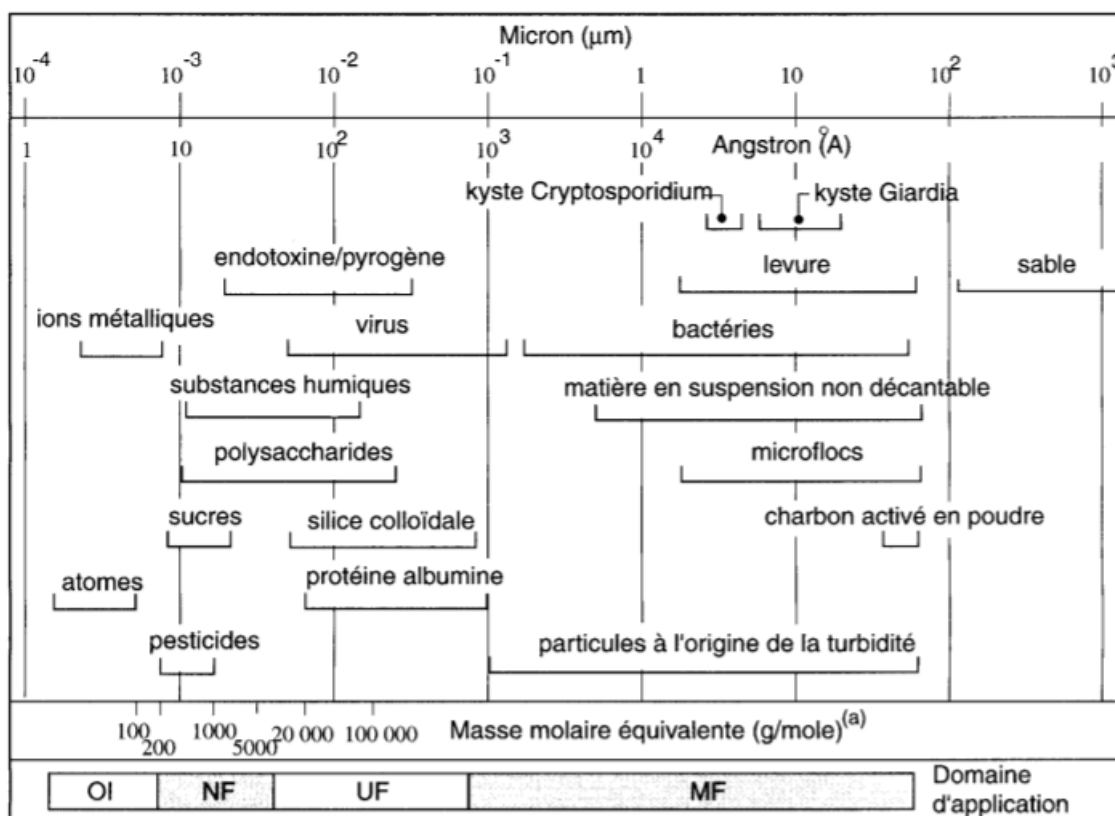


Figure 1.4 : Classification des techniques de filtration selon la taille des pores.

a) Microfiltration

La microfiltration sert généralement de prétraitement pour d'autres procédés de séparation tels que l'ultrafiltration, et de post-traitement pour la filtration sur milieu granulaire. La taille de pore des membranes utilisées pour la microfiltration varie d'environ 0.1 à 10 μm [7]. En termes de poids moléculaire approximatif, ces membranes peuvent séparer des macromolécules de poids moléculaires généralement inférieurs à 100 000 g/mol. Les filtres utilisés dans le processus de microfiltration sont spécialement conçus pour retenir des particules telles que les sédiments, les algues, les protozoaires ou les grosses bactéries. Des matières plus microscopiques, atomiques ou ioniques telles que l'eau (H_2O), des espèces monovalentes telles que les ions sodium (Na^+) ou chlorure (Cl^-), la matière organique dissoute ou naturelle, et les petits colloïdes et virus pourront toujours passer à travers le filtre [8].

Le liquide en suspension traverse à une vitesse relativement élevée d'environ 1 à 3 m/s et à des pressions faibles à modérées (environ 100 à 400 kPa) parallèlement ou tangentielllement à la membrane semi-perméable sous forme de feuille ou de tube [9]. Une pompe est généralement installée sur l'équipement de traitement pour permettre au liquide de passer à travers les membranes.

L'utilisation la plus abondante de membranes de microfiltration se trouve dans les industries de l'eau, des boissons et de la biotransformation. Le flux de sortie du procédé après traitement à l'aide d'un microfiltre à un taux de récupération qui varie généralement d'environ 90 à 98 % [10].

Applications de la microfiltration

- *Traitement de l'eau* : l'utilisation la plus répandue des membranes de microfiltration concerne peut-être le traitement de l'approvisionnement en eau potable. Les membranes sont une étape clé dans la désinfection primaire du flux d'eau de captage. Un tel flux pourrait contenir des agents pathogènes tels que les protozoaires *Cryptosporidium* et *Giardia lamblia* qui sont responsables de nombreuses épidémies. Les deux espèces montrent une résistance progressive aux désinfectants traditionnels (c'est-à-dire le chlore). L'utilisation de membranes MF présente un moyen de séparation physique (une barrière) par opposition à une alternative chimique. En ce sens, la filtration et la désinfection se déroulent en une seule étape, éliminant le surcoût du dosage chimique et de l'équipement correspondant (nécessaire à la manipulation et au stockage).
- *Stérilisation* : Une autre application cruciale des membranes MF réside dans la stérilisation à froid des boissons et des produits pharmaceutiques. Historiquement, la chaleur était utilisée pour stériliser les boissons telles que le jus etc..., mais une perte du goût agréable était clairement évidente lors du chauffage. De même, il a été démontré que les produits pharmaceutiques perdent leur efficacité lors de l'ajout de chaleur. Les membranes MF sont utilisées dans ces industries comme méthode pour éliminer les bactéries et autres suspensions indésirables des liquides, une procédure appelée « stérilisation à froid », qui annule l'utilisation de la chaleur.
- *Raffinage du pétrole* : De plus, les membranes de microfiltration sont de plus en plus utilisées dans des domaines tels que le raffinage du pétrole [7], dans lesquels l'élimination des particules des gaz de combustion est particulièrement préoccupante. Les principaux défis/exigences pour cette technologie sont la capacité des modules membranaires à résister à des températures élevées (c'est-à-dire à maintenir la stabilité), mais la conception doit également être telle qu'elle fournisse une feuille très mince (épaisseur < 2000 angströms) pour faciliter une augmentation du flux. De plus, les modules doivent avoir un faible profil d'encrassement et surtout, être disponibles à faible coût pour que le système soit financièrement viable.

- *Transformation laitière* : outre les applications ci-dessus, les membranes MF ont trouvé une utilisation dynamique dans les principaux domaines de l'industrie laitière, en particulier pour le traitement du lait et du lactosérum. Les membranes MF aident à éliminer les bactéries et les spores associées du lait, en empêchant le passage des espèces nuisibles. C'est également un précurseur pour la pasteurisation, permettant une durée de conservation prolongée du produit. Cependant, la technique la plus prometteuse pour les membranes MF dans ce domaine concerne la séparation de la caséine des protéines de lactosérum (c'est-à-dire des protéines du lait sérique). Cela se traduit par deux flux de produits sur lesquels les consommateurs se fient fortement ; un flux concentré riche en caséine utilisé pour la fabrication du fromage, et un flux de protéines de lactosérum/sérum qui est ensuite traité (par ultrafiltration) pour fabriquer un concentré de protéines de lactosérum. Le flux de protéines de lactosérum subit une filtration supplémentaire pour éliminer les graisses afin d'obtenir une teneur en protéines plus élevée dans les poudres finales WPC (Whey Protein Concentrate) et WPI (Whey Protein Isolate).
- *Autres applications* : D'autres applications courantes utilisant la microfiltration comme :
 - Le processus de séparation majeur comprennent clarification et purification des bouillons cellulaires où les macromolécules doivent être séparées des autres grosses molécules, protéines ou débris cellulaires [7] ;
 - Les applications biochimiques et de bio-traitement telles que la clarification du dextrose [11] ;
 - La production de peintures et d'adhésifs [12].

Caractéristiques du processus principal

Les procédés de filtration membranaire peuvent être distingués par trois caractéristiques principales : force motrice, flux de rétentat et flux de perméat. Le processus de microfiltration est entraîné par pression avec des particules en suspension et de l'eau comme rétentat et des solutés dissous plus de l'eau comme perméat. L'utilisation de la pression hydraulique accélère le processus de séparation en augmentant le débit (flux) du flux liquide mais n'affecte pas la composition chimique des espèces dans les flux de rétentat et de produit [13].

Une caractéristique majeure qui limite les performances de la microfiltration ou de toute technologie membranaire est un processus appelé encrassement. L'encrassement décrit le dépôt et l'accumulation de composants d'alimentation tels que des particules en suspension, des solutés dissous imperméables ou même des solutés perméables, à la surface de la membrane et/ou à

l'intérieur des pores de la membrane. L'encrassement de la membrane lors des processus de filtration diminue le flux et donc l'efficacité globale de l'opération. Ceci est indiqué lorsque la chute de pression augmente jusqu'à un certain point. Il se produit même lorsque les paramètres de fonctionnement sont constants (pression, débit, température ...).

b) Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration (UF) est une variété de filtration de solides en suspension et les solutés à travers une membrane semi-perméable dans laquelle des forces telles que des gradients de pression ou de concentration conduisent à une séparation à travers une membrane où les substances à poids moléculaire élevé sont retenus dans ce qu'on appelle le rétentat, tandis que l'eau et les solutés de faible poids moléculaire traversent la membrane dans le perméat (filtrat). Ce procédé de séparation est utilisé dans l'industrie et la recherche pour purifier et concentrer des solutions macromoléculaires (10³ - 10⁶ Da), notamment des solutions de protéines. L'ultrafiltration n'est pas fondamentalement différente de la microfiltration. Les deux se séparent en fonction de l'exclusion de taille ou de la capture de particules. Elle est fondamentalement différente de la séparation des gaz par membrane, qui sépare en fonction de différentes quantités d'absorption et de différents taux de diffusion. Les membranes d'ultrafiltration sont définies par le seuil de coupure (MWCO) qui est le poids moléculaire de la plus petite molécule retenu à 88%. L'ultrafiltration est appliquée en mode tangentielle ou frontale.

c) Nanofiltration

La nanofiltration est une méthode basée sur la filtration sur membrane avec des pores de taille nanométrique de 1 à 10 nanomètres, plus petits que celles utilisées en microfiltration et en ultrafiltration, mais juste plus grandes que celles utilisées dans l'osmose inverse. Les membranes utilisées sont principalement créées à partir de films minces polymères [14]. Les matériaux couramment utilisés comprennent le polyéthylène téréphtalate ou des métaux tels que l'aluminium [15]. Les membranes fabriquées à partir de polyéthylène téréphtalate et d'autres matériaux similaires sont appelées membranes "track-etch", du nom de la façon dont les membranes sont fabriquées [16]. Le « suivi » consiste à bombarder le film mince de polymère avec des particules à haute énergie. Cela se traduit par la création de pistes qui sont développées chimiquement dans la membrane, ou "gravées" dans la membrane, qui sont les pores. Les membranes créées à partir de métal, telles que les membranes en alumine, sont fabriquées en faisant croître électrochimiquement une fine couche d'oxyde d'aluminium à partir d'aluminium métallique dans un milieu acide.

Le procédé de nanofiltration est utilisé dans de nombreux domaines : la déminéralisation sélective de l'eau, la concentration de composés organiques de faible masse molaire tels que les antibiotiques.

d) Osmose inverse

L'osmose inverse (OI) est un processus de purification de l'eau qui utilise une membrane partiellement perméable pour séparer les ions, les molécules indésirables et les particules plus grosses de l'eau potable. Dans l'osmose inverse, une pression appliquée est utilisée pour surmonter la pression osmotique, une propriété colligative qui est entraînée par les différences de potentiel chimique du solvant, un paramètre thermodynamique. L'osmose inverse peut éliminer de l'eau de nombreux types d'espèces chimiques dissoutes et en suspension ainsi que des espèces biologiques (principalement des bactéries) et est utilisée à la fois dans les processus industriels et dans la production d'eau potable. Le résultat est que le soluté est retenu du côté pressurisé de la membrane et le solvant pur est autorisé à passer de l'autre côté. Pour être "sélective", cette membrane ne doit pas laisser passer de grosses molécules ou des ions à travers les pores, mais doit permettre aux composants plus petits de la solution (tels que les molécules de solvant, c'est-à-dire l'eau H_2O) de passer librement [17]. Dans le processus normal d'osmose, le solvant se déplace naturellement d'une zone à faible concentration en soluté (potentiel hydrique élevé), à travers une membrane, à une zone à forte concentration en soluté (potentiel hydrique faible). La force motrice du mouvement du solvant est la réduction de l'énergie libre de Gibbs du système lorsque la différence de concentration de solvant de chaque côté d'une membrane est réduite, générant une pression osmotique due au déplacement du solvant dans la solution plus concentrée. L'application d'une pression externe pour inverser le flux naturel de solvant pur est donc une osmose inverse. Le processus est similaire à d'autres applications de technologie membranaire. L'osmose inverse diffère de la filtration en ce que le mécanisme d'écoulement du fluide se fait par osmose à travers une membrane. Le mécanisme d'élimination prédominant dans la filtration sur membrane est le filtrage, ou exclusion de taille, où les pores sont de 0.01 micromètre ou plus, de sorte que le processus peut théoriquement atteindre une efficacité parfaite quels que soient les paramètres tels que la pression et la concentration de la solution. L'osmose inverse implique plutôt la diffusion de solvant à travers une membrane non poreuse ou utilisant la nanofiltration avec des pores de 0.001 micromètre. Le mécanisme d'élimination prédominant provient des différences de solubilité ou de diffusivité, et le processus dépend de la pression, de la concentration de soluté et d'autres conditions [18]. L'osmose inverse est surtout connue pour son utilisation dans la purification de

l'eau potable à partir de l'eau de mer, en éliminant le sel et les autres effluents des molécules d'eau [19].

1.4.2.2 Classification selon la force motrice

Le transfert des espèces de part et d'autre de la membrane se fait selon une différence de gradient qui peut-être : un gradient de pression ; de concentration ; de température ou de potentiel électrique selon le tableau 1.3.

1.4.2.3 Classification selon les modes de fonctionnement

La filtration membranaire peut se faire selon deux modes de fonctionnement dans les différentes installations.

a) Mode frontal

Dans la filtration en mode frontal toute la charge appliquée à la membrane la traverse, obtenant un perméat (Figure 1.5). Comme il n'y a pas de flux de concentré, toutes les particules sont retenues dans la membrane. L'eau d'alimentation brute est parfois utilisée pour rincer le matériau accumulé de la surface de la membrane [20]. La résistance augmente en fonction de l'épaisseur du gâteau formé sur la membrane. En conséquence, la perméabilité et le flux diminuent rapidement, proportionnellement à la concentration en solides [21] et, par conséquent, nécessitent un nettoyage périodique (Figure 1.6) et rend impossible de continuer la filtration.

b) Mode tangentiel

La filtration à flux croisés (cross flow) en mode tangentiel où l'eau d'alimentation est pompée avec un flux croisé tangentiel à la membrane et des flux de concentré et de perméat sont obtenus. Ce modèle implique que pour un flux d'eau d'alimentation à travers la membrane, seule une fraction est convertie en produit de perméat. Ce paramètre est appelé "conversion" ou "récupération" (S). La récupération sera réduite si le perméat est davantage utilisé pour maintenir le fonctionnement des procédés, généralement pour le nettoyage des membranes.

Tableau 1.3 : Différents techniques de filtration.

Procédé	Force motrice	Espèces transmis	Espèces retenus
Microfiltration (MF)	Différence de pression 10-50kPa	Solvant (eau) et solutés dissous	Matières solides en suspension, particules fines et certains colloïdes
Ultrafiltration (UF)	Différence de pression 100-800 kPa	Solvant (eau) and Solutés de basse masse moléculaire (<1000 Da)	Macrosolutés et colloïdes
Nanofiltration (NF)	Différence de pression 0,3-3 MPa	Solvant (eau), Soluté de faible masse moléculaire et Ions monovalents	Composés de masse moléculaire >200 Da et Ions multivalents
Osmose inverse (OI)	Différence de pression 1-10 MPa	Solvant (eau)	Solides dissous et en Suspension
Séparation de gaz (SG)	Différence de pression 0,1-10 MPa	Molécules de gaz ayant de faible masse moléculaire ou de haute solubilité-diffusivité	Molécules de gaz ayant une masse moléculaire élevée ou de faible solubilité-diffusivité
Pervaporation (PV)	Potentiel chimique ou Différence de concentration	Solvants ou Solutés haute perméables	Solvants ou Soluté moins Perméables
Electrodialyse (ED)	Différence de potentiel électrique 1-2 V/paire de cellules	Solutés (ions) Petite quantité de Solvant	Espèces macromoléculaires et non ioniques
Dialyse (D)	Différence de concentration	Soluté (ions et organiques de faible masse moléculaire) Petite quantité de solvant	Solides dissous et en suspension de masse moléculaire >1à 10 kDa

Procédé	Force motrice	Espèces transmis	Espèces retenus
Contacteurs à membrane (CM)	Potentiel chimique, Différence de concentration et Différence de Température	Composés solubles dans le solvant d'extraction et Volatiles	Composés insolubles dans le solvant d'extraction et non volatiles
Distillation membranaire (DM)	Différence de température	Volatiles	Non volatiles
Réacteur membrane (RM)	Plusieurs	Produit perméable	Réactifs non perméables
Osmose directe	Gradient osmotique	Solvant	Solides dissous et en Suspension
Sécheurs à membrane	Gradient de pression de vapeur	Volatile	Non volatiles

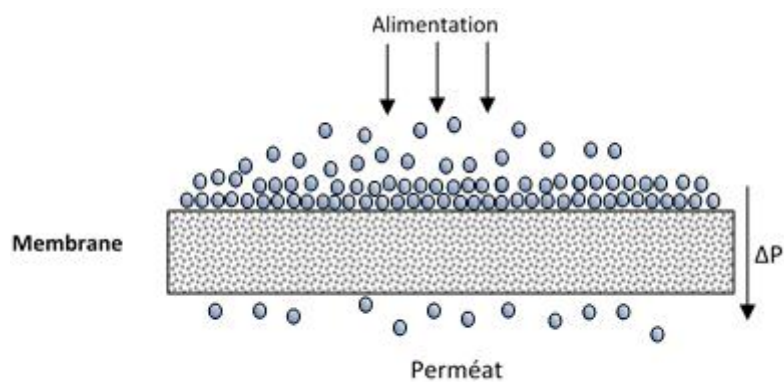


Figure 1.5 : Principe de la filtration frontale.

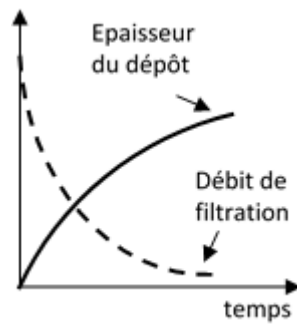


Figure 1.6 : Evolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt au cours de la filtration frontale.

Pour les procédés à flux croisés, le dépôt de matière se poursuivra jusqu'à ce que les forces du gâteau de liaison à la membrane soient équilibrées par les forces du fluide. À ce stade, la filtration à flux croisé atteindra un état stable [22], et ainsi, le flux restera constant avec le temps. Par conséquent, cette configuration exigera moins de nettoyages périodiques.

La figure 1.7 illustre le principe de la filtration en mode tangentiel et présente l'allure de l'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.

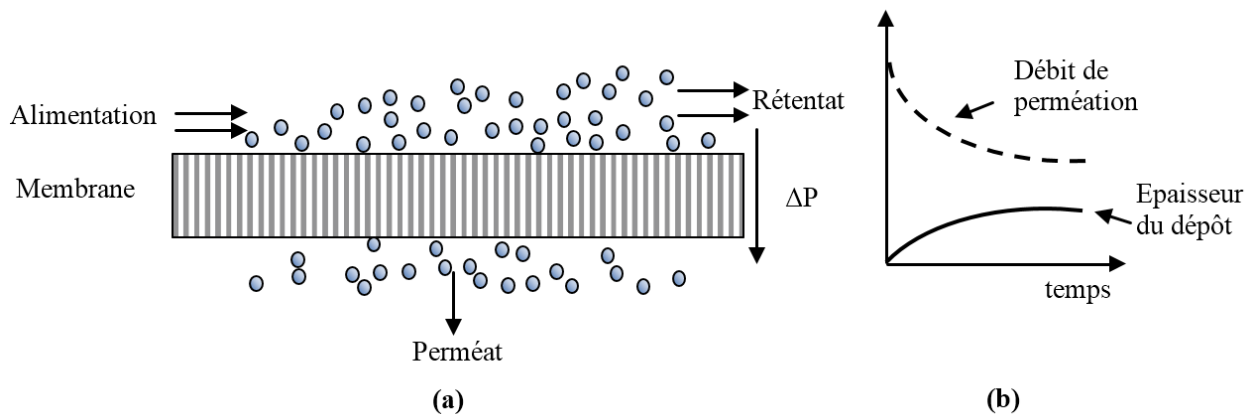


Figure 1.7 : La filtration tangentielle : (a) schéma de principe (b) courbes d'évolution du débit de perméation de l'épaisseur du dépôt.

Chapitre 2 :

Membranes

Une membrane de filtration peut être définie comme une barrière sélective permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres sous l'effet d'une force de transfert. Une membrane permsélective constitue une mince paroi solide perméable ayant des propriétés sélectives vis-à-vis des constituants d'un fluide. Généralement, on classe les membranes permsélectives suivant leur structure, leur géométrie ainsi que leur nature chimique.

2.1 Classification des membranes

On peut classer les membranes par plusieurs façons, par exemple selon leur structure, leurs matériaux et leur géométrie. La figure 2.1 présente les différentes membranes et leurs caractéristiques.

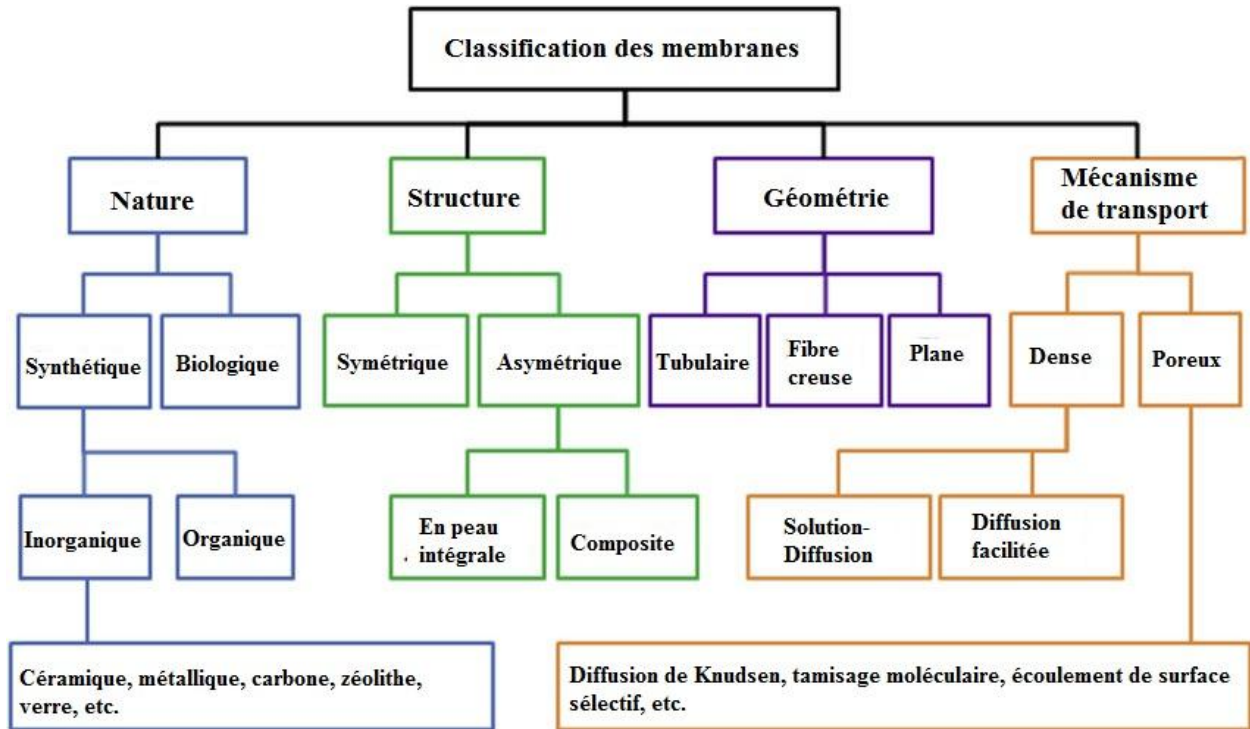


Figure 2.1 : Classification des membranes.

2.1.1 Classification selon la structure des membranes

On distingue principalement trois types de structures de membranes : symétriques, asymétriques et composites.

2.1.1.1 Membranes symétriques ou isotropes

Les membranes symétriques peuvent être subdivisées en :

- Membranes poreuses symétriques : Ces membranes ont une structure rigide et très vide avec des pores interconnectés répartis de manière aléatoire. En général, seules les molécules qui diffèrent considérablement en taille peuvent être séparées efficacement par de telles membranes, par exemple, par ultrafiltration et microfiltration.
- Membranes symétriques non poreuses ou denses : Ces membranes sont constituées d'un film dense à travers lequel les perméats sont transportés par diffusion sous la force motrice d'un gradient de pression, de concentration ou de potentiel électrique. La séparation de divers composants d'un mélange est directement liée à leur vitesse de transport relative à l'intérieur de la membrane, qui est déterminée par leur diffusivité et leur solubilité dans le matériau de la membrane, par exemple, par évaporation et osmose inverse.

- Membranes symétriques chargées électriquement : elles peuvent être denses ou poreuses, mais sont le plus souvent très finement microporeuses, les parois des pores portant des ions fixes chargés positivement ou négativement. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution, par exemple par électrodialyse. Les figures 2.2 (a) et 2.2 (b) illustrent respectivement des coupes d'une membrane poreuse symétrique et d'une membrane dense.

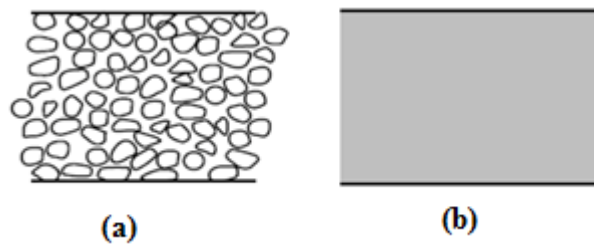


Figure 2.2 : (a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense.

2.1.1.2 Membranes asymétriques

D'autre part, les membranes anisotropes sont des deux types suivants :

- Membranes asymétriques anisotropes : ces membranes sont constituées d'une couche supérieure ou d'une peau très dense d'une épaisseur de 0,1 à 0,5 m supportée par une sous-couche poreuse d'une épaisseur d'environ 50 à 150 m. La couche supérieure et sa sous-structure peuvent être formées en une seule opération ou séparément.
- Membranes composites anisotropes : les couches sont généralement constituées de différents polymères dont chaque couche peut être optimisée indépendamment. Les propriétés de séparation et les taux de perméation de la membrane sont déterminés exclusivement par la couche supérieure ; la sous-couche fonctionne comme un support mécanique. Les avantages des flux plus élevés fournis par de telles membranes sont si grands que presque tous les procédés commerciaux utilisent de telles membranes.

Les membranes asymétriques sont divisées en deux parties distinctes (Figure 2.3) :

- La peau : c'est une couche active, son épaisseur et porosité faibles conditionnent la sélectivité de la membrane,

- La sous-couche : qui est un simple support, garantit une résistance mécanique à la membrane ; elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 %.

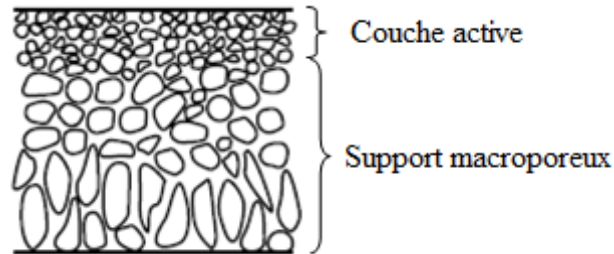


Figure 2.3 : Membrane asymétrique.

Pendant la filtration, l'écoulement à travers les membranes asymétriques se fait dans une seule direction de la couche de peau à la couche macroporeuse. Les caractéristiques d'exclusion moléculaire des membranes asymétriques sont déterminées par la taille des pores de la couche peau ; cependant, une fois que les solutés pour le passage à travers la membrane sont sélectionnés à la surface supérieure, les macrovides dans les profondeurs inférieures de la membrane offrent une perméabilité élevée et permettent des vitesses de filtration rapides. Les membranes asymétriques fonctionnent comme des filtres à tamis en retenant le matériau à la surface et non à l'intérieur de la membrane elle-même. En conséquence, les membranes asymétriques bloquent rarement de la même manière que les membranes symétriques. Le nettoyage est également relativement simple, car seule la surface et non la totalité du volume du filtre nécessite un traitement pour éliminer les matières résiduelles.

2.1.1.3 Membranes composites

Les membranes composites sont préparées par deux ou plusieurs matériaux différents et présentant différentes couches et porosités. Leur structure est généralement asymétrique (Figure 2.4). Elles sont aussi appelées membranes "*Thin Film Composite*" (TFC).

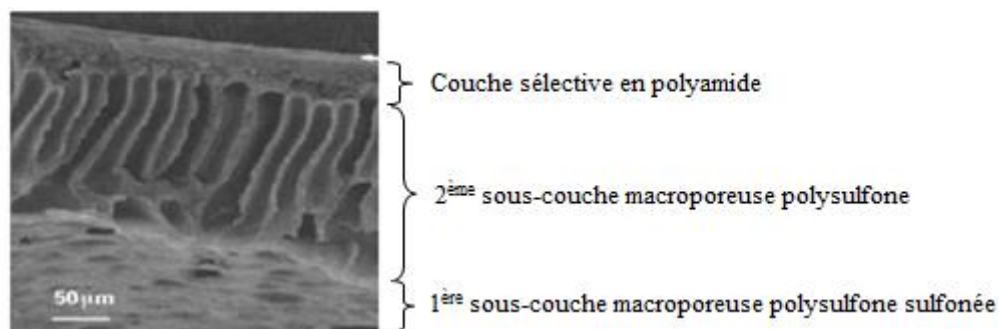


Figure 2.4 : Image MEB d'une coupe transversale d'une membrane composite.

2.1.2 Classification selon la Géométrie des membranes

Les membranes en feuilles planes ou en fibres creuses ou de structure tubulaire ne s'utilisent pas de façon simple, sauf dans les pilotes de laboratoires ou à des fins de recherche et d'études. Elles sont, en général, utilisées assemblées sous forme de modules de filtration (plans, spirales, fibres creuses ou tubulaires). Cette configuration permet d'augmenter la productivité et de gagner de l'espace à l'échelle industrielle de filtration comme c'est le cas des usines de dessalement de l'eau de mer.

2.1.2.1 Membranes simples

a) Membranes planes

Les membranes planes sont constituées de plaques planes généralement symétriques ou composites. Elles sont moins compactes et souvent utilisées en mode frontal. Ce type de membranes pose généralement un problème de rigidité, c'est ainsi que les pressions de service appliquées à ces membranes sont relativement faibles.

b) Membranes tubulaires

Ce sont des membranes à géométrie cylindrique avec un diamètre intérieur de l'ordre du centimètre. On distingue des membranes tubulaires monocanaux ou multicanaux. La couche active est située à l'intérieur alors que l'ossature extérieure représente le support. C'est ce type de membrane que nous avons utilisée lors de notre étude réalisée en filtration tangentielle dans une installation de laboratoire.

c) Membranes en fibres creuses

Les membranes en fibres creuses (Hollow fiber) sont de véritables membranes tubulaires, mais dont le diamètre extérieur est très faible (inférieur à 1 mm). Elles sont en général constituées d'un même matériau organique. Une fibre creuse est constituée de la peau (couche active) et d'une sous couche poreuse ; les deux étant intimement solidaires et ne présentant aucune frontière apparente, ce qui permet de filtrer dans les deux sens (Intérieur-Extérieur ou Extérieur Intérieur) et même de faire des retro lavages.

2.1.2.2 Modules membranaires

Dans le domaine des membranes, le terme module est utilisé pour décrire une unité complète composée des membranes, de la structure de support de pression, de l'entrée d'alimentation, des flux de sortie de perméat et de rétentat et d'une structure de support globale. Les principaux types de modules membranaires sont :

a) Modules plans

Membranes et modules plats en céramique et polymère. Les membranes à feuilles plates sont généralement intégrées dans des systèmes de filtration sous vide immergés qui se composent d'empilements de modules comportant chacun plusieurs feuilles. Le mode de filtration est extérieur-intérieur où l'eau passe à travers la membrane et est collectée dans des canaux de perméat. Le nettoyage peut être effectué par aération, lavage à contre-courant et CIP.

b) Modules en fibres creuses

Les modules à fibres creuses sont très utilisés en filtration membranaire à l'échelle industrielle, car ils sont généralement compacts et moins onéreux.

La membrane à fibres creuses, constituée d'un faisceau de centaines à des milliers de fibres creuses. L'ensemble est inséré dans un récipient sous pression. L'alimentation peut être appliquée à l'intérieur de la fibre (flux intérieur-extérieur) ou à l'extérieur de la fibre (flux extérieur-in).

La plaie en spirale, où une entretoise de perméat flexible est placée entre deux feuilles de membranes plates. Une entretoise d'alimentation flexible est ajoutée et les feuilles plates sont enroulées dans une configuration circulaire.

La plaque et le cadre se composent d'une série de feuilles de membrane plates et de plaques de support. L'eau à traiter passe entre les membranes de deux ensembles membranaires adjacents. La plaque supporte les membranes et fournit un canal pour que le perméat s'écoule hors du module unitaire.

c) Modules spiralés

Ces modules ont deux caractéristiques principales, à savoir :

- La plaie en spirale, où une entretoise de perméat flexible est placée entre deux feuilles de membranes plates. Une entretoise d'alimentation flexible est ajoutée et les feuilles plates sont enroulées dans une configuration circulaire.

- La plaque et le cadre se composent d'une série de feuilles de membrane plates et de plaques de support. L'eau à traiter passe entre les membranes de deux ensembles membranaires adjacents. La plaque supporte les membranes et fournit un canal pour que le perméat s'écoule hors du module unitaire.

Ces modules sont constitués de plusieurs assemblages élémentaires composés chacun d'un espaceur d'alimentation, d'une membrane et d'un espaceur de perméat (Figure 2.5). Cet empilement est enroulé autour d'un tube central perforé qui assure la collecte du perméat en provenance de tous les espaceurs. Une telle structure exige que les membranes soient souples. C'est pourquoi les modules spiralés sont constitués de membranes organiques, mais avec la particularité de travailler à des pressions transmembranaires élevées. Les modules spiralés représentent la majorité du parc mondial de membranes.

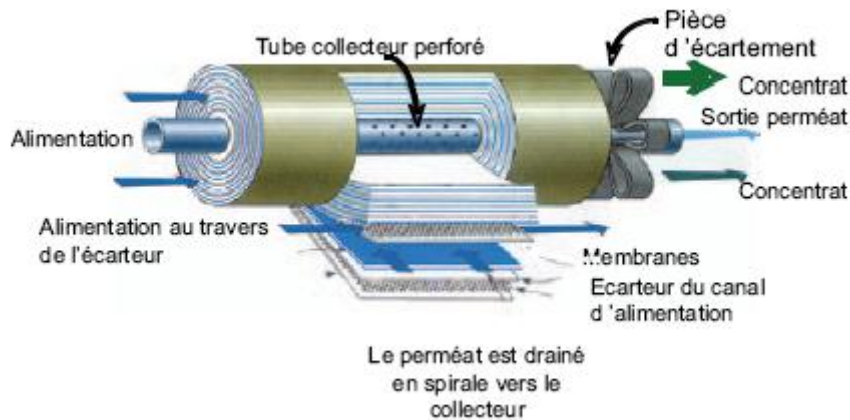


Figure 2.5 : Module membranaire spirale.

a) Modules tubulaires

Dans les modules tubulaires, les membranes sont placées à l'intérieur d'un support de tubes poreux, et ces tubes sont placés ensemble dans une enveloppe cylindrique pour former le module unitaire. Les dispositifs tubulaires sont principalement utilisés dans les applications de microfiltration et d'ultrafiltration en raison de leur capacité à gérer des flux de traitement avec des propriétés de solides et de viscosité élevées, ainsi que pour leur relative facilité de nettoyage.

A l'instar des échangeurs de chaleur tubulaires, les modules tubulaires sont constitués d'un faisceau de tubes disposés dans une calandre (carter), dans laquelle est collecté le perméat (Figure 2.6). Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel et l'écoulement à l'intérieur de ces tubes est souvent turbulent (vitesse d'écoulement élevée).

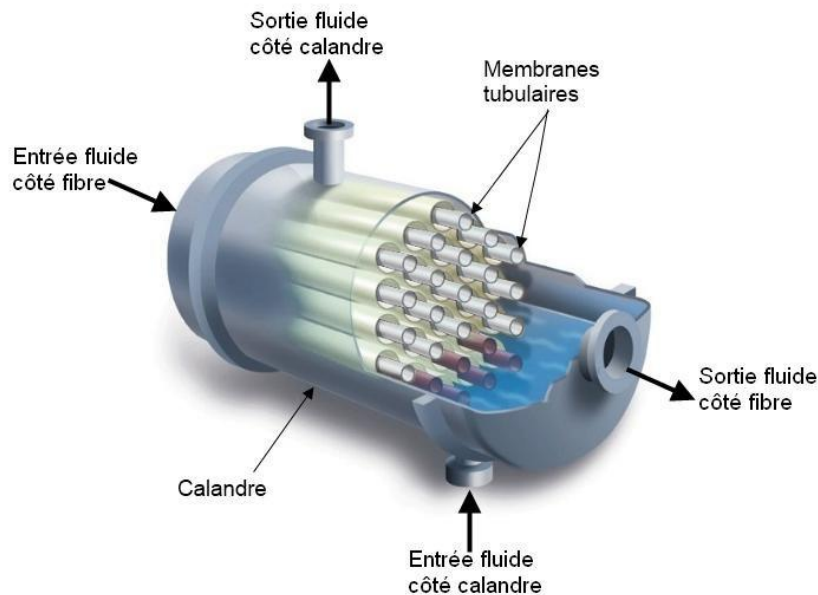


Figure 2.6 : Module membranaire tubulaire.

Les fibres de ces modules sont disposées en série dans un carter tubulaire. Elles sont collées à leurs extrémités sur le carter. L'alimentation se fait à l'un des bouts et la sortie du rétentat dans l'autre. Le perméat est récupéré soit à l'extérieur soit à l'intérieur des fibres (Figure 2.7). Ces modules présentent deux configurations de modules selon la position de la couche active (interne ou externe) :

- La configuration Interne-Externe, dans laquelle la couche active est interne. La filtration s'opère comme dans le cas des modules tubulaires ; l'alimentation se fait à l'intérieur des fibres et le perméat est collecté à l'extérieur des fibres ;
- La configuration Externe-Interne ; contrairement à la configuration précédente, la couche active est externe, la solution à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est recueilli à l'intérieur ;

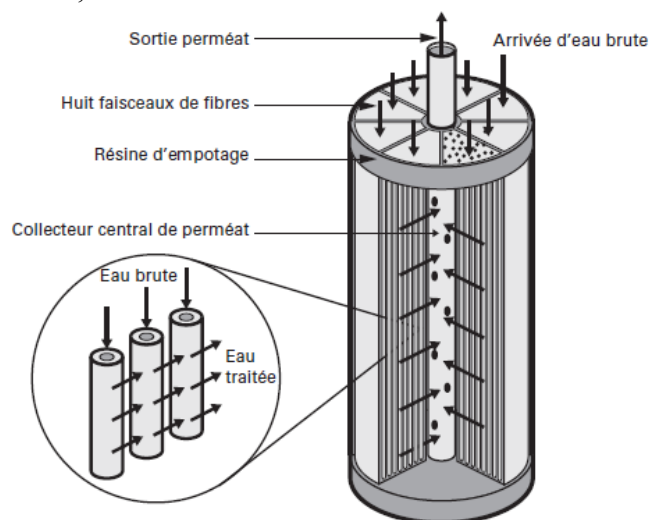


Figure 2.7 : Module membranaire en fibres creuses.

2.1.3 Classification selon la nature chimique des matériaux membranaires

Le choix des matériaux pour fabriquer des membranaires doit être fait selon la technique pour laquelle la membrane à préparer va être utilisée qui est conditionnée par les propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des matériaux utilisés. Ils doivent être aussi simples à manipuler et à mettre en forme. Deux types de membranes sont possibles : les membranes organiques et les membranes minérales.

2.1.3.1 Membranes organiques ou membranes polymères

Plusieurs types de polymères pour les membranes organiques notamment le PES (polyéthersulfone), le PVDF (polyvinylidène difluorure) et le PAN (polyacrylonitrile) le polytétrafluoroéthylène (téflon PTFE), le polyamide-imide (PAI) et le polyvinylidène difluorure (PVDF), tandis que les polymères naturels comprennent le caoutchouc, la laine et la cellulose.

Les polymères artificiels sont synthétisés par polymérisation d'un monomère ou copolymérisation de 2 monomères. La polymérisation a 3 configurations : des chaînes linéaires telles que le polyéthylène, des chaînes ramifiées telles que le polysulfone et des structures réticulées telles que le phénol-formaldéhyde. Les polymères à chaîne linéaire sont plus solubles dans les solvants organiques. Ils deviennent pliables ou moulables avec l'augmentation de la température et sont connus sous le nom de polymères thermoplastiques. D'autre part, les polymères réticulés sont presque insolubles dans les solvants organiques. Ils ne se ramollissent pas avec l'augmentation de la température et sont connus sous le nom de polymères thermodurcissables.

Le choix du polymère doit être basé sur la compatibilité avec la technologie de fabrication des membranes et l'utilisation prévue pour l'application. Par exemple, le polymère peut nécessiter une faible affinité pour le perméat, tandis que d'autres fois, il peut avoir besoin de résister à des conditions de nettoyage difficiles en raison de l'encrassement de la membrane. Les interactions de chaîne, la rigidité de la chaîne, la polarité des groupes fonctionnels et la stéréoisométrie doivent également être prises en compte dans le choix des polymères et la fabrication des membranes organiques.

Les membranes fabriquées à partir de polymères synthétiques représentent plus de 80% du marché des membranes dans le monde. Ces membranes présentent de nombreux avantages :

- une mise en œuvre aisée,
- une disponibilité dans toutes les tailles de pores,

- un faible coût de production environ 10 fois inférieur à celui d'une membrane inorganique.

Cependant, elles présentent certaines limitations d'utilisation en milieu industriel : tenue mécanique faible, mauvaises résistances chimique et thermique (à l'exception des polymères fluorés dont la résistance chimique est considérable).

Les acétates de cellulose sont les premiers polymères à avoir été utilisés pour réaliser des membranes pour des applications en osmose inverse et en ultrafiltration. Elles présentent une bonne résistance au colmatage en raison de leur caractère hydrophile. Cependant, elles sont chimiquement et thermiquement sensibles (pH de fonctionnement compris entre 4 et 6, pour des températures n'excédant pas 35 °C).

Les membranes en polyamide sont plus résistantes chimiquement et mécaniquement que les membranes en acétate de cellulose, car elles peuvent être utilisées pour des pH compris entre 4 et 11, et des températures pouvant atteindre 80 °C. En revanche, ces membranes sont généralement hydrophobes et présentent davantage de problèmes de colmatage. Généralement, elles sont utilisées en nanofiltration et en osmose inverse.

Les membranes en polysulfone ont des propriétés mécaniques intéressantes et une stabilité chimique importante. Elles sont souvent utilisées en ultrafiltration, nanofiltration ou en osmose inverse et peuvent travailler à des températures proches de 90°C et dans une gamme de pH allant de 2 à 12.

Le tableau 2.1 résume les avantages ainsi que les inconvénients des matériaux membranaires usuels.

Le matériau membranaire le plus utilisé généralement pour l'élaboration des membranes résistantes chimiquement et thermiquement est le PVDF Poly (1,1-difluoroéthylène) [Formule chimique $-(C_2H_2F_2)_n-$], aspect Solide blanchâtre ou translucide de faible densité (1.78 g/cm³). Moment dipolaire 2.1 D [23], hautement non réactif produit par la polymérisation du di-fluorure de vinylidène. Le PVDF présente des propriétés très intéressantes, à savoir :

- **Propriétés électriques** : en 1969, une forte piézoélectricité a été observée dans le PVDF, avec le coefficient piézoélectrique des films minces polarisés (placés sous un fort champ électrique pour induire un moment dipolaire net) aussi grand que 6-7 pC/N : 10 fois plus grand que celui observé dans n'importe quel autre polymère [24]. Pour conférer au matériau ses propriétés piézoélectriques, il est étiré mécaniquement pour orienter les chaînes moléculaires puis polarisé sous tension. Le PVDF existe sous plusieurs formes : phases

alpha (TGTG'), bêta (TTTT) et gamma (TTTGTTTG'), selon les conformations de la chaîne en liaisons trans (T) ou gauche (G). Lorsqu'il est polarisé, le PVDF est un polymère ferroélectrique, présentant des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques efficaces [25]. Ces caractéristiques le rendent utile dans les applications de capteurs et de batteries. Des films minces de PVDF sont utilisés dans certains nouveaux capteurs de caméra thermique. Contrairement à d'autres matériaux piézoélectriques populaires, tels que le titanate de zirconate de plomb (PZT), le PVDF a une valeur d_{33} négative. Physiquement, cela signifie que le PVDF se comprime au lieu de se dilater ou vice versa lorsqu'il est exposé au même champ électrique [26]. Les propriétés piézoélectriques du PVDF sont exploitées dans la fabrication de réseaux de capteurs tactiles, de jauges de contrainte bon marché et de transducteurs audio légers. Des panneaux piézoélectriques en PVDF sont utilisés sur le Venetia Burney Student Dust Counter, un instrument scientifique de la sonde spatiale New Horizons qui mesure la densité de la poussière dans le système solaire externe. Le PVDF est le matériau liant standard utilisé dans la production d'électrodes composites pour batteries lithium-ion [27]. Une solution de PVDF 1 à 2 % en masse dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) est mélangée à un matériau de stockage actif de lithium tel que le graphite, le silicium, l'étain, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ou LiFePO_4 et un additif conducteur tel que le noir de carbone ou des nanofibres de carbone. Cette suspension est coulée sur un collecteur de courant métallique et la NMP est évaporée pour former une électrode composite ou pâteuse. Le PVDF est utilisé, car il est chimiquement inerte sur la plage de potentiel utilisée et ne réagit pas avec l'électrolyte ou le lithium.

- **Cristallinité** : le PVDF est semi-cristallin. Le PVDF a une température de transition vitreuse (T_g) d'environ $-35\text{ }^\circ\text{C}$ et est typiquement cristallin à 50-60%. Il peut cristalliser sous quatre formes cristallines différentes au minimum (α , β , γ et δ), voire une cinquième, chacune apportant des caractéristiques spécifiques au polymère (résistance mécanique, chimique, propriétés piézoélectriques par exemple).
- **Propriétés chimiques** : le PVDF présente une résistance chimique et une compatibilité accrues entre les matériaux thermoplastiques. Le PVDF est considéré comme ayant une résistance excellente/inerte à : acides forts, acides faibles, solutions salines ioniques, composés halogénés, hydrocarbures, solvants aromatiques, solvants aliphatiques, oxydants, bases faibles. Le PVDF, similaire aux autres polymères fluorés, présente une sensibilité chimique, en général, avec les familles chimiques suivantes : bases fortes, caustiques, esters, cétones [28]. Le fluorure de polyvinylidène exprime des caractéristiques

de résistance inhérentes dans certaines applications à focale élevée. À savoir, ce sont : les réactions d'oxydation de l'ozone, le rayonnement nucléaire, les dommages causés par les UV et la croissance microbologique de champignons. La résistance du PVDF à ces conditions est assez distinctive parmi les matériaux thermoplastiques. La stabilité élémentaire du carbone et du fluorure du PVDF contribue à cette résistance, ainsi qu'à l'intégration polymérique du PVDF pendant son traitement.

Tableau 2.1 : Récapitulatifs des caractéristiques (avantages et inconvénients) des matériaux membranaires usuels.

Polymère	Avantages	Inconvénients
La cellulose et ses dérivés	Bonnes perméabilité et sélectivité Stabilités thermique et chimique	Faible résistance thermique Faible perméabilité Faible hydrophilie
Les polyamides et les polyimides	Stabilité thermique	Faible hydrophilie Faible résistance chimique (base, chlore)
Les polysulfones	Hydrophiles Résistance mécanique élevée Stabilité chimique (pH entre 1 et 13)	Faible résistance au chlore Sensibles au colmatage par adsorption Colmatantes par adsorption Dégradés par les microorganismes
Les polyoléfines et les polymères fluorés	Stabilité chimique (pH entre 0 et 13-14) Peu colmatantes Bonne sélectivité Résistantes aux solvants et aux oxydants	Sensibles au colmatage Dégradation possible par le chlore (PSu)

- **Stabilité thermique** : le PVDF est un thermoplastique qui a une température de dégradation comprise entre 375 et 400°C ; La résine PVDF a été soumise à des expériences à haute température pour tester sa stabilité thermique. Le PVDF a été maintenu pendant 10 ans à 302 °F (150 °C), et les mesures suivantes ont indiqué qu'aucune dégradation thermique ou oxydative ne s'était produite. La résine PVDF a été enregistrée stable jusqu'à 707 °F (375 °C) [29]. Cette résistance thermique importante est suffisante pour utiliser ce

polymère comme matériau membranaire pour la potabilisation d'eau (40°C maximum). Dans les processus à haute température, le PVDF est utilisé comme tuyauterie, feuille et revêtements internes dans les applications d'environnement à haute température, acide chaud et rayonnement en raison des caractéristiques de résistance du PVDF et des seuils de température supérieurs. En tant que tuyauterie, le PVDF est évalué jusqu'à 248 °F (120 °C). Des exemples d'utilisations du PVDF comprennent la gestion des déchets des réacteurs nucléaires, la synthèse et la production chimiques (acide sulfurique, commun), les plenums d'air et les tuyaux de service de chaudière. Le PVDF est couramment utilisé comme isolant sur les fils électriques, en raison de sa combinaison de flexibilité, de faible poids, de faible conductivité thermique, de résistance élevée à la corrosion chimique et de résistance à la chaleur. La plupart des fils étroits de calibre 30 utilisés dans l'assemblage de circuits d'enroulement de fils et les retouches de cartes de circuits imprimés sont isolés en PVDF. Il peut également être utilisé en contact répété avec des produits alimentaires, car il est conforme à la FDA et non toxique en dessous de sa température de dégradation.

- **Hydrophilie :** le PVDF est insoluble dans l'eau, il est plus hydrophobe que les autres matériaux utilisés pour la fabrication de membranes ce qui expose ses membranes à l'encrassement par adsorption des polluants graisses et hydrocarbures surtout.

2.1.3.2 Membranes minérales

Les membranes inorganiques ont récemment une attention considérable en raison de leur relative robustesse thermique, chimique et mécanique ainsi que de leur réutilisabilité et souvent de leur capacité photocatalytique. Dans de nombreuses applications de traitement des eaux usées, par exemple, les membranes en céramique présentent une résistance à l'encrassement et une stabilité chimique supérieure à celles des membranes polymères actuelles. Les matériaux développés récemment sont généralement sous une forme nanocristalline, et ces membranes comprennent des céramiques poreuses (par exemple, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO et SiO_2) [30].

Des composites contenant deux ou plusieurs matériaux (par exemple, TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 et Al_2O_3 - SiC) et divers composites de nanoparticules (par exemple, Ag-TiO_2 , Zn-CeO_2 et zéolites) [31]. Les nanoparticules de TiO_2 déposées à la surface d'une membrane Al_2O_3 par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur couche par couche ont montré une dégradation photocatalytique efficace du polluant colorant azoïque et une perméabilité à l'eau élevée dans un processus à flux continu [32]. Récemment, les matériaux nanostructurés à base de carbone comme l'oxyde de graphène ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur grande surface, de leur

structure flexible, de leur excellente mobilité des porteurs de charges et de leurs bonnes conductivités électriques et thermiques [33].

Des matériaux composites contenant du graphène (graphène/TiO₂) ont également été récemment développés comme photocatalyseurs pour le traitement des polluants et la prévention des micro-organismes dans l'eau et l'air [34].

Les matériaux à base de graphène sont les uns des développements de matériaux les plus récents dans le domaine [35]. Parmi cette classe de matériaux, l'oxyde de graphène (GO) est le plus courant. Les nanofeuillets GO sont hydrophiles en raison de la présence de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène (par exemple, des groupes hydroxyle, carboxyle, carbonyle et époxy). Les feuilles GO bidimensionnelles offrent une stabilité mécanique, des propriétés physico-chimiques ajustables et des pores à l'échelle nanométrique bien définis, ce qui les rend prometteuses pour les applications de filtration de l'eau (en particulier pour le NF et le dessalement) [36].

Il a été observé que le champ électrique appliqué peut influencer la migration des ions alors que les champs magnétiques modifient la structure des nanocapillaires dans les membranes GO. En outre, les champs électriques peuvent être utilisés pour contrôler la sélectivité des ions vers la membrane GO tandis que les champs magnétiques améliorent le transport des ions. Un autre nanomatériau à base de carbone récemment adopté dans la technologie des membranes est les nanotubes de carbone (CNT). En plus d'éliminer les impuretés biologiques (par exemple, les agents pathogènes bactériens et les virus), les membranes à base de NTC offrent rentabilité, robustesse, exclusion de taille et réduction de l'encrassement biologique [37-39].

Les membranes céramiques ont une bonne résistance thermique, mécanique et chimique. Elles sont préparées par *frittage*, qui consiste à recouvrir un support poreux avec une suspension contenant de fines particules de matériaux dans une solution de polymère avant de la calciner, ou par méthode *sol-gel*.

2.1.3.3 Matériaux membranaires hybrides inorganiques-organiques

Le dernier développement dans la conception de matériaux membranaires est l'utilisation de matériaux hybrides (inorganiques-organiques). Les matériaux inorganiques qui ont été explorés sont les oxydes métalliques (par exemple, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZnO, Fe₂O₃), les métaux (par exemple, Cu, Ag) et les matériaux à base de carbone (par exemple, le graphène et les nanotubes de carbone). L'introduction de fragments inorganiques dans un système de matrice polymère peut

offrir une multifonctionnalité au-delà de la séparation seule et peut améliorer l'hydrophilie, la résistance mécanique, la perméabilité à l'eau, le taux de rejet et les propriétés antisalissures. Ceci est en partie dû au fait que de tels additifs peuvent modifier la cinétique et la thermodynamique du processus de formation de la membrane polymère de telle sorte que la surface de la membrane et la structure des pores peuvent être modifiées. Diverses méthodes de fabrication ont été développées pour incorporer ces nanomatériaux dans une matrice polymère. Ceux-ci incluent le mélange, les méthodes d'inversion de phase (donnant lieu à des nanomatériaux bien mélangés dans la matrice), la polymérisation interfaciale (donnant lieu à une fine couche de nanocomposite à la surface de la membrane ou une couche mince avec des substrats membranaires nanocomposites), l'auto-assemblage de nanoparticules, revêtements, traitement couche par couche et greffage de surface.

Des membranes polymères largement utilisées telles que le PES et le PVDF avec des propriétés antisalissures améliorées ont été réalisées en incorporant divers NP. L'un des premiers rapports sur la modification hydrophile des membranes PES avec des NP a été réalisé par Liu et ses collaborateurs [35]. Les NP de TiO_2 ont été assemblées à la surface de PES par coordination et interactions de liaison hydrogène entre le groupe hydroxyle de TiO_2 et la sulfone. La membrane composite UF a montré de bonnes performances de séparation. Les membranes composites TiO_2/PES ont révélé que l'incorporation de TiO_2 (0.5% en poids) dans le PES n'affectait pas la structure de la membrane, et les mesures de performance telles que l'hydrophilie, la stabilité thermique, la résistance mécanique et la capacité antisalissure ont été améliorées. Si, cependant, plus de 0.5 % en poids de TiO_2 était utilisé, une structure de pores défectueuse se formait et les performances diminuaient. Des rapports plus récents sur l'incorporation de TiO_2 incluent des membranes composites PES- TiO_2 NP synthétisées à partir de la coulée d'une solution composée de solvants polaires (DMF et EtOH) et l'additif TiO_2 montrant les performances de la membrane dépendantes de la concentration (TiO_2 et EtOH) (taux de perméation et de rejet, taille des pores et porosité).

Les membranes composites UF contenant de l'oxyde de graphène/ TiO_2 réduit dans la matrice PVDF montrant une plus grande hydrophilie et un flux d'eau plus élevé (augmentation de 54.9%) que le PVDF NU 207 et des performances améliorées et des propriétés hydrophiles des membranes PVDF- TiO_2 par diverses méthodes (méthodes sol-gel et de mélange, séparation de phases induite par un non-solvant, et méthode d'inversion de phase). Il convient de noter que la détermination de la concentration optimale de TiO_2 joue un rôle clé dans l'amélioration des propriétés membranaires.

Les additifs GO nanosheet offrent une bonne stabilité chimique et une surface spécifique élevée. La matrice polymère PSU dopée GO présente une hydrophilie, un flux d'eau et un rejet de sel améliorés. Des rapports récents sur l'incorporation de CNT incluent la fabrication d'une membrane composite en PES mélangée à plusieurs parois par CNT via la méthode d'inversion de phase et à plusieurs parois à fonction amine. Les membranes composites NTC/PES ont montré des propriétés antisalissures et une hydrophilie améliorées.

2.2 Transfert de matière

Si la membrane est neutre, la filtration se fait par exclusion stérique, c'est-à-dire qu'elle est conditionnée par la taille des solutés et le diamètre des pores de la membrane et seules les particules dont la taille est plus grande que les pores sont retenues. Si la membrane est chargée (négativement), dans ce cas, les solutés neutres sont retenus selon leur taille par exclusion stérique. Par contre, si les solutés sont chargés de signes opposés ou de mêmes signes, ils seront soit repoussés (donc retenus par la membrane) ou adsorbés à la surface de la membrane (c'est une exclusion de Donnan).

2.3 Caractérisation des membranes

Les propriétés structurales, physiques et chimiques des membranes - en particulier les propriétés de surface des membranes - doivent être bien comprises afin de développer des technologies membranaires réussies. Le tableau 2.2 résume quelques paramètres de caractérisation de la filtration membranaire.

2.3.1 Structure chimique d'une membrane

La compréhension des propriétés de surface des membranes, qui dépendent des matériaux de la membrane, du type de membrane et des interactions entre la membrane et le soluté, est non seulement d'une importance scientifique mais également technologique dans l'industrie du traitement de l'eau et est essentielle aux mesures de performance des membranes, y compris la perméation, flux, rejet, durée de vie et encrassement. Il existe différents outils analytiques qualitatifs et quantitatifs pour caractériser les membranes. Ceux-ci incluent la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), les mesures d'angle de contact, le potentiel zêta, l'analyse thermogravimétrique (TGA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec réflexion totale atténuée (FTIR-ATR), la spectroscopie Raman, la microscopie à force (AFM) et la diffraction des rayons X (XRD). Ces

outils élucident les informations structurales, la composition élémentaire, la morphologie de la surface et les phénomènes d'encrassement. Les spectroscopies IR et Raman mesurent les vibrations des molécules et sont utilisées pour identifier ou étudier la composition structurale/chimique des échantillons (les transitions Raman-actives nécessitent un changement de la polarisabilité de la molécule, tandis que les transitions IR-actives nécessitent un changement du moment dipolaire). Ces techniques peuvent être utilisées pour caractériser les membranes polymères, par exemple, pour surveiller la modification de surface et l'encrassement biologique de la membrane [40-41]. Récemment, la spectroscopie Raman à surface améliorée a également été utilisée pour examiner l'encrassement d'espèces organiques sur les surfaces membranaires [42-43].

Tableau 2.2 : Paramètres de caractérisation de la filtration membranaire.

Paramètre	Signification	Relation
Pression transmembranaire (PTM)	Force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions alimentation, P_A , et rétentat, P_R , à laquelle on soustrait la pression de compartiment perméat, P_p .	$PTM = \frac{P_A + P_R}{2} - P_p$
Flux de perméation	Productivité du procédé défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la force membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane	$J = \frac{Q_p}{S}$
Taux de rejet (ou taux de rétention)	Sélectivité du procédé : un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat $c_p = 0$) alors qu'un taux de rejet égal à 0 correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat c_p et le rétentat c_R ($c_p = c_R$).	$R = 1 - \frac{c_p}{c_R}$
Perméabilité de la membrane au solvant, L_p	Paramètre intrinsèque de la membrane décrivant sa résistance hydraulique, R_m , vis-à-vis du solvant : (en $m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ou $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	$J = L_p \cdot PTM = \frac{PTM}{R_m}$
Taux de conversion	Fraction de liquide qui traverse la membrane	$Y = \frac{Q_p}{Q_A}$

2.3.2 Seuil de coupure

Le seuil de coupure d'une membrane est défini comme le poids moléculaire au-dessus duquel les molécules sont retenues par la membrane à au moins 90%. Il est exprimé en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais peu rigoureux du point de vue scientifique, car il dépend aussi d'autres caractéristiques du soluté ainsi que les conditions opératoires. Aussi, le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné.

2.3.3 Pression transmembranaire et perméabilité

La pression transmembranaire (PTM) est définie par la différence de pression entre les deux côté alimentation et la pression côté perméat (Figure 2.8).

L'expression de la pression transmembranaire (bar, Pa ou Nm²) est :

$$PTM = \frac{PA + Pr}{2} - Pp \quad (2.1)$$

où, PA et Pr représentent respectivement les pressions d'entrée (alimentation) et de sortie du côté alimentation (retentât). Pp représente la pression côté filtrat (perméat), généralement négligeable.

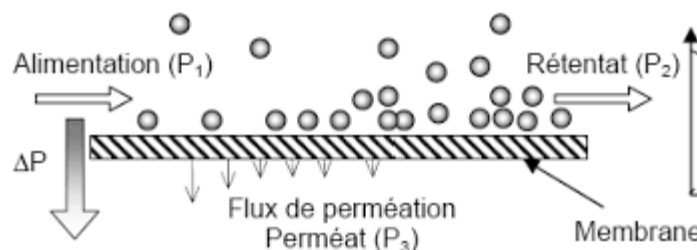


Figure 2.8 : Pression transmembranaire dans un module de filtration tangentielle.

2.3.4 Perméabilité à l'eau pure

Elle permet de tester la résistance de la membrane à l'eau pure et de mettre en évidence le changement dans la structure poreuse de la membrane. Ainsi, si la variation de la pression en fonction du flux de l'eau s'écarte de la linéarité, la perméabilité à l'eau de la membrane n'est pas constante, ce qui indique des changements dans la structure poreuse de la membrane.

2.3.5 Hydrophobicité de la membrane

Le degré d'hydrophobicité est donné par l'angle de contact d'une gouttelette d'eau avec la surface. L'angle de contact avec l'eau est une mesure de la mouillabilité de la membrane. Cette mesure est la technique la plus couramment utilisée pour évaluer l'hydrophobie/hydrophilie, où des angles de contact plus petits correspondent à des surfaces plus hydrophiles. La mesure de l'angle de contact est basée sur l'équilibre triphasique, qui se produit aux interfaces solide/liquide/vapeur ou solide/liquide/liquide (par exemple, membrane/eau/air). Typiquement, une goutte d'eau (~ quelques L) est placée sur une surface membranaire, et l'angle de contact θ entre la goutte d'eau et la surface membranaire est mesuré à l'aide d'un goniomètre. En principe, si l'angle de contact mesuré est inférieur à 90° , une intrusion d'eau spontanée dans le pore peut se produire sans pression supplémentaire alors que si l'angle de contact est supérieur à 90° , une pression supplémentaire est nécessaire pour que la perméation se produise. Cependant, même si l'angle de contact est inférieur à 90° , il est possible de mettre un certain temps à mouiller la membrane en raison d'un certain degré de rugosité de surface. De plus, même si l'angle de contact est supérieur à 90° , les pores de la membrane peuvent éventuellement être humides en raison de défauts de surface, de condensation de vapeur d'eau ou d'autres processus. Fait intéressant, malgré la compréhension répandue dans le domaine que l'hydrophobie et l'encrassement sont intimement liés, un article récent de Rana et Matsuura n'identifie que quelques études dans lesquelles l'encrassement de la membrane est directement corrélé à l'hydrophilie/hydrophobie de la surface de la membrane. De plus, à l'exception de la charge de surface de la membrane, ces paramètres sont basés sur la corrélation des données, qui sont, au mieux, valides dans une petite plage de valeurs de propriétés interraciales [44]. En tant que tel, il faut être prudent lors de l'extrapolation des données de corrélation, en particulier pour les valeurs d'angle de contact.

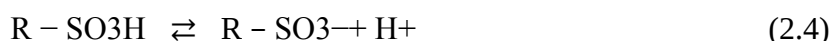
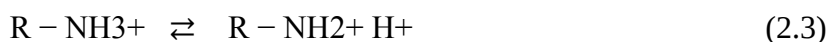
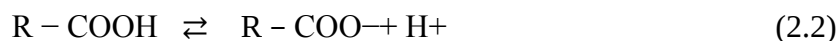
Comme indiqué précédemment, il est généralement admis que l'encrassement augmente pour les membranes avec des surfaces plus hydrophobes, moins chargées négativement et plus rugueuses. Les surfaces hydrophiles hydratent la surface de la membrane par les molécules d'eau, ce qui la rend moins sensible à l'encrassement organique initial que les surfaces hydrophobes [45].

2.3.6 Charge de surface

D'une manière générale, les membranes acquièrent une charge électrique de surface lorsqu'elles sont mises au contact d'une solution aqueuse par le biais de divers mécanismes. Ces mécanismes peuvent inclure la dissociation des groupements fonctionnels et l'adsorption des ions, des surfactants ioniques, des polyélectrolytes ou des macromolécules chargées en solution.

Plusieurs membranes polymériques contiennent des groupes fonctionnels de surface ionisables tels que les fonctions amine ($R-NH_3^+$), carboxylique ($R-COO^-$) et sulfonique ($R-SO_3^-$).

La charge de la surface des membranes provient donc de la protolyse de ces groupes fonctionnels suivant les réactions :



La charge de surface d'une membrane dépend de la nature chimique du matériau membranaire, mais également de l'environnement physico-chimique dans laquelle la membrane se trouve. Elle dépend du degré d'ionisation et, donc, du pH de la solution aqueuse. Selon les équations 2.2 à 2.4, à faibles valeurs de pH, la surface d'une membrane possédant un groupe fonctionnel amine peut être chargée positivement, tandis qu'à valeurs élevées de pH, la surface d'une membrane possédant un groupe fonctionnel carboxylique peut être chargée négativement.

La charge peut apparaître aussi bien à la surface extérieure de la membrane qu'à l'intérieur de la surface des pores de celle-ci. Cette charge de surface a une influence sur la distribution des ions dans la solution adjacente du fait de l'exigence d'électroneutralité du système. Les ions portant une charge opposée à celle de la surface sont attirés tandis que ceux qui ont la même charge sont repoussés. Le réarrangement des charges à la surface du solide et dans la solution conduit à la formation d'une double couche électrique (DCE). Dans cette région, le potentiel électrostatique varie progressivement de la surface du solide à la solution. La DCE est généralement considérée comme étant constituée de deux couches : une couche hydrodynamique fixe, formée de molécules d'eau et d'ions fortement attirés par la surface (couche compacte ou couche de Stern) et une couche diffuse encore appelée couche de Gouy (ou Gouy Chapman) où les ions sont moins affectés par les forces électrostatiques. Cette couche contient un excès de contre ions (ions de charge opposée à la couche fixe) et un déficit de co-ions (ions de même charge que la couche fixe).

2.3.7 Potentiel zêta

Les potentiels zêta (de surface) sont déterminés à partir de mesures électrocinétiques. Les changements du potentiel de surface de la membrane peuvent être utilisés pour étudier le dépôt du gâteau et le comportement de l'encrassement au cours de la filtration. Les mesures sont également

utiles pour les applications NF/RO dans lesquelles des solutions électrolytiques (par exemple, KCl) contenant différentes valeurs de pH sont utilisées [46-48].

La charge membranaire interagit électrostatiquement avec les ions et entraîne un changement de densité de charge près de la surface de la membrane. L'efficacité de séparation des ions est régie par le signe relatif de charge sur la surface de la membrane, les ions, les colloïdes ou les molécules (par exemple, les forces d'attraction par le biais d'interactions de charges opposées entraînent un encrassement.

2.3.8 Techniques microscopiques

Les méthodes microscopiques sont utilisées pour étudier la morphologie de la membrane. La technique la plus largement utilisée pour la caractérisation de la composition structurale et chimique des membranes est le SEM. Une image SEM est formée en balayant un faisceau d'électrons focalisé à travers l'échantillon et en enregistrant l'intensité des électrons dispersés ou secondaires. En plus des électrons, des rayons X sont éjectés de l'échantillon, et ceux-ci peuvent être détectés en utilisant la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou la spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDX). Le faisceau d'électrons SEM peut également générer des photons dans la gamme UV-vis-IR et ceux-ci peuvent être enregistrés par cathodoluminescence. Lorsque des images hautes résolutions des structures membranaires sont nécessaires, la MET peut être utilisée. Beaucoup de ces microscopes offrent également une évaluation qualitative et quantitative de différents types d'encrassements et de la composition chimique des membranes. Divers signaux obtenus à partir d'un ensemble de détecteurs contiennent des informations sur la topologie de surface, la taille des pores, la distribution de la taille des pores, la forme des pores, la composition chimique et l'épaisseur de la membrane. Si l'échantillon est en coupe (ou est visualisé incliné), les images en coupe peuvent fournir des informations sur l'épaisseur et la structure (par exemple, le support de la membrane, la pré-couche et la couche cutanée [49]).

La préparation de l'échantillon et les paramètres d'imagerie affectent considérablement le résultat. Récemment, Abdullah et ses collaborateurs ont souligné l'importance de noter et de rapporter les paramètres d'imagerie et la préparation des échantillons de membrane pour la caractérisation SEM [50].

2.4 Procédés de fabrication des membranes

La technique employée pour préparer une membrane polymère dépend principalement du matériau utilisé, la structure et l'application finale de la membrane souhaitée.

Les propriétés de la membrane peuvent être modulées, dans une certaine mesure, en choisissant correctement la technique de préparation et en agissant sur les conditions clés du procédé.

Dans le tableau 2.3, les principaux matériaux membranaires, techniques de préparation et applications sont résumés.

Les techniques les plus couramment utilisées pour la préparation de membranes polymères comprennent l'étirage, frittage, traces attaquées et l'inversion de phase.

Tableau 2.3 : Principaux matériaux de membranes, techniques de préparation et applications.

Matériaux	Techniques	Applications
Polymères organiques	Etirage	MF
	Frittage	MF
	Traces attaquées	MF
	Inversion de phase	MF/UF/NF/OI
Matériaux inorganiques	Frittage	MF/UF
$\alpha - Al_2O_3$		NF
$\alpha - Al_2O_3 / \gamma - Al_2O_3$		UF
$\gamma - Al_2O_3 / TiO_2 / ZrO_2$		MF
Acier inoxydable		GS
Palladium		
Verre (Polycarbonate)	Traces attaquées	MF

2.4.1 Stretching, Track-Etching & Sintering

La technique d'étirage (Stretching) est utilisée pour produire des membranes polymères MF. Un polymère homogène de cristallinité partielle, sous la forme d'un film ou d'une fibre creuse, est étiré perpendiculairement aux axes d'orientation de la cristallinité. Des pores relativement uniformes, de diamètres de 0,2 à 20 μm , sont formés à la suite d'une fracture partielle du film. Le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), le Polypropylène (PP) et les membranes de polyéthylène peuvent être préparés par cette technique. Les membranes produites présentent généralement une perméabilité élevée qui peut atteindre 90%.

2.4.2 Technique de détecteur de traces (Track-Etching)

Cette technique permet la préparation de membranes ayant des pores cylindriques uniformes. Un film de polymère mince (par exemple, Polycarbonate), est soumis à un rayonnement de particules à haute énergie (ions métalliques) perpendiculaire. Ce traitement crée des pistes dans la « matrice polymère ». Le matériau polymère ainsi traité est ensuite gravé dans un bain acide (ou alcalin). La taille des pores de ces membranes est déterminée par le temps de gravure tandis que la porosité dépend du temps de rayonnement. La porosité membranaire est généralement autour de 10%, et est affectée par le temps de séjour dans l'irradiateur. Les dimensions des pores sont habituellement comprises entre 0.2 et 10 μm .

2.4.3 Technique de Frittage (Sintering)

Elle permet la préparation de membranes symétriques et est généralement utilisée pour préparer des membranes céramiques ou métalliques pour l'application en UF et MF. Une poudre constituée de particules (du matériau) d'une certaine taille est pressée et chauffée, à la température de fusion ou juste en dessous de celle-ci. La taille des pores et la porosité des membranes obtenues sont généralement affectées par deux facteurs principaux, à savoir la taille des particules et les taux de préchauffage/refroidissement du frittage et le temps de séjour. Les membranes de polytétrafluoréthylène sont préparées de cette façon. Les membranes d'ultrafiltration ne peuvent pas être obtenues avec cette technique, car généralement, la taille des pores obtenus de cette manière sont plus grandes que 0.1. Les membranes préparées par frittage peuvent être produites sous forme de disques, de cartouches ou de tubes à alésage fin.

2.4.4 Inversion de phase ou Séparation de phase

Le concept d'inversion de phase pour la préparation des membranes a été présenté par Kesting en 1971. La fabrication d'une membrane par inversion de phase nécessite la dissolution du polymère constitutif de la future membrane et des additifs dans un mélange de solvants : on obtient le collodion (Figure 2.9). Cette technique est en effet la technique la plus utilisée pour préparer des membranes polymères, elle est basée sur la séparation d'un système initialement homogène en deux phases distinctes, le mécanisme exploité pour induire une telle séparation est appelé démixtion ou précipitation. Après démixtion liquide-liquide, la phase riche en polymère se solidifie et constitue alors la matrice membranaire. La phase pauvre est éliminée par des lavages successifs et laisse place aux pores de la membrane.

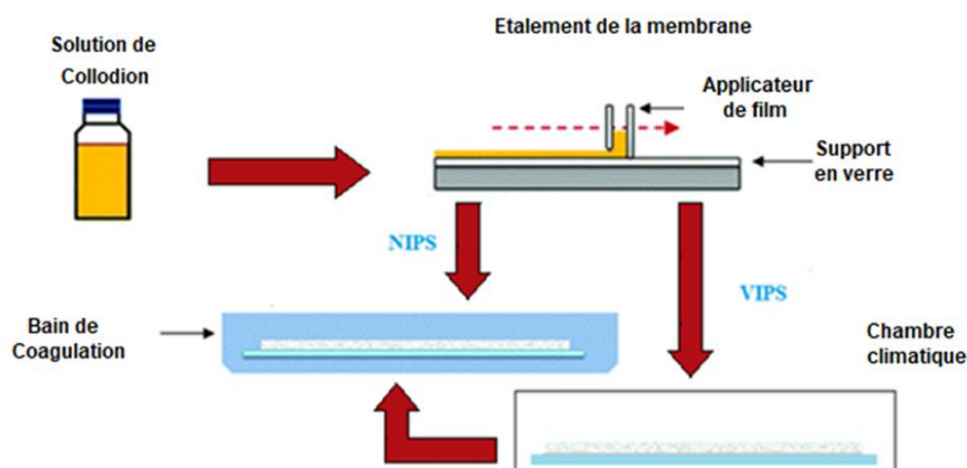


Figure 2.9 : Schéma de préparation de membrane par la méthode d'inversion de phase.

2.4.4.1 Aspects thermodynamiques

Pour la préparation de membranes par inversion de phase, on ne peut comparer le comportement des solutions de polymère à celui des solutions idéales du fait de la masse molaire élevée des polymères et des importantes concentrations utilisées (> 5 % en masse). La théorie de Flory et Huggins est le plus souvent appliquée pour décrire l'évolution des solutions de polymère au cours des processus de séparation de phases.

Le paramètre permettant de décrire la miscibilité de différents composés est l'enthalpie libre de mélange ΔG_m (ou énergie de Gibbs de mélange) :

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \Big|_{P, T, n_{i \neq j}} \quad (2.2)$$

Avec :

n_i : Nombre de moles du composé i ,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température du système.

a) Thermodynamique des systèmes binaires

Pour un polymère et un solvant, l'entropie de mélange n'est pas très élevée (Figure 2.10) : une faible augmentation de l'enthalpie de mélange ($\Delta H_m > 0$) peut ainsi provoquer la démixtion. Cette augmentation de l'enthalpie de mélange survient généralement lors d'une diminution de température.

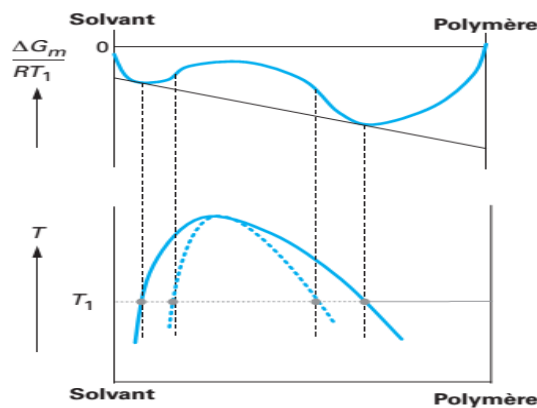


Figure 2.10 : Diagramme binaire de mélange solvant – polymère.

b) Thermodynamique des systèmes ternaires

En plus des changements de température, les changements de composition provoqués par l'addition d'un troisième composant, un non-solvant, peuvent également causer la démixtion de la solution. Pour décrire les mécanismes de démixtion, nous utilisons un système ternaire composé d'un solvant, un non-solvant et un polymère. La zone de démixtion liquide-liquide est maintenant représentée par une surface tridimensionnelle. La figure 2.11 (a) illustre schématiquement l'influence de la température sur une telle surface de démixtion L-L tridimensionnelle pour un système ternaire.

À mesure que la température augmente, la surface de la zone de démixtion diminue et si la température est suffisamment haute, les composés sont miscibles en toutes proportions.

De cette figure, une section transversale isotherme peut être réalisée à n'importe quelle température. Une image détaillée pour une section transversale isotherme d'un système ternaire est donnée sur la figure 2.11 (b).

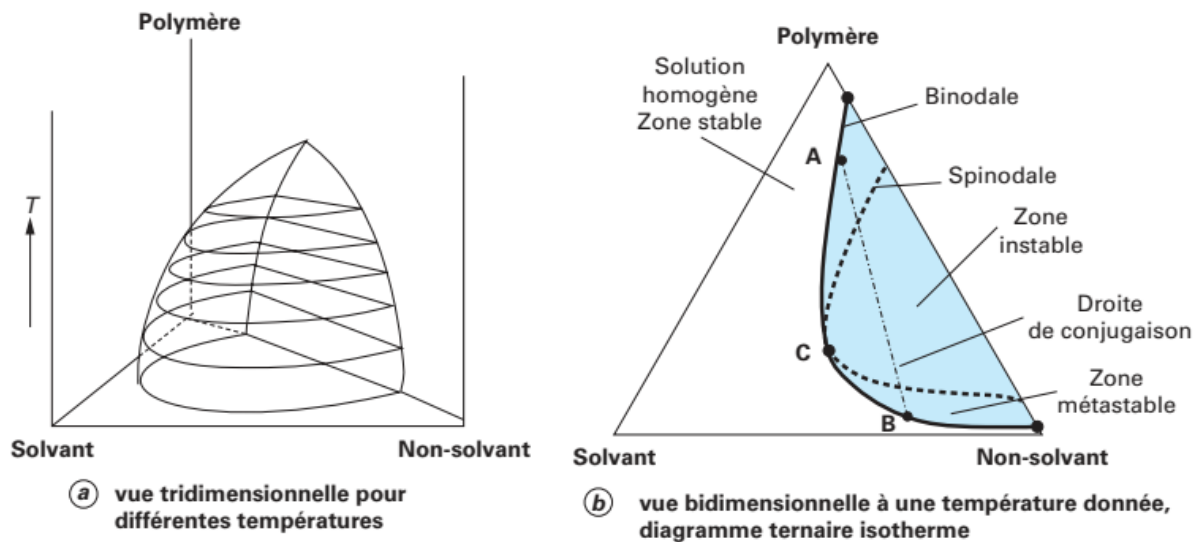


Figure 2.11 : Diagramme ternaire de mélange polymère-solvant-non solvant.

Chacun des sommets du triangle représente un composé pur (polymère, solvant ou non-solvant). Un point situé sur un des côtés du triangle correspond à un mélange composé uniquement des éléments des deux sommets du côté correspondant. Tout point situé à l'intérieur du triangle représente un mélange des trois composés. Dans cette région, on peut observer la courbe spinodale et la courbe binodale. La courbe binodale divise le diagramme ternaire en deux régions : un milieu homogène et un milieu biphasique. Les droites de conjugaison relient les points sur la courbe binodale qui sont à l'équilibre. Une solution dont la composition se situe dans cette région biphasée subit une démixtion en deux phases, caractérisées par l'intersection de la droite de conjugaison correspondante avec la courbe binodale. Une extrémité (par exemple A) de la droite de conjugaison est riche en polymère et l'autre extrémité (par exemple B) est pauvre en polymère.

Les propriétés et les performances d'une membrane dépendent étroitement de sa morphologie. De nombreux facteurs influencent la structure des membranes telles que la catégorie des solvants et des non solvants, composition du collodion mélange polymère/solvant/additifs, conditions de coagulation, les caractéristiques de gélification et de cristallisation des polymères,

le temps d'évaporation, etc. Ces facteurs ne sont pas sans importance, et différentes structures de membranes peuvent être préparées en modifiant un ou plusieurs de ces paramètres (Figure 2.12).

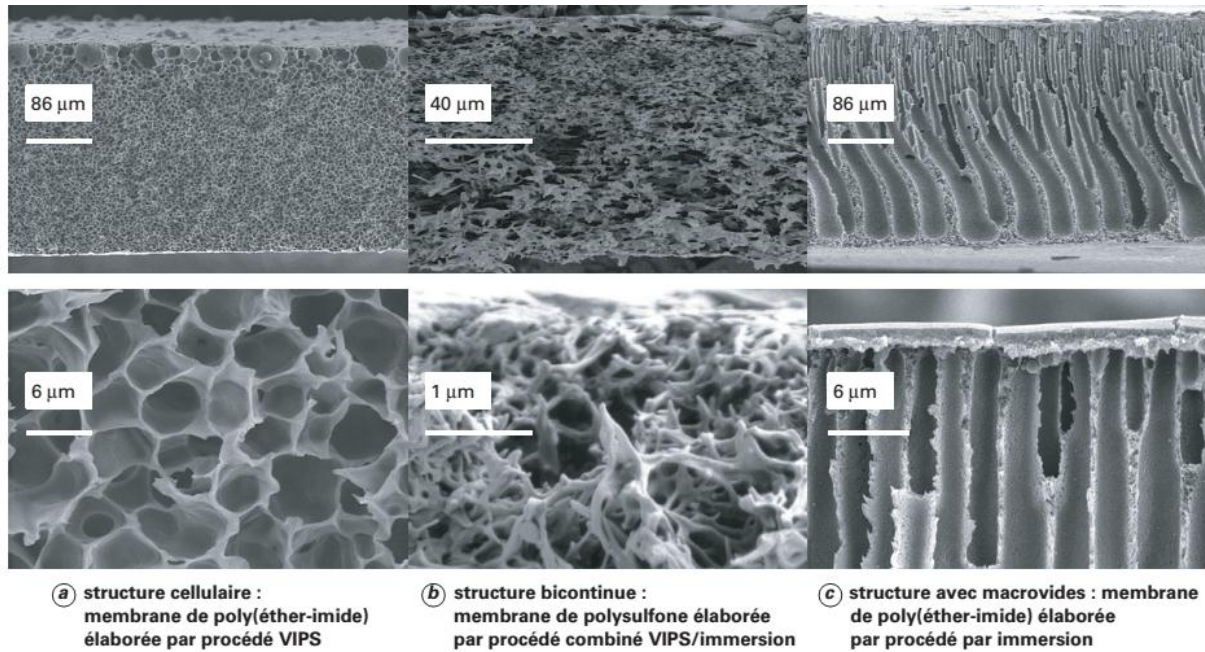


Figure 2.12 : Coupes transversales de différentes membranes élaborées par inversion de phases.

2.4.4.2 Classification des techniques d'inversion de phase

a) Précipitation par immersion ou séparation de phases induite par un solvant Nonsolvent-induced (or Diffusion-induced) Phase Separation (NIPS ou DIPS)

La précipitation du collodion est obtenue par immersion dans un bain de non solvant. La solution de polymère est immergée dans un bain de coagulation non solvant (typiquement de l'eau). Le procédé de démixtion et de précipitation se produit par l'échange de solvant (à partir d'une solution de polymère) et d'un non solvant (du bain de coagulation), c'est-à-dire que le non solvant et le solvant doivent être miscible (Figure 2.13).

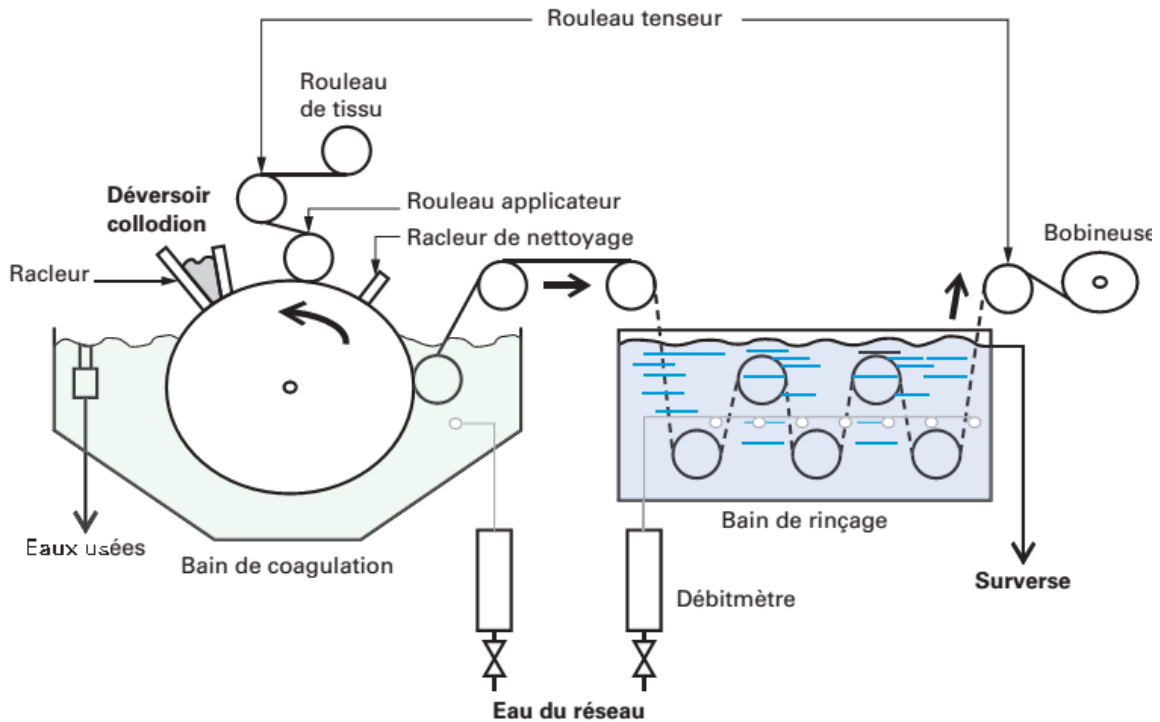


Figure 2.13 : Préparation à échelle industrielle des membranes par la technique NIPS.

b) Séparation de phase induite par une variation de température (Temperature induced Phase Separation TIPS)

La précipitation est induite par la baisse de la température. Cette méthode est basée sur le phénomène que la qualité du solvant est réduite habituellement lorsque la température est diminuée. Après la démixture, on peut éliminer le solvant par des procédés d'extraction, d'évaporation ou de lyophilisation (Figure 2.14).

c) Séparation de phase induite par vapeur (Vapor-induced Phase Separation VIPS)

Dans ce procédé, la solution de polymère est exposée à une atmosphère contenant un non solvant qui est absorbé et provoque la précipitation du polymère. Le non-solvant peut également contenir d'autres gaz comme l'air ou l'azote.

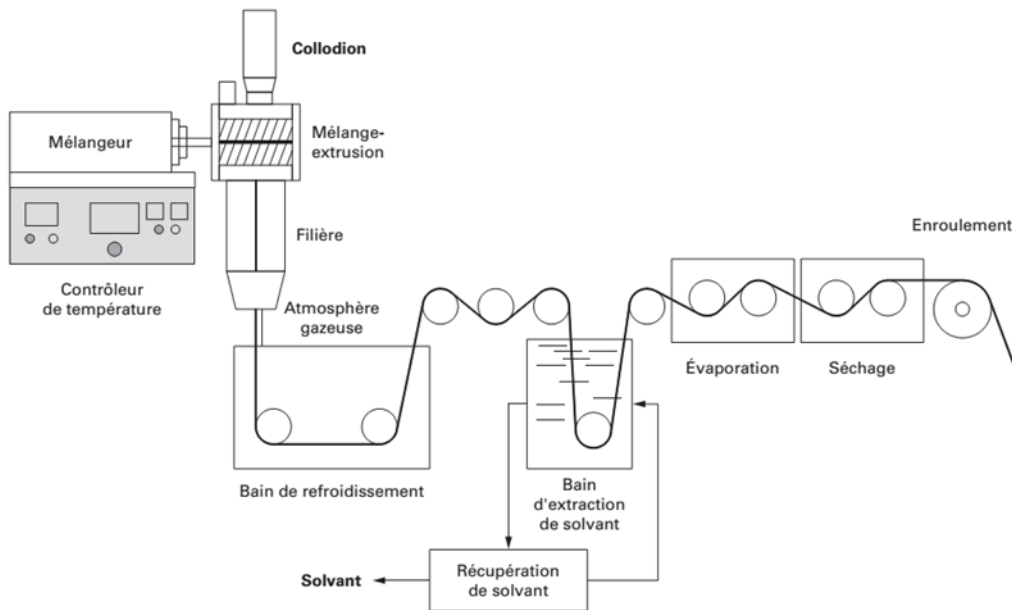


Figure 2.14 : Schéma de la précipitation par variation de température ou Méthode TIPS.

2.4.4.3 Influence des paramètres d'élaboration sur la morphologie des membranes

a) Procédé de séparation de phases par évaporation

La température influence les cinétiques d'évaporation du solvant et, éventuellement, du non-solvant et par conséquent la structuration de la membrane. Une augmentation de température de 20 à 65 °C entraîne un décalage de la binodale pour le système polyétheréthercétone PEEK/chloroforme/1-butanol, qui démixe à des concentrations plus élevées en polymère du fait de l'accélération de l'évaporation du solvant et du ralentissement de la cinétique de nucléation-croissance. Les membranes obtenues aux températures les plus élevées présentent ainsi une couche dense de surface d'épaisseur croissante avec la température [51]. Cet effet est accentué par une convection forcée de l'atmosphère d'évaporation.

Par ailleurs, dans le cas de polymères cristallins de type PVDF, la température d'évaporation influence la morphologie finale des membranes au travers des cinétiques de cristallisation également. Plus généralement, le contrôle de la durée d'évaporation permet d'ajuster la taille des pores pour obtenir une membrane dense ou microporeuse. Dans le cas d'une évaporation contrôlée, le point d'ébullition du non-solvant s'avère être un paramètre influent.

Des non-solvants de point d'ébullition élevé permettent d'obtenir des membranes asymétriques constituées d'une sous-couche poreuse plus ouverte surmontée d'une couche dense de surface plus fine qu'avec un non-solvant de point d'ébullition bas. L'évaporation en atmosphère

inerte (du type N₂ pour éviter la présence de vapeur d'eau) induit l'obtention spécifique d'une membrane dense et homogène.

b) Procédé de séparation de phases induite par la température (TIPS)

La concentration en polymère influence la taille des cellules, une viscosité importante due à une concentration élevée ralentissant la croissance des structures poreuses et générant des membranes de taille de pores plus faible.

La vitesse de refroidissement constitue toutefois le paramètre clé de la structuration membranaire lors de la mise en œuvre du procédé TIPS : un refroidissement lent au contact de l'air, de l'ordre de 10 °C/min, induit une structure cellulaire ouverte, avec des interconnexions entre cellules de l'ordre du micromètre alors qu'un refroidissement rapide par immersion entraîne une structure dentelée et asymétrique de porosité plus resserrée [52].

L'évaporation du solvant avant un refroidissement rapide permet de diminuer l'épaisseur des membranes et de générer une structure asymétrique due à une concentration en polymère plus élevée à l'interface membrane-air [53].

Bien que peu mise en œuvre à l'échelle industrielle, l'application de gradients de température différents sur les deux faces de la membrane permet par ailleurs de générer des membranes asymétriques, constituées d'une couche poreuse surmontée d'une couche dense.

Enfin, dans le cas spécifique de l'élaboration de fibres creuses, des facteurs liés à la filière d'élaboration (type de filière, vitesse d'enroulement) peuvent avoir une influence marquée sur la structuration des membranes. Ce point est développé pour le procédé d'intrusion d'un non-solvant, l'influence relative de ces paramètres étant proche pour les deux procédés de séparation de phases.

c) Procédé de séparation de phases par intrusion d'un non-solvant

Dégager des tendances quant à l'influence des conditions d'élaboration sur la structuration de membranes préparées par intrusion d'un non-solvant s'avère beaucoup plus complexe que dans le cas des procédés d'évaporation ou TIPS. En premier lieu, la géométrie des membranes élaborées (plane ou fibre creuse) conditionne en partie les paramètres ayant une influence prépondérante sur la morphologie. Par ailleurs, l'influence concomitante de nombreux facteurs rend plus délicate l'ébauche de tendances en termes de structuration. Par souci de clarté, les paramètres influents sont divisés en trois groupes :

- les paramètres relatifs au système polymère/solvant/non-solvant, dont les effets sont proches quelle que soit la géométrie membranaire ;
- les paramètres relatifs à la traversée d'une atmosphère gazeuse par la membrane. Ce phénomène, obligatoire pour les membranes planes, est facultatif dans le cas des fibres creuses (cas spécifique du procédé par voie « sèche-humide ») mais fortement influent lorsqu'il est mis en place ;
- les paramètres spécifiques à l'élaboration des fibres creuses au travers d'une filière, dont l'influence peut devenir prépondérante dans certaines conditions. Il convient de noter que dans le cas de fibres creuses élaborées par le procédé TIPS, l'influence de ces paramètres est relativement similaire [54-55].

d) Type de polymère

Il a une influence directe sur les performances des membranes denses, alors qu'il influence indirectement la structuration des membranes poreuses au travers du choix du couple solvant/non.

e) Type de solvant

Pour un polymère donné, il conditionne la cinétique de démixtion. Dans le cas de membranes en acétate de cellulose 15 %, une démixtion lente obtenue avec un solvant de type acétone ou tétrahydrofurane aboutit à des membranes denses alors qu'avec un solvant de type DMSO ou DMF, une démixtion instantanée produit des membranes poreuses telles que celles utilisées en ultrafiltration.

f) Non-solvant

Le non solvant et son état physique ont également un effet sur la cinétique de démixtion L-L comme illustré dans la figure 2.15.

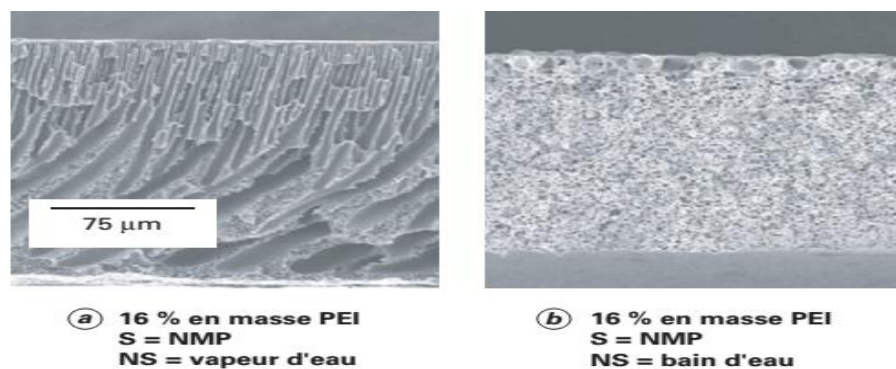


Figure 2.15 : Influence du non solvant sur la morphologie de la membrane.

Pour des membranes de poly(éther imide) PEI 16 %, l'immersion dans un non-solvant pur tel que l'eau va générer une morphologie poreuse en « doigts de gants » surmontée d'une peau dense externe (figure 2.15a) due à une démixtion L-L instantanée en surface de membrane alors que la précipitation de la membrane au contact d'une atmosphère gazeuse en non-solvant (figure 2.15b) peut retarder la démixtion et induire une morphologie cellulaire sans couche dense en surface [56].

g) Concentration en polymère

La concentration en polymère a également un effet notable sur la structuration des membranes. Comme illustré figure 2.16.

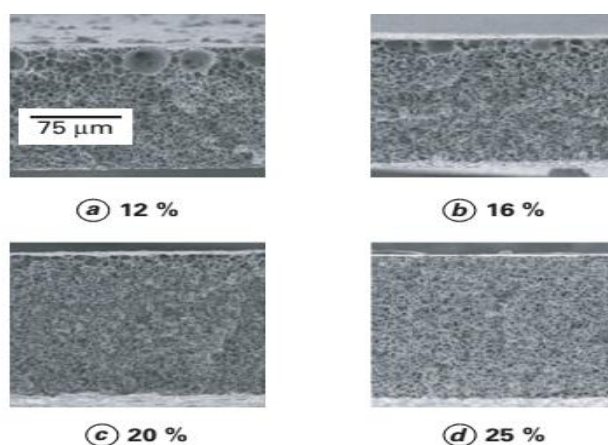


Figure 2.16 : Influence de la concentration en polymère sur la morphologie de la membrane.

Une concentration élevée en polymère (25 % en masse) provoque un accroissement de la viscosité du collodion PEI/NMP qui freine la croissance des structures poreuses, générant l'obtention de pores de plus petite taille qu'avec une concentration plus faible (12 % en masse). La porosité de membranes en polyamide PA évolue de la même façon d'une structure dite « en doigts de gants » pour une concentration de 5 % en masse en PA/NMP à une structure de type « éponge » (cellulaire) pour 22 % en masse de PA/NMP. À plus fortes concentrations en polymère, des membranes denses peuvent être obtenues : l'augmentation de la concentration massique en polymère (PS) de 12 à 35 % entraîne une chute du flux de perméabilité à l'eau des membranes de 200 à 0 L · m⁻² · h⁻¹.

h) Présence éventuelle d'additifs

À hauteur de 5 à 20 % en masse permet de produire des membranes plus épaisses du fait de l'accroissement de la viscosité des collodions et présentant moins de macrovides (figure 2.17).

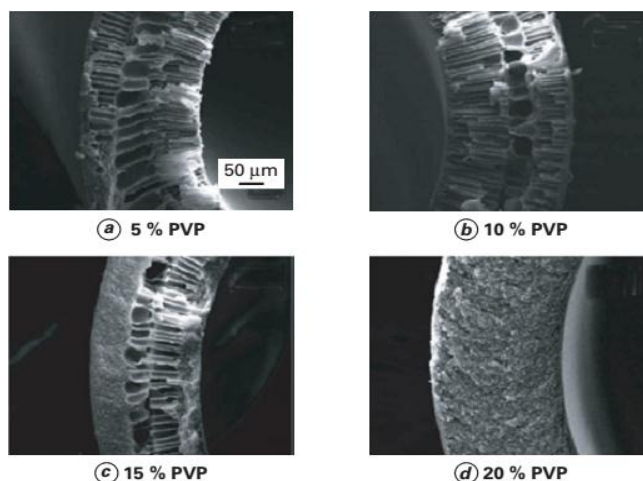


Figure 2.17 : Influence des additifs sur la morphologie de la membrane.

Ces additifs sont des polymères de type PVP ou PEG ou des sels tels que LiClO_4 , qui sont ensuite éliminés en grande partie pendant le lavage des membranes. La fraction restante peut néanmoins contribuer à accroître le caractère hydrophile de la membrane [57]. Le tableau 2.4 présente les différents systèmes polymères solvants non solvants et additifs qu'on peut rencontrer pour leurs effets sur la structure des membranes.

Tableau 2.4 : Systèmes polymère/solvant/non-solvant (+ additif) utilisés pour l'élaboration de membranes par intrusion de non-solvant.

Polymère	Solvants	Non-solvant	Additif
PVDF	DMAc	Eau Éthanol-eau	LiClO_4 PVP
PES	NMP	Eau	PEG
PEEK	DMAc	DMF Eau Eau-solvant	PVP
PS	NMP	Eau	
PBI	DMAc	Eau	LiCl
AC	DMF	DMSO, acétone Eau	PEG

DMAc : N-N-diméthylacétamide.

DMF : N, N-diméthyl formamide.

PBI : polybenzylimidazole.

PES : polyéther sulfone.

PEG : polyéthylène glycol. PVP : polyvinyl-pyrrolidone.

Dans une moindre mesure, la température du bain de coagulation peut influencer les cinétiques de diffusion et de fait, celles de séparation de phases. Une modification du type de porosité peut en découler [58-59].

i) Influence d'une mise en contact avec une atmosphère gazeuse (procédé VIPS)

Préliminairement à la coagulation, les membranes planes traversent obligatoirement une atmosphère gazeuse, pendant un temps de séjour allant de quelques secondes à quelques heures. Dans le cas des fibres creuses, le passage au travers d'une atmosphère gazeuse n'est pas obligatoire, la membrane pouvant être plongée directement dans le bain de coagulation en sortie de filière d'extrusion (extrusion par voie « humide » ou procédé wet). Dans le cas d'une extrusion par voie « sèche-humide », le temps de séjour dans l'atmosphère gazeuse est de l'ordre de quelques secondes, fonction de la hauteur de cette atmosphère et des débits de collodion et d'enroulement.

Quelle que soit la géométrie des membranes, la composition de l'atmosphère gazeuse (air ou gaz inerte) influence les propriétés structurales des membranes [60]. Toutefois, l'air et l'eau étant respectivement l'atmosphère gazeuse et le non-solvant les plus utilisés dans les procédés industriels, l'influence sur la structuration de la composition de l'atmosphère gazeuse revient le plus souvent à prendre en compte celle de l'humidité relative de l'air. Une humidité relative minimale peut induire un transfert d'eau vers le collodion et initier la séparation de phases. La valeur minimale de l'humidité relative est variable selon les systèmes considérés. Lorsque la séparation de phases survient, les cinétiques de diffusion plus lentes qu'en phase liquide induisent des structures plus symétriques que le procédé par voie « humide », avec des tailles de pores plus faibles lorsque l'humidité relative augmente du fait d'une durée réduite de croissance des structures [61].

2.5 Etude du colmatage (le fouling) des membranes

2.5.1 Définition

L'encrassement membranaire est un processus par lequel une solution ou une particule est déposée sur une surface de membrane ou dans des pores de membrane dans un processus de filtration tel que dans un bioréacteur à membrane [62], l'osmose inverse [63], l'osmose directe [64], la distillation membranaire [65], ultrafiltration, microfiltration ou nanofiltration [66] de sorte que les performances de la membrane se dégradent. C'est un obstacle majeur à la généralisation de cette technologie. L'encrassement des membranes peut provoquer une baisse importante du flux et

affecter la qualité de l'eau produite. Un encrassement sévère peut nécessiter un nettoyage chimique intense ou le remplacement de la membrane. Cela augmente les coûts d'exploitation d'une station d'épuration. Il existe différents types d'encrassements : colloïdaux (argiles, floccs), biologiques (bactéries, champignons), organiques (huiles, polyélectrolytes, humiques) et entartrants (précipités minéraux) (Figure 2.18).

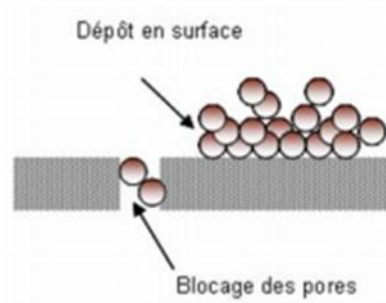


Figure 2.18 : Encrassement des membranes.

L'encrassement peut être divisé en encrassement réversible et irréversible en fonction de la force de fixation des particules à la surface de la membrane. L'encrassement réversible peut être éliminé par une forte force de cisaillement ou un lavage à contre-courant. La formation d'une forte matrice de couche d'encrassement avec le soluté au cours d'un processus de filtration en continu entraînera la transformation d'un encrassement réversible en une couche d'encrassement irréversible. L'encrassement irréversible est la forte fixation de particules qui ne peuvent être éliminées par un nettoyage physique [67].

2.5.2 Mesure

Le flux, la pression transmembranaire (TMP), la perméabilité et la résistance sont les meilleurs indicateurs de l'encrassement des membranes. En fonctionnement à flux constant, la TMP augmente pour compenser l'encrassement. D'autre part, sous un fonctionnement à pression constante, le flux diminue en raison de l'encrassement de la membrane. Dans certaines technologies telles que la distillation membranaire, l'encrassement réduit le rejet de la membrane, et donc la qualité du perméat (par exemple, mesurée par la conductivité électrique) qui est une mesure principale de l'encrassement. Il est causé par l'interaction entre la surface de la membrane et des colmatant, qui comprennent des substances organiques, inorganiques et biologiques de différentes formes. Ces substances sont retenues et se déposent à la surface des membranes ou sur les parois des pores (Figure 2.19). Les colmatant interagissent physiquement ou chimiquement avec la surface de la membrane et dégradent réversiblement ou irréversiblement les propriétés de

transfert des membranes (perméabilité, sélectivité). Par contre, lorsque les membranes sont colmatées de manière durable (nous disons aussi « irréversible »), il est nécessaire de les traiter mécaniquement (contre-pression) ou chimiquement (lavage), pour restaurer leurs propriétés initiales : ces traitements créent des stress supplémentaires qui conduisent à un vieillissement prématuré des membranes, à une perte de propriétés, de fiabilité et à une augmentation du coût d'exploitation.

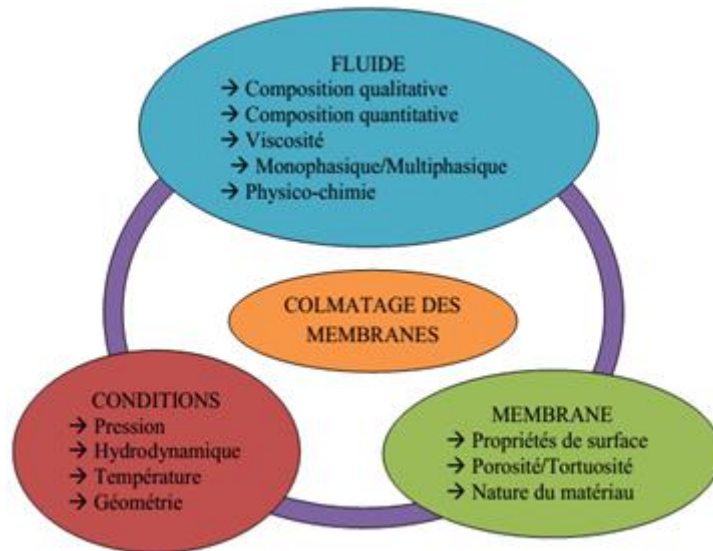


Figure 2.19 : Paramètres influençant sur le colmatage des membranes.

2.5.3 Facteurs affectant l'encrassement des membranes

Des études fondamentales récentes indiquent que l'encrassement des membranes est influencé par de nombreux facteurs tels que l'hydrodynamique du système, les conditions de fonctionnement ; les propriétés des membranes et les propriétés des matériaux (soluté). À basse pression, faible concentration d'alimentation et vitesse d'alimentation élevée, les effets de polarisation de concentration sont minimes et le flux est presque proportionnel à la différence de pression transmembranaire. Cependant, dans la plage de haute pression, le flux devient presque indépendant de la pression appliquée [68-71]. L'écart par rapport à la relation flux-pression linéaire est dû à la polarisation de la concentration. À faible débit d'alimentation ou avec une concentration d'alimentation élevée, la situation de flux limite est observée même à des pressions relativement basses.

2.5.4 Types d'encrassement

L'identification des agents foulants est importante pour contrôler le fouling des membranes. L'encrassement peut être classé en fonction du type de salissures.

2.5.4.1 Encrassement organique

Il est produit par le dépôt de polluants organiques, y compris le gel d'alginate de calcium, colloïdal, acide fulvique, méthylorange, acides humiques (HA), gemfibrozil, PMR pour dégrader les traces de polluants organiques [72], et a constaté que les polluants organiques avec une hydrophobicité plus élevée attachés à la surface de la membrane plus facilement, provoquant un encrassement plus grave. Pendant ce temps, l'ajout de matière organique naturelle (MON) améliore la formation de l'encrassement et augmente significativement la résistance aux salissures. Dans l'étude de Mozia *et al.* [73], lorsque les PMR ont été utilisés pour traiter les eaux usées de l'usine de traitement des eaux usées, l'effluent primaire avec une concentration de polluants organiques plus élevée avait une efficacité de fonctionnement inférieure et un encrassement plus grave de la membrane que l'effluent secondaire. En général, plus les salissures sont hydrophobes et concentrées, plus l'encrassement de la membrane est grave.

2.5.4.2 Encrassement inorganique

Le tartre, également connu sous le nom d'encrassement inorganique ou par précipitation, est provoqué par la présence de sels cristallisés, d'oxydes et d'hydroxydes dans la solution d'alimentation. Le tartre de la membrane se produit lorsque les constituants dissous précipitent hors de la solution et s'accumulent à la surface de la membrane ou se logent dans ses pores. L'encrassement par précipitation se produit lorsqu'une solution devient de plus en plus concentrée contre le côté alimentation de la membrane, et dépasse finalement le point de saturation de la solution, provoquant la chute des constituants ioniques de la solution et la cristallisation et / ou la liaison à la surface de la membrane. Les systèmes RO/NF avec des taux de conversion élevés présentent un risque particulier d'entartrage, en particulier lorsque le flux d'alimentation a des concentrations importantes de calcium ou de magnésium [74].

L'encrassement inorganique peut être évité par des stratégies de traitement qui inhibent la croissance des cristaux, soit par injection d'acide, adoucissement et application d'autres inhibiteurs de tartre chimique. Bien que chacune de ces stratégies soit efficace, il faut veiller à éviter de choisir des traitements chimiques incompatibles avec le matériau de membrane choisi [75].

2.5.4.3 Bio-encrassement

Dans un réacteur à membrane traditionnel, l'apparition de bio-encrassement est due au dépôt, à l'accumulation, à la croissance et au métabolisme de microorganismes à la surface de la membrane. Mais dans les PMR, il n'y a pas rapport d'occurrence de bio-encrassement. En raison du manque de données (éventuellement en raison de la forte capacité d'oxydation de HO, qui peut tuer l'organisme avant que l'encrassement ne se produise), il n'est pas clair si l'encrassement biologique se produit.

2.5.5 Conséquences du fouling

En raison du blocage des pores et le dépôt de la couche de gâteau sur la surface de la membrane, la taille des pores sera réduit ou bloqué, ce qui crée des problèmes (Figure 2.20).

En raison de la formation d'encrassement, le flux de perméat diminue pendant la filtration à pression transmembranaire constante (TMP), qui non seulement réduit l'efficacité de la production, mais prolonge également le temps de fonctionnement.

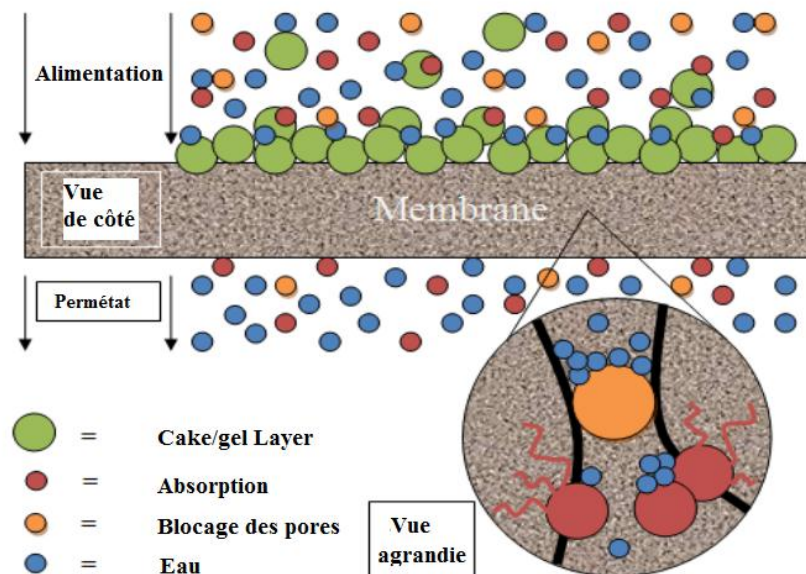


Figure 2.20 : Schéma explicatif du phénomène de fouling.

2.5.6 Moyens de luttres contre le fouling

Plusieurs moyens ont été envisagés pour réduire ou éliminer le fouling :

- processus de contrôle d'auto-clining (oxydation photocatalytique),
- prétraitement d'alimentation,

- modification membranaire,
- aération,
- application d'un champ électrique,
- optimisation des paramètres de fonctionnement : vibrations, utilisation d'une lame rotative, bullage, régime turbulent, non stationnaire, écoulements secondaires.

Peu de ces moyens sont cependant mis en œuvre à grande échelle ou de manière systématique, car la mise en œuvre des solutions envisagées entraîne une complexité technologique qui rend le coût d'investissement et d'exploitation du procédé la plupart du temps élevé. Pour cela, on cherche à réduire l'adhérence des substances déposées sur ou dans un filtre, afin de faciliter leur élimination par des techniques simples à mettre en œuvre et robustes.

Dans une autre approche du processus de développement des membranes, les chercheurs se sont intéressés sur l'incorporation de nanoparticules inorganiques dans les matériaux polymères, ce qui a entraîné la formation des membranes nano-composites avec de meilleures propriétés mécaniques, physico-chimiques et paramètres de performance pratique. Le but de la fabrication des membranes nano-composites est de créer des synergies entre les différents constituants de phase pour aboutir à des matériaux intelligents, capables de répondre ou même de dépasser les attentes de conception prévues.

Ces membranes ont été fonctionnalisées par l'incorporation de nanoparticules, plus souvent le TiO_2 , déposées sur leurs surfaces ou incorporées dans leurs matrices pour donner des propriétés adaptées telles que la capacité à lier des contaminants spécifiques ou catalyser des réactions de dégradation. Les membranes nano-composites jouent un rôle multifonctionnel dans le traitement de l'eau.

Notamment, les membranes en PVDF possèdent une bonne stabilité thermique et propriété mécanique, mais leur utilisation a toujours été limitée par leur caractère hydrophobe qui souvent provoque un encrassement de la membrane et une diminution de la perméabilité.

Afin d'améliorer le caractère hydrophile du PVDF, plusieurs études d'incorporation de nanoparticules tels que TiO_2 et ZnO , SiO_2 et ZrO_2 , Al_2O_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ont été effectuées.

Les effets des additifs polymères et nanomatériaux sur la formation, la structure et la performance de la membrane ont tous les deux des similitudes et différences. Les similitudes peuvent être dues à leur caractère non soluble alors que les différences peuvent être dues à leur caractère soluble. Les deux types d'additifs pourraient changer les propriétés thermodynamiques

et cinétiques de la solution de collodion et améliorer la perméabilité de la membrane et la propriété anti-encrassement.

Le but de la fabrication des membranes nano-composites est de créer des synergies entre les différents constituants de phase pour aboutir à des matériaux intelligents capables de répondre ou même de dépasser les attentes de conception prévues.

Les réacteurs à membrane photocatalytique (PMR) représentent une approche très prometteuse pour obtenir cette exigence.

Un PMR peut être défini comme un dispositif existant dans diverses configurations qui combinent un photocatalyseur et une membrane pour produire des transformations chimiques. Les PMRs sont une technologie «verte» utile qui améliorent les potentialités des photoréacteurs classiques (PR) et ceux des procédés membranaires (séparation au niveau moléculaire) donnant une synergie pour les deux technologies, minimisant ainsi les impacts environnementaux et économiques. La membrane permet le fonctionnement continu dans des systèmes dans lesquels la récupération du photocatalyseur (immobilisé ou en suspension), la réaction et la séparation des produits se produit simultanément. Énergie plus élevée l'efficacité, la modularité et la mise à l'échelle facile sont d'autres potentiels.

2.6 Configurations des PMRs

Les PMRs peuvent être construits dans deux configurations (Figure 2.21) :

- PMRs qui emploient TiO_2 en poudre en suspension dans le mélange réactionnel,
- PMRs qui utilisent du TiO_2 immobilisé sur un matériau de substrat (par exemple du verre, quartz, matériaux mésoporeux, acier inoxydable ou polymères) agissant comme membrane.

Basé sur la plus grande surface active disponible par rapport à système immobilisé, les configurations avec catalyseur suspendu ont été largement utilisées dans la littérature, les jugeant plus efficaces que celle utilisant des catalyseurs immobilisés.

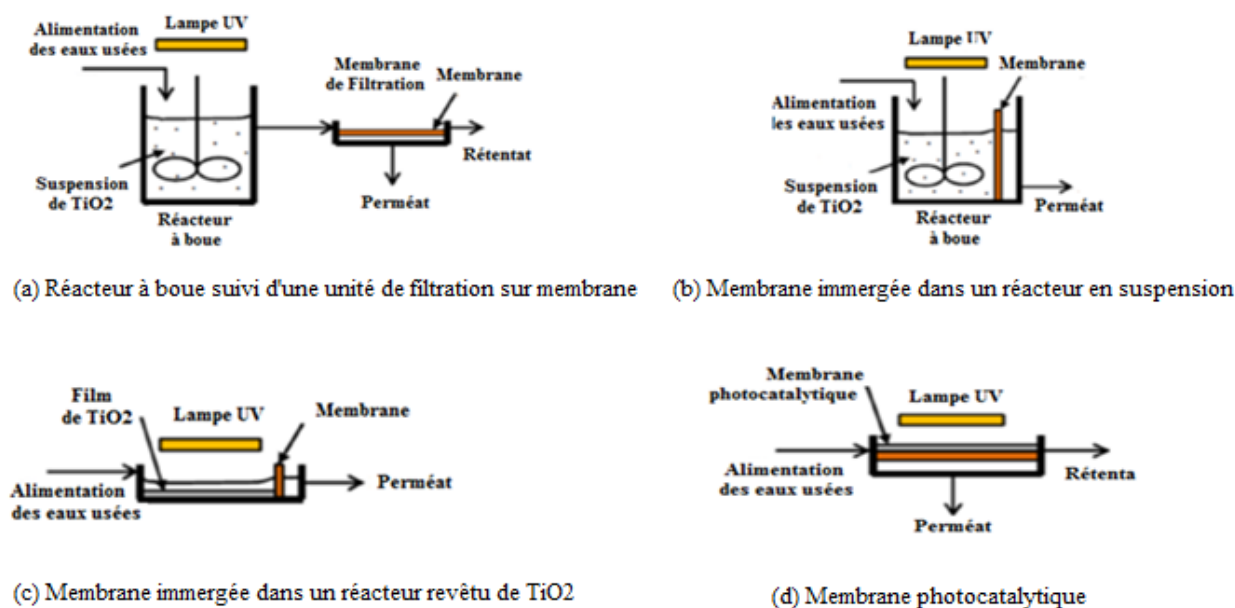


Figure 2.21 : Différentes configurations de PMRs.

Dans un PMR, la membrane peut jouer de nombreux rôles. Le choix approprié de la membrane (matériau et type) et de la configuration du module est principalement déterminée par le type de réaction photocatalytique. Tout d'abord, il est important de choisir une membrane avec rejet complet du catalyseur, le maintenant ainsi dans la réaction environnement. Par ailleurs, lorsque le procédé est utilisé pour la dégradation de polluants organiques, la membrane doit pouvoir rejeter les substrats et leurs produits intermédiaires, qui passent autrement dans le perméat. Ainsi, le temps de séjour des molécules à être dégradé dans l'étape photocatalytique est augmenté, garantissant la dégradation complète des substances récalcitrantes. Lorsque le procédé photocatalytique est utilisé comme voie de synthèse, l'objectif principal de la membrane peut être la séparation sélective du produit, par exemple. Minimisant son oxydation successive qui conduit à des sous-produits.

Dans le présent travail, l'application de PMR dans le traitement de l'eau pour la dégradation et l'élimination des polluants organiques (par exemple : colorants, composés pharmaceutiques et autres polluants). On a étudié le processus de photo-dégradation de Rouge Congo et Ciprofloxacine et la Tartrazine dans un PMR immobilisé utilisant TiO₂-P25 comme photocatalyseur et membrane PVDF-PMMA préparée au laboratoire pour maintenir le photocatalyseur dans l'environnement réactionnel.

2.7 Techniques de caractérisation de surface des membranes

2.7.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur les interactions entre électrons et matière (Figure 2.22). Elles permettent d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés. Pour cela, les matériaux sont placés dans la chambre à vide des microscopes et soumis à un faisceau d'électrons accélérés. Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont sélectivement recueillis par des détecteurs. Un signal est alors transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille des pores et la morphologie de membranes préparées.

Afin de rendre les matériaux, à observer, conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons analysés ont été déposés sur un adhésif double face conducteur, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique.

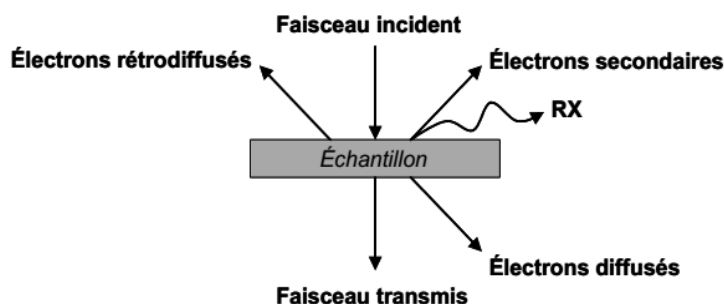


Figure 2.22 : Schéma représentant les interactions électrons-matière.

2.7.2 Mesure d'angle de contact

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur des échantillons de membranes planes dans le but d'estimer les tensions interfaciales et les énergies d'interaction entre le solvant (eau) et la surface des membranes. L'appareil utilisé pour la détermination des angles de contact est le goniomètre de marque OCA 15EC, DataPhysics Instruments (Figure 2.23).

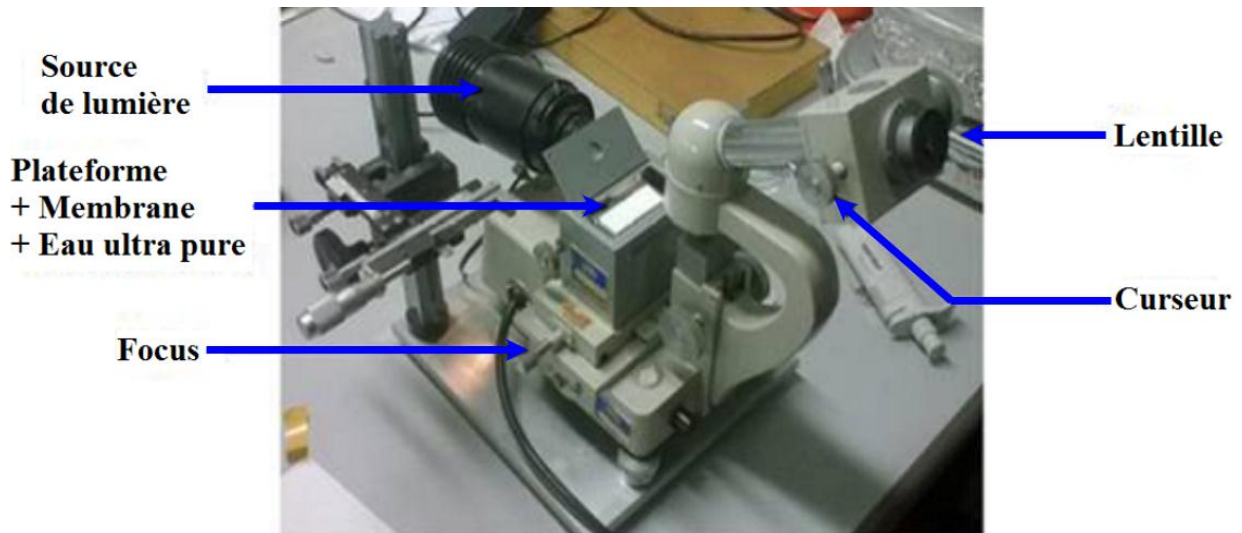


Figure 2.23 : Appareil de mesure de l'angle de contact.

Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface d'une membrane. Un dispositif émet une lumière blanche permettant d'éclairer la goutte de liquide. Des photographies sont prises grâce à une caméra numérique. L'angle que fait la tangente de la goutte de liquide en un point situé à la limite de la surface de contact avec le matériau solide est mesuré (Figure 2.24).

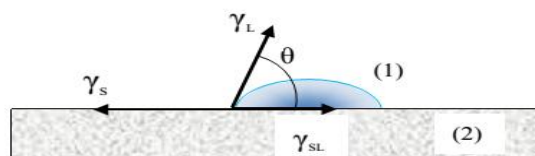


Figure 2.24 : Schéma de la mesure de l'angle de contact θ d'une goutte (1) de liquide déposée sur la surface d'un matériau solide (2).

2.7.3 Module de Young

La résistance mécanique des membranes planes vis-à-vis d'une contrainte de traction longitudinale (uni-axiale) est évaluée par le module de Young (Figure 2.25).

Pour ce test, on découpe des échantillons rectangulaires de 5 cm de longueur et 1 cm de largeur, soit une surface de 5 cm². L'unité est liée à un logiciel permettant de déterminer les différents paramètres tels que l'allongement la rupture et le module de Young.



Figure 2.25 : Mesure de la résistance mécanique des membranes (module de Young).

Chaque échantillon a été étiré uni directionnellement à une vitesse constante de 5 mm/min; la distance initiale entre les pinces était de 50 mm. Cinq spécimens ont été testés pour chaque échantillon de membrane.

2.8 Polluants organiques des eaux usées

Les polluants organiques sont généralement les substances chimiques qui persistent dans l'environnement, et la pollution par ces substances est perçue au travers de leur présence dans les milieux aqueux (dans l'air ou le sol) ainsi que par leur accumulation dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaires.

Les polluants organiques sont classiquement les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides, les colorants, les dioxines, dibenzofurannes, PCBs, les dérivés du phénol (bisphénol-A), perturbateurs endocriniens, et des médicaments divers, etc.

Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les sols, dans l'air ou en milieu aqueux, et surtout leur comportement dans l'environnement.

2.8.1 Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant azoïque anionique ayant le nom IUPAC comme acide 1-naphtalènesulfonique, sel 3, 3'- (4, 4'-biphénylènebis (azo)) bis (4-aminodisodique).

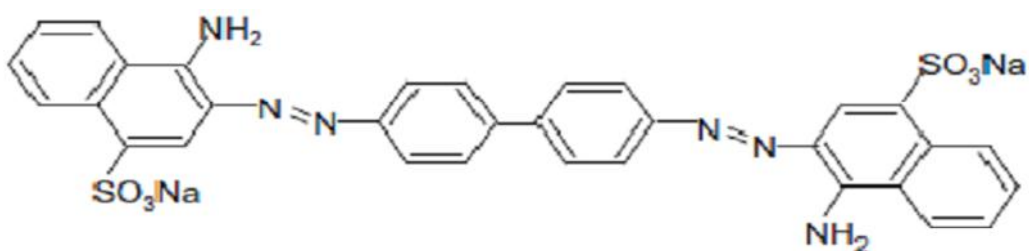


Figure 2.26 : Structure du colorant Rouge Congo.

La structure de la molécule de colorant est illustrée sur la figure 2.26 et également sur les figures 2.27 (a) et 2.27 (b) à différents pH de la solution.

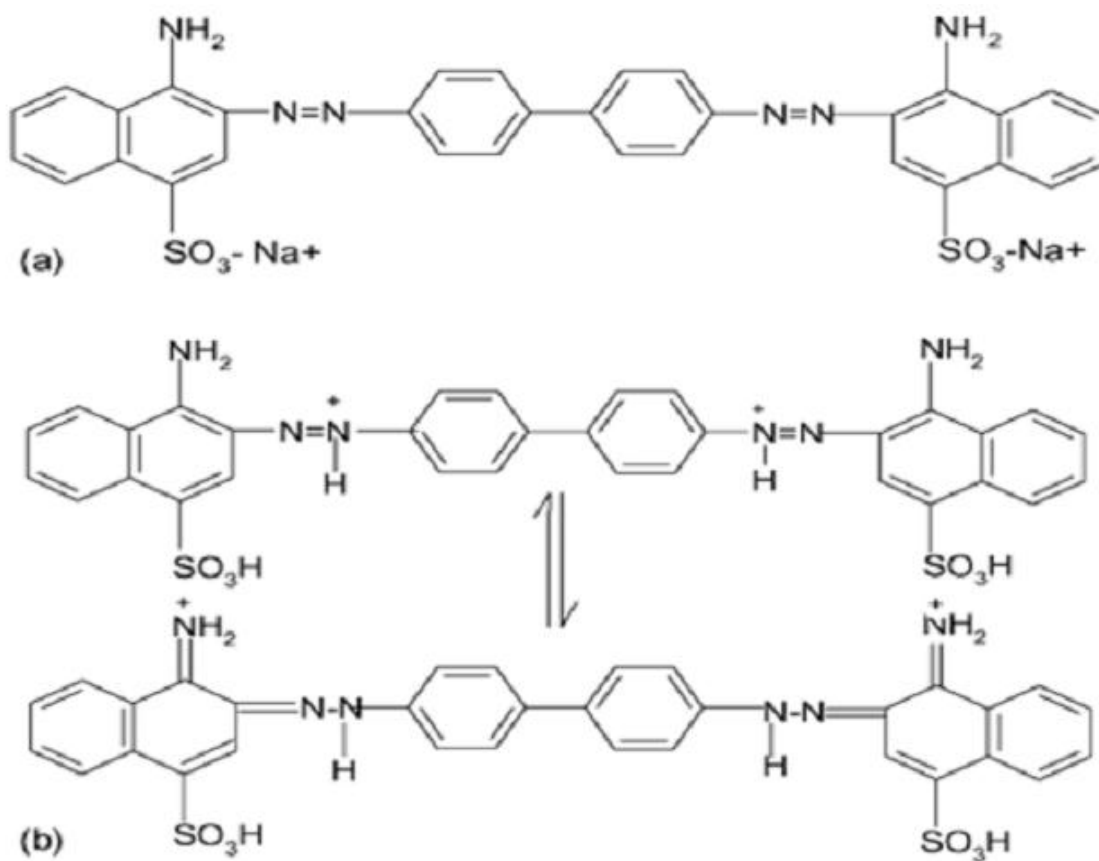


Figure 2.27 : Structure du Rouge Congo à (a) pH>5.5, (b) pH<5.5

2.8.2 Ciprofloxacin

La Ciprofloxacin (acide 1 – cyclopropyl – 6 – fluoro – 4 – oxo – 7 – pipérazin – 1 – yl – quinoline - 3 carboxylique) est un antibiotique de synthèse appartenant à la famille des quinolones de

deuxième génération ou Fluoroquinolones (Figure 2.28). Elle est utilisée contre les germes bacilles à gram négatif dans les infections urinaires et ORL, elle agit en bloquant la réplication de l'ADN des bactéries.

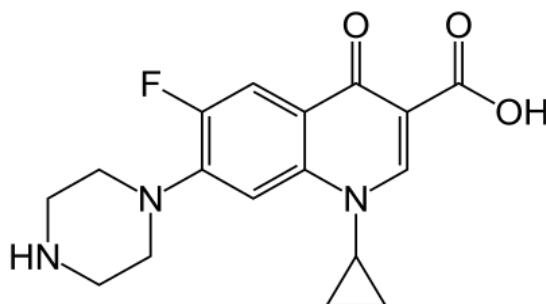


Figure 2.28 : Structure de la ciprofloxacin

Elle est bactéricide à large spectre, habituellement efficace sur les bactéries Gram-positives, Gram-négatives, les germes intracellulaires et certains genres anaérobies.

2.8.3 Tartrazine

La Tartrazine est un colorant azoïque sous forme de poudre orange très soluble dans l'eau, avec la formule suivante : $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, sa dénomination selon l'IUPAC est (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophényl)-4-[(4-sulfonatophényl) hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate de sodium, son poids moléculaire de 534.36 g/mol. Elle fond à 350 °C, sa formule développée est illustrée par la figure 2.29.

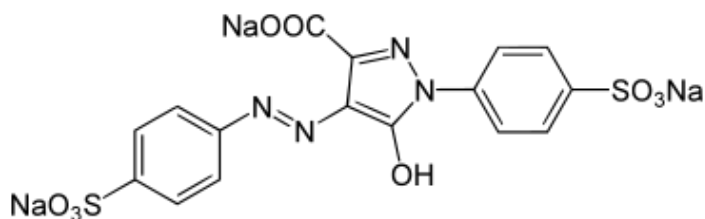


Figure 2.29 : Structure de la Tartrazine.

a) Utilisation de la Tartrazine

- colorant alimentaire,
- colorant dans les produits cosmétiques,
- très utilisée dans la cuisine traditionnelle (ersatz de safran).

b) Risques liés à l'utilisation du Tartrazine

- hyperactivité

- rhinites,
- troubles visuels.
- cancérigène, mutagènes et tératogènes.
- Elle représente un facteur d'irritabilité et du trouble du sommeil chez l'enfant.

Chapitre 3 :

Synthèse, Caractérisation

et Applications des Membranes

Des techniques efficaces de traitement des eaux usées sont essentielles non seulement pour limiter les rejets de polluants dans l'environnement naturel, mais aussi pour produire de l'eau potable salubre pour la consommation humaine. Les contaminants composés organiques par exemple se retrouvent dans les effluents des industries textiles, alimentaires et pharmaceutiques [76]. En outre, l'eau produite par les procédés de purification conventionnels peut encore contenir des micropolluants tels que des produits pharmaceutiques, des pesticides et des produits chimiques qui sont nocifs pour l'écosystème et la santé humaine, en particulier pour les jeunes enfants, les nourrissons et les femmes enceintes [77]. L'incidence d'une variété de composés récemment reconnus d'origine anthropique ou naturelle dans le milieu marin s'est également avérée être une préoccupation environnementale mondiale. Ces polluants sont principalement de nature organique et se produisent généralement à l'état de traces allant de parties par billion (ppt ou ng / L) à parties

par milliard (ppb ou $\mu\text{g} / \text{L}$) [76,78]. Il est donc nécessaire de développer des pratiques efficaces de traitement des effluents.

Les techniques d'oxydation avancées pour le traitement de l'eau et des eaux usées ont fait l'objet de plusieurs projets de recherche visant à sélectionner des matériaux tels que les semi-conducteurs et leurs composites ainsi que les conditions optimales de fonctionnement du traitement des procédés [79 -84]. Parmi les nombreux photocatalyseurs évalués, le dioxyde de titane (TiO_2) s'est avéré être le meilleur en raison de sa disponibilité immédiate et de son faible coût [85]. L'efficacité du TiO_2 , en tant que catalyseur hétérogène pour la photo-dégradation des polluants aqueux et la désinfection, s'est avérée dépendre principalement de la concentration initiale de polluants ainsi que de l'intensité lumineuse à la surface du TiO_2 .

De plus, la technologie de filtration membranaire a été largement utilisée non seulement dans le dessalement, mais aussi dans le traitement des eaux usées, l'industrie alimentaire, la fabrication de produits pharmaceutiques et les réactions de fermentation [86-87]. Plusieurs recherches sur l'application des membranes pour le traitement des eaux usées ont été étudiées. Par exemple, AM Khalil *et al.* [88] ont développé une membrane composite de nanofibres de β -cyclodextrine réticulée pour l'élimination des micropolluants des hormones stéroïdes. De même, L. Cseri *et al.* [89] suggèrent que les membranes de polyimide nanofibreuses améliorées avec des propriétés d'échange d'ions sont des candidats prometteurs pour le traitement des eaux usées textiles chargées de colorants.

En tant qu'exemple réel de l'application de matériaux nanocomposites, Ahdab et Rehman [90] ont étudié le dessalement d'eau saumâtre pour les serres en utilisant l'inversion d'électrodialyse sélective monovalente (MSED-R) pour améliorer la qualité des eaux souterraines pour l'irrigation. Des sélectivités membranaires déterminées expérimentalement ont été utilisées pour évaluer les économies de coûts en nutriments et en engrais du MSED-R par rapport à l'osmose inverse (RO).

Pour l'assainissement de l'environnement, Abdulaziz *et al.* [91] ont préparé des hydrogels nanocomposites à base d'acétate de cellulose durable et ont démontré leur robustesse et leur caractère pratique dans l'assainissement continu de l'environnement en utilisant les hydrogels pour traiter les eaux souterraines contaminées de la rivière Adyar en Inde.

Cependant, un inconvénient majeur des procédés membranaires est l'encrassement. Ce phénomène est dû au dépôt de minéraux, ainsi que de substances colloïdales et organiques à la

surface de la membrane [85,92]. Le processus de dépôt peut être complexe. Une analyse quantitative par exemple a été faite des mécanismes d'encrassement des membranes impliqués dans la microfiltration des mélanges acide humique-protéines [92]. Le colmatage diminue le débit de filtration, ce qui augmente considérablement les besoins énergétiques, la vitesse dont les membranes doivent être changées, la fréquence de lavage et par conséquent le coût global de l'opération.

De plus, dans le cas des membranes photocatalytiques qui sont une technologie hybride, comme pour tous les nouveaux procédés, il y a des défis à surmonter. Des progrès ont été réalisés par exemple dans les réacteurs à membrane photocatalytique (PMR) pour le traitement de l'eau. De tels réacteurs présentent un potentiel énorme dans le domaine du traitement de l'eau et de l'assainissement de l'environnement [93-97]. Dans ce système photocatalyse-membrane, les avantages de deux systèmes sont combinés [98].

Diverses études ont été rapportées sur des membranes hybrides d'ultrafiltration/photocatalytique pour le traitement de l'eau [78, 99-101]. Il s'agit notamment de membranes plates de micro ultrafiltration [99]. Parmi les études récentes sur les membranes photocatalytiques, des membranes à matrice mixte polyéthersulfone (PES)/polysulfone sulfoné (SPSf)/TiO₂ (MMM) ont été fabriquées pour la séparation d'émulsion huile-dans-eau. Les résultats montrent que de petites concentrations de TiO₂ NPs peuvent être utilisées pour modifier avec succès la morphologie et les performances de séparation des membranes selon CN Matindi *et al.* [102]. Jie Yu *et al.* [103] rapportent que les membranes fabriquées à l'aide d'un assemblage induit par solvothermie d'un matériau mésoporeux 2D-2D oxyde de graphène réduit (rGO) - TiO₂ avec une structure laminaire ont une capacité d'auto-nettoyage impressionnante et présentent donc un grand potentiel d'application dans le domaine de la séparation membranaire.

Les membranes en polyfluorure de vinylidène (PVDF) ont un grand potentiel, car une charge négative à la surface de la membrane empêche l'adhésion des bactéries, limitant ainsi l'encrassement biologique [98, 100-101]. De plus, le PVDF est un polymère linéaire hautement cristallin avec une stabilité thermique chimique et mécanique. De plus, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est un polymère avec un indice de transparence plus élevé que le verre minéral permettant une meilleure pénétration de la lumière et donc une activité photocatalytique améliorée [99]. Cependant, selon Benhabiles *et al.* [95], les membranes préparées en PMMA ont une faible résistance mécanique.

On peut faire valoir qu'en raison de la forte compatibilité du PVDF et du PMMA, la combinaison des deux polymères dans une membrane peut être utilisée pour donner des propriétés globales améliorées telles qu'une résistance mécanique, une hydrophilie, une aptitude au traitement et une conductivité ionique. En outre, des membranes ont été récemment fabriquées en utilisant du phosphate de triéthyle (TEP) comme solvant polymère. Le remplacement de solvants dangereux par du TEP représente une alternative intéressante pour la fabrication de membranes. Le solvant qui a un point d'ébullition élevé (215 ° C) et une miscibilité totale avec l'eau et les alcools, a été étudié par plusieurs auteurs [95 , 104-106].

Dans la présente étude, l'application de membranes photocatalytiques nanocomposite polymère-TiO₂ fabriquées par inversion de phase a été évaluée pour l'élimination des polluants des solutions aqueuses, y compris les eaux usées. TiO₂-PVDF/PMMA nano-composites à feuilles plates ont été préparés par NIPS (Non-Solvent Induced Phase Separation). La microscopie électronique à balayage (SEM) a été utilisée pour caractériser la surface et la morphologie en coupe des membranes. Des mesures de la taille des pores, de la perméabilité à l'eau pure (PWP), de la porosité et de l'angle de contact ont également été effectuées. Les membranes fabriquées ont été évaluées dans une cellule de filtration à flux transversal sur leur efficacité à éliminer les polluants avec divers poids moléculaires, formes et charges. Des tests de filtration pour les suspensions bactériennes gram- et gram + ont également été réalisés. La dernière partie de cette étude s'est concentrée sur les performances de la filtration membranaire, y compris l'effet de différentes conditions de fonctionnement telles que le pH, la pression de fonctionnement et la concentration initiale de polluants. Les propriétés antifouling et antibiofouling ont également été étudiées.

3.1 Tests de photocatalyse hétérogène

Les conditions opératoires conditionnent la photocatalyse, au cours de ce travail, deux paramètres seront étudiés, à savoir :

- Influence de la concentration en catalyseur : la concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.
- Influence de la concentration du polluant : la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir Hinshelwood. Seules les molécules adsorbées à la surface du

catalyseur réagissent. La vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement $\mathcal{L}$ de la surface du catalyseur par le polluant, c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur.

3.1.1 Matériels et méthodes

3.1.1.1 Réactifs

Le dioxyde de titane TiO_2 p25 utilisé possède une surface spécifique de $50\text{m}^2/\text{g}$ et la taille de particules est de 21 nm. Il est formé de 25% de rutil et 75% d'anatase du fabricant EVONIK DEGUSA.

Le polluant expérimental est le ciprofloxacine $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ PKa 6.09 de Kendi Pharmaceutical Ltd.

3.1.1.2 Protocole expérimental

Une solution aqueuse de Ciprofloxacine de 1 L est préparée à une concentration C_0 (10mg/L). Une autre solution est préparée avec 250 ml de l'eau ultra pure d'un appareil Millipore Waters Milli-Q Plus185 et 100 mg de TiO_2 Degussa P25 est ajoutée à 250 ml de cette solution, ce qui correspond à une concentration en TiO_2 de 0.04 g/L. Cette quantité est suffisante pour absorber une énergie de photons capable d'activer les nanoparticules du photocatalyseur le TiO_2 qui dégradent les molécules de Ciprofloxacine [80]. Un mélange à volume égale des deux solutions est ensuite agité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique à l'abri de lumière. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à $t = 0$ minute. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. Ces échantillons sont filtrés à travers des filtres Millipores (porosité $0.45\ \mu\text{m}$) afin d'éliminer le TiO_2 et analyser la solution.

3.1.1.3 Influence du pH

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pHPZC) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25. Ce pHPZC est compris approximativement entre 6 et 6.5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+), ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction

électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations.

Pour étudier l'effet du pH et la concentration initiale en TiO_2 sur la photocatalyse, on prépare 3 L d'une solution de 10 mg/L de ciprofloxacine dont le pH a été ajusté avec NaOH ou HCl pour obtenir respectivement une solution basique ou acide sinon neutre.

Le pH est mesuré à la fin de chaque expérience d'oxydation photocatalytique selon des intervalles de temps variés (30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, et 6 h). L'évolution du pH permet de donner une idée qualitative sur la disparition des amines et la formation des acides. Le pH-mètre utilisé est de modèle CyberScan 1000 (Eutech Instruments). La sonde est une Electrode PH EPOXY GEL 1M BNC et on suit la cinétique de dégradation de ciprofloxacine pour chaque valeur de pH. La figure 3.1 illustre les résultats trouvés.

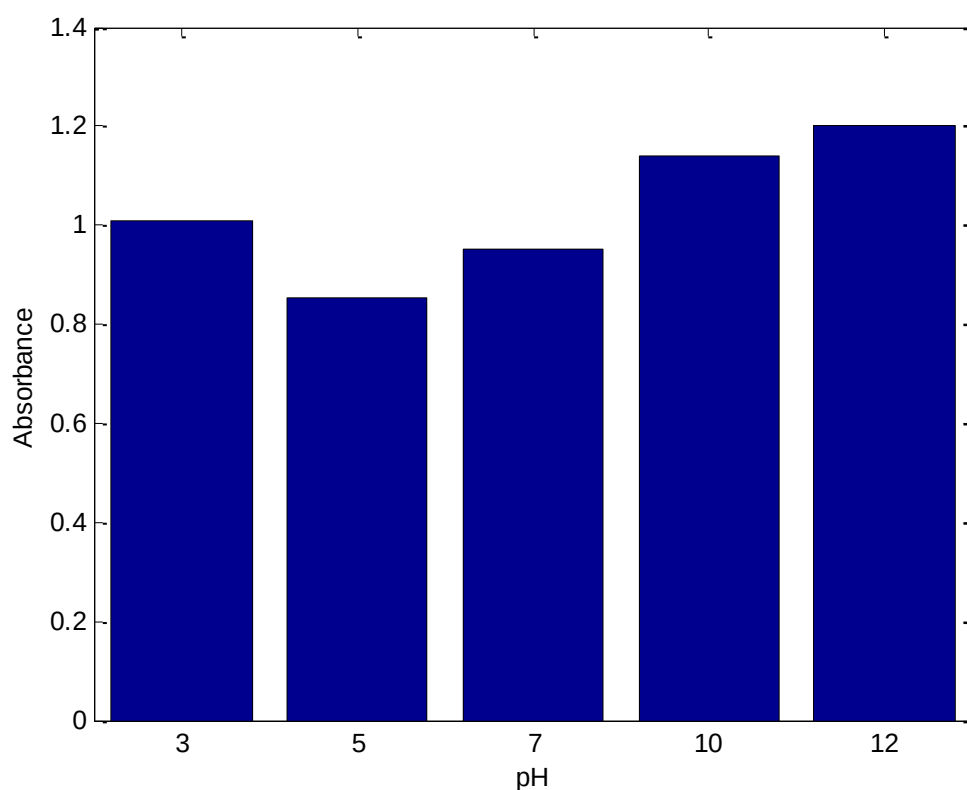


Figure 3.1 : Effet du pH sur la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse.

3.1.1.4 Influence de la concentration de TiO_2

0.5 L d'une solution de 0.2 g/L de TiO_2 à partir de laquelle on fait des dilutions dans 5 Erlenmeyers pour avoir des solutions de 0.1, 0.05, 0.025 et 0.0125 g/L.

On suit la cinétique de dégradation de ciprofloxacine pour chaque valeur de concentration en TiO_2 à pH libre avec un spectromètre CCD qui est de marque Avantes, modèle AvaSpec-2048. Il est relié à une fibre optique permettant le transport du flux lumineux du correcteur cosinus au détecteur passant par un diaphragme qui sert à diminuer le flux lumineux afin de ne pas saturer le détecteur. Ce détecteur CCD est connecté à un ordinateur qui acquiert les mesures grâce au logiciel Avasoft. Avant chaque mesure, une calibration est effectuée avec la lampe de calibration Avalight-DHS d'Avantes combinant une lampe halogène et deutérium.

Le test de la photolyse se fait en exposant 250 ml de la solution de 10 mg/l du polluant à un rayonnement de la lampe UV ou solaire et on effectue des prélèvements à intervalle régulier de temps. La figure 3.2 donne les résultats de ce test.

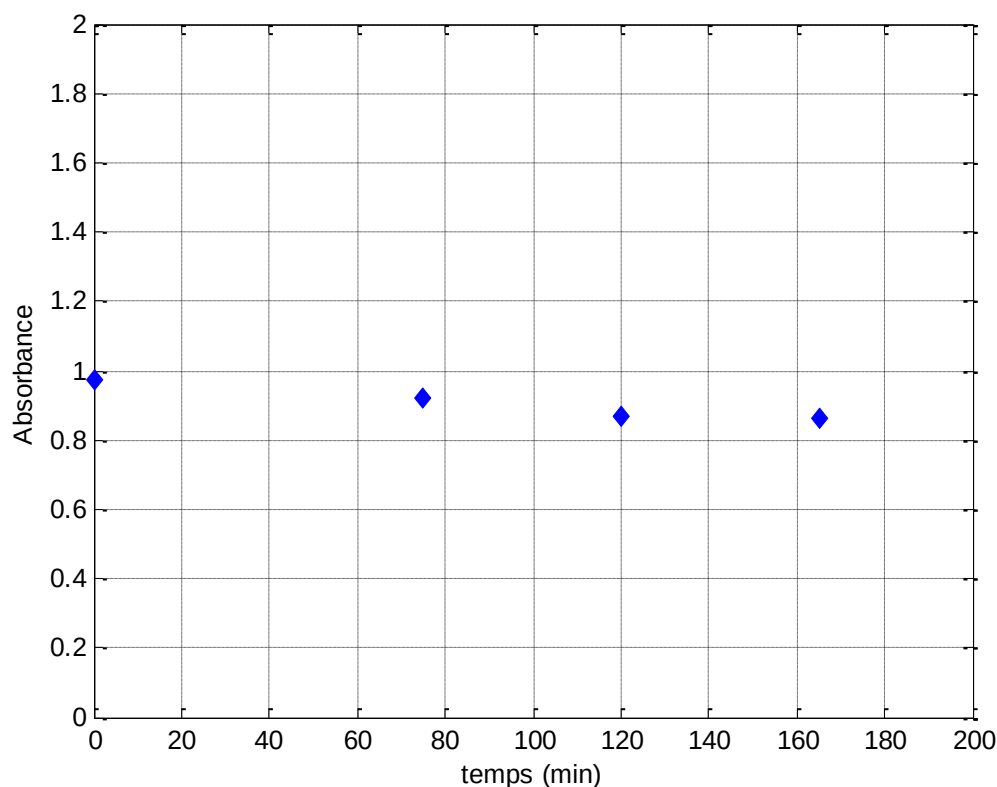


Figure 3.2 : Test de photolyse.

La photolyse seule est sans effet sur les molécules de ciprofloxacine alors qu'en présence de TiO_2 , nous avons obtenu les résultats représentés sur la figure 3.3.

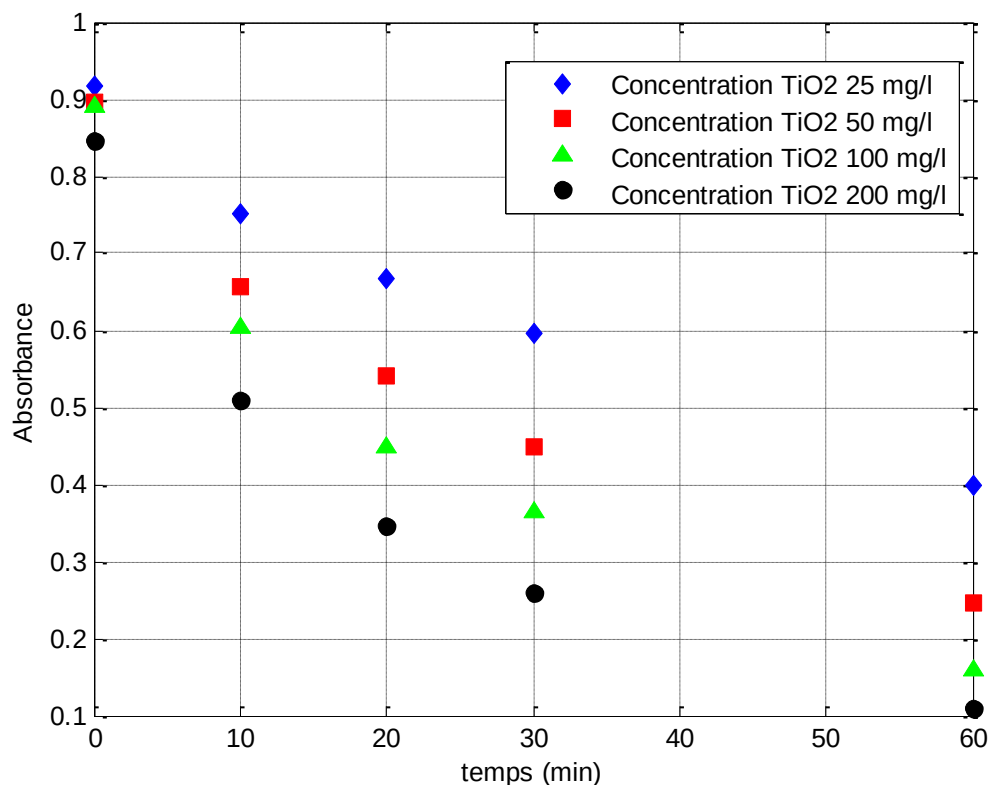


Figure 3.3 : Effet de la concentration en TiO₂ sur la dégradation de la ciprofloxacine.

3.1.1.5 Discussions

Les tests de photocatalyse par TiO₂ pour dégrader des traces d'antibiotiques expérimentalement présentées dans l'eau (Figure 3.4). Ils ont montré que 2 heures sont suffisantes pour éliminer 95% des polluants selon une cinétique de pseudo premier ordre. Cette durée est nettement petite par rapport à celle requise pour les pesticides (6 heures selon une étude de novatech 2007).

La photolyse de la ciprofloxacine est presque nulle (0.1 %). L'effet du pH (pH5) sur l'efficacité de la photocatalyse de la ciprofloxacine par le TiO₂ peut s'expliquer par le pH isoélectrique du ciprofloxacine 6.09 responsable d'apparition de charges favorisant l'adsorption aux sites actifs de TiO₂.

La concentration en photocatalyseur nécessaire pour une bonne catalyse est de 0.1g/L qui correspond à un abattement de 83 % qui est presque égale à 87 % pour 0.2g/L.

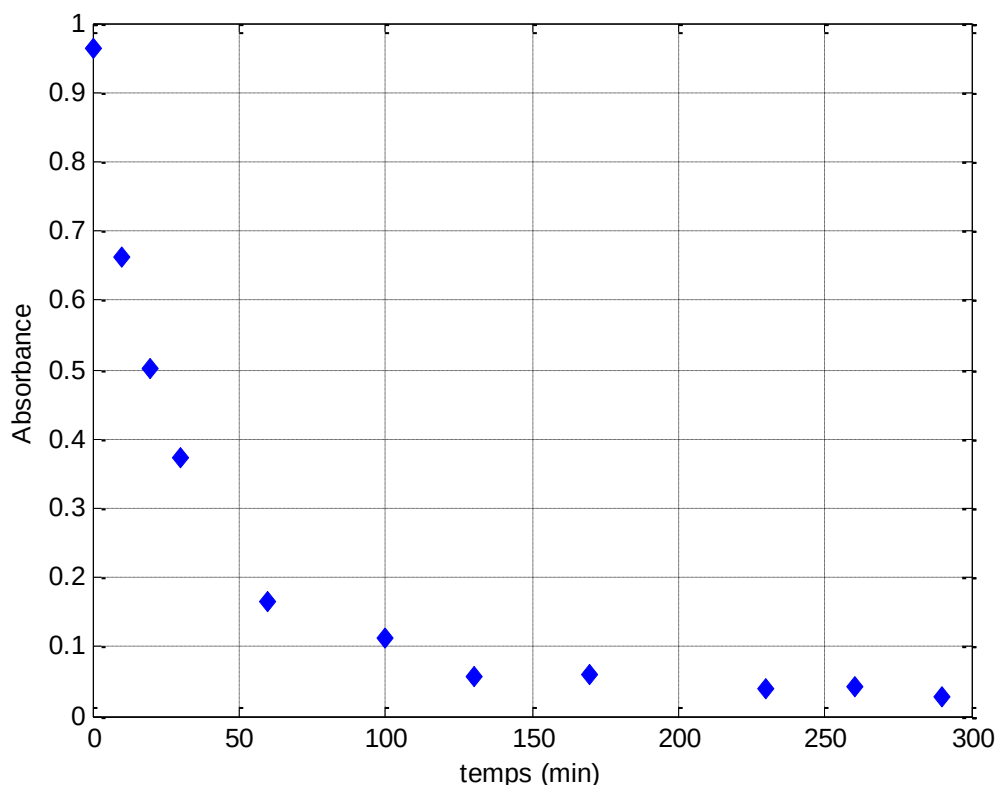


Figure 3.4 : Cinétique de dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse.

3.2 Préparation des membranes

3.2.1 Produits chimiques

Les polymères polyfluorure de vinylidène (PVDF CAS 24937-79-9, $M_w = 275$ kg/mol) et polyméthacrylate de méthyle (PMMA CAS 9011-14-7, $M_w = 350$ kg/mol) ont été fournis par Sigma-Aldrich (82024 Taufkirchen, Allemagne). Du phosphate de triéthyle (pureté $\geq 99,8$ %) 538728 Sigma Aldrich, Allemagne) a été utilisé comme solvant sans autre purification. Polyvinylpyrrolidone (PVP10 CAS 9003-39-8 Sigma-Aldrich, 82024 Taufkirchen, Allemagne, $M_w = 10$ kg/mol) et polyéthylène glycol (PEG-200, CAS 25322-68-3 Sigma Aldrich, 82024 Taufkirchen Allemagne, $M_w = 200$ g/mol) ont été ajoutés à la solution polymère, comme agents porogènes. TiO_2 (P25 Aeroxide-Degussa) photocatalyseur est dispersé dans la solution à filer. Comme indiqué par le fournisseur, les nanoparticules de TiO_2 ont un diamètre moyen primaire de 21 nm, avec une densité de 4 g/cm^3 avec une prédominance de la forme anatase. De l'eau bi-distillée a été utilisée comme non-solvant pour la précipitation du polymère.

3.2.2 Fabrication de membranes

Les membranes ont été préparées comme décrit par Benhabiles *et al.* [107] via la technique d'inversion de phase. Une séparation de phase induite sans solvant (NIPS) a été utilisée pour fabriquer des membranes à feuilles plates en utilisant une solution contenant du PMMA, du PVDF, du PVP, du PEG, du TiO_2 et du phosphate de triéthyle (TEP) comme solvant non toxique alternatif. Des particules de TiO_2 sont incorporées dans la matrice polymère. La solution de dopage a été coulée sur une plaque de verre à une épaisseur prédéterminée de 350 μm en utilisant un couteau de coulée manuel (Elcometer 3700 Film Applicator Blade with Tank, Elcometer Instrument GmbH, Aalen, Allemagne). Deux types de membranes ont été fabriqués (Tableau 3.1). Par exemple, les membranes M1 et M2 contenaient 2.5 % en poids et 5 % en poids de TiO_2 respectivement. Les membranes produites (Figure 3.5), de dimensions 60 cm x 16 cm, sont lavées trois fois avec de l'eau à 60 °C, puis séchées à l'air libre pendant 12 heures.

Tableau 3.1 : Membranes photocatalytiques TiO_2 -PVDF/PMMA produites en variant la composition de la solution de la coulée.

Code du Membrane	TiO_2/wt %	PVDF/wt %	PMMA/wt %	PVP/wt %	PEG/wt %	TEP/wt %
M1	2.5%	7%	7%	5%	5%	73.5%
M2	5%	6%	6%	5%	5%	73%



(a)



(b)

Figure 3.5 : Membrane nanocomposite PVDF/PMMA/ TiO_2 . (a) en feuille plane ; (b) en solution de dopage.

3.2.3 Caractérisation de la membrane

3.2.3.1 Morphologie membranaire

La microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée pour évaluer la structure, la porosité et l'épaisseur de la membrane. Un Quanta 250 de la société FEI a été utilisé pour le SEM. Des coupes transversales des membranes ont été préparées en fracturant les membranes dans de l'azote liquide. Des membranes ont été observées à un grossissement allant de $500 \times$ à $24\,000 \times$.

3.2.3.2 Porosité de la membrane

La porosité, définie comme le volume des pores divisé par le volume total de la membrane, a été calculée par l'équation suivante :

$$Porosity (\%) = \frac{\frac{wt_w - wt_d}{\rho_k}}{\frac{wt_w - wt_d}{\rho_k} + \frac{wt_d}{\rho_p}} \times 100 \quad (3.1)$$

où wt_w est le poids de la membrane humide, wt_d est le poids de la membrane sèche, ρ_k est la densité d'isopropanol et ρ_p la densité du polymère. Chaque échantillon de membrane a été pesé puis immergé dans un récipient rempli d'isopropanol et stocké pendant 24 h. Le test a été effectué trois fois et la valeur de porosité a été calculée.

3.2.3.3 Angle de contact

L'angle de contact θ pour la surface de la membrane a été mesurée par un tensiomètre optique (CAM100 Instrument, Nordtest srl, GI, Serravalle Scrivia (AL), Italie) via la méthode de la goutte. L'angle de contact détermine la mouillabilité et l'hydrophobicité de la membrane.

3.2.3.4 Perméabilité à l'eau pure

Une cellule de laboratoire à flux transversal (DeltaE srl, Italie) (Figure 3.6), fonctionnant à 25°C , a été utilisée pour réaliser des expériences de perméabilité à l'eau pure (PWP).

De l'eau pure a été passée à travers la membrane au moyen d'une pompe péristaltique (Tuthill Pump Co., Concord, CA, USA). La stabilité de l'écoulement du perméat a été obtenue avant d'effectuer les tests de perméabilité. PWP a été calculé en appliquant l'équation suivante :

$$PWP = Q / A t p \quad (3.2)$$

où A est la surface de la membrane exprimée en m^2 .

p est la pression exprimée en bar,

Q est le volume de perméat en litres,

et t est le temps exprimé en heures.

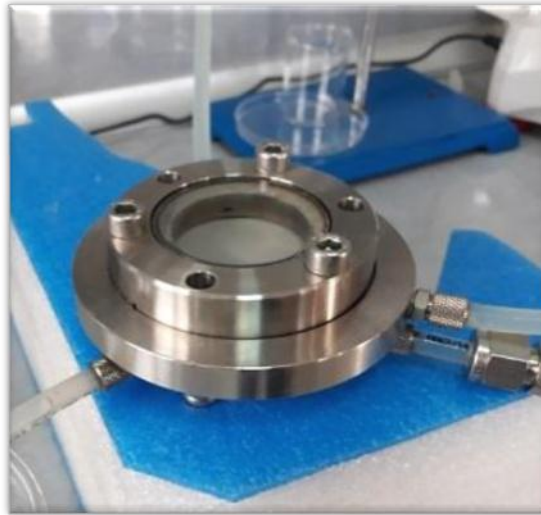


Figure 3.6 : Cellule de filtration à membrane photocatalytique.

L'un des indicateurs les plus importants pour évaluer la structure et la morphologie des membranes est la perméabilité à l'eau pure (PWP). Elle a été réalisée en mesurant le débit de perméat à différentes pressions de service comprises entre 0.5 et 1.5 bar.

3.2.3.5 Flux de perméat et rétention

Le flux de perméat a été calculé en divisant le volume de perméat par la surface efficace de la membrane et un temps spécifié (Equation 3.3) :

$$\text{flux du perméat} = \frac{\text{volume de perméat collecté}}{\text{surface efficace} \times \text{temps}} \quad (3.3)$$

La rétention indique l'élimination des polluants par la membrane et a été calculée comme suit :

$$\text{Rétention (\%)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

où C_p et C_f sont les concentrations dans le perméat et dans la charge respectivement.

3.2.4 Montage expérimental

Les figures 3.7 et 3.8 représentent la configuration expérimentale pour l'évaluation des performances de la membrane par une cellule de filtration à flux transversal, également connue sous le nom de filtration à flux tangentiel. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Le système se composait d'un réservoir, d'une pompe, de vannes, de régulateurs de pression et d'une cellule de filtration avec fenêtre pour application photocatalytique conçue par DeltaE SRL (Rende (CS) Italie). La pompe péristaltique (ESMATEC-IDEX Corporation) a été utilisée pour faire circuler l'alimentation et fournir la pression de service, les manomètres et le réservoir d'alimentation reliés entre eux par des tuyaux flexibles en polymère.

La cellule de filtration est circulaire avec une surface de membrane efficace de 0.0013 m^2 . L'aliment appliqué a été formé en dissolvant diverses quantités de poudre de polluant modèle dans de l'eau purifiée (c'est-à-dire 10 mg/L, 20 mg/L et 40 mg/L). Le rétentat a été remis en circulation vers le réservoir et le perméat a été collecté et mesuré. Le volume de la solution d'alimentation était de 1 L pour toutes les expériences.



Figure 3.7 : Montage de filtration tangentielle au laboratoire EVER à l'UDES.

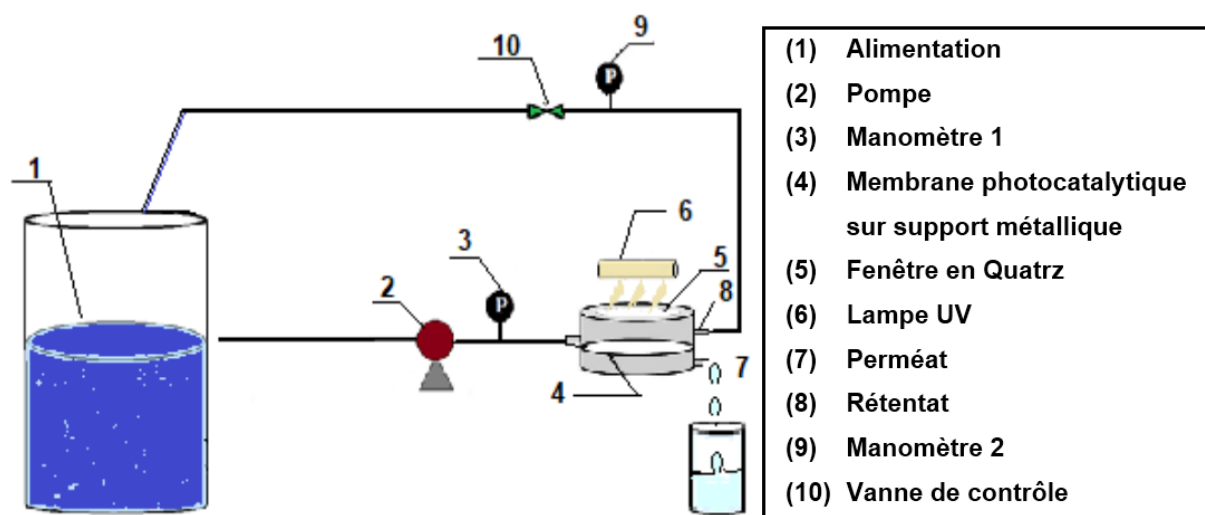


Figure 3.8 : Schéma du système d'écoulement transversal.

3.2.5 Résultats et discussion

3.2.5.1 Morphologie membranaire

La morphologie joue un rôle fondamental dans le comportement de la membrane et les performances de filtration. La perméabilité et la sélectivité de la membrane sont toutes deux affectées par la morphologie de la membrane [108]. L'analyse MEB de la surface (externe et interne) et la section transversale des membranes a indiqué que la morphologie des nanocomposites PVDF/PMMA est homogène et a une structure spongieuse symétrique (figure 3.9).

La structure de la membrane M1 était homogène, avec de petits pores de même taille répartis sur la surface supérieure. La membrane a montré une structure poreuse avec des pores interconnectés et une absence de macro-vides. Cette disposition peut être due à la teneur plus élevée en polymère dans la solution du colloïde de M1, qui aurait augmenté la viscosité [109]. Il est généralement reconnu qu'une augmentation de la viscosité de la solution limite fortement le passage de l'eau à travers les chaînes polymères, empêchant ainsi la formation de macro-vides dans la membrane. La présence d'additifs PVP et PEG dans les dopes solutions aurait également contribué à la formation de membranes avec une structure de section transversale discontinue. En outre, on peut faire valoir que la présence de phosphate de triéthyle (TEP) comme solvant non-toxique alternatif aurait ralenti la vitesse de séparation des phases, conduisant à une membrane spongieuse poreuse [110].

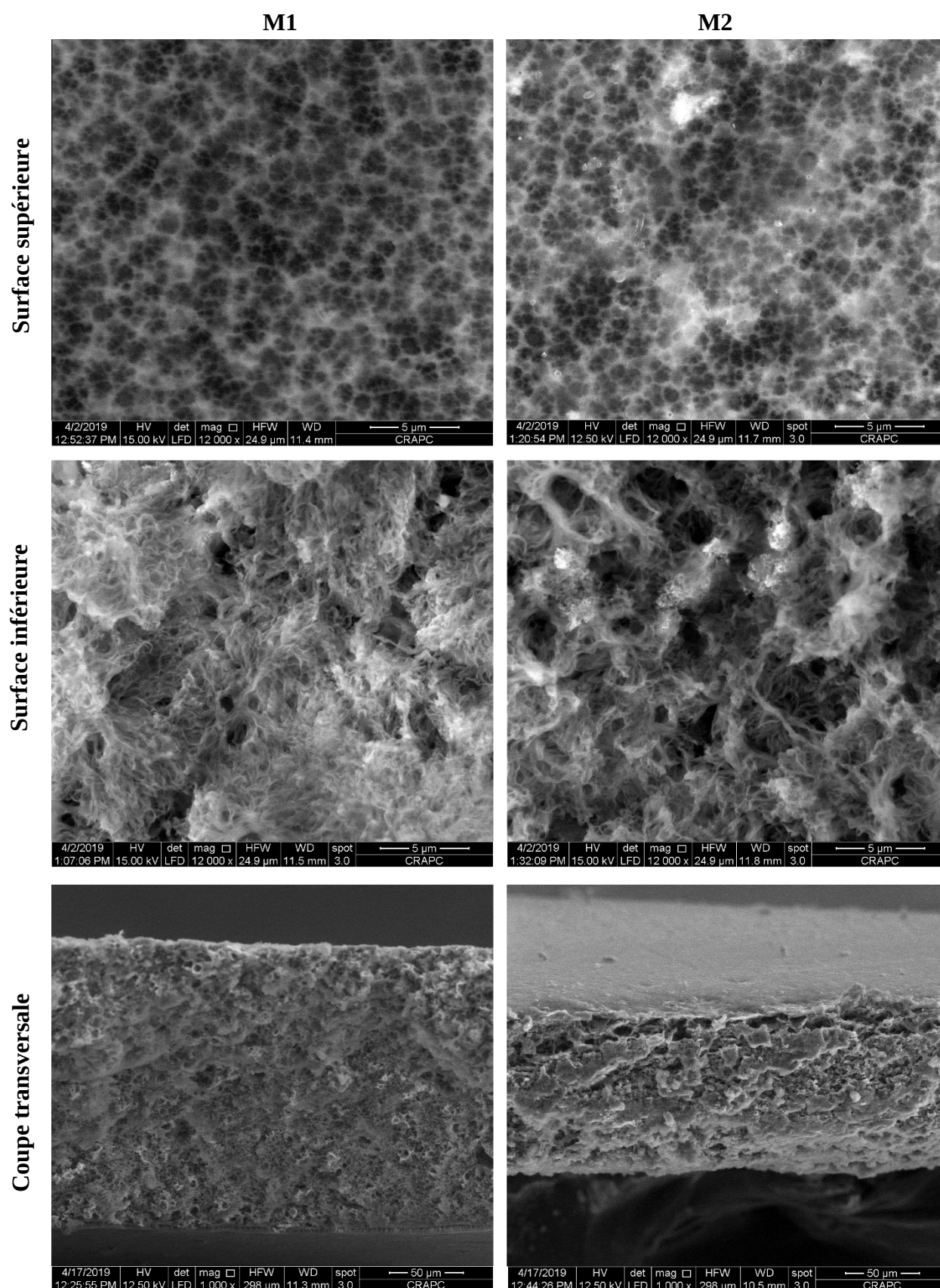


Figure 3.9 : Images SEM : surface supérieure, surface inférieure et coupes transversales des membranes M1 et M2.

On a observé que la membrane M2 contenait des macro-vides visibles selon l'image en coupe (figure 3.9). Cette structure peut être induite par une concentration de polymère plus faible qui aurait conduit à des membranes avec des pores plus grands. La présence de 5% de particules de dioxyde de titane (TiO_2) photocatalyseur dans la matrice membranaire aurait conduit à une augmentation de l'hydrophobicité de la solution de dopant et donc affecté les échanges entre le solvant et le non-solvant dans le bain de coagulation [111]. De plus, les particules de TiO_2 étaient uniformément bien réparties dans la membrane, comme le montre la figure 3.10. Il y avait plus de TiO_2 dans M2 (5 %) que dans M1 (2.5 %). La taille des nanoparticules de TiO_2 semble être supérieure à 21 nm, car la dispersion n'est pas complète par simple agitation.

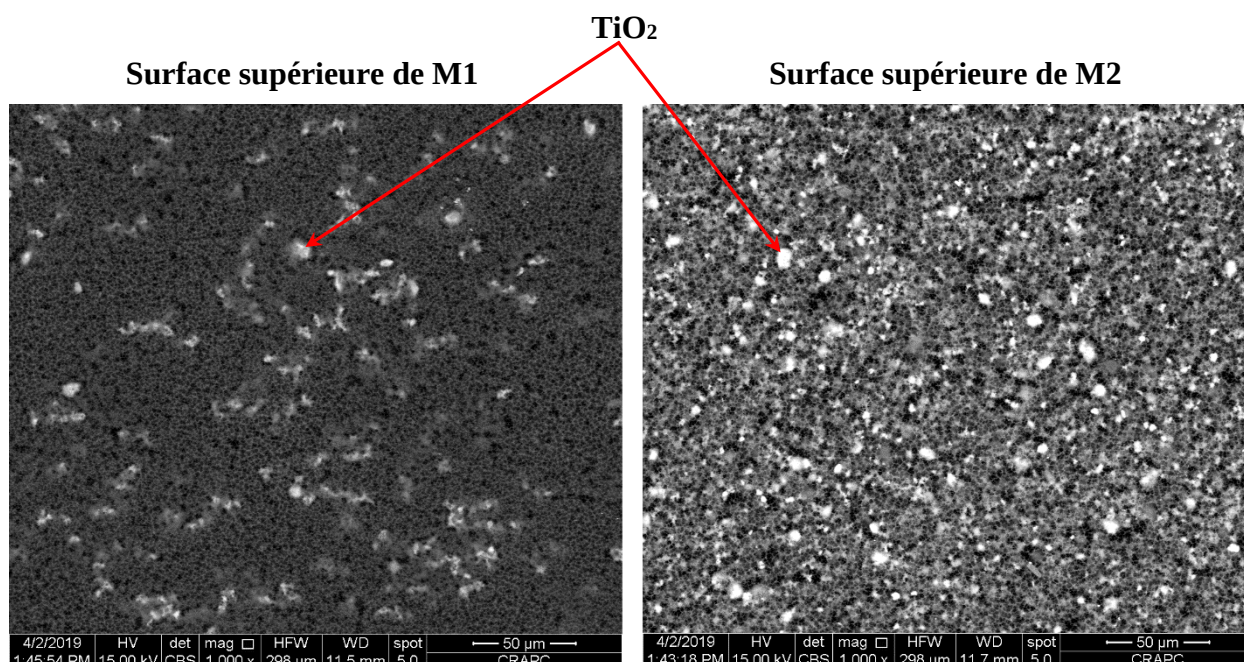


Figure 3.10 : Surface supérieure des membranes M1 et M2 collectées sur le détecteur à rétrodiffusion concentrique (CBS) de la société FEI.

3.2.5.2 Caractérisation de la membrane

Les membranes fabriquées ont été caractérisées en mesurant l'épaisseur, la porosité, la perméabilité à l'eau pure, la taille des pores et l'angle de contact (Tableau 3.2). L'épaisseur de M1 a été estimée à 0,159 mm qui était supérieure à M2 à 0,099 mm. L'épaisseur de la membrane a augmenté en même temps qu'une augmentation de la teneur en polymère. Par exemple, les concentrations de PVDF et de PMMA étaient de 7% en poids par rapport à 6% en poids dans M1 et M2 respectivement (Figures 3.9 et 3.10). Dans une étude connexe, Ortiz de Zarate *et al.* [112] ont

également découvert que l'épaisseur de la membrane, avec une structure semblable à une éponge à travers la membrane et exempte de macro-vides, augmentait avec une teneur en polymère plus élevée, ce qui retardait vraisemblablement la séparation pendant l'inversion de phase. De plus, il a été observé que la porosité de M1 diminuait (36,44%) par rapport à M2 (76,76%). Une surface moins poreuse a été détectée lorsque la concentration de polymère a augmenté (Figures 3.9 et 3.10). La réduction des cavités est vraisemblablement une conséquence d'une augmentation de la concentration de polymère. C'est un phénomène très bien documenté [93, 99]. En effet, des concentrations élevées de polymère ralentissent le processus de précipitation conduisant à la formation d'une membrane avec une taille de pore plus faible et donc une porosité plus faible.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des membranes fabriquées.

Membrane	Epaisseur de la Membrane (mm)	Angle de contact (degrés)	Perméabilité à l'eau pure (L/hm ² bar)	Porosité (%)	Taille moyenne des pores (nm)
M1	0.156	90 ± 2.60	158	36.44	150
M2	0.099	85 ± 2.51	226	76.76	300

Toutes les membranes présentaient un caractère hydrophile en raison de la présence de PVDF et de TiO₂, ce qui augmentait les caractéristiques de mouillabilité [108]. Ceci est soutenu par les mesures d'angle de contact faible qui ont donné des valeurs de 90 ° et 85 ° pour M1 et M2 respectivement.

L'un des indicateurs les plus importants pour évaluer la structure et la morphologie des membranes est la perméabilité à l'eau pure (PWP). Les PWP des membranes PVDF/PMMA/TiO₂ fabriquées sont illustrées sur la figure 3.11. La membrane préparée avec une teneur élevée en polymère (c'est-à-dire M1) conduit à un faible PWP, qui est associé à la porosité et à la taille des pores. Par exemple, pour les membranes M1 et M2 à une pression de 1 bar, le PWP était de 125 et 275 L/hm² .bar respectivement. Le PWP des membranes diminuait avec la pression. Pour la membrane M2, le PWP est passé de 300 à 225 L/hm² .bar lorsque la pression de la membrane croisée est passée de 0.5 à 1.5 bar. La raison pourrait être double. Premièrement, pour les membranes polymères UF/MF, le compactage augmente à des pressions élevées qui peuvent modifier/diminuer la taille des pores, diminuant ainsi le passage de l'eau à travers la membrane. Deuxièmement, il peut y avoir eu une déformation de la membrane

provoquée par le support métallique. Lorsque la pression augmente, la surface de la membrane est comprimée contre le support, et exerce ainsi une résistance supplémentaire à la perméation de l'eau. Ces résultats expérimentaux sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [113].

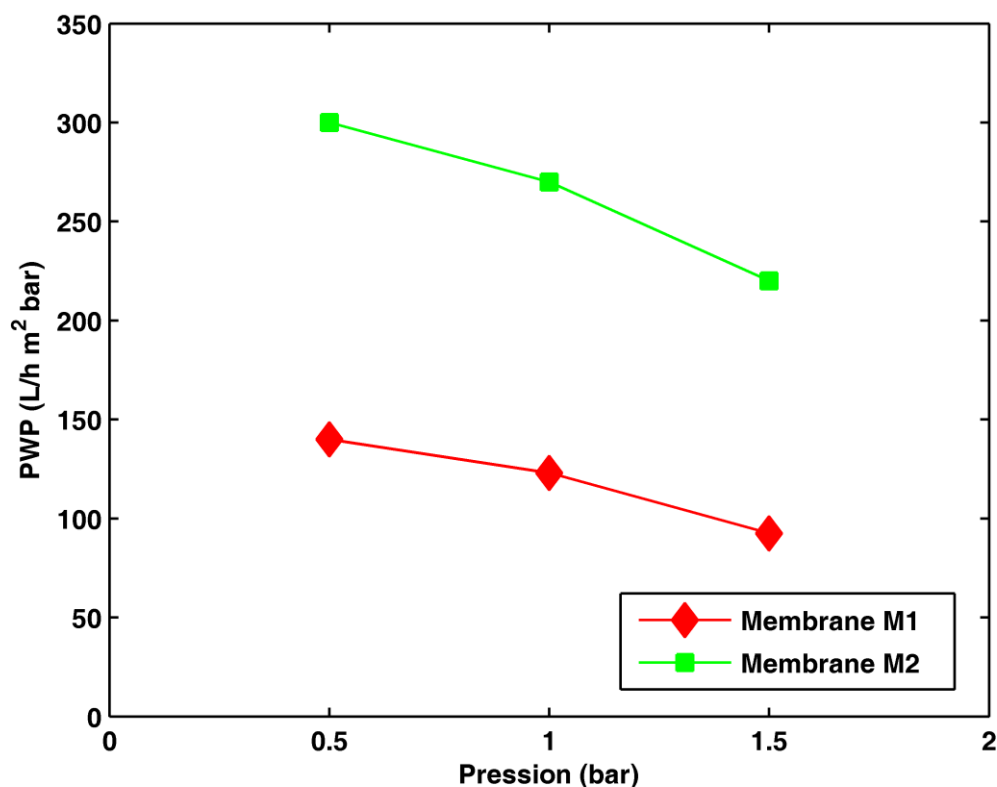


Figure 3.11 : Perméabilité à l'eau pure (PWP) en fonction de la pression transmembranaire à travers les membranes M1 et M2.

3.2.5.3 Expériences de filtration

Les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant le système pilote d'écoulement transversal illustré à la figure 3.8 au laboratoire de traitement et de valorisation des eaux usées (EVER) de l'unité de développement d'équipement solaire (UDES). Une membrane en tôle plate de 47 mm de diamètre (surface effective 0,0013 m²) est soutenue par une grille en acier inoxydable intégrée dans la cellule (PMR). Avant chaque test de filtration, la membrane a été lavée avec de l'eau purifiée pendant 30 min en mode de recirculation.

Les polluants évalués ont été choisis en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (par exemple, poids moléculaire, pKa, charge) et de la taille des pores des membranes. Trois composés polluants modèles ont été testés, le Rouge Congo (MW = 696,66 Da, pKa = 4), la Tartrazine (MW = 534,3 Da, pKa = 9,2) et la ciprofloxacine (MW = 331,3 Da, pKa = 6,09). L'efficacité de

séparation des membranes a été évaluée par filtration de molécules de différentes familles : Rouge Congo (697 g/mol) ; colorant textile de formule empirique ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$), Tartrazine (534 g/mol) qui est un colorant alimentaire de formule ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$), et un produit pharmaceutique ciprofloxacine (331 g/mol) de formule moléculaire ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$).

Un volume de 1 L à 20 mg/L de chaque polluant a été filtré à travers la membrane M1 sous une pression de 0,5 bar. Les tests de filtration ont été réalisés à température ambiante sous une pression transmembranaire variant de 0.5 bar à 1.5 bar, avec recirculation du rétentat et perméation vers le réservoir d'alimentation.

La concentration de polluants dans le perméat et le rétentat a été déterminée quantitativement à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-VIS 18000, à une longueur d'onde de 497 nm pour le Rouge Congo, 427 nm pour la tartrazine et 273 nm pour la ciprofloxacine. Les concentrations déterminées ont été utilisées pour le calcul du taux de rétention. L'impact des conditions opératoires : pH, pression et concentration de polluants dans l'alimentation ont été étudiés. L'évolution de la concentration dans la solution de perméat et de rétentat a été évaluée par spectroscopie UV pour les polluants chimiques. Le flux et les valeurs de rétention de chaque polluant ont été mesurés et comparés.

3.2.5.4 *Application de membranes photocatalytiques pour l'élimination des bactéries des eaux usées*

L'utilisation d'une filtration avec une membrane photocatalytique pour éliminer les bactéries (*Escherichia coli* et *Streptococcus* sp.) présentes dans une solution d'eaux usées contenant un mélange des deux souches a été évaluée. La conductivité de l'eau prélevée sur un effluent de drainage avant et après filtration par la membrane M1 a été évaluée. Une culture a été réalisée sur gélose nutritive pour le rétentat et pour le perméat. Ces résultats ont été analysés pour déterminer dans quelle mesure la membrane photocatalytique retenait les bactéries.

3.2.5.5 *Résultats des tests de filtration*

a) Impact des polluants

Figure 3.12 montre l'évolution des concentrations de perméat de Rouge Congo, de Tartrazine et de ciprofloxacine en fonction du temps pour la même concentration initiale de colorant. Les résultats ont montré une bonne élimination du Rouge Congo, atteignant 99% d'élimination, et pour la Tartrazine 81% d'élimination malgré un poids moléculaire inférieur au poids moléculaire seuil (MWCO) des membranes. La concentration initiale de tous les modèles de polluants était de

20 mg/L ; après 10 min de filtration, la concentration de Rouge Congo et de Tartrazine dans le perméat a diminué à 0.5 mg/L ; tandis qu'une concentration de 18 mg/L a été observée pour la ciprofloxacine, même si les différences de poids moléculaires entre les trois polluants étaient faibles (c'est-à-dire 697.534 et 331 g/mol, respectivement).

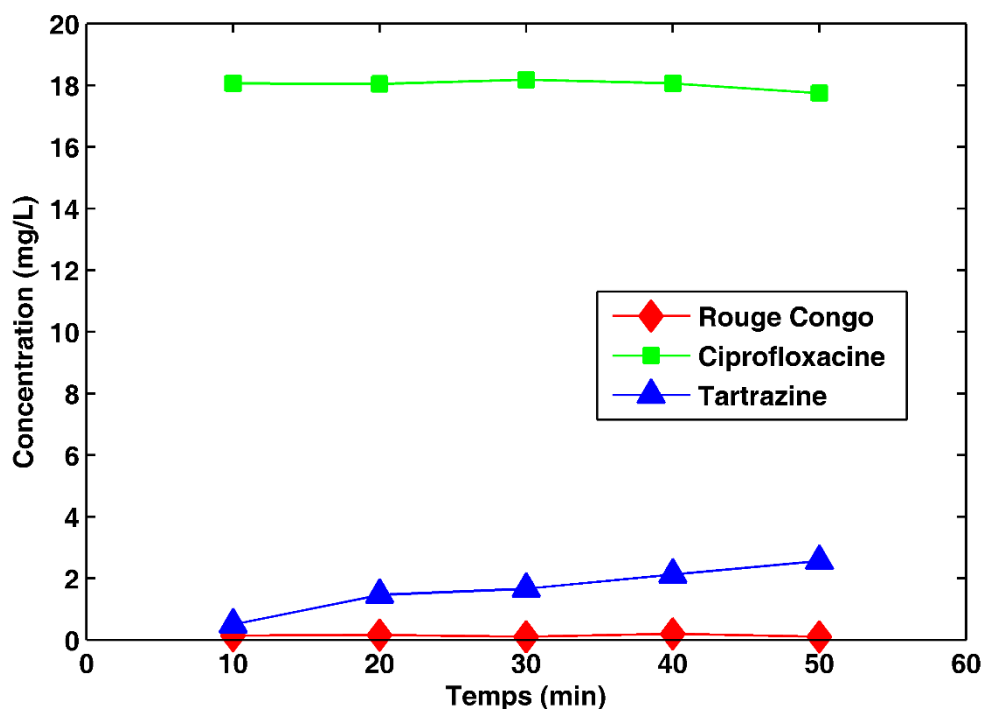


Figure 3.12 : Concentration de polluant dans le perméat en fonction du temps pour la membrane M1.

Des études récentes ont montré l'importance de la charge et de la forme des molécules dans le processus d'ultrafiltration [114-115]. Sur la figure 5, on peut voir que le Rouge Congo et la Tartrazine ont une structure linéaire avec des charges négatives facilitant leur rejet par des membranes à charge de surface négative. D'autre part, la structure globulaire et la charge neutre de la ciprofloxacine réduisent son rejet comme le montre la concentration de perméat plus élevée (Figure 3.12). Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par d'autres [114-115].

Le taux d'élimination était plus élevé pour le Rouge Congo (99%) et pour la molécule de Tartrazine (81%) que pour la molécule de ciprofloxacine (15%). Cela peut s'expliquer par l'effet stérique et électrostatique entre ces molécules et la charge négative de la membrane (Figure 3.13).

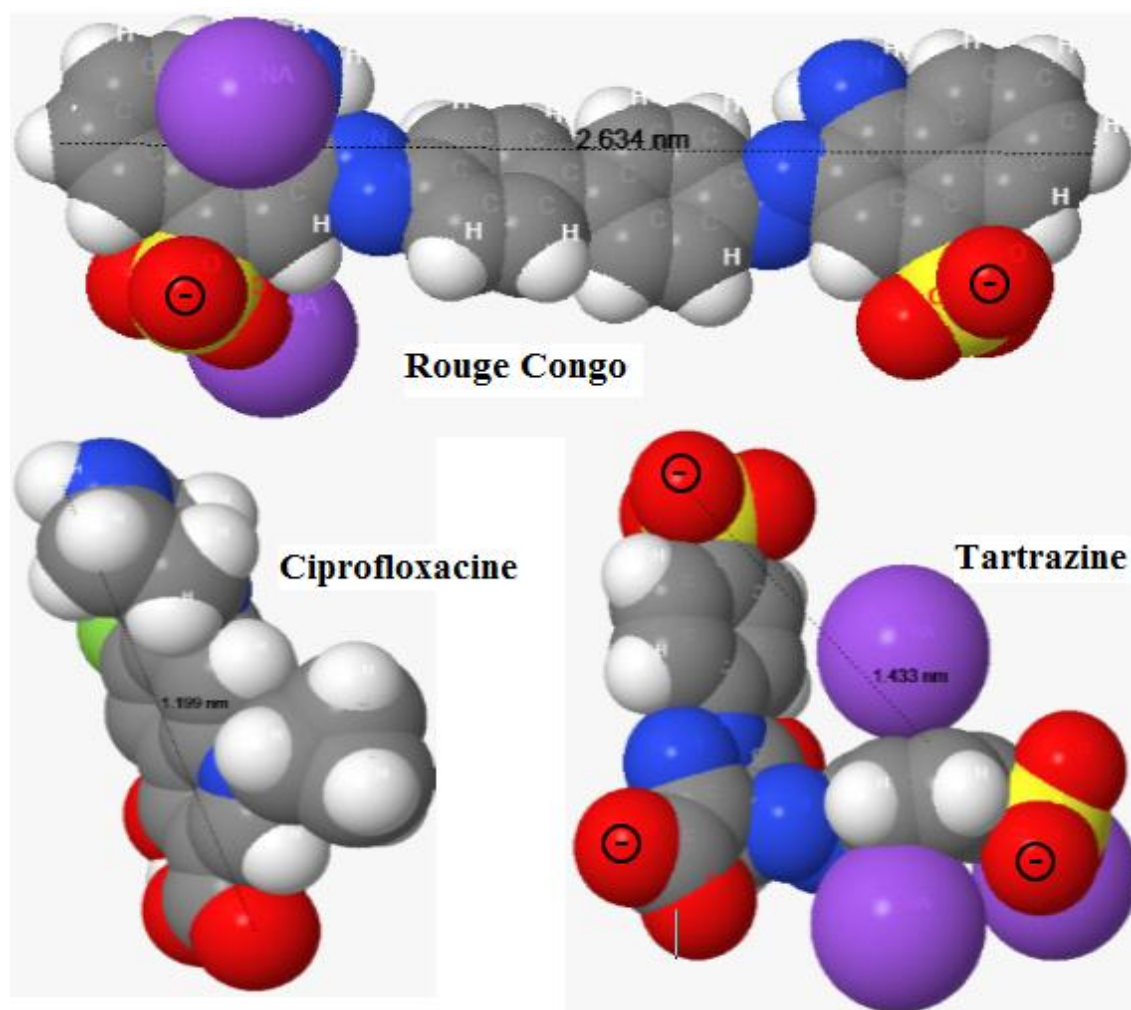


Figure 3.13 : Configuration stérique des modèles de polluants.

Les molécules non chargées pouvaient passer à travers les pores, tandis que les petites molécules chargées ne pouvaient pas passer. Pour les polluants à charge faible ou neutre, la forme devient un facteur important, la globulaire étant préférée à une structure linéaire.

b) Impact des conditions opératoires

La concentration de Rouge Congo dans le perméat a diminué de 20 mg/L à 0.2 mg/L et est restée stable pendant toute la durée de filtration. La figure 3.14 montre que la pression n'a pas d'effet visible sur la rétention membranaire du Rouge Congo.

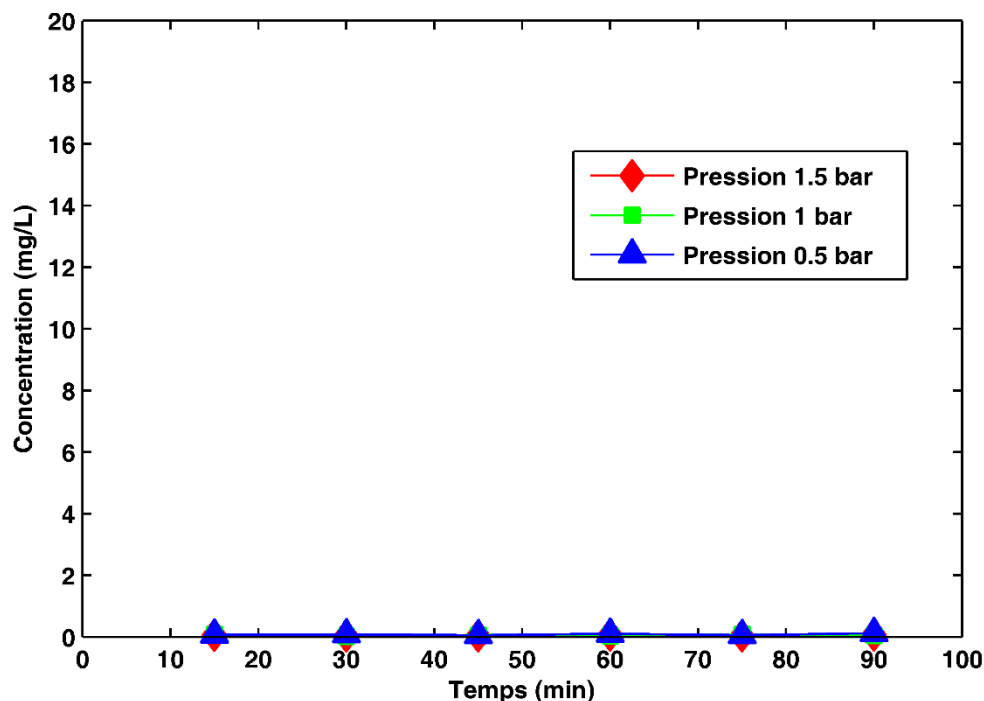


Figure 3.14 : Effet de la pression sur la concentration de perméat de la solution de Rouge Congo en fonction du temps.

Comme le montre la figure 3.15, la pression appliquée n'affecte pas le taux de rétention du Rouge Congo, contrairement au taux de rétention de la Tartrazine, qui diminue avec la pression. Par exemple, avec la Tartrazine à 40 mg/L, lorsque la pression augmentait de 0.5 à 1.5 bar, la rétention diminuait de 80% à 38%, respectivement. Ceci est probablement dû à la taille plus petite de la Tartrazine (légèrement inférieure à MWCO) qui lui permet d'être forcée à travers les pores de la membrane à des pressions de hauteur.

Sur la figure 3.16, on a observé que le flux volumique total augmentait linéairement à mesure que la pression appliquée augmentait. En revanche, il n'a pas été grandement affecté par le pH. Ce comportement a également été observé par Bandini *et al.* [116]. On peut supposer que cela pourrait être dû à la présence de molécules polluantes à proximité de la surface de la membrane entraînant un colmatage des pores. Par conséquent, le fluide avait du mal à traverser les pores. Dans le cas de la tartrazine à 20 mg/L, le flux de perméat le plus élevé ($188 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$) a été atteint à 1.5 bar et la valeur de flux la plus basse ($88 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$) à 0.5 bar à 90 min de fonctionnement. Ces résultats sont meilleurs que ceux rapportés par Waeger *et al.* [117] qui a montré que le flux de perméat n'augmentait pas au-delà de 0.5 bar. L'amélioration des flux dans l'étude actuelle peut être due à la membrane chargée qui aide à repousser les molécules polluantes de la surface.

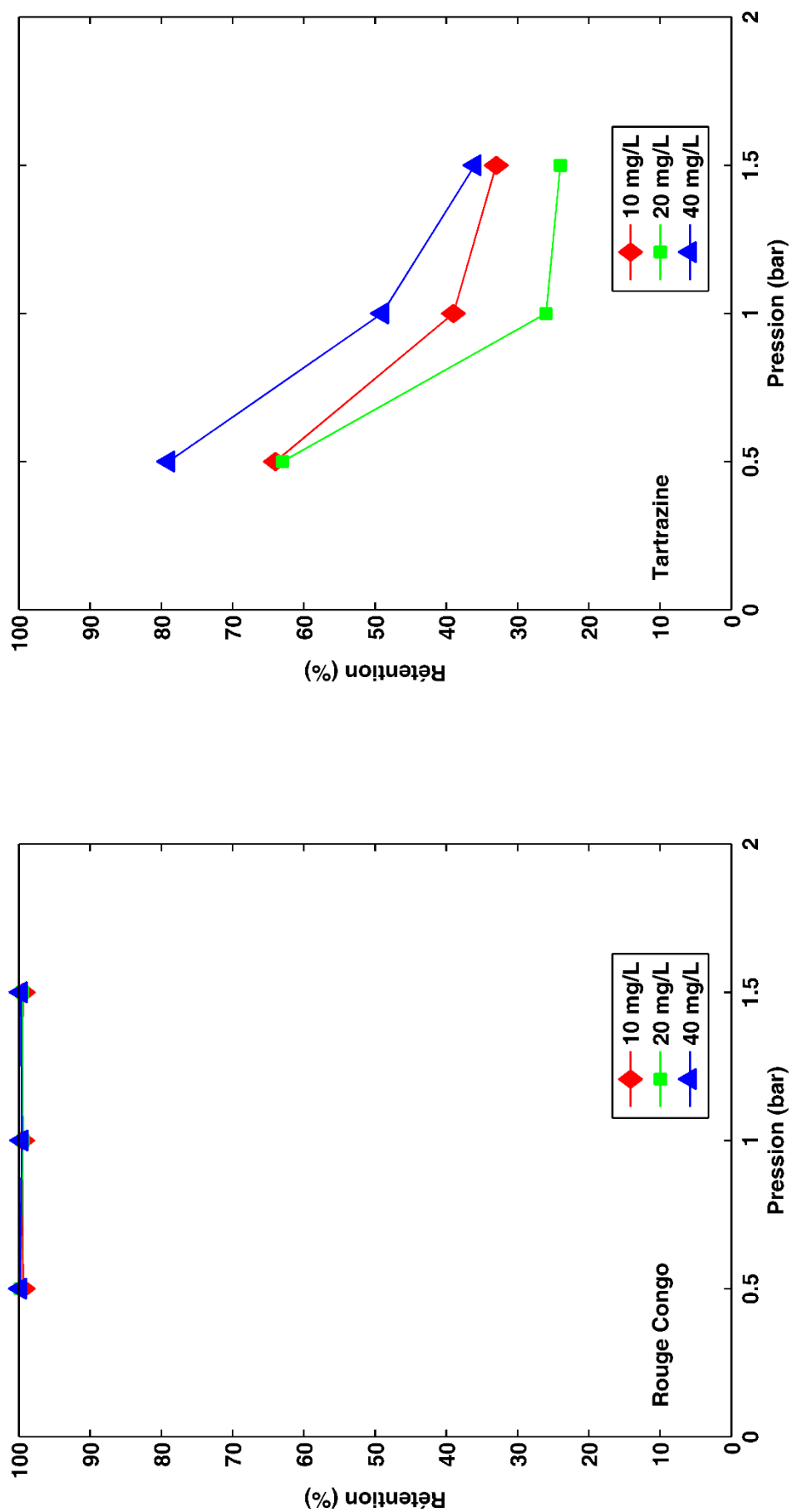


Figure 3.15 : Effet de la pression transmembranaire sur la rétention du Rouge Congo et de la Tartrazine pour la membrane.

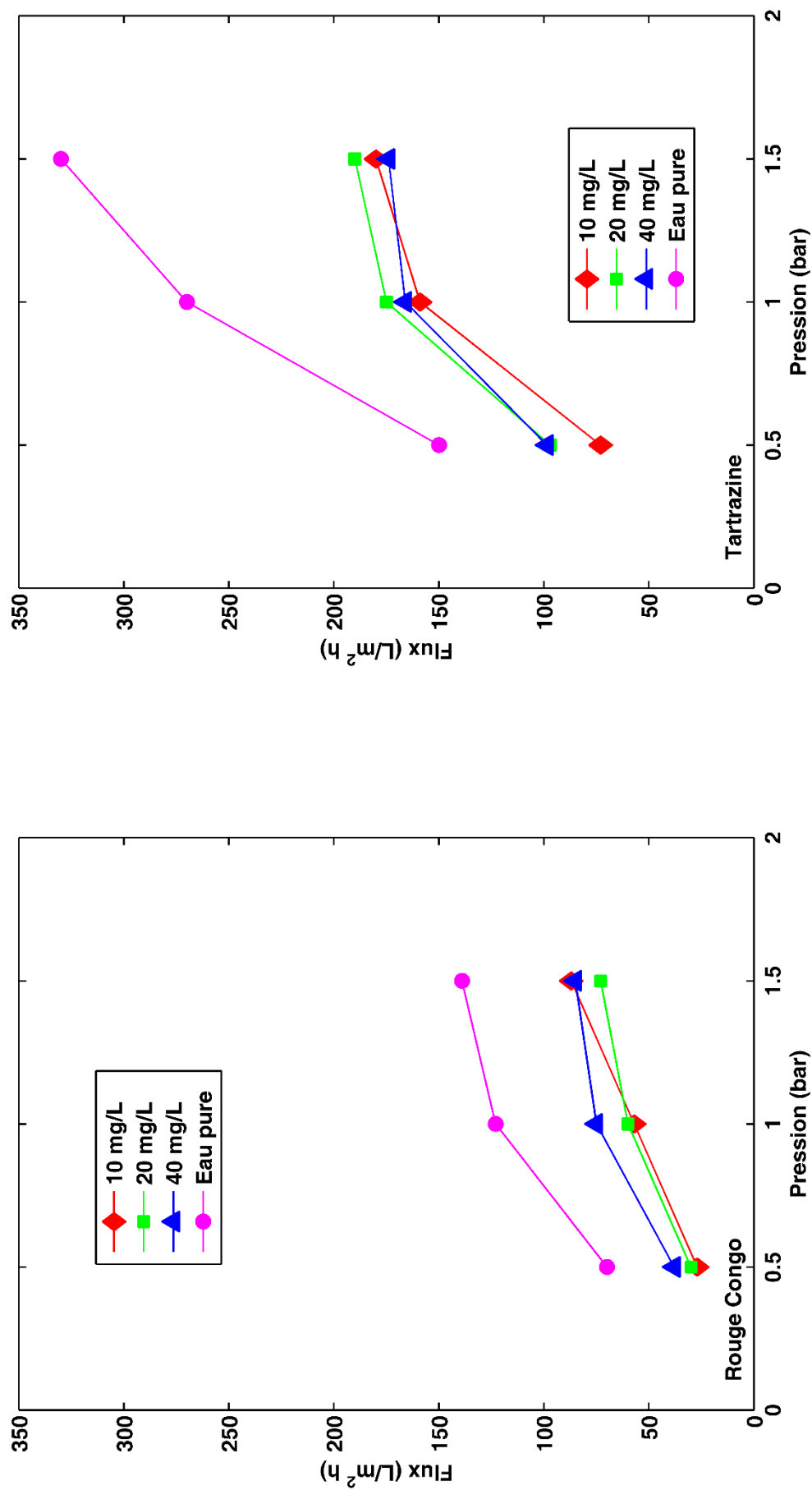


Figure 3.16 : Effet de la pression sur le flux de perméat d'eau pure et de solutions aqueuses de rouge Congo et de Tartrazine à travers la membrane photocatalytique.

Pour accéder à l'impact de la concentration de polluants sur les performances de la membrane photocatalytique et sur ses propriétés antisalissures, une solution de Rouge Congo a été filtrée à différentes concentrations. Il n'y avait pas de différences significatives dans les concentrations d'effluents polluants entre les concentrations alimentaires faibles et élevées de Rouge Congo (c.-à-d. 10, 20 et 40 mg / L) (Figure 3.17). On peut soutenir que cela était dû aux propriétés antisalissures de la membrane photocatalytique chargée négativement. Des résultats similaires ont été trouvés par Molinari *et al.* [118]. La figure 3.18 montre une différence entre la Tartrazine et le Rouge Congo. La rétention de Tartrazine augmentait à des concentrations plus élevées. Par exemple, de 10 à 20 mg/L, la rétention était d'environ 65%, tandis qu'à 40 mg/L, la rétention augmentait à 80%. À une concentration de colorant plus élevée, l'accumulation de colorant à la surface de la membrane a probablement augmenté, réduisant ainsi le flux [119].

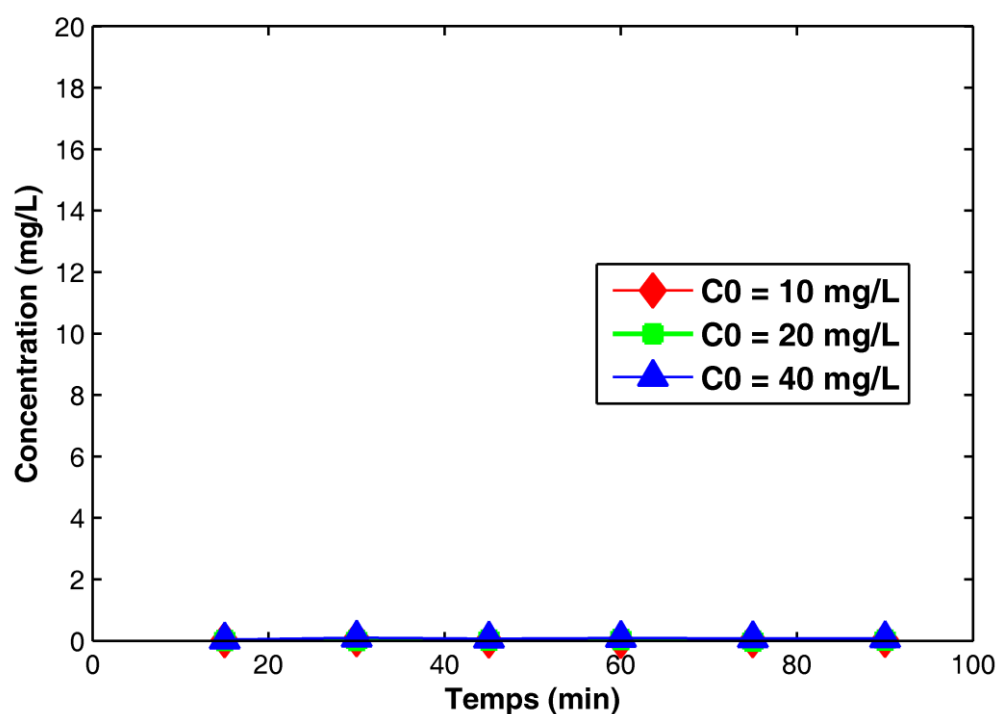


Figure 3.17 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination du Rouge Congo par filtration à l'aide d'une membrane photocatalytique.

La figure 3.19 illustre les changements de concentration en Rouge Congo dans le perméat avec le temps en utilisant la membrane photocatalytique M1. Il y avait un effet significatif à pH = 10 pendant les 45 premières minutes. Cependant, il y avait peu d'effet apparent à pH 4 à 7. Les trois polluants se sont comportés de la même manière après 45 minutes. Ainsi, la rétention du Rouge Congo par la membrane M1 n'a pas été significativement affectée par la variation du pH

après un temps de contact initial, contrairement aux polluants de nature ionique monovalente et bivalente, où le taux de rejet est affecté par la valeur du pH [120].

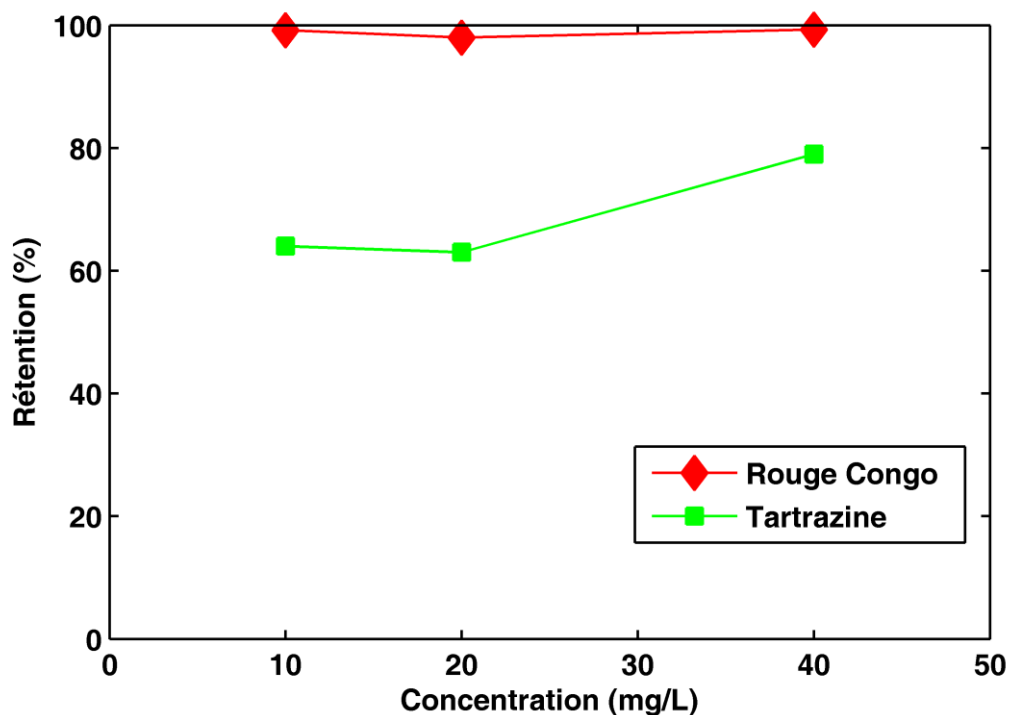


Figure 3.18 : Effet de la concentration initiale sur la rétention du Rouge Congo et de la Tartrazine.

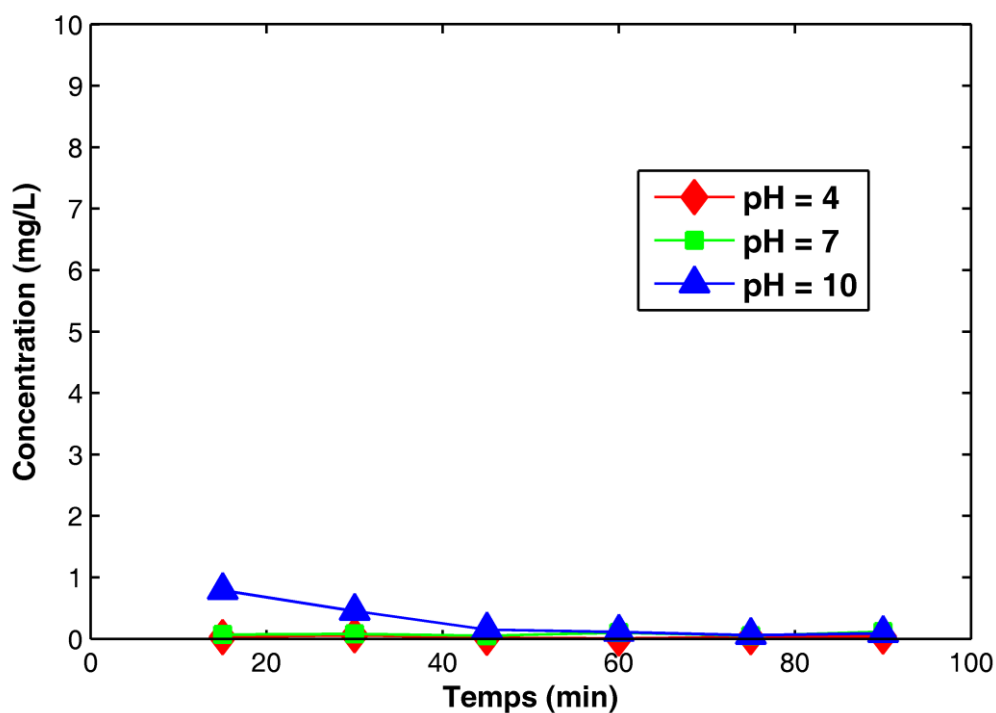


Figure 3.19 : Effet du pH sur la concentration de Rouge Congo dans le perméat lors de la filtration avec la membrane photocatalytique M1 ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $P = 0.5 \text{ bar}$).

c) Application de membranes photocatalytiques pour l'élimination des bactéries des eaux usées

Dans les expériences préliminaires sur la membrane photocatalytique avec les eaux usées, il y avait une réduction significative de la bactérie (c.-à-d., *Escherichia coli* et *Streptococcus* sp.) due au traitement. L'eau prélevée sur un effluent de drainage (conductivité = 11.18 ms/cm) a donné une turbidité de 9.61 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) avant filtration et 0.17 NTU dans le perméat après filtration à l'aide de la membrane M1. La conductivité, cependant, a très peu diminué en raison de la filtration. La conductivité avant et après filtration était de 11.18 et 10.21 ms/cm, respectivement. L'absence de changement était vraisemblablement due à la rétention de matière organique et à la présence de cations bivalents ou monovalents qui ont été retenus. Cependant, la perméabilité à l'eau pure (PWP) de la membrane a diminué de plus de moitié, passant de 140 à 67 L/hm² et était probablement due au phénomène de colmatage par des algues et des microorganismes résistants à la dégradation photo-catalytique. L'élimination des algues et des micro-organismes nécessitera un prétraitement.

Une solution riche de deux espèces bactériennes, *Escherichia coli* et *Streptococcus* sp. a été filtrée à travers la membrane M1. Après comptage sur gélose nutritive, par la méthode MPN (Most Probable Number), les résultats obtenus ont montré une diminution des deux cultures dans le perméat à environ 240 cfu/mL. De plus, il a été noté que les populations microbiennes dans le rétentat étaient innombrables.

3.3 Conclusions

Les membranes à feuilles plates nano-composites TiO₂-PVDF / PMMA résultantes avaient une perméabilité et une porosité élevées qui pourraient retenir des molécules organiques telles que le Rouge Congo (PM 696.66 g/mol), et sont donc des excellents candidats pour une utilisation dans le traitement des eaux usées de l'industrie pharmaceutique.

Les résultats ont révélé une excellente élimination du Rouge Congo avec 99% d'élimination et 81% pour la Tartrazine. Cependant, une diminution de seulement 15% a été observée pour la ciprofloxacine. Ce comportement suggère que le processus de séparation dépend de facteurs autres que le seuil de poids moléculaire de la membrane (MWCO), comme la charge. Les résultats suggèrent que la charge négative sur la membrane hydrophile joue un rôle important dans le processus de rejet. En plus des performances de filtration, le TiO₂ dans la matrice polymère possède des propriétés anti-salissures.

Dans les expériences avec les eaux usées, il y a eu une réduction significative de la concentration de bactéries (*Escherichia coli* et *Streptococcus* sp.) observées.

Les pressions de service (0.5 à 1.5 bar) n'ont pas d'effet significatif sur la rétention des polluants. Dans tous les cas, le flux de perméat a été augmenté en augmentant la pression de fonctionnement et diminué en augmentant la concentration organique. Dans des conditions opératoires similaires, le pH a montré une influence variable sur la rétention des molécules polluantes modèles sans influence significative observée pour la Tartrazine, la ciprofloxacine et le Congo Rouge.

Des études complémentaires sont encore nécessaires pour tirer parti du potentiel des membranes photocatalytiques et développer leurs performances anti-colmatage.

Conclusion Générale

Le but de ce travail était d'approfondir les connaissances sur les procédés de filtration membranaires qui constitue la dernière étape de traitement des eaux usées. C'est une technique de séparation ou de purification.

La première partie de cette étude compréhensive a été consacrée à la préparation des membranes, le choix des matériaux et la formulation des colloïdons ainsi que la technique d'inversion de phase utilisée pour la préparation des membranes sont sélectionnées selon les principes de chimie verte et de développement durable au niveau du laboratoire EVER à l'UNES où nous avons préparé des membranes nanocomposites à base de PMMA et de PVDF comme polymères. Nous avons utilisé le photocatalyseur TiO_2 avec usage du TEP comme solvant vert.

Le PVDF est un polymère qui résiste au vieillissement et aux rayons ultraviolets nécessaires à la photocatalyse, il confère une charge négative à la surface des membranes ce qui permet d'éliminer les molécules de même charges, ce qui est le cas pour la majorité des polluants organiques existants pour la plupart d'entre eux sous forme de sels, mais aussi les bactéries qui ont des parois de charge négative à cause de la présence de l'acide mucolique au niveau de ses membranes plasmiques.

Le choix de TiO_2 pour être incorporé dans la matrice des membranes est justifié par son grand pouvoir oxydant vis-à-vis des substances organiques responsables du phénomène de colmatage et des ions de métaux lourds en formes moins toxiques. Le TiO_2 est aussi moins cher, non toxique et son énergie d'activation est faible.

La membrane préparée avec 14% de polymère et 2.5% de TiO_2 , immergée dans le bain de coagulation durant 2 secondes avec une humidité et température adéquates, a une structure spongieuse sans macrovides et des tailles de pores qui rangent dans le domaine d'ultra-microfiltration avec un bas seuil de coupure qui peut éliminer des petites molécules récalcitrantes telles que les médicaments ; les antibiotiques ; les pesticides et autres,...

L'étude des membranes nécessite obligatoirement des techniques de caractérisation et des méthodes de dosage. La microscopie électronique à balayage est un test clef qui met en évidence la morphologie de la face supérieure et la face inférieure ainsi que les coupes transversales pour voir la symétrie des membranes. Les membranes préparées ont une structure spongieuse symétrique avec de petits pores interconnectés sous forme de doigts de gants ; les nanoparticules de TiO_2 sont bien réparties et la taille des pores est de l'ordre de 90 μm .

La mesure de l'angle de contact (hydrophilie), la porosité et la perméabilité à l'eau pure sont aussi des tests importants qui permettent d'explorer les performances des membranes.

La dernière étape de cette étude était les tests de filtration. L'utilisation d'un pilote de filtration tangentielle limite le phénomène de fouling et permet le passage des rayons UV à travers une fenêtre en quartz.

Les polluants-modèles (le Rouge Congo, la Tartrazine et la Ciprofloxacine) utilisés dans les tests de filtration ont été choisis en fonction de la présence d'une technique de dosage et en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et électriques.

Les tests de filtration ont montré que les membranes utilisées ne retiennent pas la Ciprofloxacine et il retient complètement le rouge Congo, ce qui peut être expliqué par l'exclusion stérique des membranes.

La Tartrazine est retenue à 88% alors qu'elle a un poids moléculaire et une taille plus petits que celles de la Ciprofloxacine, ceci peut s'expliquer par la présence de charges négatives sur la Tartrazine, sur la surface des membranes et à l'intérieur des pores, ce qui empêche leur passage ; alors que la molécule de la Ciprofloxacine est neutre.

L'impact des conditions opératoires sur les paramètres de filtration est faible. Le pH n'influe pas sur le taux de rétention des trois polluants, il fallait l'ajuster et bien contrôler au pH isoélectrique de ces molécules pour avoir des molécules sans charges qui peuvent traverser la membrane ce qui n'est pas possible dans les conditions opératoires au sein du laboratoire.

La perméabilité diminue en augmentant la pression de la pompe ce qui est dû à la présence d'un support métallique sous la membrane qui bloque le flux d'eau à travers la membrane une fois la pression augmente.

Nos choix de matériaux notamment le PVDF et le PMMA en tant que polymères et du TiO₂ comme photocatalyseur étaient bénéfiques pour l'amélioration des performances des membranes préparées. L'utilisation du solvant vert le TEP à un impact positif sur la préservation des écosystèmes.

Les techniques de caractérisations et de dosages utilisées étaient fiables et précises et ont permis de récolter le maximum de données sur la morphologie des membranes et leurs performances et de suivre la cinétique de l'élimination des polluants et la mesure des différents paramètres de pH ; température ; conductivité ; turbidité ; absorbance UV ; colorimétrie ainsi que les techniques bactériologiques, malheureusement d'autres techniques (Zetamètre, OCT, FTIR...) manquent à ce travail.

Le choix des polluants et des conditions opératoires à étudier était aussi judicieux ce qui a permis une bonne compréhension du processus de filtration membranaire.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses, surtout dans le domaine des énergies renouvelables et de chimie verte telle que la production d'hydrogène. La préparation des membranes en remplaçant le TiO₂ par des enzymes, des huiles essentielles, des anticorps, des chélateurs, des amorces d'ADN ou d'ARN à des fins de diagnostic, de séparation et de purification. Il s'agit aussi de tester de nouveaux matériaux et de nouvelles configurations de PMRs et de modes de filtration.

Bibliographie

- [1] Nasser Ghalwa M. A.; Nader Farhat B. Removal of imidacloprid pesticide by electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes. *J. Environ. Anal. Chem.* **2015**, 2, 1-7.
- [2] Coronado, J. ; Fresno, F. ; Hernández-Alonso, M.D. ; Portela, R. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Springer-Verlag London, 2013.
- [3] Nozik, A. J. Photochemical diodes. *Appl Phys Lett.* **1977**, 30, 567–570.
- [4] Linsebigler, Amy L.; Lu, Guangquan.; Yates, John T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews.* **1995**, 95, 735–758.
- [5] Karvinen, S.; Hirva, P.; Pakkanen, T.A. Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM.* **2003**, 626, 271–277.
- [6] Daneshvar, N; Salari, D; Khataee, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **2004**, 162, 317–322.

- [7] Baker, R. *Microfiltration, in Membrane Technology and Applications*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Ltd, California., 2012,
- [8] Crittenden, J. ; Trussell, R. ; Hand, D. ; Howe, K. ; Tchobanoglous, G. *Principles of Water Treatment*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey. 2012.
- [9] Perry, R. H. ; Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th Edition, McGraw-Hill Professional, New York. 2007, p. 2072.
- [10] Kenna, E.; Zander, A. 2000, *Current Management of Membrane Plant Concentrate*, American Waterworks Association, Denver. 2000, p.14.
- [11] Valentas J. ; Rotstein E ; Singh, P. *Handbook of Food Engineering Practice*, CRC Press LLC, Florida, 1997, p.202.
- [12] Starbard, N. 2008, *Beverage Industry Microfiltration*, Wiley Blackwell, Iowa. 2008, p.4.
- [13] Cheryan, M. 1998, *Fouling and Cleaning in Ultrafiltration and Microfiltration Handbook* 2nd Edition., CRC Press, Florida, 1998, p.1-9.
- [14] Yagnaseni Roy ; David M. Warsinger ; John H. Lienhard. V. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes : Diffusion, convection and electromigration. *Desalination*. **2017**, 420, 241–257.
- [15] Baker, L.A.; Martin. *Nanotechnology in Biology and Medicine : Methods, Devices and Applications. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. **2007**, 9, 1–24.
- [16] Appel P. Yu. ; Blonskaya I. V.; Dmitriev S.N.; Orelovitch O. L.; Sartowska. B. Structure of Polycarbonate Track-Etch: Origin of the "Paradoxical" Pore Shape. *Journal of Membrane Science*. **2006**, 282, 393–400.
- [17] Warsinger, David M.; Tow, Emily W.; Nayar, Kishor G.; Maswadeh, Laith A.; Lienhard V, John H. Energy efficiency of batch and semi-batch (CCRO) reverse osmosis desalination. *Water Research*. **2016**, 106, 272–282.
- [18] Crittenden John; Trussell Rhodes; Hand David; Howe Kerry ; Tchobanoglous George (2005). *Water Treatment Principles and Design*, 2nd Edition, John Wiley and Sons. New Jersey. 2005.

- [19] Panagopoulos Argyris; Haralambous Katherine-Joanne; Loizidou Maria. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Science of the Total Environment*. **2019**, 693, 133545.
- [20] Inc. Metcalf & Eddy ; George Tchobanoglous ; Franklin L. Burton ; H. David Stensel. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York., 2004.
- [21] Cheryan, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Lancaster, PA. : Echnomic Publishing Co., Inc., 1998.
- [22] Intratec. *Membranes on Polyolefins Plants Vent Recovery*. Intratec Solutions, 2012.
- [23] Zhang, Q. M. ; Bharti, V. ; Kavarnos, G. ; Schwartz, M. (2002). Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers, *Encyclopedia of Smart Materials*, John Wiley & Sons, 2002, 1-2, 807–825.
- [24] Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*. **1969**, 8, 975–976.
- [25] Lolla, Dinesh; Gorse, Joseph; Kisielowski, Christian; Miao, Jiayuan; Taylor, Philip L.; Chase, George G.; Reneker, Darrell H. Polyvinylidene fluoride molecules in nanofibers, imaged at atomic scale by aberration corrected electron microscopy. *Nanoscale*. **2015**, 8, 120–128.
- [26] Lolla, Dinesh; Lolla, Manideep; Abutaleb, Ahmed; Shin, Hyeon U.; Reneker, Darrell H.; Chase, George G. Fabrication, Polarization of Electrospun Polyvinylidene Fluoride Electret Fibers and Effect on Capturing Nanoscale Solid Aerosols. *Materials*. **2016**, 9, 671.
- [27] Ordoñez, J.; Gago, E. J.; Girard, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2016**, 60, 195–205.
- [28] Plastic Pipe Solutions. *PVDF Performance & Characteristics Data*. Technical Report.
- [29] Arkema, Inc. Innovative Chemistry. *Physical and Mechanical Properties*. Technical Report.
- [30] DeFriend K. A. ; Wiesner M. R. ; A. R. Barron. Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles. *J. Membr. Sci.*, **2003**, 224, 11–28.

- [31] I. Mohmood, C. B. Lopes, I. Lopes, I. Ahmad, A. C. Duarte and E. Pereira, Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, 20, 1239–1260. 32
- [32] C. P. Athanasekou, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, K. Kordatos, V. Likodimos and P. Falaras, Very efficient composite titania membranes in hybrid ultrafiltration/photocatalysis water treatment processes. *J. Membr. Sci.*, **2012**, 392, 192–203.
- [33] A. K. Geim, Graphene: status and prospects, *Science*, **2009**, 324, 1530–1534.
- [34] Morales-Torres, S.; Pastrana-Martínez, L.M.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L.; Silva, A.M.T. Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts — A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, 19, 3676–3687.
- [35] Liu, H.; Wang, H.; Zhang, X. Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (2), 249–254.
- [36] Han Y., Xu Z. ; Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 3693–3700.
- [37] Brady-Estevez A. S. ; Schnoor M. H. ; Kang S.; Elimelech M. SWNT– MWNT hybrid filter attains high viral removal and bacterial inactivation. *Langmuir*, **2010**, 26, 19153–19158.
- [38] Rahaman S., Vecitis C. D.; Elimelech M. Electrochemical carbon-nanotube filter performance toward virus removal and inactivation in the presence of natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 1556–1564.
- [39] Srivastava A. ; Srivastava O. N. ; Talapatra S. ; Vajtai R.; P. M. Ajayan., Carbon nanotube filters. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 610–614
- [40] Khulbe K. C. ; Kruczek B. ; Chowdhury G. ; Gagne S. ; Matsuura T. ; Verma S. P. Characterization of membranes from PPO by Raman scattering and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.*, **1996**, 111, 57–70.
- [41] Khulbe K. C. ; Matsuura T. ; Kim H. J. Raman scattering of PPO membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 2558–2560.
- [42] Lamsal R. ; Harroun S. G. ; Brosseau C. L. ; Gagnon G. A. Use of surface enhanced Raman spectroscopy for studying fouling on nanofiltration membrane. *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, 96, 7–11.

- [43] Chen P. ; Cui L. ; Zhang K. Surface-enhanced Raman spectroscopy monitoring the development of dual-species biofouling on membrane surfaces. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 473,28-35.
- [44] Rana D. ; Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2448–2471.
- [45] Liu F. ; Hashim N. A. ; Liu Y. ; Abed M. R. M. ; Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *J. Membr. Sci.*, **2011**, 375, 1–27.
- [46] Nanda D. ; Tung K.-L. ; Li ; Lin N.-J. ; Chuang C.-J. Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and performance of nanofiltration membranes for water softening. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 349, 411–420.
- [47] Vyas B. B. ; Ray P. Preparation of nanofiltration membranes and relating surface chemistry with potential and topography: application in separation and desalting of amino acids. *Desalination*, **2015**, 362, 104–116.
- [48] Hagmeyer G. ; Gimbel R. Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements. *Sep. Purif. Technol.*, **1999**, 15,19–30.
- [49] Wyart Y. ; Georges G. ; Demie C. ; Amra C. ; Moulin P. Membrane characterization by microscopic methods: Multiscale structure. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 315,82–92.
- [50] Abdullah S. Z. ; Berube P. R.; Horne D. J. SEM imaging of membranes: Importance of sample preparation and imaging parameters. *J. Membr. Sci.*, **2014**, 463, 113–125.
- [51] Macchione M. ; Jansen J. C. ; Drioli E. The dry phase inversion technique as a tool to produce highly efficient asymmetric gas phase separation membranes of modified PEEK. Influence of temperature and air circulation. *Desalination*, **2006**, 192, p. 132-141
- [52] Caneba G. T. ; Soong D.S. Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 1. Experimental study of membrane structure formation. *Macromolecules*, **1985**, 18, 2538-2545.
- [53] Matsuyama H. ; Yuasa M. ; Kitamura Y. ; Teramoto M. ; Lloyd D.R. Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation. *J. Membrane Sci.*, **2000**, 179, 91-100.
- [54] Porter M. C. *Handbook of industrial membrane technology*. Noyes publications, 1990.

- [55] Deshmukh S. P. ; Li K. Effect of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes. *J. Membrane Sci.*, **1998**, 150, 75-85.
- [56] Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [57] Torrestiana-Sanchez B. ; Ortiz-Basurto R.I. ; Brito-De La Fuente E. Effects of non-solvents properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, **1999**, 152, 19-28.
- [58] Yeow M. L. ; Liu Y. ; Li K. Preparation of porous PVDF hollow fibre membrane via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO₄) as an additive. *J. Membrane Sci.*, **2005**, 258, p. 16-22.
- [59] Tasselli F. ; Jansen J. C. ; Sidari F. ; Drioli E. Morphology and transport property of control of modified PEEKWC hollow fiber membranes prepared from PEEKWC/PVP blends : influence of the relative humidity in the air gap. *J. Membrane Sci.*, **2005**, 255, 13-22.
- [60] Khayet M. ; Garcia-Payo M. C. ; Qusay F.A. ; Khulbe K. C. ; Feng C. Y. ; Matsuura T. Effect of gas type on structural morphology and performance of hollow fibers. *J. Membrane Sci.*, **2008**, 311, 259-269.
- [61] Menut P. *Étude du procédé d'élaboration de membranes poly(ether-imide) par inversion de phase induite par des vapeurs de non-solvant : relations entre paramètres du procédé, cinétiques de transfert et structuration du matériau*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2003.
- [62] Meng, Fangang; Yang, Fenglin; Shi, Baoqiang; Zhang, Hanmin. A comprehensive study on membrane fouling in submerged membrane bioreactors operated under different aeration intensities. *Separation and Purification Technology*. **2008**, 59 91–100.
- [63] Warsinger, David M.; Tow, Emily W.; Maswadeh, Laith A.; Connors, Grace B.; Swaminathan, Jaichander; Lienhard V, John H. Inorganic fouling mitigation by salinity cycling in batch reverse osmosis". *Water Research*. **2018**, 137, 384–394.
- [64] Jump up to: a b Tow, Emily W.; Warsinger, David M.; Trueworthy, Ali M.; Swaminathan, Jaichander; Thiel, Gregory P.; Zubair, Syed M.; Myerson, Allan S.; Lienhard V, John H. Comparison of fouling propensity between reverse osmosis, forward osmosis, and membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. **2018**, 556: 352–364.

- [65] Warsinger, David M.; Swaminathan, Jaichander; Guillen-Burrieza, Elena; Arafat, Hassan A.; Lienhard V, John H. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. *Desalination*. **2015**, 356, 294–313.
- [66] Hong, Seungkwan; Elimelech, Menachem. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. **1997**, 132, 159–181.
- [67] Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*, England: John Wiley & Sons Ltd. 2004.
- [68] Choi, H., Zhang, K., Dionysiou, D.D., Oerther, D.B. & Sorial, G.A. Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. *J. Separation and Purification Technology*. **2005**, 45, 68–78.
- [69] Warsinger, David M.; Tow, Emily W.; Swaminathan, Jaichander; Lienhard V, John H. Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate. *Journal of Membrane Science*. **2017**, 528, 381–390.
- [70] Ghosh, R. *Principles of Bioseparation Engineering*, World Scientific Publishing Pvt Ltd, 2006.
- [71] Liberman, Boris. Three methods of forward osmosis cleaning for RO membranes. *Desalination*. **2018**, 431: 22–26.
- [72] Warsinger, David M.; Servi, Amelia; Connors, Grace B.; Mavukkandy, Musthafa O.; Arafat, Hassan A.; Gleason, Karen K.; Lienhard V, John H. Reversing membrane wetting in membrane distillation: comparing dryout to backwashing with pressurized air. *Environmental Science: Water Research & Technology*. **2017**, 3, 930–939.
- [73] Mozia S. ; Darowna D. ; Szyman'ski K. ; Grondzewska S. ; Borchert K. ; Wróbel R. ; Morawski A. W. Performance of two photocatalytic membrane reactors for treatment of primary and secondary effluents, *Catal. Today*. **2014**, 236, 135–145.
- [74] Lee A. ; Choo K. H. ; Lee C. H. ; Lee H. I. ; Hyeon T. ; Choi W. ; Kwon H. H. Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO₂ photocatalysts in drinking water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1712–1719.

- [75] Choo K. H., Chang D. I., Park K.W., Kim M. H. Use of an integrated photocatalysis/hollow fiber microfiltration system for the removal of trichloroethylene in water, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 183–190.
- [76] Rout, P.R.; Zhang, T.C.; Bhunia, P.; Surampalli, R.Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* **2020**, 753, 141990.
- [77] Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D.A.; Holliger, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* **2015**, 2, 457–487.
- [78] Rodriguez-Narvaez, O.M.; Peralta-Hernandez, J.M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E.R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* **2017**, 323, 361–380.
- [79] Deng, Y.; Zhao, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Curr. Pollut. Rep.* **2015**, 1, 167–176.
- [80] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* **2009**, 147, 1–59.
- [81] Al-Dawery, S.K. Photo-catalyst degradation of tartrazine compound in wastewater using TiO₂ and UV light. *J. Eng. Sci. Technol.* **2013**, 8, 683–691.
- [82] Da Silva, S.W.; Klauck, C.R.; Siqueira, M.A.; Bernardes, A.M. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 282, 241–248.
- [83] Mierzwa, J.C.; Rodrigues, R.; Teixeira, A.C.S.C.; Ameta, I.S.C.; Ameta, R. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2018; pp. 13–48.
- [84] Amor, C.; Marchão, L.; Lucas, M.S.; Peres, J.A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water* **2019**, 11, 205.

- [85] Fernandes, A.; Mako's, P.; Wang, Z.; Boczkaj, G. Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chem. Eng. J.* **2020**, *391*, 123488.
- [86] Norman, N.; Anthony, L.; Fane, G.; Ho, W.S.W.; Matsuura, T. *Advanced Membrane Technology and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [87] Goh, P.S.; Wong, T.W.; Lim, J.W.; Ismail, A.F.; Hilal, N. Chapter 9-Innovative and sustainable membrane technology for wastewater treatment and desalination application. *Innov. Strateg. Environ. Sci.* **2020**, 291–319.
- [88] Khalil, A.M.; Schäfer, A.I. Cross-linked β -cyclodextrin nanofiber composite membrane for steroid hormone micropollutant removal from water. *J. Membr. Sci.* **2021**, *618*, 118228.
- [89] Cseri, L.; Topuz, F.; Abdulhamid, M.A.; Alammari, A.; Budd, P.M.; Szekely, G. Electrospun Adsorptive Nanofibrous Membranes from Ion Exchange Polymers to Snare Textile Dyes from Wastewater. *Adv. Mater. Technol.* **2021**, 2000955.
- [90] Ahdab, Y.D.; Rehman, D. Brackish water desalination for greenhouses: Improving groundwater quality for irrigation using monovalent selective electrodialysis reversal. *J. Membr. Sci.* **2020**, *610*, 118072.
- [91] Abdulaziz, A.; Sang-Hee, P.; Izwaharyanie, I.; Deepak, A.; Tibor, H.; Ludovic, F.D.; Hong Ngee, L.; Gyorgy, S. Architecting neonicotinoid-scavenging nanocomposite hydrogels for environmental remediation. *Appl. Mater. Today* **2020**, *21*, 100878.
- [92] Sun, C.; Zhang, N.; Li, F.; Ke, G.; Song, L.; Liu, X.; Liang, S. Quantitative analysis of membrane fouling mechanisms involved in microfiltration of humic acid–protein mixtures at different solution conditions. *Water* **2018**, *10*, 1306.
- [93] Galiano, F.; Figoli, A.; Deowan, S.A.; Johnson, D.; Altinkaya, S.A.; Veltri, L.; De Luca, G.; Mancuso, R.; Hilal, N.; Gabriele, B.; et al. A step forward to a more efficient wastewater treatment by membrane surface modification via polymerizable bicontinuous microemulsion. *J. Membr. Sci.* **2015**, *482*, 103–114.
- [94] Molinari, R.; Lavorato, C.; Argurio, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catal. Today* **2017**, *281*, 144–164.

- [95] Benhabiles, O.; Mahmoudi, H.; Lounici, H.; Goosen, M.F.A. Effectiveness of a photocatalytic organic membrane for solar degradation of methylene blue pollutant. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 14067–14076.
- [96] Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D.D. Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination* **2007**, *202*, 199–206.
- [97] Figoli, A.; Ursino, C.; Galiano, F.; Di Nicolò, E.D.; Campanelli, P.; Carnevale, M.C.; Criscuoli, A. Innovative hydrophobic coating of perfluoropolyether (PFPE) on commercial hydrophilic membranes for DCMD application. *J. Membr. Sci.* **2017**, *522*, 192–201.
- [98] Hsu, C.H.; Venault, A.; Huang, Y.T.; Wu, B.W.; Chou, C.J.; Ishihara, K.; Chang, Y. Toward antibiofouling PVDF membranes. *Langmuir* **2019**, *35*, 6782–6792.
- [99] Romanos, G.E.; Athanasekou, C.P.; Likodimos, V.; Aloupogiannis, P.; Falaras, P. Hybrid Ultrafiltration/Photocatalytic Membranes for Efficient Water Treatment. *Ind. Eng. Chem.* **2013**, *52*, 13938–13947.
- [100] Li, X., Lu, X. Morphology of polyvinylidene fluoride and its blend in thermally induced phase separation process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2944–2952.
- [101] Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*; Wiley Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [102] Matindi, C.N.; Hu, M.; Kadanyo, S.; Ly, Q.V.; Gumbi, N.N.; Dlamini, D.S.; Li, J.; Hu, Y.; Cui, Z.; Li, J. Tailoring the morphology of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsions using TiO₂ nanoparticles. *J. Membr. Sci.* **2021**, *620*, 118868.
- [103] Yu, J.; Zhang, Y.; Chen, J.; Cui, L.; Jing, W. Solvothermal-induced assembly of 2D-2D rGO-TiO₂ nanocomposite for the construction of nanochannel membrane. *J. Membr. Sci.* **2020**, *600*, 117870.
- [104] Figoli, A.; Simone, S.; Drioli, E.; Hilal, I.N.; Ismail, A.F.; Wright, C. *Membrane Fabrication*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2015; pp. 1–42.
- [105] Marino, T.; Blefari, S.; di Nicolò, E.; Figoli, A. A more sustainable membrane preparation using triethyl phosphate as solvent. *Green Process. Synth.* **2017**, *6*, 295–300.

- [106] Mozia, S.; Darowna, D.; Przepiórski, J.; Morawski, A.W. Evaluation of performance of hybrid photolysis-DCMD and photocatalysis-DCMD systems utilizing UV-C radiation for removal of diclofenac sodium salt from water. *Pol. J. Chem. Technol.* **2013**, *15*, 51–60.
- [107] Benhabiles, O.; Galiano, F.; Marino, T.; Mahmoudi, H.; Lounici, H.; Figoli, A. Preparation and characterization of TiO₂-PVDF/PMMA blend membranes using an alternative non-toxic solvent for UF/MF and photocatalytic application. *Molecules* **2019**, *24*, 724.
- [108] Said, M.; Nasir, S.; Priadi, D.P. The Effect of Pressure and Time Operation of Gasing River Water Treasure on Pollutant Concentration by Using Ceramic Membrane Separation. *Sriwij. J. Environ.* **2018**, *3*, 47–54.
- [109] Marino, T.; Russo, F.; Figoli, A. The Formation of polyvinylidene fluoride membranes with tailored properties via vapour/nonsolvent induced phase separation. *Membranes* **2018**, *8*, 71.
- [110] Wang, L.; Yong, W.F.; Yu, L.E.; Chung, T. Design of high efficiency PVDF-PEG hollow fibers for air filtration of ultrafine particles. *J. Membr. Sci.* **2017**, *535*, 342–349.
- [111] Drelich, J.; Chibowski, E. Superhydrophilic and superwetting surfaces: Definition and mechanisms of control. *Langmuir* **2010**, *26*, 18621–18623.
- [112] De Zárate, J.M.O.; Peña, L.; Mengual, J.I. Characterization of membrane distillation membranes prepared by phase inversion. *Desalination* **1995**, *100*, 139–148.
- [113] Kim, Y.C.; Elimelech, M. Adverse impact of feed channel spacers on the performance of pressure retarded osmosis. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 4673–4681.
- [114] Arsuaga, J.M.; Sotto, A.; López-Muñoz, M.J.; Braeken, L. Influence of type and position of functional groups of phenolic compounds on NF/RO performance. *J. Membr. Sci.* **2011**, *372*, 380–386.
- [115] Revchuk, A.D.; Suffet, I.N. Ultrafiltration separation of aquatic natural organic matter: Chemical probes for quality assurance. *Water Res.* **2009**, *43*, 3685–3692.
- [116] Bandini, S.; Drei, J.; Vezzani, D. The role of pH and concentration on the ion rejection in polyamide nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2005**, *264*, 65–74.

- [117] Waeger, F.; Delhay, T.; Fuchs, W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *73*, 271–278.
- [118] Molinari, R.; Pirillo, F.; Falco, M.; Loddo, V.; Palmisano, L. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chem. Eng. Process.* **2004**, *43*, 1103–1114.
- [119] Koyuncu, I. Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effect of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination* **2002**, *143*, 243–253.
- [120] Qin, J.-J.; Oo, M.H.; Lee, H.; Coniglio, B. Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process. *J. Membr. Sci.* **2004**, *232*, 153–159.