



Université Salah Bounider Constantine 3
Faculté Génie des Procédés
Département Génie de L'Environnement

PROCEDES MEMBRANAIRES ET TRAITEMENT
DES EAUX

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences en Génie des procédés

Par
Mohamed BOUSSEMGHOUNE

Année Universitaire
2020/2021



Université Salah Boubnider Constantine 3
Faculté Génie des Procédés
Département Génie de L'Environnement

N° de Série :

N° d'ordre :

PROCEDES MEMBRANAIRES ET TRAITEMENT
DES EAUX

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences en Génie des procédés

Par
Mohamed BOUSSEMGHOUNE

Devant le Jury Composé de :

Sihem ARRIS	Présidente	Professeur	Université Salah Boubnider Constantine 3
Mustapha CHIKHI	Directeur de Thèse	Professeur	Université Salah Boubnider Constantine 3
Nawel OUTILI	Examinatrice	Professeur	Université Salah Boubnider Constantine 3
Kerroum DERBAL	Examineur	Professeur	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine
Hakim MADANI	Examineur	Professeur	Université Mustapha Benboulaïd Batna 2
Nabila KHELLAF	Examinatrice	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba

Année Universitaire

2020/2021

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience durant toutes ces longues années d'études, permis de mener à bien ce travail

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en deux parties ; La première au sein du laboratoire de L'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de Faculté de génie des procédés de l'université Salah Boubenider Constantine 3 Algérie sous la direction de Monsieur le Professeur Mustapha CHIKHI; Et la deuxième au sein du laboratoire de département de génie de l'environnement de l'université de Mersin Turquie sous la direction de Monsieur le Professeur Nadir DIZGE

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Pr Mustapha CHIKHI de m'avoir aidé à choisir le sujet de ma thèse. Je lui dois mes plus profonds remerciements Pour son encadrement aussi de m'avoir facilité la tâche pour accomplissement de cette thèse. Merci de m'avoir suivi ces six années de thèse, aussi pour votre embles accueil au sein de vos bureaux. Merci pour m'avoir aidé à chaque fois que j'en ai eu besoin ; Pour votre aide indispensable à la réalisation de ce travail. Merci pour la confiance que vous avez toujours mis en ma personne ainsi que vos considérables observations qui m'ont été nécessaires durant les moments difficiles de ces longues années de travail et qui ont été souvent au dépend de votre précieux temps. Merci pour avoir toujours établi de bonnes remarques, qui m'ont fait toujours avancer, Merci pour l'intérêt que vous avez eu pour ma thèse. Merci pour les discussions enrichissantes que nous avons eu ensemble, qui m'avaient toujours motivé pour perfectionner ce travail et à donner de mon mieux, Je vous serai toujours reconnaissant

Je remercie également Pr Nadir DIZGE, qui m'a bien accueilli et m'a beaucoup aidé durant mon stage en Turquie; et malgré la distance qui nous a séparé, j'ai toujours pu compter sur ses conseils pertinents. Sa disponibilité et son implication dans l'exploitation des résultats et sa participation dans les publications ont été d'un apport inestimable. Il été l'un des collaborateurs les plus important

Je tiens aussi à remercier Pr Sihem ARRIS la directrice de laboratoire de recherche pour m'avoir accueilli au laboratoire LIPE et aussi pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider le jury

Je remercie vivement mon très cher enseignant Pr Kerroum DERBAL de l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine pour avoir accepté de juger ce travail

Je suis aussi heureux de remercier sincèrement Pr Nawel OUTILI de l'université Salah Boubnider Constantine 3 d'avoir examiné cette thèse autant que membre de jury

Je tiens à remercier particulièrement Pr Hakim MADANI de l'université Mustapha Benboulaïd Batna 2 et Pr Nabila KHELLAF de l'université Badji Mokhtar Annaba pour leur déplacement et pour leur acceptation d'être parmi nous pour examiner ce travail

Je remercie et j'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Ferhat BOUZERARA Maître de Conférences de l'université de Jijel pour m'avoir initié à la préparation de la membrane céramique

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Fouzia CHIKHI Maître de Conférence de l'université Salah Boubnider Constantine 3 pour sa contribution dans ce projet. J'ai beaucoup apprécié votre attention et votre disponibilité. Merci pour l'aide à la partie de l'étude numérique et pour les explications très didactiques. Merci par les commentaires et suggestions d'améliorations dans ce manuscrit de thèse

Je remercie tous les enseignants de la faculté de génie des procédés de l'université Salah Boubnider Constantine 3 que j'ai eu l'honneur de collaborer avec eux pendant ces années chacun à son degré de collaboré

Je remercie les responsables du Centre Nationale de Recherche en Biotechnologie (CRBt) pour la mise à notre disponibilité les services de leurs laboratoires

Un grand merci à mes collègues et amis turques avec qui on a profité d'échange de connaissances et les expériences pratiques effectuées lors de mon séjour en Turquie et qui m'ont vivement soutenu : Yasin OZAY, Zeynep BILICI, Zelal ISIK, Ezgi BEZIRHAN ARIKAN, Pelin GÜLER. Sans oublier mes collègues et amis en Algérie : Khaled BATOUCHE, Abdelbaki RAMDANE, Abderrezzaq BENALIA, Bilal BOUCHEMOUT, Walid SERAGHNI, Nourelhouda BOUKAOUS, Mesaouda SAMAI

Un grand merci à ma belle-famille, à ma mère, à mon frère, à ma sœur pour leurs soutiens, qui sont toujours là pour m'aider à prendre les bonnes décisions

Dédicaces

Je dédie cette thèse

A ma mère, le symbole de force, l'école de mon enfance, l'exemple de ma vie qui a été mon ombre durant toutes ces années d'études, elle s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite et a veillée tout au long de ma vie à m'apporter de l'aide

A la mémoire de mon père

*A mon très cher frère : Mohamed Sabil et sa femme Leila
et leurs Enfants Tasnim, Aridj, Rached et Alerrahmane*

A ma très chère sœur : Soundousse

A moi-même et à tous ceux que j'aime

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse

Que dieu les gardes et les protèges

TABLE DES MATIERES

	Page
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES ABREVIATIONS	xvi
RESUME	xvii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
GENERALITES ET PROPRIETES DES EAUX.....	5
1.1 Distribution de l'eau sur la terre.....	5
1.2 Composition de l'eau.....	5
1.2.1 Substances minérales.....	5
1.2.2 Substances organiques.....	6
1.2.3 Impuretés.....	6
1.3 Paramètres de l'eau.....	6
1.3.1 Paramètres organoleptique.....	6
1.3.2 Paramètres physiques.....	7
1.3.3 Paramètres Chimiques.....	8
1.3.4 Paramètres de pollution.....	10
1.3.5 Paramètres indésirables.....	10
1.3.6 Paramètres de Minéralisation.....	10
1.3.7 Paramètres Toxiques.....	10
1.3.8 Paramètres Microbiologiques.....	11
1.4 Classification des eaux.....	11
1.4.1 Eaux superficielles.....	11
1.4.2 Eaux souterraines.....	12
1.4.3 Eaux de mer.....	12
1.5 Critères de potabilité d'une eau	12
1.5.1 Qualité microbiologique.....	12
1.5.2 Qualité chimique.....	12
1.5.3 Qualité physique et gustative.....	12
1.6 Traitement des eaux.....	13
1.6.1 Description générale d'une chaîne classique de traitement d'eaux de surface.....	13
1.6.2 Traitement des eaux de surface en Algérie.....	15
1.7 Quelques travaux réalisés sur le traitement des eaux par les procédés membranaires.....	16
Conclusion.....	17

CHAPITRE II

PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE	18
2.1 Définitions des procédés de séparation membranaire.....	19
2.1.1 Définition des membranes.....	19
2.1.2 Définition de Module.....	26
2.2 Classification des procédés de séparation membranaires.....	29
2.2.1 Procédés de séparation membranaire à gradient de pression.....	29
2.2.2 Procédés de séparation membranaire à gradient de potentiel électrique.....	31
2.3 Mode de fonctionnement.....	31
2.3.1 Filtration frontale.....	31
2.3.2 Filtration tangentielle.....	32
2.4 Paramètres de fonctionnement d'un procédé de séparation membranaire.....	33
2.5 Phénomènes de transport.....	34
2.5.1 Phénomène de polarisation de concentration.....	34
2.5.2 Phénomène de colmatage.....	37
2.6 Nettoyage.....	41
2.7 Consommation énergétique des procédés de séparation membranaires.....	41
2.8 Application des procédés de séparation membranaires.....	42

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES	44
3.1 Matériaux utilisés.....	45
3.1.1 Argile brute naturelle (kaolin).....	45
3.1.2 Liants organiques.....	46
3.2 Montages expérimentaux de filtration.....	47
3.2.1 Filtration frontale.....	47
3.2.2 Filtration tangentielle.....	48
3.3 Matériel et Méthodes de caractérisation et d'analyses.....	49
3.3.1 Analyse granulométrique.....	49
3.3.2 Surface spécifique et porosité.....	49
3.3.3 Diffraction des rayons X.....	50
3.3.4 Fluorescence aux rayons X.....	51
3.3.5 Spectroscopie UV-visible.....	51
3.3.6 Spectroscopie infrarouge.....	52
3.3.7 Spectroscopie Raman.....	53
3.3.8 Microscopie assistée par ordinateur.....	54
3.3.9 Microscopie Electronique à Balayage.....	55
3.3.10 Microscopie à force atomique.....	56
3.3.11 Mesure de l'angle de contact.....	57
3.3.12 Analyseur thermogravimétrique.....	58
3.3.13 Instrument à torche de combustion COT.....	59
3.3.14 Turbidimètre.....	60
3.3.15 Spectrophotomètre UV-visible DR 5000.....	61
3.3.16 Méthode de détermination des bactéries coliformes.....	62
3.3.17 Méthodes de détermination de l'efficacité de réduction du Chrome.....	62
3.3.18 Dosage de substances humiques.....	62

CHAPITRE VI

ETUDE EXPERIMENTALE.....	64
4.1 Membrane céramique tubulaire	64
4.1.1 Préparation de support membranaire.....	65
4.1.2 Caractérisation du support Membranaire.....	66
4.1.3 Utilisation du support membranaire tubulaire dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine.....	72
4.2 Membranes céramiques circulaires.....	84
4.2.1 Préparation de membranes céramiques circulaires avec différents liants organiques.....	84
4.2.2 Caractérisation de la poudre de kaolin.....	84
4.2.3 Préparation de supports et de membranes céramiques.....	87
4.2.4 Caractérisation des supports membranaires.....	89
4.3 Membranes céramiques polyélectrolytes multicouches.....	95
4.3.1 Procédure de couverture de supports par des polyélectrolytes.....	95
4.3.2 Caractérisation de Membranes Céramiques polyélectrolytes multicouches.....	97
4.3.3 Application de membrane céramique polyélectrolyte multicouches pour l'élimination des microorganismes pathogènes (E. coli).....	98
4.4 Membrane mixte (céramique-organique)	102
4.4.1 Préparation de réacteurs à membrane céramique couvert par polyéther sulfone (PES-RMC).....	102
4.4.2 Caractérisation de réacteurs à membrane céramique couvert par polyéther sulfone (PES-RMC).....	104
4.4.3 Application de réacteurs à membrane céramique à base de PES pour traitement des eaux contenant le chrome Cr (VI).....	111

CHAPITRE V

ETUDE NUMERIQUE.....	118
5.1 Présentation du problème.....	118
5.2 Modèle physique.....	119
5.2.1 Modèle de Transport	119
5.2.2 Modèle d'écoulement.....	120
5.3 Hypothèses simplificatrices.....	120
5.4 Simulation par le logiciel Comsol	121
5.4.1 Choix de la dimension.....	123
5.4.2 Choix des modules physiques.....	123
5.4.3 Construction de la géométrie.....	123
5.4.5 Paramétrage de modules physiques.....	124
5.5 Méthode des éléments finis.....	124
5.5.1 Etapes de la méthode des éléments finis.....	124
5.5.2 Avantages de la méthode.....	126
5.6 Equations modélisant l'écoulement de la solution et le transport du soluté dans un module cylindrique.....	126
5.6.1 Equation de continuité.....	127
5.6.2 Equation de quantité de mouvement (Navier–Stokes).....	127
5.6.3 Equation de transport.....	127
5.7 Conditions initiales et limites.....	128
5.8 Maillage.....	128

5.9	Résultats de la simulation.....	130
5.9.1	Evolution de la concentration et du flux molaire du COT au niveau de la membrane, en fonction de sa longueur pour différentes valeurs de Reynolds.....	130
5.9.2	Evolution de la concentration du COT à travers le support, en fonction de son épaisseur pour différentes valeurs de Reynolds.....	133
5.9.3	Evolution de la concentration du COT dans le canal, en fonction de son diamètre pour différentes valeurs de Reynolds.....	134
5.9.4	Distribution de la vitesse d'écoulement de l'eau brute dans les différentes parties du module en fonction du nombre de Reynolds.....	137
5.9.5	Distribution de la vitesse d'écoulement de l'eau brute le long du canal en fonction de son diamètre pour différentes valeurs de nombre de Reynolds.....	139
5.9.6	Influence de la concentration initiale du soluté sur la distribution de la vitesse le long du canal.....	140
	CONCLUSION GENERALE.....	141
	BIBLIOGRAPHIE.....	144
	LISTE DES ANNEXES.....	150
	ANNEXE A : Articles	150
	ANNEXE B : Colloques	150

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Distribution du marché mondial des membranes dans les divers domaines d'application	1
1.1	Schéma d'une station classique de potabilisation des eaux de surface.....	13
2.1	Schéma de la membrane.....	19
2.2	Structure des membranes poreuses.....	22
2.3	Structure des membranes denses.....	22
2.4	Structure des membranes symétriques.....	23
2.5	Structure des membranes asymétriques.....	23
2.6	Structure des membranes composites.....	24
2.7	Représentation schématique de module.....	26
2.8	Module plan.....	27
2.9	Module tubulaire.....	28
2.10	Module Spirale.....	28
2.11	Module à fibres creuse.....	29
2.12	Classification des procédés membranaires à gradient de pression selon la taille des composés retenus.....	30
2.13	Schéma d'électrodialyse.....	31
2.14	Filtration frontale.....	32
2.15	Filtration tangentielle.....	33
2.16	Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.....	35
2.17	Mécanismes de colmatage pour des membranes poreuses.....	38
2.18	Différentes résistances hydrauliques s'appliquant lors du colmatage d'une membrane.....	40
2.19	Consommation d'énergie relative des procédés de séparation.....	42
3.1	Formules chimiques des liants organiques utilisés dans notre travail.....	46
3.2	Configuration expérimentale du système de filtration frontale.....	47
3.3	Configuration expérimentale du système de filtration tangentielle.....	48
3.4	Analyseur de particules de Malvern Instruments.....	49
3.5	Analyseur de surface spécifique.....	50
3.6	Diffractomètre Panalytical Empyrian.....	50
3.7	Spectrophotomètre Panalytical Epsilon 3.....	51
3.8	Plage spectrale de spectroscopie ultraviolet-visible	52
3.9	Spectrophotomètre Jasco V-630.....	52
3.10	Domaine spectral de la Spectroscopie infrarouge.....	53
3.11	Spectromètre Jasco FT/IR-4000.....	53
3.12	Spectromètre Raman.....	54
3.13	Microscope optique assisté par ordinateur.....	55
3.14	Microscope électronique à balayage Zeiss, Supra 55.....	56
3.15	Principe de fonctionnement.....	57
3.16	Microscope à force atomique de Digital Instrument Nanoscope IV.....	57
3.17	Appareillage utilisé pour la mesure de l'angle de contact.....	58
3.18	Angle de contact entre la goutte d'eau et la membrane.....	58
3.19	Analyseur thermogravimétrique Mettler Toledo.....	59

3.20	Instrument à torche de combustion COT.....	60
3.21	Turbidimètre portable 2100Q.....	61
3.22	Spectrophotomètre UV-VIS DR 5000.....	61
3.23	Courbe d'étalonnage de substances humiques.....	63
4.1	Procédé du couplage de la membrane.....	65
4.2	Programme thermique utilisé pour le frittage du support tubulaire	66
4.3	Images MEB du support membranaire tubulaire.....	67
4.4	Spectrogramme de Fluorescence des Rayons X (FRX) du support.....	68
4.5	Diffractogramme aux Rayons X (DRX) du support.....	69
4.6	Spectrogramme IR du support	70
4.7	Spectrogramme Raman de support de la membrane Céramique.....	72
4.8	Evolution de flux du perméat de l'eau distillée en fonction du temps de filtration pour différentes pressions.....	73
4.9	Variation du flux de perméat de différentes eaux de la station de Oued El Athmania en fonction du temps.....	74
4.10	Evolution des flux de perméat de l'eau distillée en fonction de la PTM (A) et de l'eau brute et eau distillée en fonction du temps de filtration (B).....	75
4.11	Variation de la turbidité dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration.....	76
4.12	Variation de la turbidité du perméat et du Retentât en fonction du temps de filtration à TMP = 0,8 bar (Eau brute).....	77
4.13	Evolution du Carbone Organique Total dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration.....	78
4.14	Evolution de la DCO dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration	79
4.15	Variation de la concentration des substances humiques dans le dans le filtrat et la retentât en fonction du temps.....	80
4.16	Variation du taux de rétention en fonction du temps de filtration.....	80
4.17	Evolution de la Couleur (Pt-Co) dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration	81
4.18	Aspect de la couleur du retentât et du perméat après filtration de l'eau brute.....	82
4.19	Evolution du nombre de coliformes totaux dans le perméat et le concentrât et en fonction du temps.....	82
4.20	Distribution granulométrique (A) et distribution du potentiel zêta (B) de la poudre de kaolin.....	84
4.21	Spectrogramme de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la poudre de kaolin.....	85
4.22	Diffractogramme aux rayons X de la poudre de kaolin.....	86
4.23	Différents liants organiques utilisés dans le mélange lors de la préparation de supports de membranes céramiques.....	87
4.24	Processus de frittage des supports de membranes céramiques.....	88
4.25	Membranes Préparées à base : d'oxyde de zinc (ZnO) (A), d'oxyde de titane (TiO ₂) (B) et d'oxyde de zircon (ZrO ₂) (C).....	89
4.26	Diffractogrammes aux rayons X des supports de membranes céramiques préparés par différents liants organiques.....	90
4.27	Isotherme d'adsorption – désorption des supports de membranes céramiques.....	91

4.28	Images au microscope optique de supports de membranes céramiques (Grossissement:20×).....	92
4.29	Images MEB de supports de membranes céramiques.....	93
4.30	Analyse Thermogravimétrique des supports membranaires céramiques.....	94
4.31	Procédure de préparation de moule pour support.....	95
4.32	Procédure de préparation d'un support à double couche (BiLayer).....	96
4.33	Fixation de polyélectrolytes sur les parois du support.....	97
4.34	Support couvert par polyélectrolytes (+) et (-)	97
4.35	Images MEB de membranes céramiques polyélectrolytes multicouches (A) support MC0 vierge, (B) MC2, (C) MC4, (D) MC6.....	97
4.36	Variation du flux d'eau de perméat de l'eau Pure en fonction de la pression transmembranaire.....	99
4.37	Variation du flux de perméat avec le temps lors de la filtration d'une solution d'E. Coli.....	100
4.38	Illustration schématique de l'interaction électrostatique entre le polyélectrolyte et E. Coli.....	101
4.39	Procédure de frittage des supports de membranes céramiques chargés en Nanomagnétite.....	102
4.40	Préparation des membranes organiques sur un support céramique catalytique : (A) Préparation du support céramique (RMC) à base de nanoparticules, (B) support céramique sans nanomagnétites (C) support céramique (RMC) sous forme de disque avec 10% de nanomagnétites, (D) PES10-RMC10, (E) PES20-RMC10,(F)PES30RMC10.....	103
4.41	Isotherme d'adsorption-désorption de la poudre de Kaolin et du RMC10	104
4.42	Diffractogramme aux rayons X du kaolin et du RMC10.....	105
4.43	Images AFM bidimensionnelles et tridimensionnelles de PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10.....	106
4.44	(A) Valeurs moyennes des angles de contact, (B) comparaison de la perméabilité hydraulique à l'eau dé-ionisée des PES-RMC.....	108
4.45	Images MEB de la surface supérieure (à gauche), de la section transversale (au milieu et à droite) de PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10.....	109
4.46	Les spectres FTIR de la poudre de kaolin et PES-RMC à différents teneurs en nanoparticules.....	110
4.47	Réacteur à Membrane Céramique (RMC) recouvert par le Polyéther Sulfone (PES).....	112
4.48	Effet du pH de la solution sur le flux de perméat (A) et le volume cumulé (B) pour PES20-RMC10 ($\Delta P = 1$ bar).....	113
4.49	Variation de l'efficacité de réduction du Cr(VI) en Cr(III) avec la pression appliquée (A), et avec le pH de la solution (B).....	114
4.50	Variation de l'absorbance de $K_2Cr_2O_7$ avec la pression appliquée (C) et le pH de la solution (D).....	115
4.51	Variation de la concentration et de l'efficacité de réduction du Cr(VI) avec le temps : (A) et (B) pour différentes pressions appliquées (pH=7), (C) et (D) pour différents Ph de la solution pour $[Cr(VI)]_0 = 10$ mg/L ($\Delta P = 1$ bar).....	116
4.52	Concentration de Cr (VI) mesurée dans le perméat en fonction du temps pour PES20-RMC10, RMC10 et PES20 (pH=3) $[Cr(VI)]_0 = 10$ mg/L ($\Delta P = 1$).....	117

5.1	Transport des constituants de l'eau brute dans un module tubulaire de filtration.....	119
5.2	Distribution de vitesse dans un module tubulaire de filtration.....	120
5.3	Organigramme Développé pour la Résolution Numérique.....	122
5.4	Composant du module utilisé dans le montage expérimental.....	123
5.5	Exemples d'éléments du maillage dans la méthode des éléments finis.....	125
5.6	Différentes positions correspondant aux conditions initiales et limites.....	129
5.7	Maillage Numérique du domaine physique : (a) près de la membrane, (b) dans le canal et (c) dans le module.....	129
5.8	Evolution du profil de concentration de COT sur l'interface de la membrane de filtration en fonction de la longueur pour différents nombre de Reynolds.....	131
5.9	Evolution du flux de perméat en fonction de la longueur pour différents nombres de Reynolds.....	132
5.10	Evolution de la concentration du carbone organique total dans le support pour différents nombre de Reynolds (Position: $x=L/2$).....	133
5.11	((A),(B),(C) et (D)) : Evolution de la concentration du carbone organique total dans le canal en fonction de son diamètre pour différents nombre de Reynolds.....	135
5.12	Evolution du contour de la concentration en carbone organique total (COT) pour différents nombres de Reynolds.....	136
5.13	Contour de distribution de la vitesse ($P_0 = 120$ kPa, $Re = 1000$).....	137
5.14	Evolution de la vitesse de pénétration de l'eau brute dans le support membranaire de filtration à $x = 10$ cm.....	138
5.15	Distribution de la vitesse d'écoulement de l'eau brute dans le canal en fonction de son diamètre pour différentes nombre de Reynolds.....	139
5.16	Contour de vitesse de l'eau brute pour différentes concentrations initiales.....	140

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Noms et formules chimiques de quelques polymères constitutifs des membranes organiques.....	20
2.2	Principaux avantages et inconvénients des membranes organiques en fonction de leur composition.....	20
2.3	Paramètres de fonctionnement.....	33
2.4	Modèles de résistances en série lors du colmatage.....	40
3.1	Compositions chimique du kaolin de la wilaya de Jijel.....	45
3.2	Composition chimique de kaolin de la commune de Mersin ‘Turquie’.....	46
3.3	Caractéristiques de l’humâte de sodium.....	62
4.1	Attribution des bandes de vibration des spectres IR du support argileux...	71
4.2	Propriétés de l’eau brute, du perméat et du concentrât avec les normes algériennes.....	83
4.3	Résultats obtenus après analyse du kaolin par FTIR.....	85
4.4	Distribution de la largeur des pores de la poudre de kaolin et des supports de membranes céramiques.....	92
4.5	Rejet et dénombrement d’E. Coli en utilisant la méthode de comptage sur plaque hétérotrophe.....	100
4.6	Composition de la solution de coulée utilisée pour la fabrication de la membrane.....	104
4.7	Taille des pores de la poudre de kaolin et du support de membrane céramique.....	105
4.8	Valeurs de Ra, Rq et Rz de PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10.....	107
4.9	Spectres infrarouges de kaolin et PES-RMC.....	110
5.1	Dimensions du module utilisé.....	123

LISTE DES ABRVIATIONS

Symboles

AFM	Microscopie à force atomique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
C(x)	Concentration de soluté à la position x (mole/m ³)
C ₀	Concentration de soluté (COT) dans l'alimentaire (mole/m ³)
C ₀	Concentration moyenne de soluté dans la solution (mole/m ³)
C _{COT}	Concentration de carbone organique total (ppm), (g/m ³)
C _m	Concentration de soluté arrêtée dans la membrane (mole/m ³)
COD	Carbone organique dissous (ppm), (g/m ³)
COP	Carbone organique particulaire (ppm), (g/m ³)
COT	Carbone organique total (ppm), (g/m ³)
C _p	Concentration moyenne de soluté dans le perméat (mole/m ³)
C _r	Concentration moyenne de soluté dans le Retentât (mole/m ³)
DBO	Demande biochimique en oxygène (mgO ₂ /L)
DCO	Demande chimique en oxygène (mgO ₂ /L)
D _i	Vecteur de coefficient de diffusion (m ² /s)
D _L	Coefficient de diffusion de carbone organique total dans l'eau brute (m ² /s)
D _m	Coefficient de diffusion de carbone organique total dans la membrane (m ² /s)
D _{ex}	Diamètre extérieur de module (m)
D _{in}	Diamètre intérieur de module (m)
DRX	Diffractions aux rayons X
E	Epaisseur de support et de la membrane (m)
e	Epaisseur de la membrane (la couche active) (m)
F _c	Facteur de conversion
FRV	Facteur de réduction volumique
FRC	Facteur de concentration volumique
FRX	Fluorescence des rayons X
FTIR	Infrarouge à transformée de fourier
J	Flux de perméat (L/m ² .h), (m/h)
I	Vecteur unitaire
IRND	Infrarouge non dispersif
k	Constante de transfert de matière (m ⁻¹)
L	Longueur de module (m)
L _p	Perméabilité (L/h.m ² .bar)
MC	Membrane céramique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MO	Matière organique
mu	Viscosité d'eau brute (Pa.S), (bar.h)
MES	Matière en suspension (mg/L)
NPP	Nombre le plus probable
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
OEA	Oued el athmania
P	Vecteur de pression (bar)
P ₀	Pression d'alimentation (bar)
PA	Pression à l'entrée de la membrane (bar)

Pp	Pression de perméat (bar)
PR	Pression à la sortie de la membrane (bar)
PTM	Pression transmembranaire (bar)
Pt-Co	Couleur platine-cobalt
Qa	Débit de l'alimentation (m ³ /h)
Qc	Débit de concentrât (m ³ /h)
Qp	Débit de perméat (m ³ /h)
rou	Densité d'eau brute (kg/m ³)
$\sum R_i$	Somme des résistances hydrauliques qui s'appliquent lors du colmatage (m ⁻¹)
R	Rayon de la membrane (m)
R _A	Résistance due à l'adsorption (m ⁻¹)
R _c	Résistance hydraulique du colmatage (m ⁻¹)
R _{CP}	Résistance due à la couche de polarisation de la concentration (m ⁻¹)
R _{ex}	Résistance à l'écoulement induite par le colmatage externe (m ⁻¹)
R _G	Résistance due à la formation d'un gâteau à la surface de la membrane (m ⁻¹)
R _{in}	Résistance à l'écoulement induite par le colmatage interne (m ⁻¹)
R _{irrev}	Résistance hydraulique du colmatage irréversible (m ⁻¹)
R _m	Résistance initiale de la membrane (m ⁻¹)
RMC	Réacteur à membrane céramique
R _P	Résistance due au blocage de pores (m ⁻¹)
R _{rév}	Résistance hydraulique du colmatage réversible (le colmatage peut être enlevée par rinçage) (m ⁻¹)
R _s	Résidu sec (mg/L)
S	Surface de la membrane (m ²)
SEM	Scanning electron microscopy
Si/j	Rapport de sélectivité
T	Transposé
t	Temps (h)
TH	Dureté (mg/LCaCO ₃)
Tp	Taux de passage
TR _{int}	Taux de rétention intrinsèque
TR _{obs}	Taux de rétention observé
TSD	Taux de solides dissous
UFC	Unité formatrice de colonie
u _i	Vecteur de vitesse (m/s)
u ₀	Vitesse d'alimentation (m/s)
V	Volume de perméat (m ³)
V _p	Volume de pores (m ³)
V _s	Volume de la membrane (m ³)
x	Cordonné perpendiculaire (m)
y	Cordonné axiale (m)
Y	Taux de conversion

Formules Chimiques

BCP	Bromocresol purple
EG	Ethylène glycol
NMP	1-Methyl 2-Pyrrolidone
PEG	Poly Ethylène glycol
PDADMAC	Poly (diallydim ethylammonium chloride)
PES	Polyéther sulfone
PSS	Poly (sodium 4-styrenesulfonate)
TiO ₂	Oxyde de titane
ZnO	Oxyde de zinc
ZrO ₂	Oxyde de zircon

Nombres Adimensionnels

Pe	Nombre de Peclet
Re	Nombre de Reynolds

Lettres grecques

∇	Nabla
Δ	Delta
μ	Micro
ρ	Masse volumique (kg /m ³)
γ	Facteur de polarisation
δ	Epaisseur de la couche limite de polarisation (m)
$\Delta\pi$	Pression osmotique (bar)
π_m	Pression osmotique exercée coté alimentation (bar)
π_p	Pression osmotique exercée coté perméat (bar)

RESUME

Dans ce travail, on a étudié la préparation d'une membrane minérale par la méthode de coulée à base de kaolin et d'oxyde de zirconium (ZrO_2). Le support de la membrane est réalisé à partir d'un mélange de poudres d'argile (kaolin) et de carbonate de calcium (calcite) par traitement thermique (frittage). La caractérisation de ce support membranaire a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), fluorescence X (FRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. La membrane minérale préparée a été testée pour traiter les eaux de la station de oued Al Athmania (eau brute, coagulée, décantée et biofiltrée). Le flux de perméat, la turbidité, les coliformes totaux, etc... sont les paramètres suivis dans cette étude. Les résultats ont montré que la membrane minérale est composée de (SiO_2) et de (Al_2O_3); et la surface externe (support) est plus poreuse que la surface interne (membrane). Le flux de perméat de l'eau brute diminue avec le temps de filtration, traduisant la rétention de polluants contenus dans l'eau brute. De plus, l'absence de coliformes totaux dans le filtrat et l'augmentation de la concentration dans le concentrât indiquent que la membrane minérale préparée peut être utilisée pour le traitement des eaux.

L'effet de différents liants organiques sur la structure morphologique du support de la membrane céramique a été étudié, l'argile brute naturelle (kaolin) a été utilisée pour la préparation du support membranaire. Les propriétés physiques et chimiques de la poudre de kaolin et des supports ont été identifiées par fluorescence X (FRX), diffraction aux rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Brunauer – Emmett–Teller (BET), analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB), granulométrie et distribution du potentiel zêta. Sur la base du test (FRX), la composition principale de la poudre de kaolin est de 47,41% (SiO_2) et de 38,91% (Al_2O_3). Les spectres (FTIR) ont montré les groupes fonctionnels de (Si-O) et (Al-O). Le (DRX) de la poudre d'argile brute naturelle identifie la kaolinite et nacrite en phase minérale principale, et pour le support membranaire il a été montré que l'anorthite et la gehlénite sont les principales phases minérales pour l'éthylène glycol (EG), la gélatine, le méthocel et le polyéthylène glycol (PEG). Selon la BET, les largeurs maximale et minimale de pores ont été obtenues pour le PEG et la gélatine respectivement.

La membrane céramique polyélectrolytes multicouches a été préparée en utilisant la méthode d'auto-assemblage, et ses performances ont été testées pour la désinfection de l'eau. L'impact du nombre de bicouches polyélectrolytiques (2, 4, 6) sur la rétention d'E. Coli a été systématiquement étudié. Les résultats de la perméabilité à l'eau (L_p) ont montré que ces dernières sont de l'ordre de 69,5 ; 28,3 et 50,1 $L/m^2.h.bar$ pour les membranes céramiques à 2 bicouches (MC2), 4 bicouches (MC4) et 6 bicouches (MC6), respectivement. Une rétention complète d'E. Coli a été observée par la membrane céramique polyélectrolyte avec 4 bicouches. La morphologie de surface de la membrane céramique polyélectrolyte multicouche a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Un support céramique supporté par polyéther sulfone catalytique a été préparé pour la rétention et la réduction du chrome (VI) en chrome (III), ce support membranaire a été caractérisé par (DRX), (FTIR), (BET), microscopie à force atomique (AFM), (MEB) et l'angle de contact. Le support céramique à base de kaolin a été préparé par addition de 10% (p/p) de nanomagnétites ; ensuite, le polyéther sulfone (PES) à trois concentrations différentes de nanomagnétites (10, 20, 30% p/p) a été enduit sur le support céramique en utilisant le procédé d'inversion de phase. Une réduction maximale du chrome (VI) (96,2%) a été obtenue à une pression de 1 bar et à un pH= 3 pour la membrane PES30-RMC10.

La simulation numérique d'une filtration tangentielle a été étudiée utilisant le logiciel Comsol Multiphysics, qui permet de prédire la variation de flux de perméat et la concentration de carbone organique total (COT) à différentes parties du module tubulaire, ainsi que les vitesses de circulation de l'eau brute dans différentes parties du module tubulaire pour plusieurs valeurs du nombre de Reynolds, le système d'équations obtenus est résolu par la méthode des éléments finis ; les résultats obtenus montrent que pour une vitesse de circulation élevée d'eau brute (correspondant à la valeur la plus élevée du nombre de Reynolds) le soluté (COT) est loin d'être déposé à la surface de la membrane, évitant ainsi son encrassement rapide.

Mots Clés : Kaolin, Membrane, Support, Turbidité, COT, E.coli, Simulation, Comsol Multiphysics.

ABSTRACT

In this work, we studied the preparation of a mineral membrane by the casting method based on kaolin and zirconium oxide (ZrO₂). The membrane support is made from a mixture of clay powders (kaolin) and calcium carbonate (calcite) by heat treatment (sintering). The characterization of this membrane support was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The prepared mineral membrane was tested to treat the water from the wadi Al Athmania station (raw, coagulated, decanted and biofiltered water). The permeate flux, turbidity, total coliforms, etc. are the parameters followed in this study. The results showed that the mineral membrane is composed of (SiO₂) and (Al₂O₃); and the outer surface (support) is more porous than the inner surface (membrane). The permeate flux of the raw water decreases with the filtration time, reflecting the retention of pollutants contained in the raw water. In addition, the absence of total coliforms in the filtrate and the increase in the concentration in the concentrate indicate that the prepared mineral membrane can be used for water treatment.

The effect of different organic binders on the morphological structure of the ceramic membrane support was studied, natural raw clay (kaolin) was used for the preparation of the membrane support. The physical and chemical properties of the kaolin powder and the supports have been identified by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer - Emmett - Teller (BET), Thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), particle size and zeta potential distribution. Based on the (XRF) test, the main composition of kaolin powder is 47.41% (SiO₂) and 38.91% (Al₂O₃). (FTIR) spectra showed the functional groups of (Si-O) and (Al-O). The (XRD) of natural raw clay powder identifies kaolinite and acrite in the main mineral phase, and for the membrane support it has been shown that anorthite and gehlenite are the main mineral phases for ethylene glycol (EG), gelatin, methocel and polyethylene glycol (PEG). According to the (BET), the maximum and minimum pore widths were obtained for PEG and gelatin respectively.

The multilayer polyelectrolyte ceramic membrane was prepared using the self-assembly method, and its performance was tested for water disinfection. The impact of the number of polyelectrolyte bilayers (2, 4, 6) on the retention of E. Coli has been systematically studied. The results of the water permeability (Lp) showed that the latter are in the order of 69.5; 28.3 and 50.1 L / m².h.bar for 2 bilayer (CM2), 4 bilayer (CM4) and 6 bilayer (CM6) ceramic membranes, respectively. Complete retention of E. Coli was observed by polyelectrolyte ceramic membrane with 4 bilayers. The surface morphology of the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane was observed by scanning electron microscopy (SEM).

A ceramic support supported by catalytic polyether sulfone was prepared for the retention and reduction of chromium (VI) to chromium (III), this membrane support was characterized by (XRD), (FTIR), (BET), atomic force microscopy (AFM), (SEM) and the contact angle. The kaolin-based ceramic support was prepared by adding 10% (w / w) of nanomagnetites; then, polyether sulfone (PES) at three different concentrations of nanomagnetites (10, 20, 30% w / w) was coated onto the ceramic support using the phase inversion process. A maximum reduction of chromium (VI) (96.2%) was obtained at a pressure of 1 bar and at a pH = 3 for the PES30-CMR10 membrane.

Numerical simulation of tangential filtration was studied using the Comsol Multiphysics software, which allows to predict the variation of permeate flux and the concentration of total organic carbon (TOC) at different parts of the tubular modulus, as well as the circulation speeds. raw water in different parts of the tubular modulus for several values of the Reynolds number, the system of equations obtained is solved by the finite element method; the results obtained show that for a high circulation speed of raw water (corresponding to the highest value of the Reynolds number) the solute (TOC) is far from being deposited on the surface of the membrane, thus avoiding its fouling fast

Keywords: Kaolin, Membrane, Support, Turbidity, TOC, E.coli, Simulation, Comsol Multiphysics.

ملخص

درسنا في هذا العمل تحضير الغشاء المعدني بطريقة الصب على أساس الكاولين وأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) ، يتكون دعامة الغشاء من خليط من مساحيق الطين (الكاولين) و كربونات الكالسيوم (الكالسييت) عن طريق المعالجة الحرارية (التلبيد). تم إجراء توصيف دعم الغشاء هذا عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (MEB) ، مضان الأشعة السينية (FRX) ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، حيود الأشعة السينية (DRX) ومطياف رامان. تم اختبار الغشاء المعدني المحضر لمعالجة المياه من محطة وادي العثمانية (ماء خام ، متخثر ، مصفح ومرشح بيولوجياً). إن التدفق المتخلل ، التعكر ، القلونييات الكلية ، إلخ هي المعلمات المتبعة في هذه الدراسة. أظهرت النتائج أن الغشاء المعدني يتكون من (SiO_2) و (Al_2O_3) والسطح الخارجي (الدعم) أكثر مسامية من السطح الداخلي (الغشاء). يتناقص تدفق الماء الخام مع وقت الترشيح ، مما يعكس الاحتفاظ بالملوثات الموجودة في الماء الخام. بالإضافة إلى ذلك ، يشير عدم وجود القلونييات الكلية في الماء المرشح وزيادة التركيز في الماء المركز إلى أنه يمكن استخدام الغشاء المعدني المحضر لمعالجة المياه.

تمت دراسة تأثير الروابط العضوية المختلفة على التركيب المورفولوجي للدعامة الخزفية ، كما تم استخدام الطين الخام الطبيعي (الكاولين) لتحضير دعامة الغشاء. تم التعرف على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمسحوق الكاولين والدعامة من خلال تألق الأشعة السينية (FRX) ، تفاعل الأشعة السينية (DRX) ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، Brunauer - Emmett - Teller (BET) ، التحليل الوزني الحراري (ATG) ، المسح المجهر الإلكتروني (MEB) ، حجم الجسيمات وتوزيع إمكانات زيتا. بناءً على اختبار (FRX) ، تبلغ التركيبة الرئيسية لمسحوق الكاولين 47.41% (SiO_2) و 38.91% (Al_2O_3). أظهرت أطياف (FTIR) المجموعات الوظيفية ل (Si-O) و (Al-O) يحدد (DRX) لمسحوق الطين الخام الطبيعي الكاوليني والأكريت في الطور المعدني الرئيسي ، وبالنسبة للدعم الغشائي ، فقد تبين أن الأنورثيت والجلينيات هما المراحل المعدنية الرئيسية للإيثيلين جلايكول (EG) والجيلاتين والميثوسيل والبولي إيثيلين جلايكول (PEG) وفقاً لـ (BET) ، تم الحصول على الحد الأقصى والحد الأدنى من عرض المسام لـ (PEG) والجيلاتين على التوالي.

تم تحضير الغشاء الخزفي متعدد الطبقات باستخدام طريقة التجميع الذاتي ، وتم اختبار أدائه لتطهير المياه. تأثير عدد طبقات ثنائية المحلول الكهربائي (2، 4، 6) على النزاع (E.COL) تمت دراسة القلونية بشكل منهجي. أظهرت نتائج نفاذية الماء (L_p) أن الأخير في حدود 69.5 ؛ 28.3 و 50.1 لتر / متر 2 بار لأغشية خزفية ثنائية الطبقة (MC2) و 4 أغشية خزفية طبقة ثنائية (MC4) و 6 أغشية خزفية ثنائية الطبقة (MC6) ، على التوالي. النزاع الكامل ل (E.COL) تم ملاحظته بواسطة غشاء خزفي متعدد الإلكترونيات مع 4 طبقات ثنائية. لوحظ التشكل السطحي للغشاء الخزفي متعدد الإلكترونيات عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (MEB).

تم تحضير دعامة خزفية مدعومة من بولي إيثر سلفون الحفاز لنزاع الكروم (VI) وتقليله إلى الكروم (III) ، وتميز هذا الدعم الغشائي بـ (DRX) و (FTIR) و (BET) والفحص المجهر الإلكتروني للقوة الذرية (AFM) و (MEB) وزاوية التلامس . تم تحضير دعامة السيراميك القائمة على الكاولين بإضافة 10% (وزن / وزن) من المغنطيسات النانوية ؛ بعد ذلك ، تم طلاء بولي إيثر سلفون (PES) بثلاثة تركيزات مختلفة من المغنطيسات النانوية (10 ، 20 ، 30% وزن / وزن) على دعامة السيراميك باستخدام عملية انقلاب الطور. تم الحصول على أقصى تخفيض للكروم (VI) 96.2% (عند ضغط 1 بار) وعند درجة حموضة = 3 للغشاء. (PES30-RMC10)

تمت دراسة المحاكاة العددية للترشيح العرضي باستخدام برنامج Comsol Multiphysics ، والذي يسمح بالتنبؤ باختلاف تدفق النفاذية وتركيز الكربون العضوي الكلي (COT) في أجزاء مختلفة من الغشاء الأنبوبي ، وكذلك سرعات الدوران. المياه الخام في أجزاء مختلفة من الغشاء الأنبوبي لعدة قيم لرقم رينولدز ، يتم حل نظام المعادلات التي تم الحصول عليها بطريقة العناصر المحدودة ؛ أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أنه بالنسبة لسرعة دوران عالية للمياه الخام (المقابلة لأعلى قيمة لرقم رينولدز) ، فإن المادة المذابة (COT) بعيدة كل البعد عن الترسب على سطح الغشاء ، وبالتالي تجنب تلوثه بسرعة.

الكلمات المفتاحية : الكاولين ، الغشاء ، الدعم ، التعكر ، COT ، الإشريكية القولونية ، المحاكاة ، Comsol Muliphysics.

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la ressource naturelle la plus importante de la planète, son alimentation peut être limitée en quantité et/ou en qualité. L'eau douce représente 2,8% de l'eau totale du globe. Actuellement, les humains souffrent de plus en plus de pénurie hydrique avec moins de 142 mètres cubes d'eau douce par habitant et par mois. Au sein des zones les plus exposées à cette pénurie, l'impact réel des carences peut varier fortement d'un pays à l'autre, en fonction de la croissance démographique, du développement économique et de la politique de gestion des ressources en eau [1].

La modification des exigences des normes sur la qualité de l'eau potable laisse les municipalités courir pour performer les procédés conventionnels de traitement de l'eau. Celui-ci, généralement composé des étapes suivantes: dégrillage, coagulation, floculation, décantation, filtration sur lit granulaire, désinfection et ajustement de pH. Cette chaîne de traitement a été conçue à la base de la réduction de la turbidité et l'inactivation des microorganismes pathogènes, ainsi que l'enlèvement de la matière organique [2].

L'intérêt des procédés membranaires pour le traitement des eaux attribuées à la consommation humaine et des eaux résiduaires n'a cessé de croître. Quatre raisons majeures peuvent expliquer cet engouement relativement récent pour les membranes utilisées dans des applications environnementales [3]:

- Des exigences législatives de plus en plus sévères.
- Une détérioration de la qualité des ressources.
- Un accroissement de la demande en eau.
- Le développement du marché grâce à la multiplication des applications.

Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui jouent un rôle important surtout dans les filières de potabilisation des eaux. Ils permettent de produire une eau de bonne qualité destinée à la consommation humaine, à l'industrie et aux collectivités. Les procédés membranaires sont de plus en plus utilisés à cause de leur large utilisation dans différents domaines d'applications [4], le marché mondial des membranes a atteint plus de 6,46 milliards de dollars dans les années précédentes dont environ 40% pour le traitement des eaux. Dans ce domaine, 15,4% concernent la potabilisation des eaux de surface ou des eaux souterraines, 4,3% le traitement des eaux usées et 20,4% le dessalement de l'eau de mer (figure 1) [5].

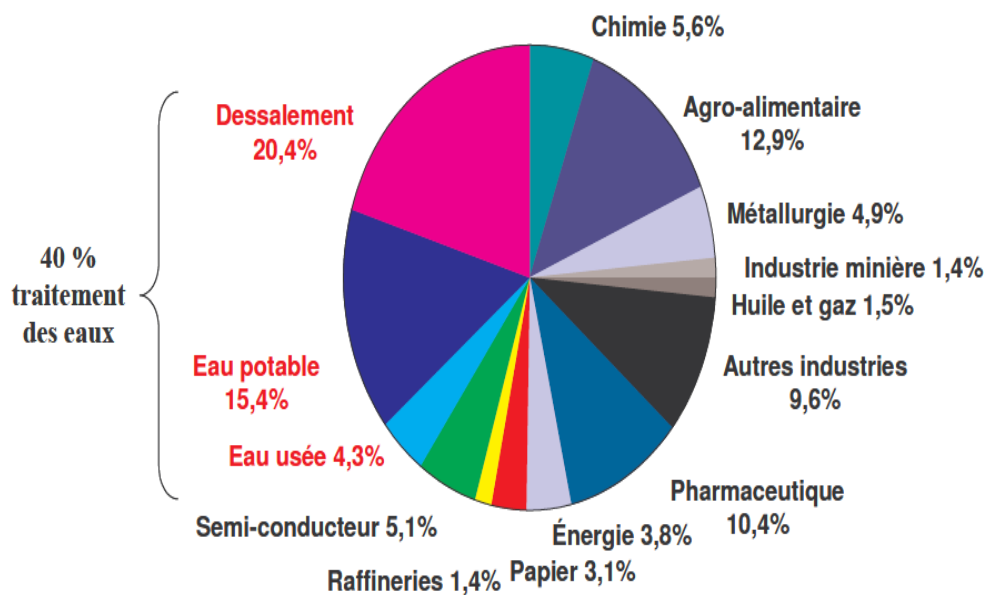


Figure 1 : Distribution du marché mondial des membranes dans les divers domaines d'application (Julie Mendret) [5]

Le besoin en eau potable de qualité, et selon les normes, concernant la présence des micro-organismes résistant aux oxydants rend indispensable l'utilisation de membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) dans le domaine de la potabilisation ; la capacité mondiale de production d'eau potable pour l'ensemble des stations de potabilisation par membranes de MF/UF a atteint environ 8 millions de m³/jour.

L'objectif principal de cette étude est la fabrication, le développement et l'application à l'échelle industrielle des membranes locales (afin de rendre le procédé membranaire moins coûteux) à base de support céramique ; on signale que les techniques membranaires ne sont pas uniquement utilisées dans le domaine de traitement des eaux, mais aussi dans beaucoup d'autres industries (alimentaire, pharmaceutique, etc...).

Cette thèse est divisée en cinq chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre rassemble des généralités sur l'eau telles que sa distribution sur la terre, sa composition, ses paramètres et ses propriétés, ainsi que la définition des procédés appliqués dans la chaîne classique de traitement de notre pays et quelques travaux réalisés dans le domaine de traitement des eaux en utilisant les procédés membranaires.

Le deuxième chapitre présente l'historique des procédés membranaires, puis quelques définitions des membranes d'après leurs natures, structures, caractéristiques et méthodes de synthèses. La conception des modules est présentée aussi dans cette partie, elle est poursuivie par la classification et le mode de fonctionnement des filtrations membranaires et leurs applications ; une partie importante de ce chapitre est consacrée aux phénomènes de polarisation et de colmatage.

Le troisième chapitre rassemble le matériel utilisé dans la partie expérimentale, les différentes méthodes d'analyse, et la caractérisation des supports membranaires.

Le quatrième chapitre comporte les résultats de toutes les expériences réalisées dans ce travail de thèse, commençant par la préparation des supports membranaires, puis leurs caractérisations et enfin leurs applications dans le traitement des eaux ; ce chapitre est divisé en quatre parties, la première concerne la préparation d'une membrane céramique en ZrO_2 sur un support céramique tubulaire ; après sa caractérisation, cette membrane a été utilisée dans le traitement de l'eau de Oued Al Athmania ; la deuxième partie a été réservée à la préparation des membranes circulaires à bases de quelques oxydes, et l'influence des différents liants organiques sur la structure finale du support membranaire ; des membranes céramiques

polyélectrolytes multicouches ont été développées dans la troisième partie, après leurs caractérisations ces membranes ont été appliquées à l'élimination des microorganismes pathogènes (*Escherichia Coli*) ; dans la quatrième partie, des membranes organiques (polyéther sulfone) ont été adhérees au support céramique à base de kaolin (membranes hybrides), avec une certaine composition de nanoparticules, afin d'obtenir un système à double fonction : rétention et réaction. Ces supports membranaires sont utilisés pour le traitement d'une eau synthétique contenant le chrome hexavalent. Il est à signaler que les résultats de chaque partie de ce chapitre ont été publiés dans des revues internationales de classe A (avec facteur d'impact) ; soit donc quatre publications.

Le cinquième chapitre consiste à l'étude par simulation numérique de l'écoulement d'une eau brute à travers un support membranaire tubulaire, en utilisant le logiciel Comsol Multiphysics, le soluté suivi dans cette étude est le carbone organique total.

A la fin du manuscrit, cette thèse comporte une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES ET PROPRIETES DES EAUX

1.1 Distribution de l'eau sur la terre

La surface de la terre est composée de deux tiers d'eau, cependant cette quantité est inégalement répartie sur la planète. Parmi les 1.4 milliards de km³ d'eau disponibles dans le monde, les 97 % sont de l'eau salée ; sur les 3 % d'eau douce restante, la plus grande partie est absorbée par la calotte glacière, les glaciers ainsi que par l'atmosphère et par le sol. Uniquement 0.3 % de l'ensemble des provisions d'eau douce est disponible en qualité d'eau potable [6].

Cette eau n'est pas répartie selon les besoins de chaque région ; ainsi, certaines régions sont affectées de fortes pénuries (désert), alors que d'autres présentent des surplus.

1.2 Composition de l'eau

L'eau est constituée sur le plan chimique d'un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène, mais son analyse en réalité retrouve une multitude de matériaux dissoutes (gaz, substances minérale et ou organique) avec des organismes vivants et des végétaux en plus particules en suspension tel argile, limons et autres déchets ce qui rend l'existence d'une eau pure impossible ainsi que des particules en suspension (fines d'argiles, limons et déchets, ...) donc l'eau pure n'existe pas.

La composition de l'eau n'est pas complètement liée aux caractéristiques du bassin versant dans lequel elle opère son cycle (la nature du sol et du sous-sol, les espèces végétales et animales), mais également aux activités humaines [7].

1.2.1 Substances minérales

les principaux ions dissoutes que l'on retrouve au niveau des eaux sont : le sodium (Na⁺), le magnésium (Mg²⁺), le calcium (Ca²⁺), le potassium (K⁺), les chlorures (Cl⁻), les carbonates (CO₃²⁻), les bicarbonates (HCO₃⁻), les sulfates (SO₄²⁻) et les nitrates (NO₃⁻) issu partiellement

des soles après lessivage par les eaux de pluie et la nature des roches du bassin module la teneur en ions dans cette eau [8].

1.2.2 Substances organiques

Proviennent en majeure partie de la dégradation de la matière organique dans l'eau ou le sol lavé par les pluies (dissolution plante dégénérescence des animaux et insecte) ainsi que les différentes activités humaine

Cette matière organique retrouve sous deux formes dissoute tel (carbohydrates, acides humiques, pigments et composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures, les solvants chlorés, ou les pesticides), ou en suspension (déchets végétaux, plancton...).

1.2.3 Impuretés

L'eau rencontrée dans la nature, et à fortiori celle qui fait l'objet d'un traitement, n'est jamais pure. Les impuretés qu'elle renferme sont principalement les matières en suspension et les matières dissoutes.

1.3 Paramètres de l'eau

1.3.1 Paramètres organoleptiques

1. Couleur

La couleur peut être d'origine minérale ou organique. Les éléments minéraux susceptibles de colorer l'eau sont le fer (teinte rougeâtre) et le manganèse (teinte noirâtre). Les substances organiques (substances humiques ...etc.) qui donnent une coloration à l'eau sont nombreuses, on peut penser aux algues et à la décomposition des végétaux.

2. Odeur et Saveur

Une mauvaise saveur peut être le résultat d'une croissance de micro-organismes occasionnels et d'une contamination de substances organochlorées ; toute odeur est signe de pollution ou de présence de matières organiques en décomposition.

1.3.2 Paramètres physiques

1. Température

La température a une grande importance dans l'étude et la surveillance des eaux qu'elles soient souterraines ou superficielles. Une température supérieure à 15°C peut provoquer un risque de développement d'algues et de micro-organismes source d'odeurs désagréables et des goûts. Par contre une température inférieure à 10°C ralentit les réactions chimiques dans les différents processus de traitement d'une eau potable [9].

2. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH d'une eau légèrement acide est compris entre 6,5 et 7 ; et celui d'une eau légèrement alcaline est entre 7,2 et 8,3. Il faut cependant noter qu'une eau, dont le pH est de 7, peut être offensive si l'alcalinité et la dureté sont faibles.

3. Turbidité

La turbidité d'une eau traduit la présence des particules en suspension notamment colloïdales ; argiles, limons, grains de silice, matières organiques, ... etc. Lorsque cette teneur est élevée, l'eau se trouble et forme d'importants dépôts dans les tuyauteries et les réservoirs. Une eau claire possède une turbidité de 5 NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

4. Conductivité

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permis le passage du courant électrique [10]. Elle est proportionnelle à la minéralisation de l'eau ; plus l'eau est riche en sels minéraux ionisés, plus la conductivité est élevée, elle est également fonction de la température de l'eau, son unité est le Siemens par mètre (S/m) [11].

1.3.3 Paramètres Chimiques

1. Salinité

La salinité mesure la concentration d'une eau en sels dissous (par exemple chlorure de sodium et de magnésium, sulfate de magnésium) à travers la conductivité électrique de cette eau.

2. Dureté

L'eau naturelle, est riche en oxygène et en oxyde de carbone, a un important pouvoir dissolvant avec les minéraux tel la calcite, le gypse et la dolomite. La dureté totale est le résultat de la sommation de la dureté magnésienne 20 % et la dureté calcique 80% [12]. La dureté est exprimée en degrés français (°F).

3. Alcalinité

L'alcalinité est le facteur le plus important de contrôle de l'agressivité de l'eau et de son pouvoir incrustant, c'est la teneur de l'eau en alcali (OH^-), en bicarbonate (HCO_3^-), en carbonate (CO_3^{2-}) et L'alcalinité de l'eau est acceptable entre 30 et 500 mg/L de CaCO_3 et bonne entre 100 et 200 mg/L de CaCO_3 [13].

4. Oxygène Dissous (OD)

L'existence d'oxygène dans l'eau indispensable pour assumer la survie des êtres vivants aérobies par le phénomène de respiration, L'oxygène de l'eau indispensable pour assurer le processus d'oxydation des matières organiques, cette dernière fait appauvrir l'eau en oxygène [14].

5. Matière En Suspension (MES)

Ce sont des particules solides très fines et généralement visibles à l'œil nu ; théoriquement, elles ne sont ni solubles, ni à l'état colloïdale, elles déterminent la turbidité de l'eau, elles limitent la pénétration de la lumière dans l'eau, diminuent la teneur en oxygène dissous et nuisent au développement de la vie aquatique [15].

6. Résidu Sec (Rs)

Le résidu sec calculé après l'évaporation d'un litre d'eau à une température de 180°C représenté par les éléments minéraux recueillis [16].

7. Demande Biochimique en Oxygène (DBO5 Jours)

La DBO5 exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation des matières organiques, par le biais des microorganismes dans des conditions données et sur une période fixée à cinq jours.

8. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO permet de mesurer la majeure partie de la matière organique biodégradable et peu dégradable. Le rapport DCO/DBO5 permet d'évaluer le caractère biodégradable de la matière organique [17].

9. Matière Organique (MO)

Les matières vivantes, morte ou déjections d'organismes vivant retrouvés dans l'eau et la partie non décomposé de la pollution organique est considérée comme matière organique présente naturellement avec de faible concentration s'il y a pollution provenant de rejets d'eaux usées domestiques mal épurés, d'effluents agricoles..etc. on retrouve la matière soit sous forme dissoute soit sous forme particulaire visible. La charge de pollution organique est calculée par des techniques normalisées.

10. Carbone Organique Total (COT)

Pour quantifier la matière organique dans l'eau soit on mesure le carbone organique total (COT) qui est une concentration en mg /L, pour une eau de surface elle varie de 2 à 10 mg/L ; On parle parfois de carbone organique dissous COD.

11. Absorbance UV à 254 nm (UV 254)

L'absorbance UV à 254 nm reliée à la matière organique naturelle de nature hydrophobe (substances humiques).

1.3.4 Paramètres de pollution

1. Nitrates (NO_3^-)

Les nitrates proviennent de la nitrification de l'azote organique (contamination par la matière organique ou les engrais nitriques). Des teneurs élevées en nitrates font courir un risque pour la santé humaine et animale.

2. Nitrites (NO_2^-)

Les nitrites proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammoniaque soit d'une réduction des nitrates sous l'influence de l'action dénitrification.

3. Phosphore (P)

La présence de phosphore dans les eaux de surface entraîne un développement important des algues qui est caractérisé par le phénomène d'eutrophisation (prolifération d'algues vertes microscopiques).

4. Ammonium (NH_4^+)

Il provient de la dégradation de la matière organique.

1.3.5 Paramètres indésirables

Parmi ces paramètres, on peut citer : le fer, le zinc, le manganèse, le fluor, et l'aluminium [12].

1.3.6 Paramètres de Minéralisation

Les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}), le magnésium (Mg^{2+}), le calcium (Ca^{2+}) et le potassium (K^+) sont considérés comme des paramètres de minéralisation [18-20].

1.3.7 Paramètres Toxiques

Ils sont particulièrement représentés par les métaux lourds : plomb (Pb^{2+}), nickel (Ni^{2+}), cuivre (Cu^{2+}), mercure (Hg^{2+}), chrome (Cr^{3+}), cadmium (Cd^{2+}), arsenic (As^{3+}) et par les cyanures (CN^-) [21].

1.3.8 Paramètres Microbiologiques

1. Coliformes totaux

La décomposition de végétaux fait apparaître ces coliformes dans l'eau de ce fait leur présence n'est pas synonyme d'une pollution d'origine fécale [22].

2. Coliformes fécaux

Les coliformes fécaux leur présence témoigne d'une pollution récente d'origine fécale et la contamination fait près de la source d'eau parce que les coliformes fécaux se développent à 37 degré Celsius dans les intestines et l'organisme indicateur est Escherichia Coli (E. coli) [23].

3. Streptocoques fécaux

Les streptocoques fécaux (SF) si on les retrouve on confirme que la pollution est d'origine fécale même si on ne trouve pas de coliformes fécaux, ces streptocoques fécaux survivent longtemps dans les eaux ce qui signifie que l'origine de la pollution peut être lointaine [12].

1.4 Classification des eaux

1.4.1 Eaux superficielles ou de surface

Elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (étangs, lacs) ou artificielles (retenues, barrages) caractérisées par une surface d'échanges eau-atmosphère quasiment immobile, une profondeur qui peut être importante et un temps de séjour souvent élevé. Il s'agit d'une ressource facilement accessible mais, malheureusement, fragile et vulnérable, qui doit être protégée contre les divers facteurs de pollution qui la menacent.

Les eaux superficielles algériennes sont caractérisées par une charge organique assez élevée, elles sont généralement de qualité passable à mauvaise ; la dégradation de la qualité des eaux est visualisée en période des basses eaux pour devenir mauvaise à saveur peu désagréable. En général, l'amélioration de la qualité des eaux ne se fait qu'en saisons froides et pluvieuses [24].

1.4.2 Eaux souterraines

Les eaux qui ne sont ni ré-évaporées, ni retournées à la mer par ruissellement s'infiltrent dans le sol et le sous-sol pour s'y accumuler et constituer les eaux souterraines.

La pénétration et la rétention des eaux dans le sol dépendent des caractéristiques des terrains en cause et en particulier de leur structure et topographie qui déterminent le type de réservoirs aquifères appelés nappes, et du mode de circulation souterraine [25].

1.4.3 Eaux de mer

L'eau de mer est une source d'eau inépuisable qu'on peut l'utiliser pour s'approvisionner en eau douce après dessalement. Les eaux de mer sont caractérisées par leurs concentrations en sel dissous ou salinité [26].

1.5 Critères de potabilité d'une eau

Le ministère de la santé impose des critères de qualité très stricts pour permet à une eau à être consommée, les critères d'une eau potable portent sur la [27]:

1.5.1 Qualité microbiologique : L'eau ne doit contenir ni parasite, ni virus, ni bactérie pathogène.

1.5.2 Qualité chimique : Ces substances dites "indésirables " ou " toxiques" sont soumise à des normes très sévères en dehors d'autres substance chimique tels les sels minéraux.

- **Les substances indésirables** : Leur présence est tolérée tant qu'elle reste inférieure à un certain seuil (le fluor et les nitrates par exemple).
- **Les substances aux effets toxiques** : Le plomb et le chrome en font partie. Les teneurs tolérées sont extrêmement faibles.

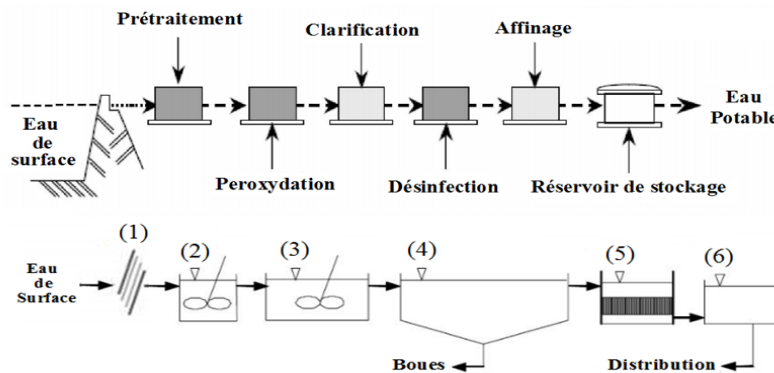
1.5.3 Qualité physique et gustative : L'eau doit être limpide, claire, aérée et ne doit présenter ni saveur ni odeur désagréable.

1.6 Traitement des eaux

1.6.1 Description générale d'une chaîne classique de traitement d'eau de surface

La chaîne classique d'une station de traitement d'une eau de surface (figure (1.1)) est généralement constituée des procédés suivants :

- Prétraitement
- Peroxydation
- Clarification
- Désinfection
- Affinage



- (1) Dégrillage (2) Bassin de Mélange (3) Bassin de Coagulation-Floculation (4) Décanteur
(5) Bassin de Filtration (6) Bassin de Contact

Figure 1.1 : Schéma d'une station classique de potabilisation des eaux de surface

(Amel Lounnas) [2]

1. Prétraitement

Le plus souvent un prétraitement précède le traitement proprement dit des eaux brutes et comportant des opérations physiques ou mécaniques. Il est dessiné à extraire de l'eau brute la plus grande quantité possible d'éléments, dont la nature ou la dimension constituerait un gêne pour les traitements ultérieurs. Les opérations de prétraitement peuvent comporter un dégrillage, un dessablage ou un tamisage, un débouillage, un déshuilage. Selon la qualité de l'eau brute, une station de traitement peut comporter une ou plusieurs de ces opérations [29].

2. Préoxydation

La préoxydation est un procédé chimique qui utilise le chlore (ou l'hypochlorite de sodium), l'ozone, le dioxyde de chlore ou le permanganate de potassium. Il est destiné à permettre l'élimination du fer et du manganèse, de la couleur et des algues [28].

3. Clarification

Clarifier une eau, c'est la débarrasser de toutes les particules colloïdales et en suspension qui ont échappé au prétraitement et qui communiquent à l'eau une turbidité et une couleur indésirable. Elle s'effectue par : Coagulation-floculation, décantation et filtration [29].

4. Désinfection

L'objectif de cette phase de traitement est la destruction des germes pathogènes en vue de l'obtention d'une eau bactériologiquement pure. On procède physiquement par l'addition de réactifs tels que le chlore et ses dérivés, l'ozone, le brome et l'iode [30]. Le chlore est le plus fréquemment utilisé comme désinfectant final, avant refoulement de l'eau dans le réseau ; il permet d'achever la désinfection de l'eau et de protéger le réseau contre les développements bactériens vu son effet rémanent.

Le chlore présent en outre l'intérêt d'éliminer l'ion ammonium lorsque le taux de traitement atteint ce qu'on appelle le point critique ou break point. Il a donc été longtemps utilisé en prétraitement, mais cette pratique tend maintenant à être abandonnée car, en réagissant avec les substances organiques présentes dans l'eau, le chlore conduit à la formation de composés organo-halogénés indésirables (chlorophénols, trihalométhanes) [31].

5. Affinage

Pour un perfectionnement de la qualité de l'eau traitée, on procède à l'affinage visant à éliminer les micropolluants qui existent déjà dans l'eau ou qui se sont formés au cours du traitement (cas des halométhanes) et qui n'ont pas été totalement abattus par la coagulation floculation. Cet affinage est réalisé par le phénomène d'adsorption, généralement sur du charbon actif. Celui-ci est mis en œuvre soit en poudre au cours de la floculation et sera par la suite évacué avec la boue, soit sur lit ou sous forme de grains, habituellement utilisé après filtration sur sable [32].

1.6.2 Traitement des eaux de surface en Algérie

En Algérie, les eaux de surface constituent une part importante des ressources hydrauliques et sont de plus en plus utilisées ces dernières années notamment au Nord du territoire car les réservoirs souterrains montrent une tendance à l'épuisement. Cependant, il est impératif de signaler que ces eaux n'ont pu faire jusqu'à présent l'objet d'analyses systématiques et régulières de contrôle ou de surveillance de pollution. Néanmoins, il convient de citer que certains paramètres physico-chimiques (pH, dureté, température, conductivité,...) sont analysés périodiquement par des laboratoires spécialisés tels que le laboratoire d'hydrochimie de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) ou les laboratoires régionaux rattachés aux entreprises de production d'eau potable. D'autre part, des analyses plus spécifiques sont parfois effectuées en cas de pollution accidentelle (métaux lourds, détergents,...) [33].

Il existe une dizaine de stations de traitement importantes avec différentes conceptions et qui sont en majeure partie de construction récente.

Les eaux traitées proviennent des :

- Barrages ou retenues qui comporte des prises d'eau et des galeries de répartition d'eau généralement dans plusieurs canaux (cas de barrage de Beni Harroun, Constantine et Jijel, Ain Zada, Annaba et Médéa)
- Oueds ou des prises d'eau sont convenablement aménagés pour éviter la pénétration dans l'ouvrage du lit mobile de l'oued ; on cite le cas de la station de Médéa qui utilise les eaux de l'Oued Chiffa et Merdja, la station de Jijel est alimentée par l'Oued Kessir, et la station de Mila est alimentée par Oued el themania.

La conception de la plupart des stations de traitement Algériennes répond au schéma classique (figure (1.1)).

- Une préchloration, souvent effectuée par le chlore gazeux ou l'eau de javel (station de sidi Khelifa Constantine, station de Ain Tinn Mila).
- Une coagulation floculation ; le coagulant est injectée soit à la sortie de la conduite de refoulement ou dans des bassins de mélanges (station de sidi Khelifa, station de Ain Tinn Mila, station de Médéa et de Kaddara).
- Une décantation généralement statique (Médéa, Souk El Djemaa).

- Une filtration rapide sur lit de sable.
- Une post-chloration à l'hypochlorite de sodium (station de Sidi Khelifa, station de Ain Tinn Mila, Médéa, Souk El Djemaa) ou au chlore gazeux (Kaddara, Annaba).

Cependant, malgré leurs nécessités, certaines opérations ne sont pas réalisées et ce suite aux problèmes rencontrés au niveau national, à savoir : l'arrêt de certains dispositifs, l'existence d'imperfections en génie civil ou de certains problèmes hydrauliques concernant les stations intermédiaires de refoulement ou les conduites d'amenées de diamètres trop faible (station de Médéa et Annaba), manque de personnel technique et de main d'œuvre bien expérimentée ainsi que le manque d'équipement de laboratoires et des produits chimiques (station de Sidi Khelifa Constantine, station de Ain Tinn Mila).

Par ailleurs, il convient de signaler que la pluviométrie en Algérie est très variable selon les saisons, ce qui influe sur la qualité et la quantité des eaux à traiter et par la suite se répercute sur les modalités pratiques à mettre en œuvre pour le fonctionnement des stations [34].

1.7 Quelques travaux réalisés sur le traitement des eaux par les procédés membranaires

Il y a énormément de travaux qui ont été réalisés par différents auteurs dans ce contexte, parmi lesquels on peut citer :

- **Diana et al (2019)**

Dans leur étude, les auteurs ont préparés une membrane en céramique de microfiltration à partir d'un mélange d'argile et de cendres volantes avec des pores de 1,6 à 2 μm et les membranes céramiques été testées pour éliminer les bactéries E. coli dans l'eau de rivière. Les résultats ont montré que la membrane céramique avec une composition argile : cendres volantes (40:60%) a conduit à une élimination d'E. Coli jusqu'à 99,048 % avec une pression de service de 0,25 bar [35].

- **Surajit Dey et al (2018)**

Dans cette étude, les auteurs s'intéressent au développement d'une membrane d'ultrafiltration en zircone appliquée au traitement des eaux usées industrielles (tannerie) et domestiques (de la cuisine). Les eaux traitées par la membrane ont été caractérisées pour évaluer la réduction des

contaminants organiques et inorganiques. Environ 82% et 92% d'élimination de la DCO ont été obtenus pour les eaux usées des tanneries et d'eau de la cuisine respectivement, alors que la turbidité a été atténuée jusqu'à 1 NTU pour les deux effluents. Les eaux usées traitées par cette technique membranaire peuvent être réutilisées à l'agriculture [36].

- **Da Silva Biron et al (2016)**

Ces auteurs ont étudié la caractérisation morphologique et structurale des membranes céramiques et leur application dans l'élimination des microorganismes (E.coli). Les expériences de filtration utilisant la membrane de mullite montrent une efficacité d'élimination, de bactéries, qui augmente de 66 à 98 % lorsque la pression transmembranaire varie de 50 à 200 kPa [37].

Conclusion

En Algérie, les stations de potabilisation sont agencées selon des schémas assez classiques et le traitement des eaux de surface n'est pas toujours optimisé, notamment la coagulation-floculation et la chloration. En effet, les connaissances techniques limitées du personnel d'exécution et les conditions climatiques constituent les principales contraintes dans l'utilisation rationnelle des organes des stations de traitement.

Pour qu'une eau de surface soit potable, donc exempte de polluants chimiques et de microorganismes pathogènes, elle doit subir plusieurs remplacement et modifications sur les procédés physico-chimiques et biologiques. Différentes étapes de traitement sont alors agencées en filières de potabilisation (prétraitement, clarification, désinfection).

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit brièvement des généralités sur les propriétés et les procédés conventionnels de potabilisation des eaux dans une station de traitement.

La microfiltration tangentielle est parmi les procédés de séparations membranaires qu'on pourra le proposer au niveau de l'étape de clarification; elle vise essentiellement à éliminer les matières en suspension mais aussi divers polluants organiques et minéraux sans ajout d'un réactif coagulant souvent accompagné par des adjuvants chimiques, elle permet également d'éliminer les bactéries et quelques virus, ce qui favorise une diminution de la quantité du chlore qui doit être ajoutée.

CHAPITRE II

PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRES

Dès le XVIII^{ème} siècle (1748), les premiers travaux de Jean-Antoine Nollet menés sur l'osmose sont inventoriés, mais il faut attendre jusqu'à 1854 pour voir réaliser la première séparation par membrane.

En 1865, on voit apparaître la première membrane synthétique préparée par Fick. Cette dernière aurait vraisemblablement été confectionnée par dissolution de nitrocellulose dans un solvant approprié, lequel aurait été ensuite évaporé. Ce n'est qu'à partir du XX^{ème} siècle que de nouvelles méthodes de fabrication permettront de mieux contrôler la porosité des membranes par un contrôle du taux d'évaporation et un rinçage à l'eau des filtres [38].

Les premières membranes de filtration ont été commercialisées à partir de 1927 par la société Sartorius en Allemagne. Un progrès décisif a été accompli au début des années 60 avec la découverte, par Loeb et Sourirajan [39], d'une technique de modification des membranes leur conférant une structure asymétrique et une résistance mécanique plus forte. Ces évolutions ont largement contribué au développement à l'échelle industrielle des opérations à membranes. Les membranes ont alors trouvé plusieurs applications dans les domaines des industries alimentaires, et pharmaceutiques [3].

La séparation membranaire est devenue une technique de séparation à part entière lors de la dernière décennie. Les points forts des technologies membranaires sont liés à leur fonctionnement sans ajout de produits chimiques, avec des consommations énergétiques relativement faibles et une facilité de mise en œuvre.

Les membranes ont alors trouvé plusieurs applications dans le traitement des eaux, l'industrie alimentaire, les industries pharmaceutiques et biotechnologiques.

Les membranes sont de plus en plus utilisées en tant que procédés de traitement d'eaux souterraines, de surface et usées. Elles sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles (coagulation-floculation, décantation, etc.).

2.1 Définitions des procédés de séparation membranaire

Les procédés de séparation membranaire sont des opérations de séparation d'un composé (dilué ou particulaire) à travers une membrane semi-perméable sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse (OI), de la nanofiltration (NF), de l'ultrafiltration (UF) et de la microfiltration (MF)), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse).

2.1.1 Définition des membranes

D'une façon générale, une membrane peut être décrite comme une barrière sélective permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres, la présence d'une force motrice caractérise le transport du composé comme un processus non spontané et qui nécessite un apport d'énergie (figure (2.1)).

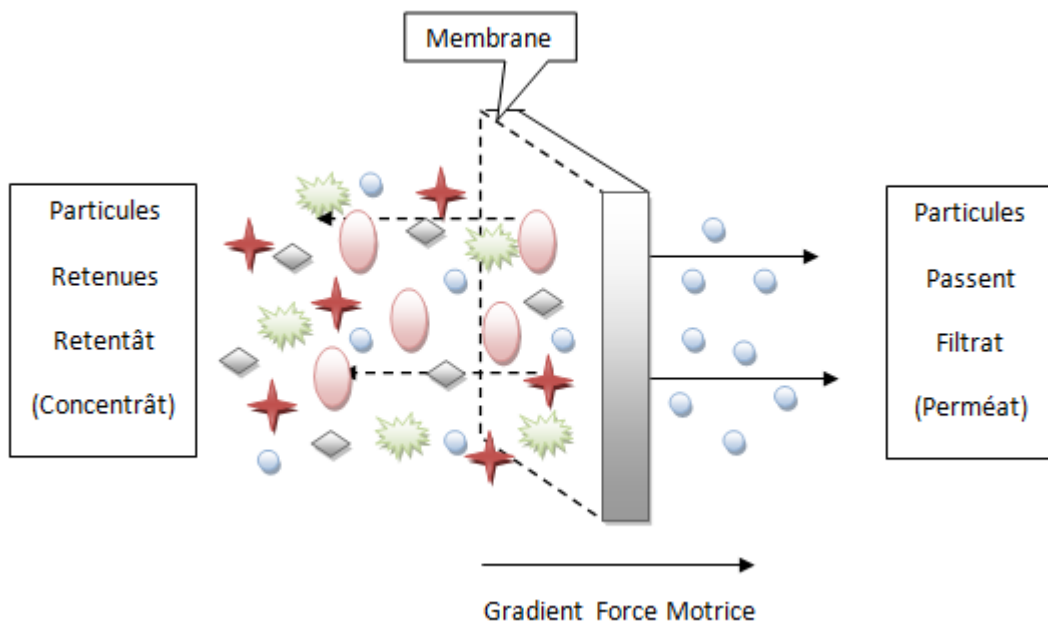


Figure 2.1 : Schéma de la membrane

Les espèces retenues constituent alors le retentât (ou concentrât) alors que (les) ou l'espèce (s) ayant traversé (s) la membrane s'appelle le filtrat (ou perméat).

Les membranes se différencient par :

1. Nature chimique

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de nature organique, inorganique (minérale) ou hybrides (organique – inorganique).

- **Membranes organiques**

Fabriquées pour la plupart à partir de polymères organiques [40], le tableau (2.1) résume les noms et les formules chimiques de quelques polymères constitutifs des membranes organiques.

Tableau 2.1 : Noms et formules chimiques de quelques polymères constitutifs des membranes organiques

Noms	Formules chimiques
Polysulfone	
Polyethersulfone	
Acétate de cellulose	
Polyamide aromatique	

Tableau 2.2 : Principaux avantages et inconvénients des membranes organiques en fonction de leur composition [3]

Matériaux	Avantages	Inconvénient
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible, d'où un colmatage moindre	Sensible à la température Sensible au pH Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux microorganismes
Type Polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption
Type polysulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore	Sensible au compactage Adsorptions

- **Membranes inorganiques (minérales)**

Les membranes inorganiques sont constituées soit d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de zirconium (ZrO_2), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou de carbone. Leurs propriétés ont permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane. Ces membranes ont des propriétés de résistance thermique et chimique qui les rendent très intéressantes.

- **Membranes hybrides (organique – inorganique)**

Ils allient les avantages des uns et des autres, ils offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable. On les range en deux catégories [40] :

- **Premier type** : seules les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène existent entre les parties organiques et inorganiques. Ces matériaux hybrides peuvent être comparés avec des micros ou nano composites dans lesquels une part (organique ou inorganique) est dispersée dans l'autre agissant comme la matrice hôte.
- **Second type** : les liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques sont présentes dans ces modèles. Il en résulte soit un matériau hybride homogène au niveau moléculaire, soit une grande aire de surface inorganique greffée de groupes organiques.

2. Structure

- **Membranes Poreuses**

Les membranes poreuses sont constituées d'une matrice solide comportant des pores dont le diamètre est compris entre 2 nm et 10 μm . la séparation s'y effectue selon un principe de tamisage analogue à la filtration [41].

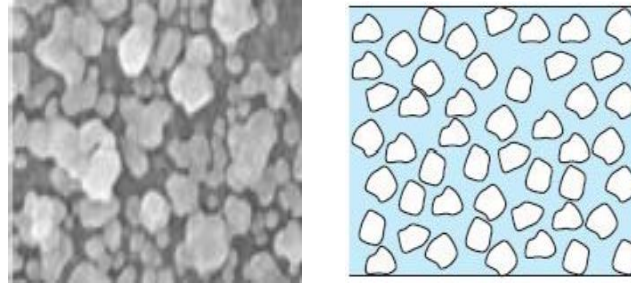


Figure 2.2 : Structure des membranes poreuses (Belhaddad Benaouda) [42]

- **Membranes denses**

Les membranes denses sont quant à elles des membranes non poreuses. La diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau membranaire. Leur sélectivité est étroitement liée à l'affinité chimique du matériau qui les constitue vis-à-vis des espèces qui diffusent [41].

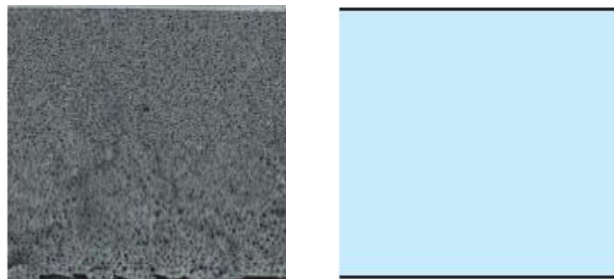


Figure 2.3 : Structure des membranes denses (Belhaddad Benaouda) [42]

- **Membranes symétriques**

Les membranes symétriques sont des membranes ayant la même structure (poreuse ou dense) sur toutes leurs épaisseurs (structure isotrope) [41].

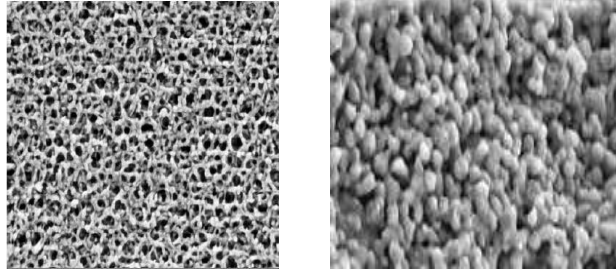


Figure 2.4 : Structure des membranes symétriques [43]

- **Membranes asymétriques**

Les membranes asymétriques possèdent une structure anisotrope dont les caractéristiques varient en allant de la face amont à la face aval. L'avantage des membranes asymétriques est qu'elles permettent de réduire considérablement l'épaisseur de la couche active, ce qui augmente les flux sans pour autant affecter la sélectivité [41].

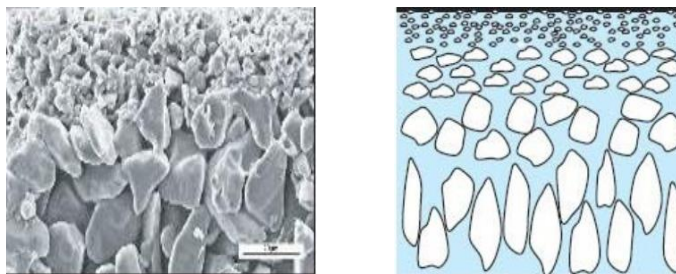


Figure 2.5 : Structure des membranes asymétriques (Belhaddad Benaouda) [42]

- **Membranes composites**

Les membranes composites (parfois dénommées TFC – Thin Film Composite) sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Elles ont été développées afin d'augmenter

la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active [45].

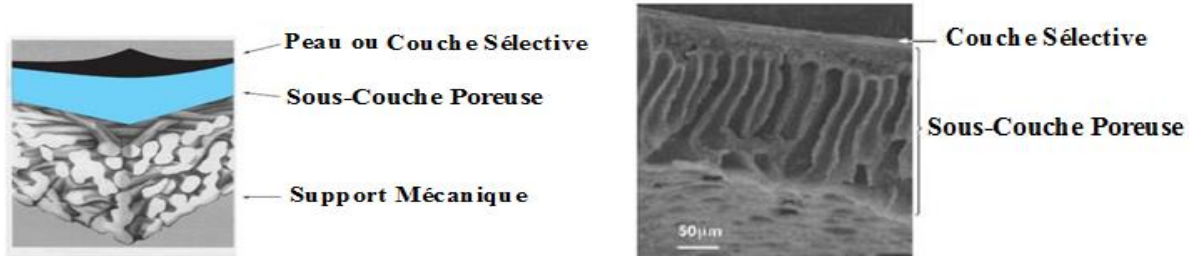


Figure 2.6 : Structure des membranes composites (Yujun Song et al) [44]

3. Méthodes de Synthèse des membranes poreuses

Les membranes poreuses peuvent être préparées selon plusieurs méthodes :

- Frittage d'une poudre (de céramique, de métal, d'oxydes métalliques ou de polymère),
- Etirement d'un film polymère partiellement cristallisé,
- Irradiation d'un film polymère par des particules à haute énergie puis son immersion dans un bain de décapage. La densité des pores est déterminée par l'intensité de l'irradiation et le temps de l'exposition, tandis que la taille du pore est déterminée par la durée du décapage [41].

4. Caractéristiques

- **Taille des pores**

La taille des pores a un impact important sur la qualité des solutions filtrées, et sur la quantité du flux de matière à travers la membrane.

- **Porosité**

La porosité volumique d'une membrane est définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total de la membrane (Equation 2.1). Elle a un impact considérable sur les densités de flux de matière à travers la membrane [46].

$$\varepsilon = \frac{V_P (m^3)}{V_T (m^3)} = \frac{V_P (m^3)}{V_P (m^3) + V_S (m^3)} \dots\dots\dots (2.1)$$

- **Épaisseur**

Les épaisseurs des membranes utilisées se situent dans une gamme de 10 à 800 μm . Plusieurs auteurs ont bien vérifié que la densité de flux d'eau est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane [47-48].

- **Charge**

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de l'environnement physico- chimique dans lequel la membrane fonctionne [49].

- **Hydrophile/Hydrophobe**

Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau joue un rôle important dans le colmatage des membranes comme le montrent les nombreux travaux de la littérature. D'après Laïné et al. [50],

ce critère est l'un des plus importants dans le choix d'une membrane, les membranes hydrophiles étant préférées aux hydrophobes en raison de leurs plus faibles capacités d'adsorption [51].

- **Seuil de coupure**

Il est défini par la masse molaire du plus petit composé retenu à 90% par la membrane. En pratique les membranes sont généralement exprimées par leurs seuils de coupure (MWCO : Molecular Weight Cut Off), il est exprimé en Daltons (1Da = 1 g/mol). Un faible seuil de coupure correspond à une bonne rétention du soluté par la membrane.

- **Sélectivité**

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la

traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique [52].

- **Perméabilité**

La perméabilité (L_p) d'une membrane est une caractéristique essentielle de la membrane qui dépend de sa structure. Elle est définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J) et la pression transmembranaire (PTM) [53].

$$L_p (L/m^2 \cdot h \cdot \text{bar}) = \frac{J (L/m^2 \cdot h)}{PTM (\text{bar})} \dots\dots\dots (2.2)$$

La perméabilité de la membrane est considérée comme inversement proportionnelle à la viscosité μ de l'eau [54] :

$$L_{pT1} (L/m^2 \cdot h \cdot \text{bar}) \cdot \mu_{T1} (\text{bar} \cdot h) = L_{pT2} (L/m^2 \cdot h \cdot \text{bar}) \cdot \mu_{T2} (\text{bar} \cdot h) \dots\dots\dots (2.3)$$

- **Résistance**

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane est définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane ; c'est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m (m^{-1}) = \frac{1}{\mu (\text{bar} \cdot h) \cdot L_p (L/m^2 \cdot h \cdot \text{bar})} \dots\dots\dots (2.4)$$

Cette relation permet de calculer pratiquement la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméat et de la pression transmembranaire.

2.1.2 Module

Le module contient la membrane et le support, il est constitué d'une entrée (Alimentation) et de deux sorties, la partie du fluide étant passé à travers la membrane s'appelle perméat, et la partie ayant été retenue est le rétentât figure (2.7).

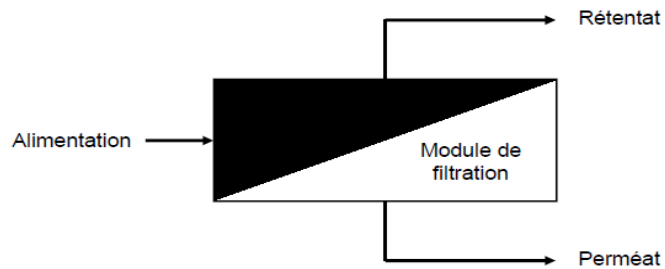


Figure 2.7 : Représentation schématique du module (Matthieu JACOB) [55]

Dans la pratique, il existe 4 types de modules :

1. Module plan

Il s'agit d'un empilement de membranes sous forme de feuilles séparées par des espaceurs qui assurent la circulation des fluides. Ces espaceurs peuvent également jouer le rôle de promoteurs de turbulence [56].

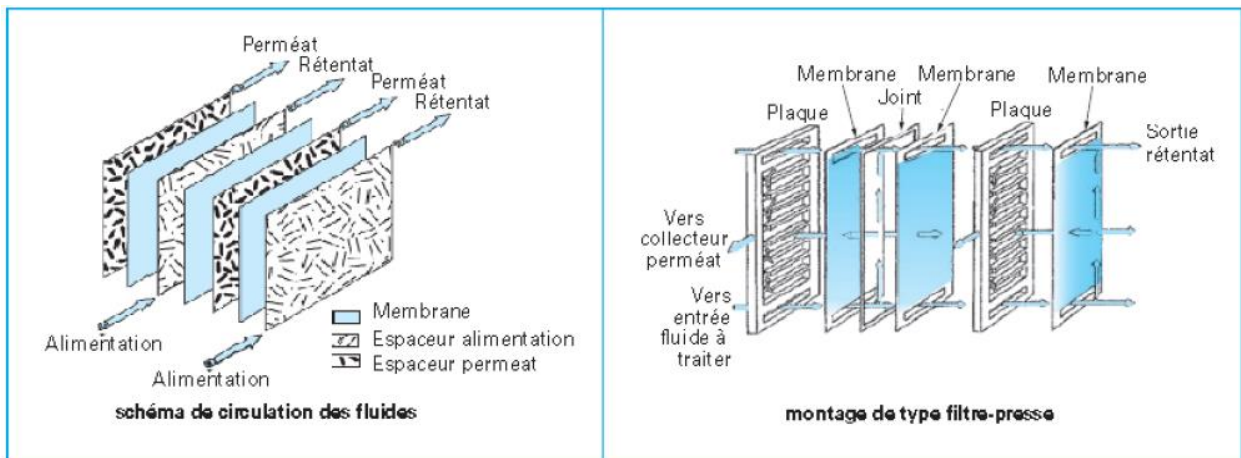


Figure 2.8 : Module plan (Jean-Christophe Remigy et al) [57]

2. Module tubulaire

Il est composé d'une ou de plusieurs membranes sous forme de tubes ayant des diamètres internes de 0,5 à 1 cm. La partie sélective est située à l'intérieur du tube. L'alimentation est

effectuée à une extrémité du module et le fluide circule à l'intérieur, Le rétentât sort donc à l'autre extrémité, et le perméat traverse la membrane pour sortir enfin à l'extérieur de tube [56]. **Matériau Support de Membrane**

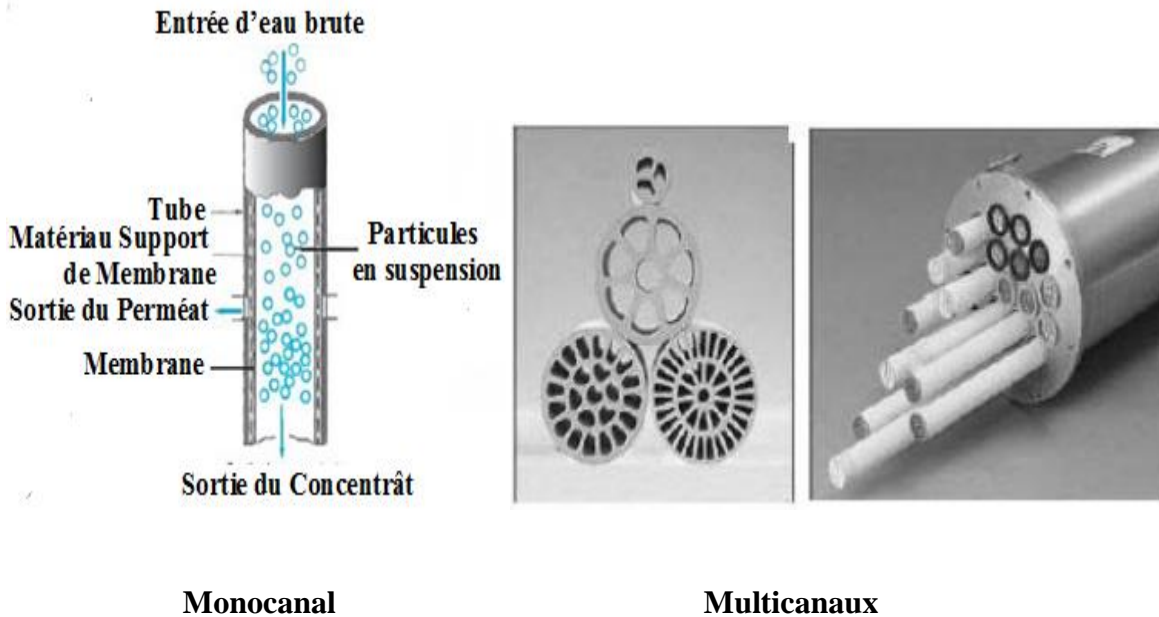


Figure 2.9 : Module tubulaire [59]

3. Module spiralé

Plusieurs couches de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat. Leur compacité est importante et ils sont caractérisés par un faible volume mort. Cette configuration est principalement utilisée pour les applications de nanofiltration et osmose inverse [56].

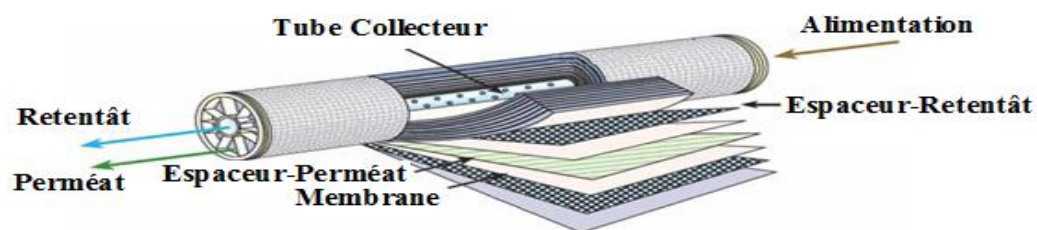


Figure 2.10 : Module spiralé [60]

4. Module à fibres creuse

Ils sont constitués de nombreuses fibres (entre 50 à 5000 fibres, voire plus) dont le diamètre est inférieur à 1 mm d'une compacité très élevée. L'alimentation se fait à l'intérieur (interne/externe) ou à l'extérieur (externe/interne) des fibres creuses [56].

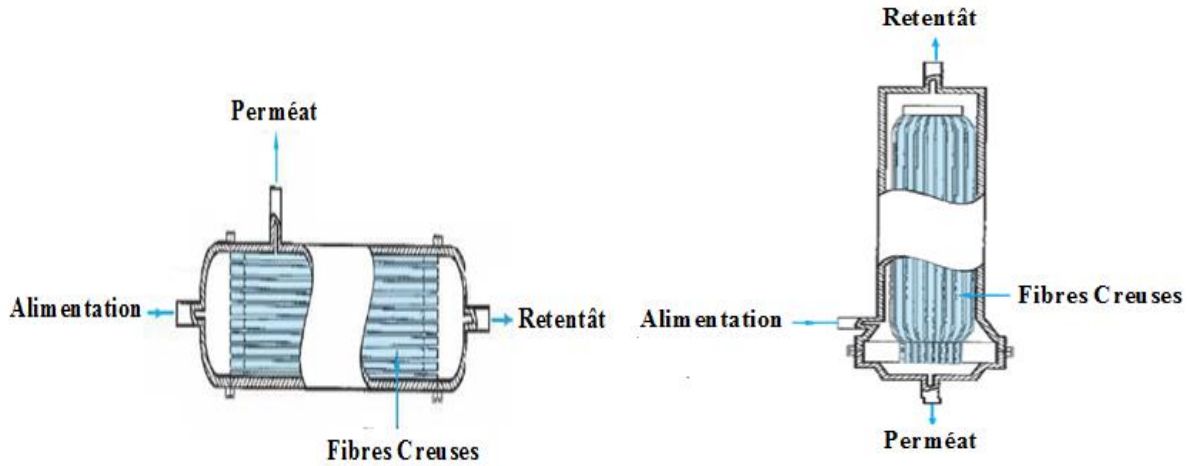


Figure 2.11 : Module à fibres creuse [61]

2.2 Classification des procédés de séparation membranaires

2.2.1 Procédés de séparation membranaire à gradient de pression

Les procédés membranaires à gradient de pression (Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration et Osmose inverse) peuvent être classifiés selon la taille des pores des membranes et la taille ou la masse des composés retenus (ions, petite molécule, macromolécule, particule fine) (figure (2.12)) [62].

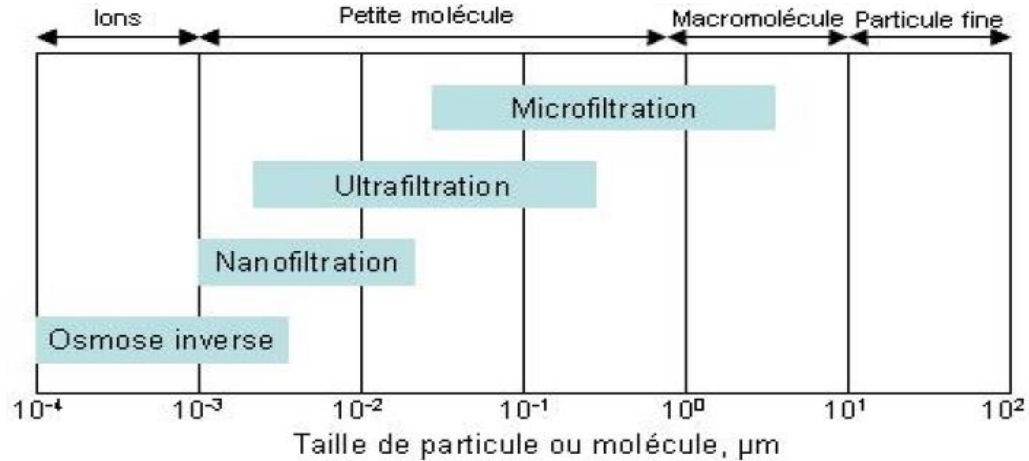


Figure 2.12 : Classification des procédés membranaires à gradient de pression selon la taille des composés retenus (Chatkaew Tansakul) [62]

Quatre procédés principaux peuvent alors être identifiés selon l'ordre croissant de taille :

1. Osmose inverse (OI) : Typiquement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer ou la déminéralisation des eaux saumâtres, l'osmose inverse est la plus ancienne des techniques de séparation par membrane. Elle utilise des membranes denses pour la rétention de la majorité des solutés en laissant passer uniquement le solvant (l'eau pure, en général). Les pressions appliquées sont comprises entre 30 et 80 bar.

2. Nanofiltration (NF) : Les membranes de nanofiltration s'appliquent généralement en adoucissement de l'eau ou dans le domaine pharmaceutique pour la concentration d'antibiotiques ; elles sont partiellement perméables aux sels monovalents et aux molécules organiques de masse molaire inférieure à 300 g.mol^{-1} . Les pressions transmembranaires appliquées sont entre 10 et 40 bar [63]

3. Ultrafiltration (UF) : L'ultrafiltration est une opération de filtration membranaire appliquant de faibles pressions transmembranaires de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar). Elle est très utilisée dans l'agroalimentaire (clarification des jus de fruit, fractionnement du lait...) et dans l'environnement (potabilisation de l'eau ou en association à un traitement biologique...).

4. Microfiltration (MF) : La microfiltration se classe à son tour dans les procédés nécessitant une faible pression transmembranaire pour leur mise en oeuvre (< 1 bar). Elle s'applique généralement à la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20 μm). La microfiltration est particulièrement utilisée pour la stérilisation de produits thermosensibles (lait, jus de fruit...) [64,65]

2.2.2 Procédés de séparation membranaire à gradient de potentiel électrique

Electrodialyse : Consiste à éliminer des sels dissous dans l'eau saumâtre par migration à travers des membranes sélectives sous l'action d'un champ électrique.

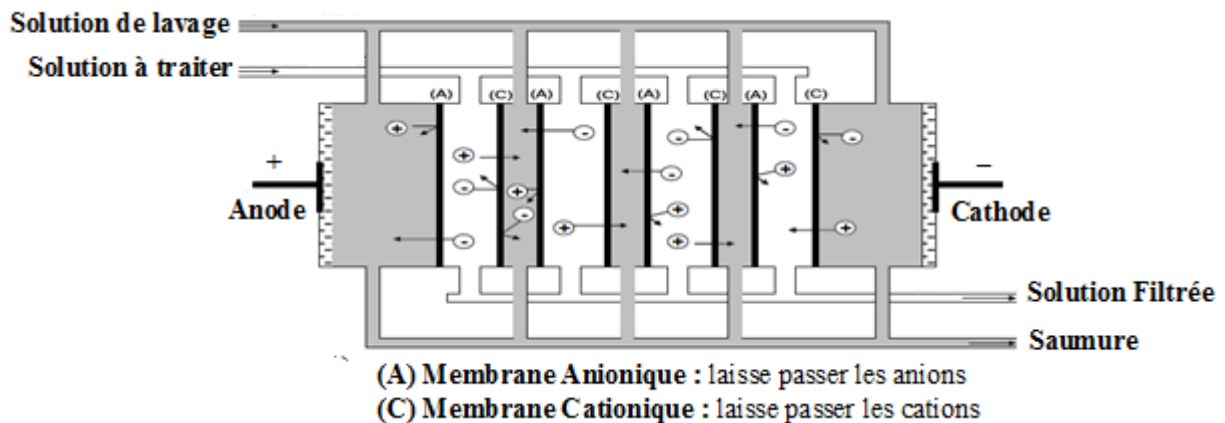


Figure 2.13 : Schéma d'électrodialyse (Saidou Nourou DIOP) [66].

2.3 Mode de fonctionnement

On peut distinguer deux modes de fonctionnement selon l'écoulement du fluide à traiter lors d'une séparation par un procédé membranaire [66].

2.3.1 Filtration Frontale

Dans la filtration frontale, appelée Dead End Flow (DEF), l'écoulement se fait dans la direction perpendiculaire à la surface de la membrane.

Dans ce mode de filtration, l'accumulation de matières à la surface de la membrane gêne la filtration [66].

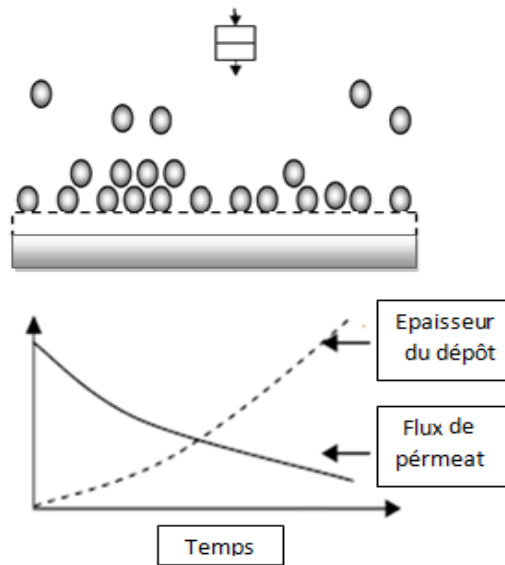


Figure 2.14 : Filtration frontale

2.3.2 Filtration tangentielle

Dans la filtration tangentielle, l'écoulement du fluide se fait parallèlement à la surface de la membrane. Plus la vitesse d'écoulement tangentielle est élevée, plus les effets de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est pour cette raison que l'écoulement tangentielle est très répandu dans les applications industrielles [66].

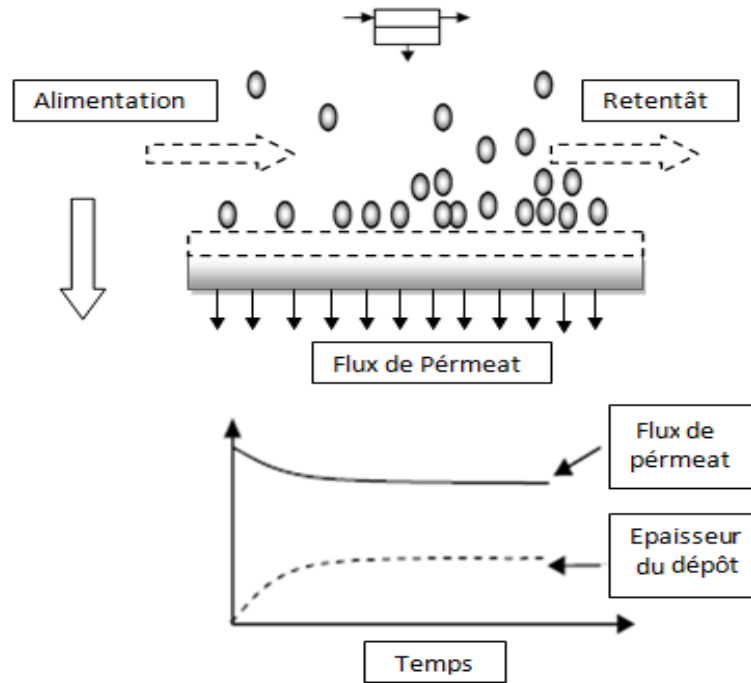


Figure 2.15 : Filtration tangentielle

2.4 Paramètres de fonctionnement d'un procédé de séparation membranaire

Les paramètres de fonctionnement des procédés membranaires sont récapitulés dans le tableau (2.3)

Tableau 2.3 : Paramètres de fonctionnement

Paramètres	Définitions	Expressions	Unités
Pression Transmembranaire	Différence de pression imposée au système	Filtration tangentielle $PTM = \frac{P_A(\text{bar}) + P_R(\text{bar})}{2} - P_p(\text{bar})$	bar
		Filtration Frontale $PTM = P_A(\text{bar}) - P_p(\text{bar})$	
Pression Osmotique	La tendance qu'a un soluté en solution à devenir plus dilué	$\Delta\pi = \pi_m(\text{bar}) - \pi_p(\text{bar})$	bar
Densité de Flux Volumique de Pérmeat	Vitesse du fluide qui traverse la membrane	$J = \frac{V(L)}{S(m^2) \cdot t(h)}$	L/h.m ²

Coefficient de rejet	Fraction de soluté retenu au niveau du retentât	$\sigma = 1 - \frac{C_p(\text{mole}/\text{m}^3)}{C_r(\text{mole}/\text{m}^3)}$	-
Taux de conversion	fraction du liquide qui traverse la membrane	$Y = \frac{Q_p(\text{m}^3/\text{h})}{Q_a(\text{m}^3/\text{h})}$	-
Facteur de Conversion	-	$F_c = \frac{100}{(1 - Y)}$	-
Facteur de Réduction Volumique	Réduction Volumique Obtenu à la suite d'une séparation membranaire	$FRV = \frac{V_{\text{initial}}(\text{m}^3)}{V_{\text{rétenant}}(t)(\text{m}^3)}$ $= \frac{V_{\text{initial}}(\text{m}^3)}{V_{\text{initial}}(\text{m}^3) - V_{\text{perméat}}(t)(\text{m}^3)}$	-
Facteur de concentration volumique	Fraction Volumique Obtenu lors d'une séparation membranaire	$FCV = \frac{Q_a(\text{m}^3/\text{h})}{Q_c(\text{m}^3/\text{h})}$	-
Taux de passage	Le rapport entre la concentration de soluté côté perméat et la concentration de soluté côté alimentation.	$T_p = \frac{C_p(\text{mole}/\text{m}^3)}{C_A(\text{mole}/\text{m}^3)}$	-
Taux de Rétention intrinsèque	Fraction de soluté retenu au niveau de la paroi de la membrane	$TR_{\text{int}} = 1 - \frac{C_p(\text{mole}/\text{m}^3)}{C_m(\text{mole}/\text{m}^3)}$	-
Taux de Rétention observé	Fraction de soluté retenu par rapport l'alimentation	$TR_{\text{obs}} = 1 - T_p$	-
Rapport de Sélectivité	Il s'agit d'une grandeur qui traduit l'aptitude d'une membrane de rejeter un soluté de type i plutôt qu'un soluté de type j	$S_{i/j} = \frac{TR_{(i)}}{TR_{(j)}}$	-

2.5. Phénomènes de transport

2.5.1. Phénomène de polarisation de concentration

Lors de la séparation de mélanges homogènes et suite à la perméation du solvant, il s'établit un gradient de concentration du soluté retenu dans la couche limite au voisinage de la

membrane. Ce phénomène de polarisation de concentration est souvent à l'origine de la limitation du débit de perméat. Le soluté accumulé à la surface de la membrane rétrodiffuse au sein de la solution (Figure (2.16)).

Néanmoins, le coefficient de diffusion D est souvent très faible, alors que la concentration C_m au voisinage de la membrane augmente avec la pression appliquée, elle peut atteindre la limite de solubilité des macromolécules.

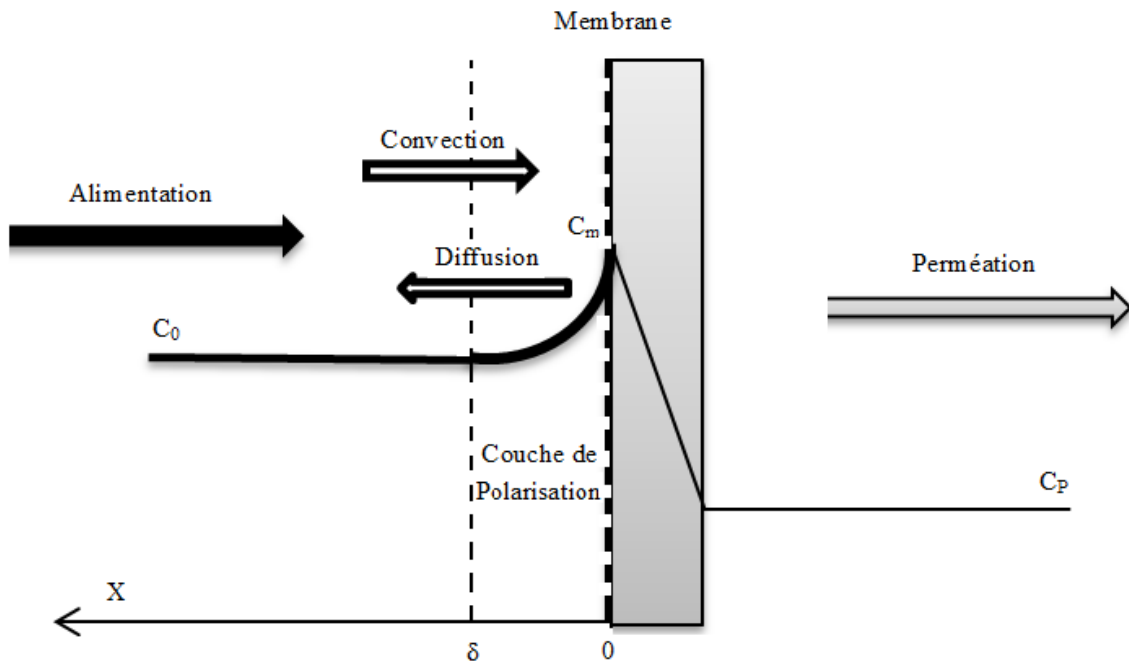


Figure 2.16 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration

Avec :

C_m : concentration de soluté arrêtée dans la membrane (mole/m³).

C_0 : concentration moyenne de soluté dans la solution (mole/m³).

C_p : concentration moyenne de soluté dans le perméat (mole/m³).

Le facteur de polarisation est défini par :

$$\gamma = \frac{C_m}{C_0} \dots \dots \dots (2.12)$$

En régime stationnaire, le bilan de matière relatif à l'espèce retenue, dans la portion de couche limite comprise entre la membrane et la côte x , nous permet d'écrire :

Flux convectif – Flux diffusionnel = Flux transféré à travers la membrane

$$J C(X) - D \frac{dC}{dx} = J C_p \dots \dots \dots (2.13)$$

La théorie de film suppose qu'il existe une couche limite de polarisation d'épaisseur δ , située près de la membrane.

L'équation précédente peut être reformulée comme suit :

$$J \cdot [c(x) - c_p] = D \frac{dc}{dx} \dots \dots \dots (2.14)$$

On a :

$$C(x) = C_0 \quad \text{pour} \quad x = \delta$$

$$\text{Et :} \quad C(x) = C_m \quad \text{pour} \quad x = 0$$

En intégrant l'équation (2.14), on aura:

$$J \cdot \int_0^\delta dx = D \int_{C_m}^{C_0} \frac{dc}{c - c_p} \dots \dots \dots (2.15)$$

On obtient:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \dots \dots \dots (2.16)$$

D/δ est le coefficient de transfert de matière k .

$$J = k \cdot \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \dots \dots \dots (2.17)$$

Si C_p est très faible devant C_0 la relation devient :

$$J = k \cdot \ln \frac{C_m}{C_0} \dots \dots \dots (2.18)$$

D'où:

$$J = k \cdot \ln \gamma \dots \dots \dots (2.19)$$

Pe : représente le nombre de Peclet dans la couche limite et est défini par:

$$Pe = \frac{J}{k} = \frac{J \cdot \delta}{D} \dots \dots \dots (2.20)$$

Le nombre de Peclet est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre le flux de convection et le flux de diffusion à l'intérieur de la couche de polarisation [67].

- Si $Pe \gg 1$ la convection est prépondérante dans la couche limite, la polarisation est favorisée et la rétention diminue.
- Si $Pe \ll 1$ la diffusion diminue considérablement, l'augmentation de la concentration à la membrane, la polarisation est négligeable.

2.5.2 Phénomène de Colmatage

Le colmatage est un phénomène se produisant à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux et dont la conséquence est une variation de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane au cours du temps [68].

1. Mécanismes de colmatage

Les principaux mécanismes de colmatage sont [69]:

- **Blocage complet** : les particules de taille supérieure au diamètre des pores bloquent les pores en surface et forment une monocouche. La surface couverte est proportionnelle au volume filtré (figure 2.17 (a)).
- **Blocage standard** : il se caractérise par un dépôt de particules dont la taille est inférieure à celle des pores. La décroissance du volume poreux de la membrane est proportionnelle au volume filtré (figure 2.17 (b)).
- **Blocage intermédiaire** : dans ce cas, les particules ne bloquent pas nécessairement toute la surface filtrante. Elles peuvent se superposer (figure 2.17 (c))

- **Formation de gâteau** : des particules plus larges que les pores forment un gâteau à la surface de la membrane qui peut piéger des particules plus petites (figure 2.17 (d)).

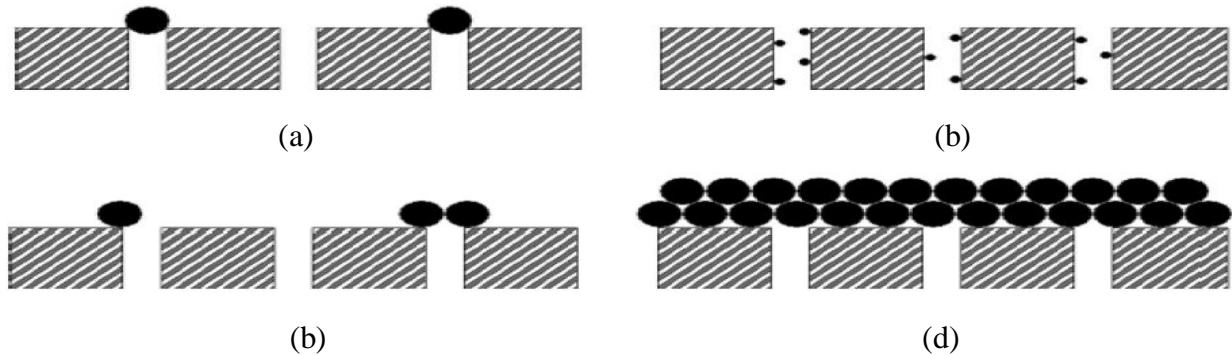


Figure 2.17 : Mécanismes de colmatage pour des membranes poreuses (Alain Maurel et al)

[70]

2. Types de Colmatage

Deux types de colmatage peuvent être considérés [71]:

- **Colmatage réversible** : La matière apportée par convection à la surface de la membrane entraîne, outre la formation d'une couche de polarisation, la formation d'un dépôt de surface (gâteau). Il est possible d'éliminer par une action mécanique ou chimique.
- **Colmatage irréversible** : Il s'agit d'un colmatage interne des membranes qu'il n'est pas possible d'éliminer après filtration. Il peut être dû à des phénomènes physico-chimiques (adsorption) ou mécaniques (blocage de pores par des molécules de tailles voisines).

3. Nature de colmatage

- **Colmatage inorganique (l'entartrage)**

Le colmatage par entartrage (ou précipitation de sels) qui est dû à l'augmentation des concentrations d'une ou de plusieurs espèces en solution au-delà de leurs limites de solubilité.

Ce problème a essentiellement été identifié et étudié lors de la mise en oeuvre de ces procédés pour le dessalement de l'eau de mer et l'adoucissement d'eau. Ce phénomène réduit le flux de perméat et la durée de vie des membranes [72].

- **Colmatage organique**

Le colmatage organique est couramment défini comme responsable d'une chute de flux irréversible causée par l'adsorption ou la déposition de composés organiques sous forme dissoute ou colloïdale.

Le colmatage par les composés organiques sont décrits par :

- adsorption peut être considérée comme la première étape du colmatage organique. Elle est due principalement aux interactions acides-bases et aux liaisons (ou ponts) hydrogènes entre les matières organiques et la membrane. Elle forme un film organique à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane.
- formation d'un gel peut être assimilée à la précipitation de molécules organiques à la surface de la membrane. Ce phénomène apparaît lorsque la concentration à la surface de la membrane atteint la limite de solubilité du soluté organique [72].

- **Colmatage biologique (bio-colmatage)**

Le bio-colmatage ou biofouling traduit tous les phénomènes de colmatage qui impliquent des microorganismes. Il est principalement causé par des bactéries qui s'accumulent à la surface de la membrane puis se développent (phase de croissance) en formant un biofilm. La croissance nécessite la présence de matières organiques et de nutriments [72].

4. Modèles de Résistances lors du colmatage

Les modèles de résistances en série sont décrits par la loi de Darcy [73] qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_m + \sum R_i)} \dots \dots \dots (2.30)$$

J : Flux du perméat (m/h).

R_m: Résistance initiale de la membrane (m⁻¹).

$\sum R_i$: Somme des résistances hydrauliques qui s'appliquent lors du colmatage (m^{-1}).

μ : La viscosité de la solution (bar.h).

PTM : Pression transmembranaire (bar).

Ces résistances hydrauliques (figure 2.18) peuvent être présentées sous différentes formes (voir le tableau 2.4).

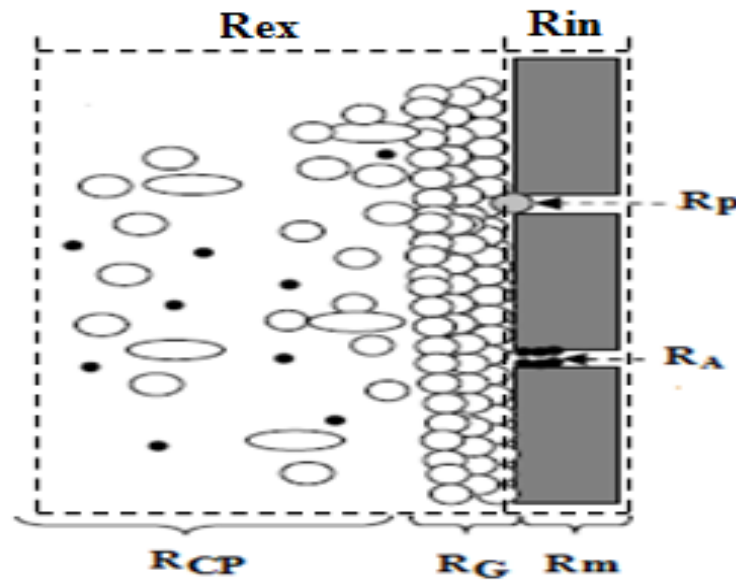


Figure 2.18 : Différentes résistances hydrauliques s'appliquant lors du colmatage d'une membrane

Tableau 2.4: Modèles de résistances en série lors du colmatage [73-74]

Modèles	Significations
$\sum R_i = R_c$	R_c : résistance hydraulique du colmatage
$\sum R_i = R_{rév} + R_{irrev}$	$R_{rév}$: résistance hydraulique du colmatage réversible (le colmatage peut être enlevée par rinçage) R_{irrev} : résistance hydraulique du colmatage irréversible
$\sum R_i = R_{ex} + R_{in}$	R_{ex} : résistance à l'écoulement induite par le colmatage externe R_{in} : résistance à l'écoulement induite par le colmatage interne
$\sum R_i = R_A + R_p + R_G + R_{CP}$	R_A : résistance due à l'adsorption R_p : résistance due au blocage de pores R_G : résistance due à la formation d'un gâteau à la surface de la membrane R_{CP} : résistance due à la couche de polarisation de la concentration

2.6 Nettoyage

Le colmatage des membranes implique la nécessité d'effectuer des rinçages et des lavages chimiques de façon périodique afin d'enlever la matière qui s'est déposée à la surface des membranes. Selon le type de module utilisé, les différents types de nettoyage sont les suivants [75]:

- Rinçage hydrodynamique.
- Rétrolavage à l'eau ou à l'air.
- Nettoyage mécanique avec des balles de mousse (modules tubulaires).
- Lavages chimiques par trempage et/ou circulation d'une solution nettoyante (NaOH, HCl, détergent, désinfectant, enzymes).

2.7. Consommation Energétique des procédés de séparation membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés. Leur **consommation énergétique est faible** (quelques kWh/m³ de perméat) par rapport aux procédés thermiques (de 100 à 900 kWh/m³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples) [76].

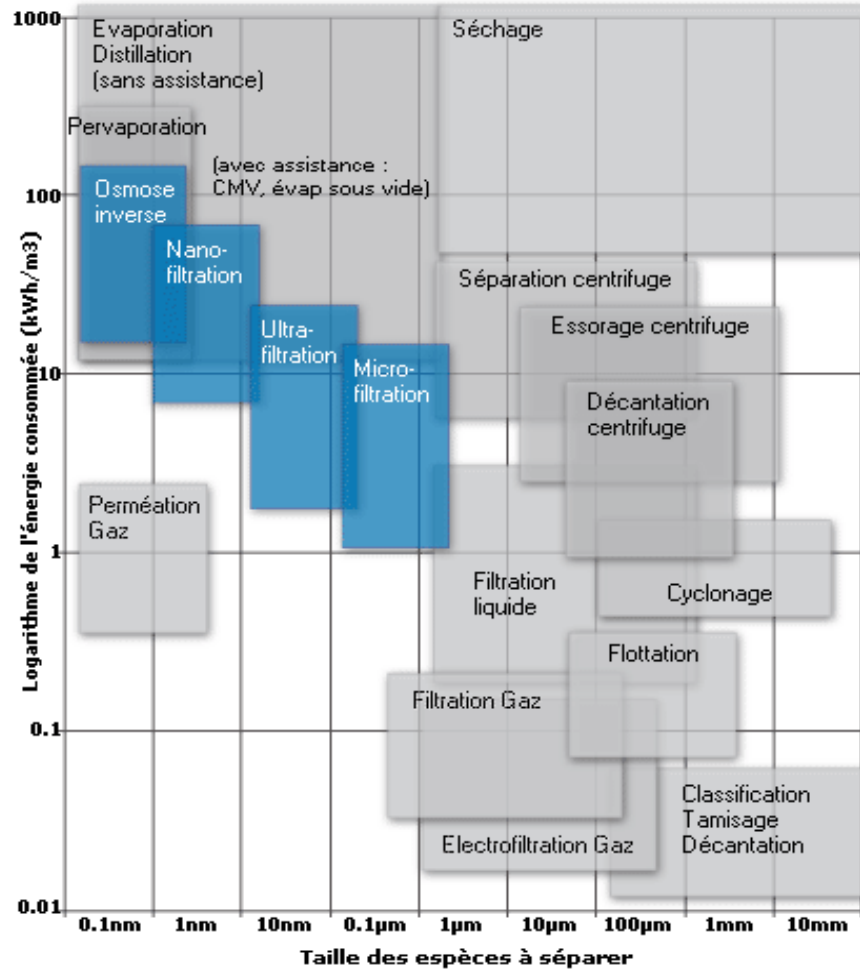


Figure 2.19 : Consommation d'énergie relative des procédés de séparation
(Georges Daufin et al) [77]

2.8 Application des procédés de séparation membranaires

Les procédés de séparation membranaires ont connu un développement très rapide et sont de plus en plus répandus. Leurs applications sont rencontrées dans de nombreux secteurs :

- Traitement des eaux (pour produire de l'eau potable ou pour traiter des eaux usées).
- Industrie alimentaire.
- Industries pharmaceutique et biotechnologique.

Dans le traitement des eaux, l'utilisation de procédés membranaires est en plein essor. Ils occupent une place importante dans la potabilisation de l'eau et le traitement des eaux usées

grâce à leurs avantages par rapport aux procédés classiques comme la filtration sur sable, la décantation, la coagulation/floculation, les filtres à cartouches.

En effet, pour la potabilisation de l'eau, les procédés membranaires permettent d'éliminer, en une seule opération, la matière en suspension et de réduire fortement la présence d'agents pathogènes tels que les virus, les bactéries et les protozoaires kystes résidant dans l'eau brute [78-83] en une seule opération.

Face aux strictes exigences de la réglementation en termes de qualité de l'eau produite et d'impact sur l'environnement, les procédés membranaires permettent d'assurer la désinfection en limitant l'utilisation de désinfectants chimiques et la formation de sous-produit indésirables (produits d'oxydation halogénés libérés lors de l'utilisation d'oxydants pour le traitement des eaux en présence de matières organiques naturelle [84-89]). De plus, la recherche et le développement des procédés membranaires leur permettent de devenir de plus en plus attrayants en termes de coût de production, de facilité d'exploitation, de compacité et d'automatisation des systèmes non seulement dans la filière de production d'eau potable [90-95], mais aussi dans le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse [96-98] et le traitement des eaux usées de diverses provenances [99-106].

Dans l'industrie agro-alimentaire, les procédés membranaires constituent un moyen efficace pour obtenir une qualité et une sécurité supérieures sans détruire les qualités fondamentales du produit. Ils permettent d'éliminer les ingrédients indésirables comme les micro-organismes, les dépôts ou les sédiments qui ont un impact négatif sur la qualité du produit. Les techniques membranaires interviennent dans la concentration et la clarification des produits alimentaires comme les jus de fruits et de légumes [107-113], dans la fabrication des produits laitiers [114-119], dans la concentration et le fractionnement des composants du lait tels que les protéines du lait, les protéines du lactosérum, la caséine [120-126], dans la récupération et la valorisation des co-produits de valeur dans la filière de transformation des fruits de mer et des poissons [127-132].

Dans les industries pharmaceutique et biotechnologique, les procédés membranaires connaissent un intérêt croissant pour des opérations de réaction, clarification et concentration destinées à la production de molécules, émulsions, produits intermédiaires tels que les antibiotiques, la récolte de cellules ou la récupération de biomasse [133].

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

Le développement important des procédés de filtration par membranes a suscité un grand intérêt pour la recherche sur les matériaux membranaires. En effet, si pendant longtemps, les membranes organiques étaient les seules à être utilisées industriellement, les membranes inorganiques dites céramiques font l'objectif de nombreux travaux vu la meilleure stabilité chimique et mécanique qu'elles peuvent offrir [134-136].

Les kaolins sont des argiles blanches, friables et réfractaires, composées principalement de kaolinite de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, soit des silicates d'aluminium (Al_2SiO_5). Découverts à l'origine en Chine, ils sont à la base de la fabrication de la porcelaine, mais sont aussi utilisés dans l'industrie céramique [137].

L'argile (le kaolin) utilisée est destinée à la fabrication des supports membranaires microporeux de forme tubulaire et plane aptes à résister à des fortes pressions et aux attaques chimiques, sur lesquels seront déposés des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration à base d'oxyde de zircon, oxyde de titane, oxyde de zinc et Polyéther sulfone [138].

Le dioxyde de zircon ou oxyde de zirconium(IV), couramment appelé zircon, est un composé inorganique du zirconium de formule ZrO_2 . De faible conductivité thermique, son coefficient de dilatation thermique est relativement élevé pour une céramique (10^{-5} K^{-1} à température ambiante), ce qui permet la réalisation de couples céramique/alliages métalliques possédant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques [139].

Ce chapitre permet d'exposer la nature et les caractéristiques des matériaux utilisés, argile brute naturelle (kaolin algérienne et turque), et les liants organiques pour la préparation des supports membranaires, les montages expérimentaux de filtration tangentielle et frontale, ainsi que le matériel et les méthodes utilisés pour la caractérisation et l'analyse.

3.1 Matériaux utilisés

3.1.1 Argile brute naturelle (kaolin)

Deux types d'argile brute naturelle (kaolin) font l'objectif du présent travail pour la préparation de supports membranaires de formes tubulaire et circulaire, la première de la wilaya de Jijel (nord-est d'Algérie), la deuxième de la commune de Mersin (sud-ouest de la Turquie), cette dernière a été fournie par NG Kütahya Céramique (Turquie).

Le kaolin a été tamisé à travers un tamis de 325 mailles, la poudre obtenue (< 45 μm) est utilisées dans nos expériences.

- **Composition chimique des argiles utilisées**

La composition chimique des poudres de kaolin utilisées a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre FRX et les résultats suite aux mesures qu'on a réalisées au niveau des laboratoires sont présentés dans les tableaux (3.1) et (3.2). Le kaolin des deux régions était principalement composé de minéraux SiO_2 et Al_2O_3 . Cependant, il y avait encore de nombreuses impuretés à différentes teneurs dans les poudres de kaolin telles que Fe_2O_3 , MgO , K_2O , CaO , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 .

Tableau 3.1 : Compositions chimique du kaolin de la wilaya de Jijel

Oxyde	Poids(%)
SiO_2	55.080
Al_2O_3	29.041
Fe_2O_3	2.813
K_2O	1.422
Na_2O	0.320
MgO	0.172
CaO	0.010
P_2O_5	0.082
TiO_2	0.066
MnO	0.014
Perte au feu	10.980

Tableau 3.2 : Composition chimique de kaolin de Mersin 'Turquie'

Oxyde	Poids(%)
SiO ₂	47.41
Al ₂ O ₃	38.91
Fe ₂ O ₃	0.66
K ₂ O	1.37
Na ₂ O	0.10
MgO	0.25
CaO	0.05
P ₂ O ₅	0.02
TiO ₂	0.05
MnO	0.014
Perte au feu	12.91

3.1.2 Liants organiques

Suite à une recherche bibliographique approfondie, il a été constaté que les liants (méthocel, gélatine, polyéthylène glycol (PEG) et l'éthylène glycol (EG)) sont largement utilisés dans la préparation des supports membranaires ; ces liants ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Les formules chimiques de ces matières organiques utilisées comme liants sont présentées dans la figure (3.1) suivante :

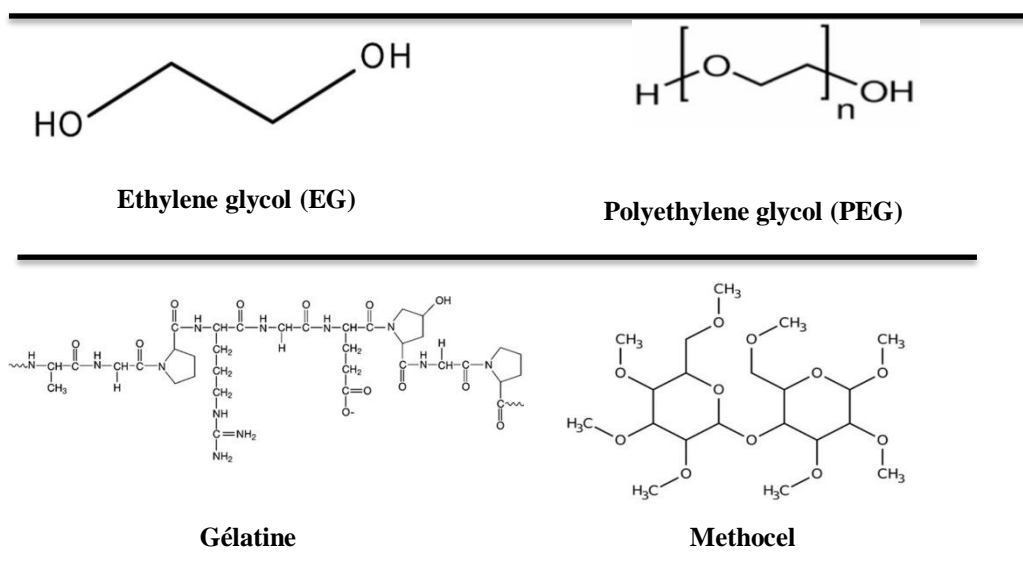


Figure 3.1 : Formules chimiques des liants organiques utilisés dans notre travail [140]

3.2 Montages expérimentaux de filtration

3.2.1 Filtration frontale

Les supports membranaires céramiques de forme circulaire ont été préparés et développés pour être utilisés au traitement de différentes eaux polluées ; les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant un système de filtration frontale (figure (3.2)), le principe de fonctionnement est le suivant :

La cellule de filtration frontale contenant un coupon circulaire de membrane (6) et le réservoir d'alimentation (5) a été remplie par la solution à filtrer (eaux polluées), l'air est complètement extrait du système à l'aide d'une valve (3) située sur le couvercle de la cellule de filtration. La bonbonne d'azote (1), assure la pression d'opération, réglée par l'intermédiaire d'une valve de détente (2) située sur la bonbonne. La pression est lue sur un manomètre (4). Le perméat sort de la cellule par un tuyau fin (7), tandis que la solution à filtrer se concentre dans la cellule. Le filtrat a été contrôlé par l'ordinateur (8) pour suivre l'évolution de paramètres de filtration.

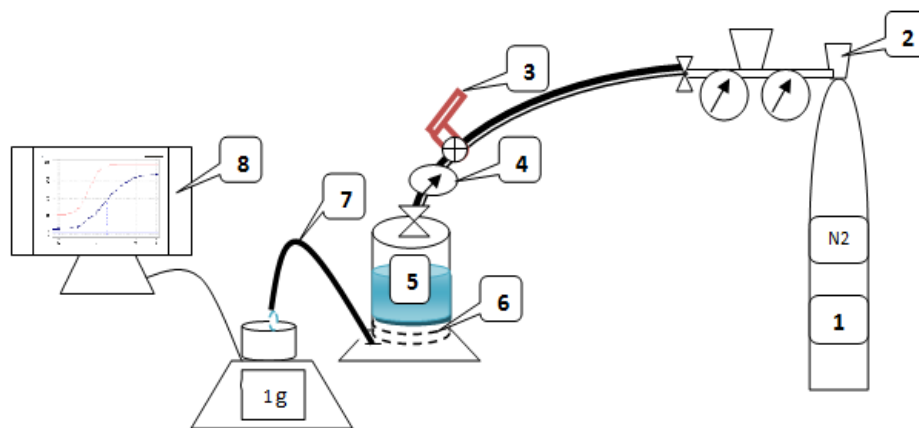


Figure 3.2 : Configuration expérimentale du système de filtration frontale

3.2.2 Filtration tangentielle

La membrane céramique de forme tubulaire préparée à base de zircone a été utilisée pour le traitement de l'eau brute obtenue à partir de la station de traitement d'eau de Oued El Athmania (Mila, Algérie). Les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant un système de filtration tangentielle (figure (3.3)). Le volume total du réservoir est de 5 L, alors que 3 L d'eau brute ont été utilisés pour chaque expérience. La surface effective de la membrane est de 45 cm² et la vitesse de l'écoulement transversal est de 4,18 m/s. Le rétentât (ou concentrât) est recyclé dans le réservoir d'alimentation et l'eau filtrée (perméat) est recueillie dans un Erlenmeyer pour analyse. Le volume du filtrat a été contrôlé en fonction du temps pour déterminer le flux de perméat.

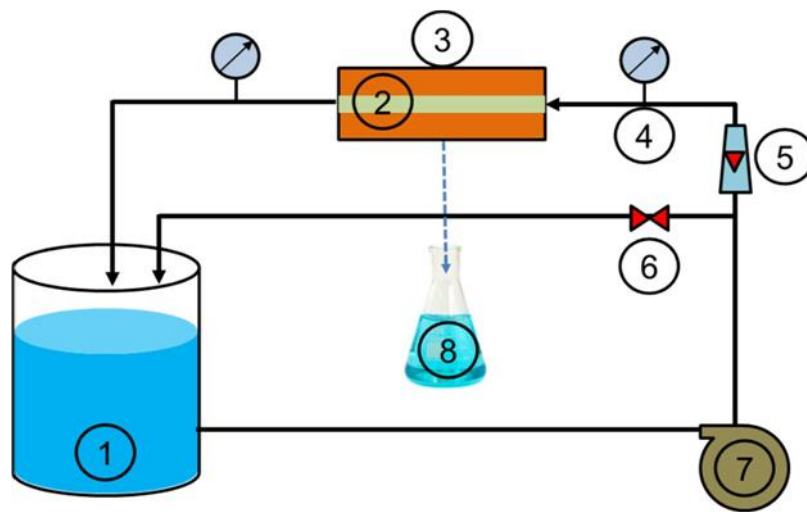


Figure 3.3 : Configuration expérimentale du système de filtration tangentielle (réservoir (1), membrane tangentielle (2), module (3), manomètre (4), débitmètre (5), vanne (6), pompe (7), perméat (8))

3.3 Matériel et Méthodes de caractérisation et d'analyses

3.3.1 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique a été déterminée par un analyseur de particules de Malvern Instruments (Malvern Zetasizer équipé d'un titreur MPT-2, Nano ZS) (figure (3.4)), sur une plage de 0,01 à 3000 μm . Le dispositif permet d'obtenir une courbe de distribution des tailles de particules en suspension.



Figure 3.4 : Analyseur de particules de Malvern Instruments

3.3.2 Surface spécifique et porosité

Un analyseur de surface de marque Micromeritics, modèle TriStar II (figure (3.5)) a été utilisé pour mesurer la surface spécifique de nos échantillons. Cet appareil de haute précision permet de réaliser des isothermes d'adsorption/désorption d'un grand nombre de gaz (N_2 , Kr, Ar, CO_2 , C_4H_{10}). Il permet ainsi de déterminer avec une grande précision la surface spécifique et la porosité (volume et distribution) dans une large gamme, des micro- aux mésopores. L'appareil est également équipé d'un module de chimisorption.

Les analyses de surface spécifique peuvent être réalisées sous azote pour les mesures de surfaces spécifiques faibles (analyses standards BET, BJH, DFT mais également des analyses de surfaces microporeuses).



Figure 3.5 : Analyseur de surface spécifique

3.3.3 Diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique des échantillons a été faite par diffraction des rayons X (DRX) utilisant un diffractomètre de marque Panalytical Empyrian (figure (3.6)) fonctionnant dans les conditions suivantes : 40 mA, 45 KV avec rayonnement monochromatique $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ de cuivre équipé d'un goniomètre et d'un détecteur de rayons X. L'analyse des rayons X a été utilisée pour déterminer la phase formée.



Figure 3.6 : Diffractomètre Panalytical Empyrian

3.3.4 Fluorescence aux rayons X

L'analyse de fluorescence aux rayons X a été réalisée par un spectrophotomètre Panalytical Epsilon 3 de 9 watts (figure (3.7)) pour l'évaluation de la plupart des éléments présents dans notre échantillon. Cette technique permet l'inventaire de tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène, du lithium et du béryllium. L'analyse des éléments légers (bore, carbone, azote et oxygène) est délicate [141]. Ce spectrophotomètre à rayons X à dispersion d'énergie est connecté à un ordinateur à l'aide du logiciel d'analyse OMNIAN. L'échantillon est placé sous flux d'hélium lors de l'analyse. Le tube à rayons X est en céramique permettant la sélection des conditions d'excitation optimales.



Figure 3.7 : Spectrophotomètre Panalytical Epsilon 3

3.3.5 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible s'étendant dans la plage spectrale du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 200 et 1000 nm (figure (3.8)).

La lumière passe à travers un échantillon à une longueur d'onde dans cette plage spectrale, l'échantillon absorbe uniquement une partie de la lumière. La transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise à la lumière incidente et est corrélée à l'absorbance. L'absorption peut être utilisée de manière quantitative, pour obtenir la concentration d'un échantillon. Elle peut être également utilisée de manière qualitative, afin d'identifier un composé en faisant correspondre l'absorbance mesurée sur une plage de longueurs d'onde, appelé le spectre d'absorbance, aux données publiées.

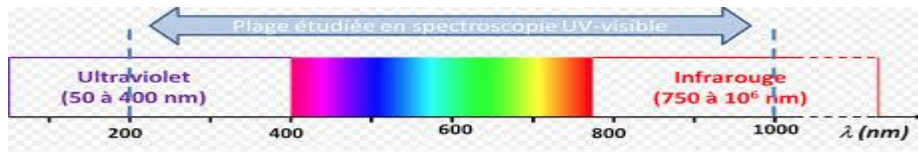


Figure 3.8 : Plage spectrale de spectroscopie ultraviolet-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Jasco V-630 (figure (3.9)) contrôlé par le logiciel pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure 3.9 : Spectrophotomètre Jasco V-630

3.3.6 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen de longueur d'onde (λ) entre 2.5 – 25 μm et de nombre d'onde ($\bar{\nu}$) entre 4000 – 400 cm^{-1} (figure 3.10) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour notre étude.

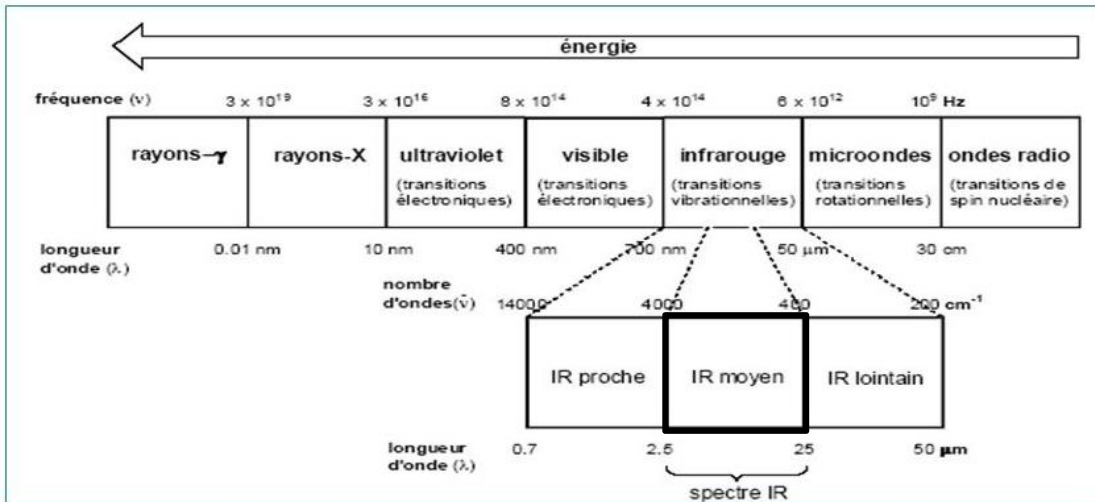


Figure 3.10 : Domaine spectrale de la Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jasco FT/IR-4000 équipé d'un accessoire (ATR) à transformée de Fourier (figure (3.11))



Figure 3.11 : Spectromètre Jasco FT/IR-4000

3.3.7 Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman sont collectés au moyen d'un spectromètre Thermo Fisher DXR équipé d'un microscope optique, d'un monochromateur à trois réseaux (mode triple additif) et d'un détecteur de caméra CCD (Charge Coupled Device), refroidi à l'aide d'un ventilateur (figure (3.12)). Le rayonnement excitant d'une longueur d'onde de 780 nm est

délivré par le faisceau d'un laser à diode NIR. Le faisceau est focalisé avec une longue lentille frontale (grossissement x100, ouverture numérique de 0,9 sur 50 μm de la surface de l'échantillon. La puissance irradiant l'échantillon est d'environ 10 mW. Le spectre Raman rétro diffusé est collecté en mode confocal pour éviter les artefacts optiques, en particulier le signal de la lame de verre au-dessus de la cellule d'échantillon. La résolution spectrale est de 1,9 cm^{-1} avec une précision sur la mesure du meilleur nombre d'onde seulement 1 cm^{-1} .

Le principe de la spectroscopie Raman est presque le même que celui utilisé en spectroscopie infrarouge. Il est souvent utilisé comme méthode d'analyse complémentaire pour la caractérisation de certains groupes fonctionnels qui n'appartiennent pas au domaine de la spectroscopie IR.



Figure 3.12 : Spectromètre Raman

3.3.8 Microscopie assistée par ordinateur

Le microscope optique utilisé (figure (3.13)) le concept microscopie assistée par ordinateur est créée pour assurer des tâches de routine qui aider les pathologistes et cytotechnologistes dans leurs tâches de routine. Dans notre travail, cette analyse a été réalisée pour caractériser les défauts générés par différents liants organiques dans le support membranaire.



Figure 3.13 : microscope optique assisté par ordinateur

L'appareil relie un ordinateur de type PC avec un microscope optique. Ce dernier est doté d'un encodeur d'objectifs et d'un encodeur de platine qui renseignent en temps réel le grossissement utilisés et la position. Le repositionnement reproductible de la lame est assuré par un système de clip-lame. Le procédé de la chambre claire permet de superposer l'image donnée par l'ordinateur sur l'image optique du champ du microscope. Le diagnostic et le dépistage réalisés par l'utilisateur qui commande le logiciel écrit à l'aide d'une souris. Plusieurs stations peuvent être reliées en réseau et intégrées au système informatique général du laboratoire.

Le microscope assure à l'utilisateur la précision du marquage et de la re-localisation des marques. Il peut leur attribuer une signification sur la préparation même et contrôler son propre balayage en reprenant ses observations aux endroits qui n'ont pas été balayés. Après évaluation, le système s'est avéré très efficace pour le contrôle et l'assurance de qualité avec un confort d'utilisation et une ergonomie optimale [142].

3.3.9 Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [143].

Le microscope électronique à balayage Zeiss, Supra 55 (figure (3.14)) fournit des informations de surface à haute résolution et un excellent contraste de matériaux. Il est largement utilisé dans plusieurs domaines d'applications.

Tous les échantillons destinés à l'analyse par le MEB ont été lavés trois fois avec de l'eau dé-ionisée et séchés pendant 10 h pour éliminer les traces de solvant et d'humidité. La fente spécifique dans la chambre à échantillon était recouverte de ruban de carbone et l'échantillon était simplement fixé au-dessus. Les échantillons ont été revêtus de platine par un revêtement par pulvérisation à faible vide afin d'augmenter la conductivité d'échantillon et d'obtenir une meilleure qualité d'image.

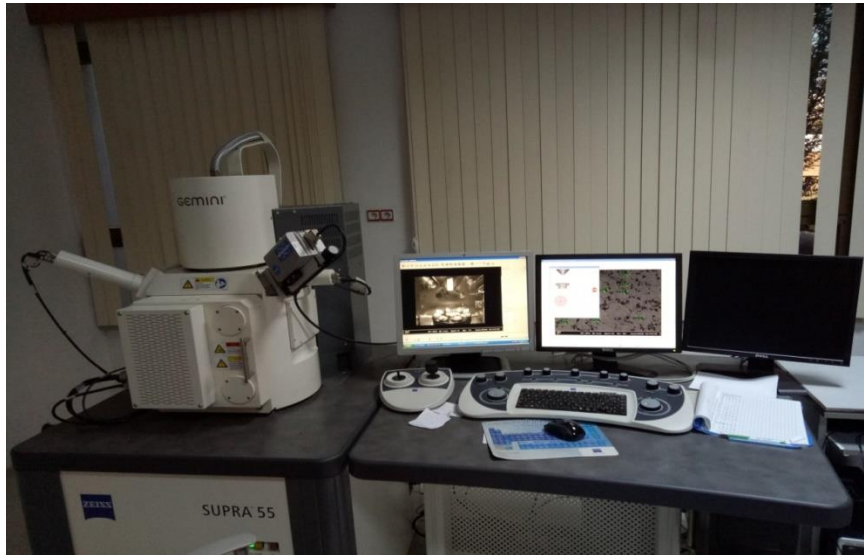


Figure 3.14 : Microscope électronique à balayage Zeiss, Supra 55

3.3.10 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une technique dont le principe repose sur les interactions entre une pointe et la surface d'un échantillon (figure (3.15)), qui donne lieu à des forces répulsives ou attractives. Par mesure et contrôle de ces forces, la technique permet de mettre en image la topographie de la surface et d'étudier d'autres phénomènes physiques à l'échelle nanométrique [144].

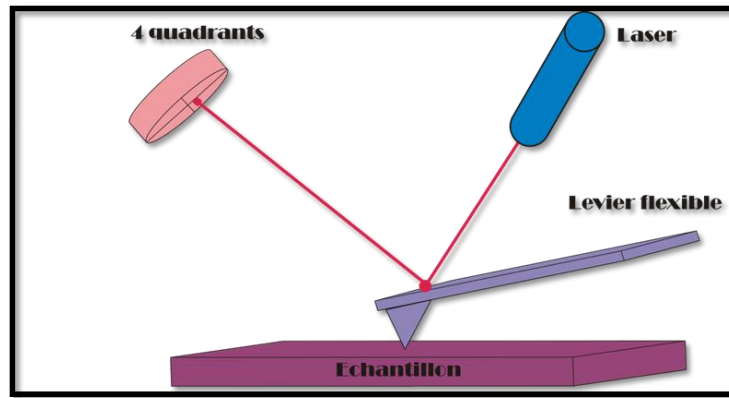


Figure 3.15 : Principe de fonctionnement (Fumeaux Maude) [144]

Le microscope à force atomique de Digital Instrument Nanoscope IV (figure (3.16)) offre différents modes de fonctionnement comme le mode contact, contact intermittent et non-contact.

L'accessoire pour la mesure des forces magnétique et électrochimique est également disponible

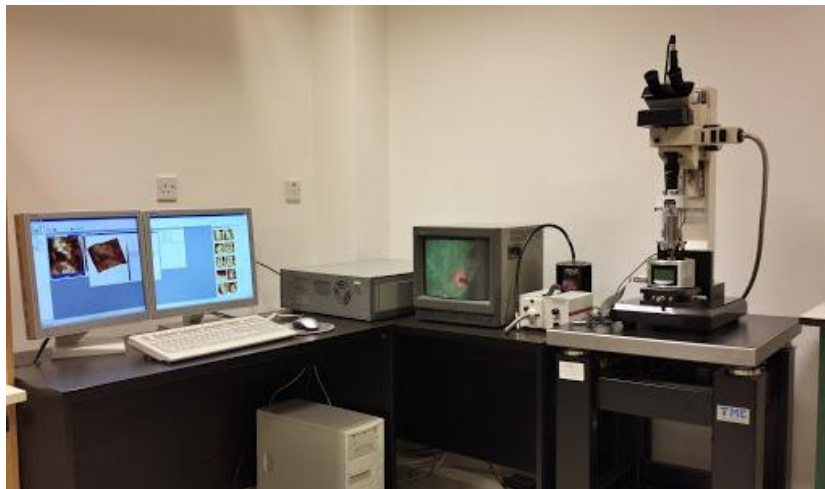


Figure 3.16 : Microscope à force atomique de Digital Instrument Nanoscope IV

3.3.11 Mesure de l'angle de contact

L'angle de contact de la membrane est mesuré au moyen d'un goniomètre. Une goutte de 50 μL de l'eau est injectée à l'aide d'une seringue sur une membrane sèche. L'appareillage utilisé est présenté sur la figure (3.17).

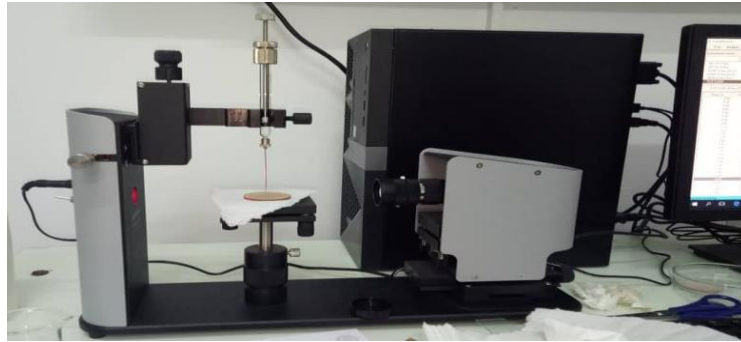


Figure 3.17 : Appareillage utilisé pour la mesure de l'angle de contact

La goutte obtenue s'aplatit plus ou moins et est visionnée à l'aide d'une caméra microscopique. L'angle de contact entre la surface de membrane et la goutte d'eau est mesuré à l'aide du goniomètre. L'angle est mesuré à gauche et à droite de la goutte, et chaque goutte est mesurée à 2 reprises de manière à produire une valeur moyenne.

La mesure de l'angle de contact permet de caractériser l'hydrophobicité de la membrane. Ainsi, si la membrane est hydrophile la goutte s'aplatit et l'angle de contact est faible (figure (3.18)) [62] .



Figure 3.18 : Angle de contact entre la goutte d'eau et la membrane
(Chatkaew Tansakul) [62]

3.3.12 Analyseur thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure une différence de masse entre l'échantillon et la référence. La perte de masse peut être due à un départ d'eau, ou tout autre composé volatil à la température considérée [145].

L'analyseur thermogravimétrique Mettler Toledo (figure (3.19)) permet d'effectuer une analyse thermogravimétrique (ATG), munis de microbalances et ultra-microbalances, cet analyseur thermogravimétrique procure des résultats avec une résolution inférieure au microgramme sur l'ensemble de la plage de mesure.

Cet analyseur thermogravimétrique est équipé d'un écran tactile doté de la fonction unique 'One Click™' qui permet de lancer rapidement et en toute sécurité les mesures de routine.

Les échantillons peuvent être identifiés à l'aide d'un lecteur de codes-barres.

Cet analyseur thermogravimétrique est présenté notamment avec un passeur d'échantillons robuste qui offre un fonctionnement efficace et fiable en permanence.

L'atmosphère autour de l'échantillon est améliorée par le contrôleur de gaz de cet analyseur qui est doté de débitmètres massiques.

Les échantillons ont été utilisés pour l'ATG après un préchauffage à 100 °C pour éliminer l'humidité faiblement liée. Les échantillons ont été soumis à un maximum de 800 °C, à un débit de gaz de 45 mL/min et une rampe de température constante de 5 °C /min



Figure 3.19 : Analyseur thermogravimétrique Mettler Toledo [145]

3.3.13 Instrument à torche de combustion COT

La torche utilise une combustion catalytique sûre et éprouvée, l'oxydation des matériaux de **carbone** en **dioxyde de carbone** utilise l'Infrarouge Non Dispersif (IRND) détection.

Le principe est l'oxydation du carbone organique dans un échantillon et la détection et quantification du carbone oxydé (CO₂) ; la soupape de sortie de l'IRND est fermée pour permettre au détecteur de devenir sous pression. Une fois que les gaz dans le détecteur ont atteint l'équilibre, la concentration du dioxyde de carbone (CO₂) est analysée. La mise en pression du flux de gaz échantillon dans l'IRND permet d'augmenter la sensibilité et la précision en mesurant l'intégralité des produits d'oxydation de l'échantillon en une seule lecture. Le signal de sortie est proportionnel à la concentration de CO₂ dans le gaz vecteur de l'oxydation de l'échantillon [146].

L'analyseur de torche (figure (3.20)) contient un échantillonneur automatique intégré avec quatre porte-flacons, le choix et le contrôle sont pilotés par PC. Cela comprend un étalonnage automatisé et Intelli-dilution qui dilue automatiquement les échantillons hors plage à l'intérieur de la plage d'étalonnage de travail. La maintenance est simplifiée par logiciel et sa conception permet un accès facile à toutes les zones de l'unité.

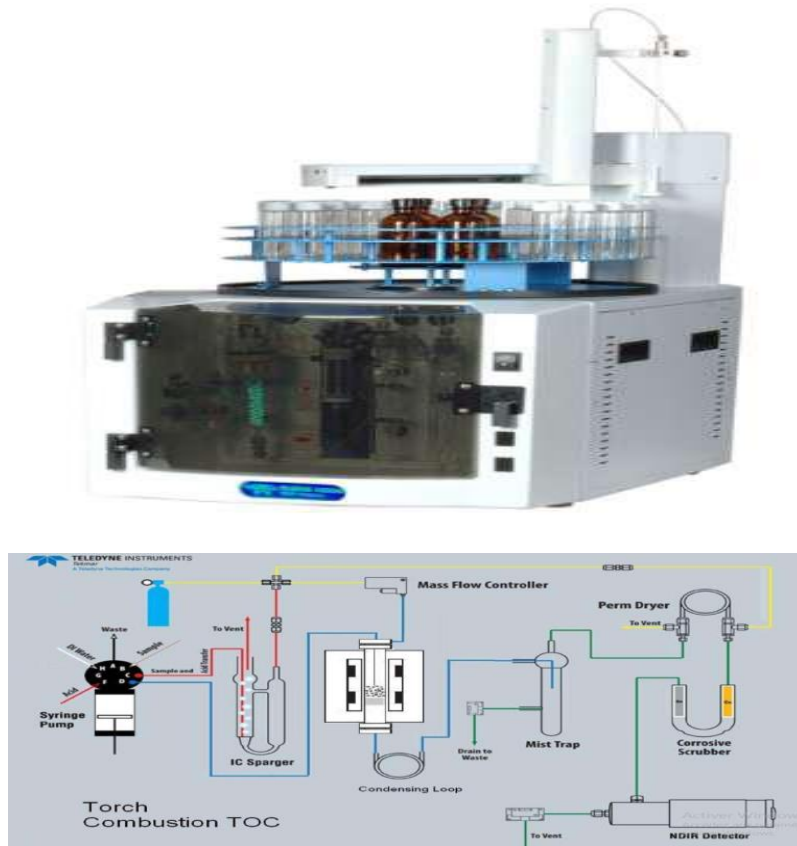


Figure 3.20 : Instrument à torche de combustion COT [147]

3.3.14 Turbidimètre

La turbidité est déterminée à l'aide d'un turbidimètre portable 2100Q (figure (3.21)) proposé par HACH avec une lampe à filament de tungstène équipée d'un système optique RATIO à deux détecteurs pour des résultats précis lors des analyses de routine. Il apporte une plus grande sensibilité de mesure sur une plage plus large de 0 à 1000 NTU.

La turbidité représente l'opacité d'un milieu nuageux. C'est la réduction de la transparence d'un liquide dû à la présence de matières non dissoutes. Dans l'eau, elle est causée par la présence de matières en suspension [148].



Figure 3.21 : Turbidimètre portable 2100Q

3.3.15 Spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre UV-VIS DR 5000 (figure (3.22)) de Hach Lange est le résultat des progrès récents en matière de photométrie. En se basant sur la combinaison des réactifs de Hach et de Lange, le spectrophotomètre DR 5000 possède alors la plus large gamme de méthodes et de paramètres d'analyses environnementales. Le réglage de la longueur d'onde se fait rapidement, la globalité du spectre est balayée en quelques secondes. Les résultats de mesure sont enregistrés dans un tableur au format CSV puis transférés sur PC via une clé USB sans aucun besoin d'autres logiciels [149].

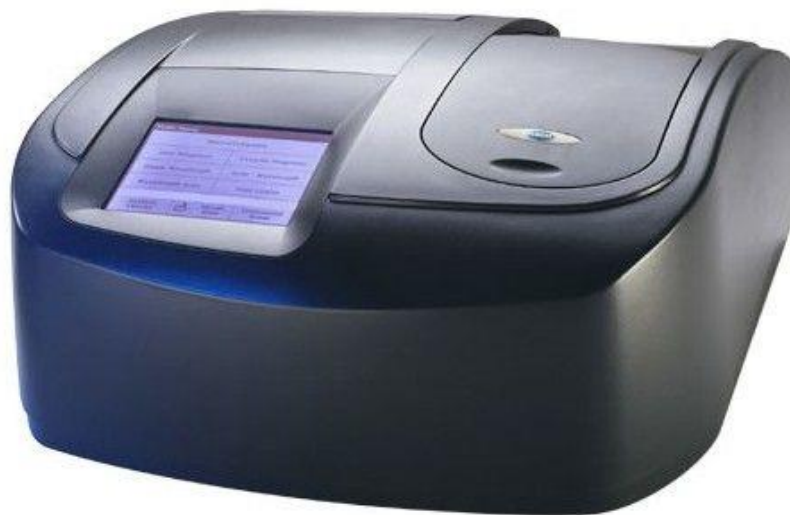


Figure 3.22 : Spectrophotomètre UV-VIS DR 5000

3.3.16 Méthode de détermination des bactéries coliformes

Les bactéries coliformes dans l'eau, les coliformes thermo-tolérants et *E. coli* ont été étudiés et comptés en utilisant la technique du nombre le plus probable (NPP) en milieu liquide. Des tubes de bouillon de lactose BCP (Bromocresol Purple) ont été utilisés pour l'identification présomptive et l'enrichissement des coliformes totaux, y compris les coliformes thermotolérants. Des échantillons d'eau ont été recueillis dans des bouteilles en verre stériles (1L) afin de détecter et de compter la concentration finale de bactéries après filtration. La lecture finale a été effectuée conformément aux exigences du tableau NPF, en tenant compte du fait qu'*E. Coli* est un producteur de gaz et d'indole à 44 °C.

3.3.17 Méthodes de détermination de l'efficacité de réduction du Chrome

L'efficacité de réduction du Cr (VI) a été déterminée à l'aide de l'équation suivante [150]:

$$\text{efficacité de réduction} = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

C_i est la concentration initiale de Cr(VI) (mg/L) et C_f est la concentration de Cr(VI) (mg/L) après un temps précis de filtration. L'efficacité de la performance catalytique du PES-RMC (membrane organique-support céramique) a été testée en utilisant la réduction du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) comme composé modèle avec une concentration initiale de 10 mg/L de Cr(VI), l'efficacité de la performance catalytique du PES-RMC a été testée pour différentes pressions et pH de la solution.

3.3.18 Dosage de substances humiques

Les substances humiques d'eaux brutes algériennes sont de type humate de sodium de propriétés proches de la fraction d'acide fulvique soluble [151].

La courbe d'étalonnage utilisée est celle de Nabil HARRAT [152], les substances humiques utilisées dans son travail, sous forme d'humate de sodium, sont d'origine commerciale (Jansen chimica). Elles présentent les caractéristiques suivantes apparaissant dans le tableau (3.3).

Tableau 3.3 : Caractéristiques de l'humate de sodium [153]

C	O	H	N	COOH	OH
51%	35,5%	6,50%	1,10%	5,2 meq/mg SH	1,8 meq/mg SH

Le dosage des substances humiques s'effectue par la méthode des ajouts dosés à une longueur d'onde de 254 nm sur un Spectrophotomètre Jasco V-630 [153].

Les teneurs en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/L de substances humiques pour chaque échantillon d'eau (Figure (3.23)).

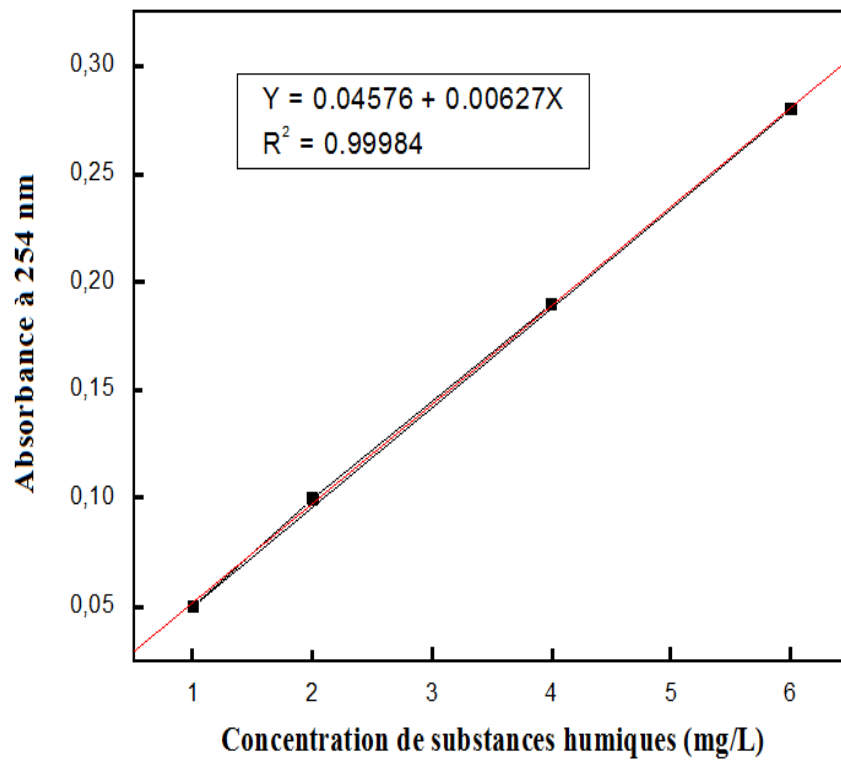


Figure 3.23 : Courbe d'étalonnage de substances humiques

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE

Ce chapitre renferme quatre parties différentes, la première concerne la préparation, la caractérisation et l'utilisation d'une membrane céramique de kaolin (Jijel) à base d'oxyde de zirconium (ZrO_2) dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine de Oued Alathmania (Mila); la deuxième présente à son tour une préparation d'une membrane céramique circulaire à base de plusieurs oxydes, cette dernière a été bien caractérisée; dans la troisième partie un support à base du kaolin (Mersin, Turquie) auquel des couches en polyélectrolytes constituant la membrane ont été ajoutées, ce support membranaire a été caractérisé et testé pour l'élimination des microorganismes pathogènes (*Escherichia Coli*) d'une eau synthétique ; la dernière partie présente la préparation et la caractérisation d'une nouvelle membrane mixte (céramique-organique), avec différentes teneurs de nanoparticules, son utilisation a été consacrée au traitement d'une eau synthétique chargée en chrome hexavalent.

4.1 Membrane céramique tubulaire

La préparation d'une membrane céramique de kaolin à base d'oxyde de zircon (utilisant l'argile de Oued Zehour, Jijel) a été réalisée par la méthode classique sol-gel utilisant un liant organique approprié 'Methocel', cette membrane tubulaire préparée a été destinée au traitement des eaux de la station de Oued el Athmania (Mila) dans différents endroits (eau : brute, coagulée, décantée et biofiltrée) de la chaîne de traitement dans le but de produire une eau potable de bonne qualité.

Différents tests de caractérisation du support membranaire ont été effectués, à savoir l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffractions aux rayons X (DRX), la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la Fluorescence des Rayons X (FRX) et la Spectroscopie Raman ; ces différents tests peuvent apporter une bonne connaissance de notre support membranaire.

4.1.1 Préparation de support membranaire

La préparation du support tubulaire peut être résumée dans les étapes suivantes [154,155]:

- Traitement thermique du matériau argileux à une température de 400–600°C pendant 30 min pour l'élimination de l'eau contenue dans le kaolin (déshydratation) et la combustion des matières organiques.
- Broyage du matériau argileux pour obtenir de petites particules.
- Tamisage pour l'obtention des particules inférieures à 125 µm de diamètre.
- Mélange à sec (75%) de kaolin avec (22%) de carbonate de calcium (CaCO_3) qui permet l'apparition de pores dans support final avec un nombre et des tailles acceptables
- Ajout d'un additif organique (Methocel) (3%) pour améliorer les propriétés élastiques de la pâte et qui permet le processus de formation et l'obtention du support.
- Mélange des matériaux susmentionnés avec la présence du solvant (eau distillée), en utilisant un mélangeur jusqu'à obtention d'une pâte de bonnes propriétés élastiques. Ensuite, le mélange est placé dans un sac en plastique hermétiquement fermé pendant 12 h pour bien répartir l'eau dans la pâte céramique.
- Extrusion de la pâte sous forme tubulaire.
- Séchage du support tubulaire à l'air ambiant en le plaçant sur une machine contenant des cylindres rotatifs pour le sécher uniformément et conserver sa forme pendant 24 h.
- Frittage de la pâte céramique formant ainsi le support membranaire à une température égale à 1100 °C ; ses constituants sont transformés en anorthite selon une série de réactions au cours d'une période spécifique d'un programme thermique spécifique.

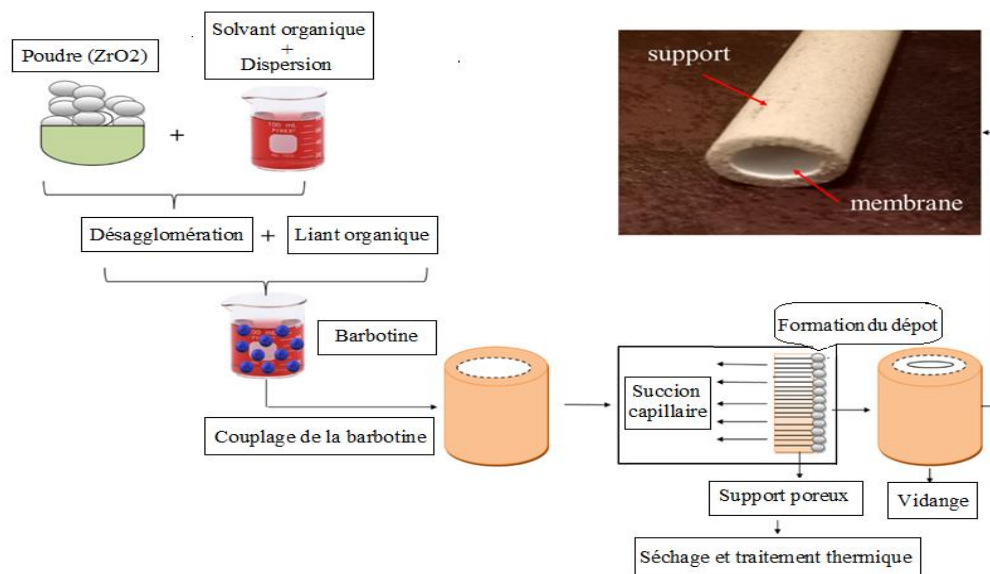


Figure 4.1 : Procédé du couplage de la membrane

Le frittage du support a été réalisé selon les étapes suivantes : Tout d'abord, la température de la chambre a été augmentée de la température ambiante à 250 °C, avec une vitesse de montée de 3 °C/min suivie d'un plateau de 15 min. Au cours de cette étape, l'eau pourrait être éliminée rapidement. Deuxièmement, la température est élevée de 250 à 1100 °C avec une vitesse de montée de 3 °C/min et un plateau de 60 min. Au cours de cette étape, les matières organiques pourraient être éliminées (figure (4.2)) [155].

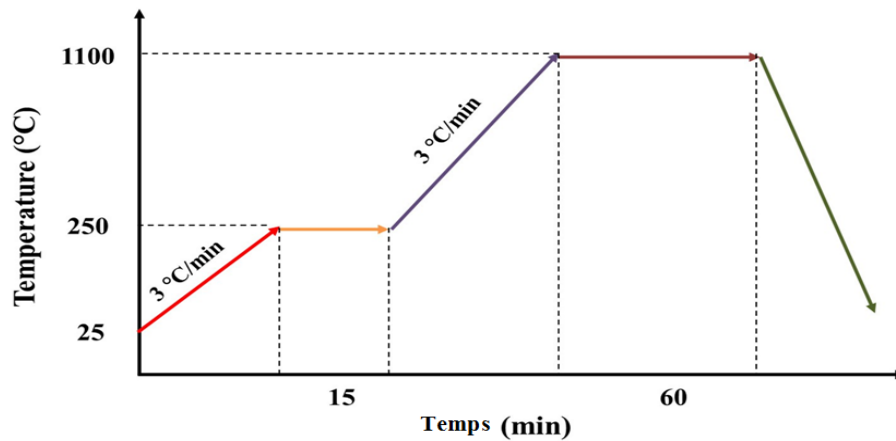
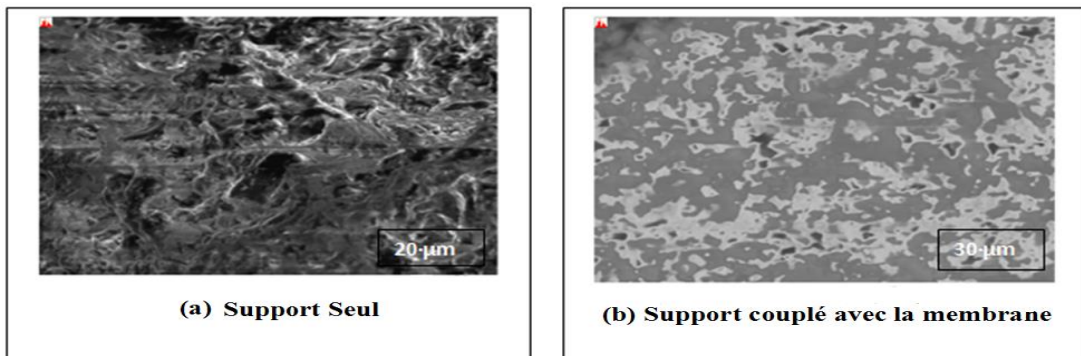


Figure 4.2 : Programme thermique utilisé pour le frittage du support tubulaire

4.1.2 Caractérisation du support Membranaire

1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie et les cavités du support membranaire (surfaces interne et externe). Il convient de rappeler que la membrane à coulée glissante (sol-gel) a été déposée à l'intérieur du support tubulaire. La figure (4.3) présente la caractérisation du support membranaire, avant utilisation, par MEB.



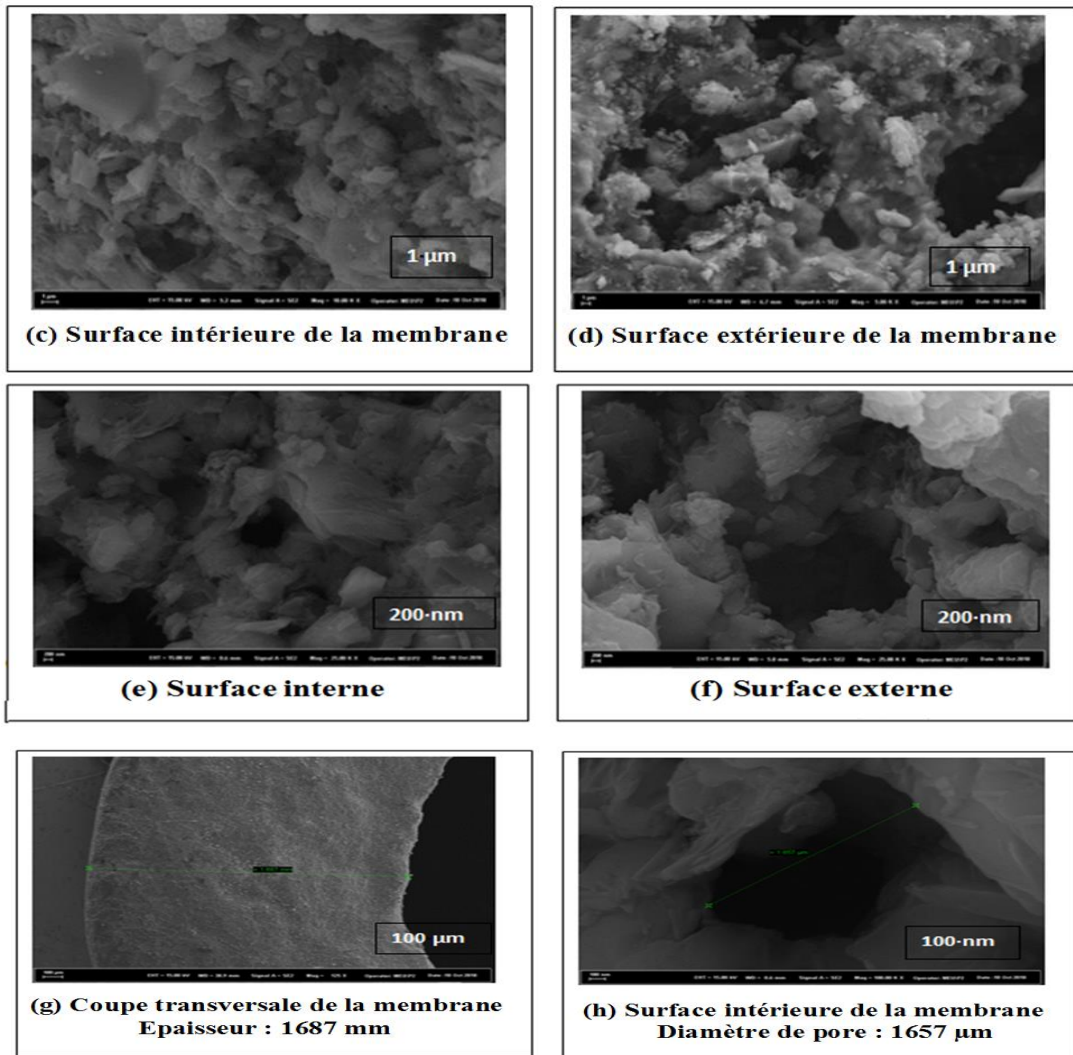


Figure 4.3 : Images MEB du support membranaire tubulaire

Dans la figure (4.3), (a) présente la surface interne du support avant la coulée de la membrane, par contre (b) présente la surface interne du support membranaire (après l'étape de préparation de la membrane), il est clairement observable que la surface interne du support est très rugueuse (a) facilitant l'adhésion de la membrane sous forme de gel après sa coulée, donnant ainsi une surface lisse avec des cavités de diamètres réduits (b) ; (c et e) montrent la surface interne du matériau contenant la membrane, par contre (d et f) présentent la surface externe du matériau de support. Des images en coupe transversale du support membranaire sont disponibles sur la même figure (g et h) ; la structure en couches de zircone et la distribution asymétrique des pores sont visibles sur la figure. Globalement, la surface externe du support possède des cavités plus larges par rapport à la surface interne renfermant la membrane ; ces cavités de diamètres réduits présentent l'avantage de

rétenion de quelques matières possédant des dimensions plus importantes lors de la filtration, comme il ne faut pas négliger d'autres phénomènes qui peuvent intervenir comme l'adsorption par exemple. L'agrandissement de l'image donnée par le MEB a permis de déterminer le diamètre d'un pore qui est à l'ordre de 1.657 μm (h).

2. Fluorescence des Rayons X

L'analyse par fluorescence des rayons X a été réalisée sur le support membranaire afin de déterminer ses principaux constituants.

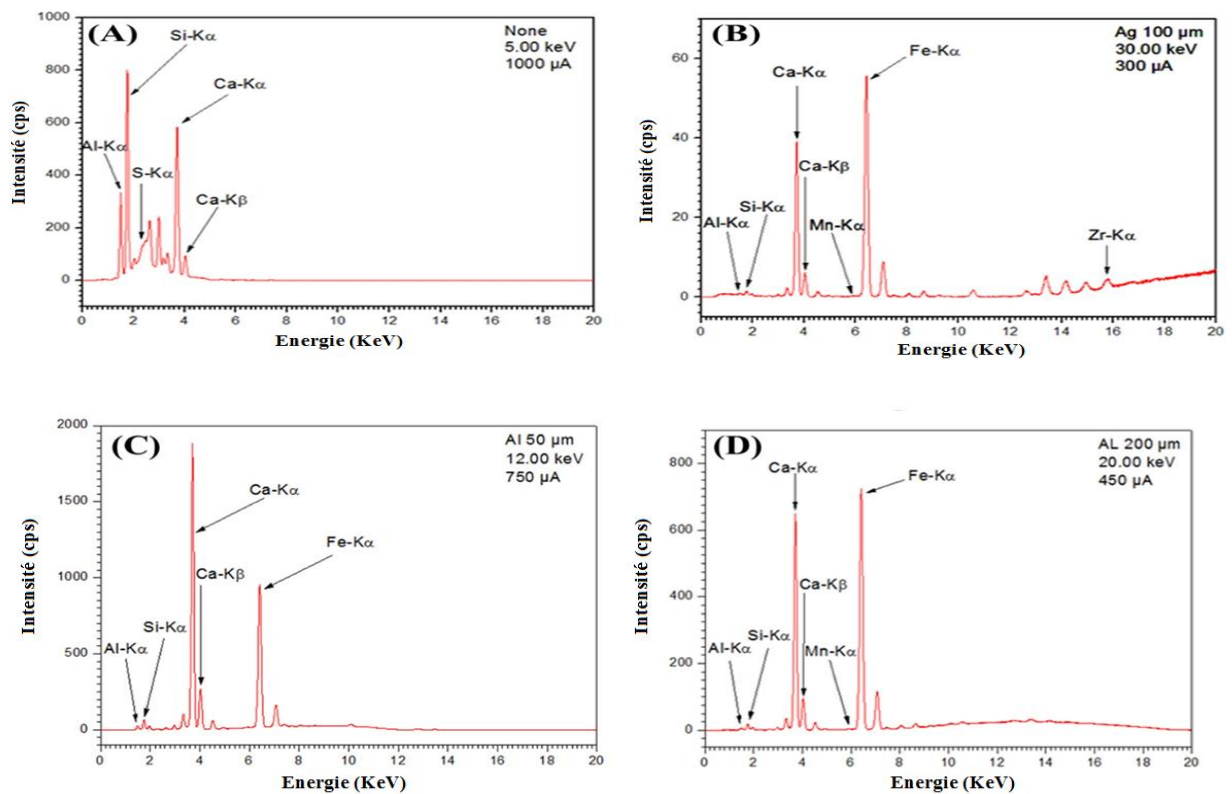


Figure 4.4 : Spectrogramme de Fluorescence des Rayons X (FRX) du support membranaire

Les spectres de fluorescence X (FRX) (figure (4.4)) ont été enregistrés dans différentes conditions d'excitation. L'utilisation d'un filtre particulier avec une différence de potentiel et un courant particulier permet une meilleure exploration d'une région particulière du spectre.

Pour le matériau du support, le premier spectre a été réalisé avec une différence de potentiel (ddp) de 5,00 keV et un courant de 1000 μA (figure (4.4) A). Cela nous a permis d'explorer la région des énergies jusqu'à environ 4 keV. Pour la membrane céramique à base de zircon, le deuxième spectre a été réalisé avec un filtre en argent d'une épaisseur de

100 μm , une ddp de 30,00 keV et un courant de 300 μA (figure (4.4) B). Le FRX permet d'observer les pics de haute énergie. Cependant, dans ce cas, les pics sont fortement atténués. D'après les spectrogrammes de la figure (4.4) A, B, les spectres d'énergie d'excitation dans la gamme de 1,486 à 1,597 keV et de 1,739 à 1,836 keV correspondant aux atomes (Al) et (Si), respectivement, proviennent du silicate d'aluminium (Al_2SiO_5) (matériau d'argile). De plus, dans le spectrogramme de la figure (4.4) B, C et D un pic important apparaît entre 6 et 7 KeV, il s'agit de celui du fer existant dans l'argile, qui contient aussi une certaine quantité de manganèse (vers 6 keV). Il a été également remarqué, d'après les spectres d'énergie d'excitation de l'ordre de 3,5 à 4 keV, l'existence du calcium dans le support argileux ; il se trouve principalement sous la forme oxydée après la transformation de la calcite (CaCO_3) en CaO lors du traitement thermique du support [156]. Un pic est apparu vers 16 keV (figure (4.4) B), il s'agit de celui du zirconium qui est le principal constituant de la membrane.

3. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans ce travail pour déterminer les principaux composants du support, afin de l'obtenir très rigide et résistant aux différentes forces qui peuvent être appliquées sur lui. La mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés permet d'obtenir les dimensions de la maille cristalline [157].

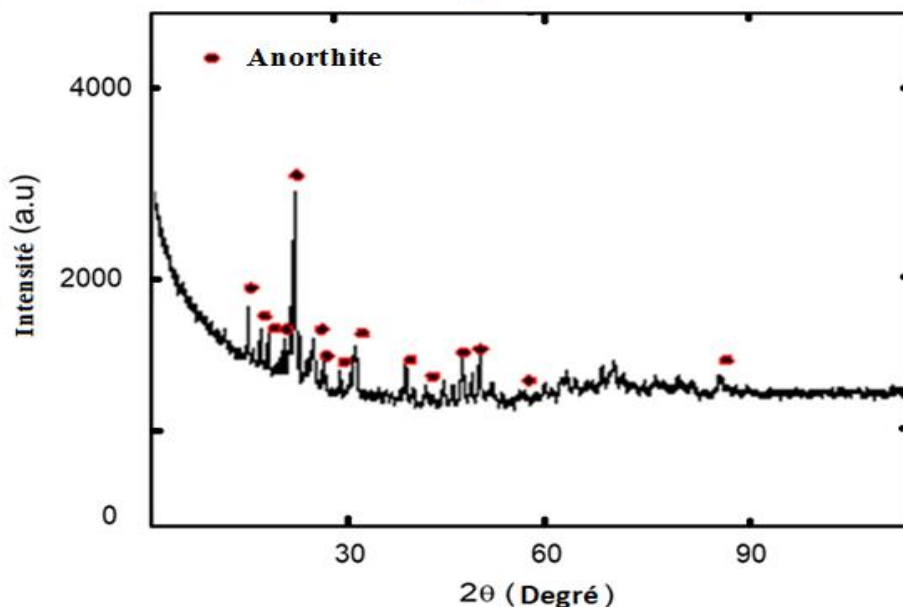


Figure 4.5 : Diffractogramme aux Rayons X (DRX) du support

La figure (4.5) présente l'analyse par diffraction des rayons X par le support ; la phase principale identifiée dans le support est l'anorthite (CaO , Al_2O_3 et SiO_2) qui est la phase dominante. L'existence de cette phase s'avère très important en raison de ses propriétés physiques et mécaniques prometteuses [158,159].

4. Spectroscopie Infra Rouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre équipé d'un accessoire ATR (Jasco FT / IR-4000). La spectroscopie infrarouge est un outil pour les minéralogistes pour caractériser la cristallinité des matériaux, en observant les intensités relatives des bandes de vibration d'hydroxyle (OH) de Si-O, Si-O-Si, Al-OH et Al-O dans leurs structures [160, 161].

Le spectrogramme IR du support argileux, représenté par la figure (4.6), a été divisé en deux zones principales. Les premiers pics correspondent à des bandes de hautes fréquences (nombres d'ondes) entre 3700 et 2800 cm^{-1} , et les seconds pics correspondent aux fréquences inférieures situées dans la zone de 1500 à 500 cm^{-1} . Les bandes hautes fréquences (zone II) concernent la vibration des hydroxyles OH, tandis que les bandes basses fréquences (zone I) correspondent aux vibrations de réseau de liaisons Si-O, Si-O-Si, Al-OH-Al, Al-OH et Al-O [162].

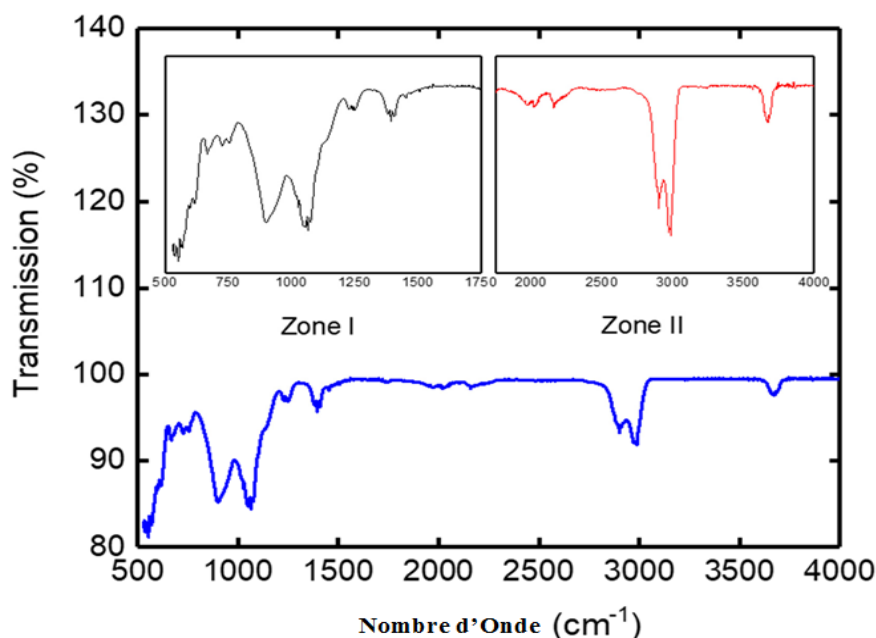


Figure 4.6 : Spectrogramme IR du support

Les nombres d'onde (ν) des pics et les groupes fonctionnels correspondant au kaolin sont résumés dans le tableau (4.1). D'après le tableau 1, en corrélation avec la littérature, il a été constaté que l'argile utilisée comme support contient les différents éléments chimiques avec des pourcentages différents, tels que Si, Al, Fe et des liaisons avec les hydroxyles, ce qui a été confirmé par plusieurs auteurs [163, X164].

Tableau 4.1 : Attribution des bandes de vibration des spectres IR du support argileux

Nombre d'onde (cm^{-1}) de notre Support	Nombre d'onde (cm^{-1}) observé dans la littérature	Affectation de la bande de kaolin
3670	3695	ν O-H intercalaire
	3670	ν O-H surface du grain
1070	1096	ν Si-O
	1010–1033	ν Si-O-Si
897	875	Al-OH-Fe ⁺³
	937	δ Al-OH-Al interne avec Feuillet
	912–915	δ Al-OH- Al externe avec couche
780	800–778	Si-O de Quartz
760	757–700	Al-OH
540	540	Al-O

L'ensemble des bandes montre la présence des éléments fondamentaux formant la matrice cristalline du support, il s'agit principalement de la silice (Si) et l'aluminium (Al).

5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été aussi utilisée pour caractériser le support argileux, la figure (4.7) présente les résultats de cette analyse.

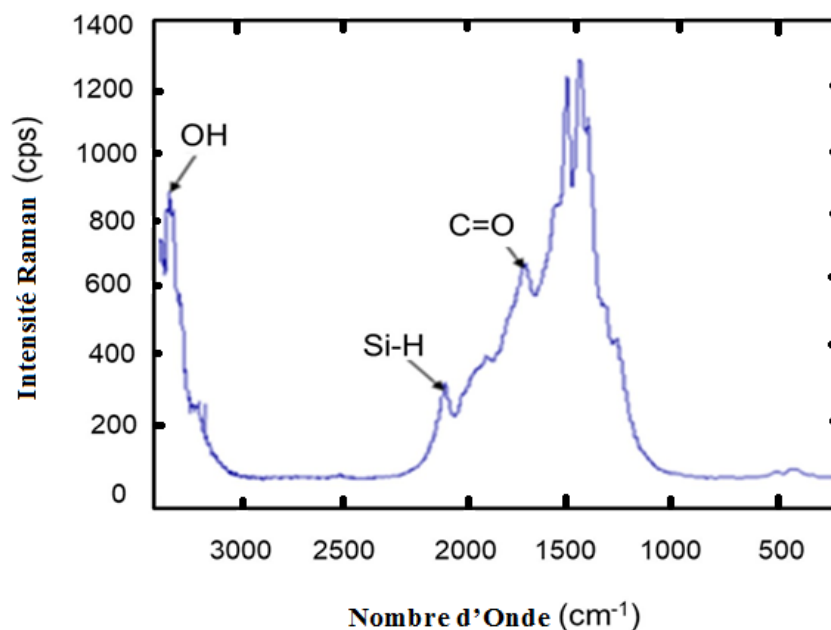


Figure 4.7 : Spectrogramme Raman de support de la membrane Céramique

La figure (4.7) représente le spectre Raman du support argileux, où plusieurs bandes ont été observées. Nous avons remarqué l'apparition de nouveaux spectres à 1694, 2080 et 3372 cm^{-1} , qui expriment respectivement les vibrations de $\nu(\text{C}=\text{O})$, Si-H et OH [165].

4.1.3 Utilisation du support membranaire tubulaire dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine

La membrane tubulaire préparée à partir d'argile algérienne (Jijel), et après sa caractérisation a été utilisée dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine de Oued Al Athmania (Mila) pour tester sa fiabilité ; comme il a été avancé, différents échantillons de quelques étapes de traitement ont été testés, il s'agit des eaux brute, coagulée, décantée et biofiltrée, les résultats sont présentés dans ce qui suit.

1. Variation du flux de perméat

Le flux du perméat donne une information importante sur le procédé de filtration membranaire, sa diminution en fonction du temps indique que la membrane retient le soluté lorsqu'il s'agit d'une eau polluée, sa détermination en fonction du temps d'une eau distillée donne une indication sur la qualité de la membrane.

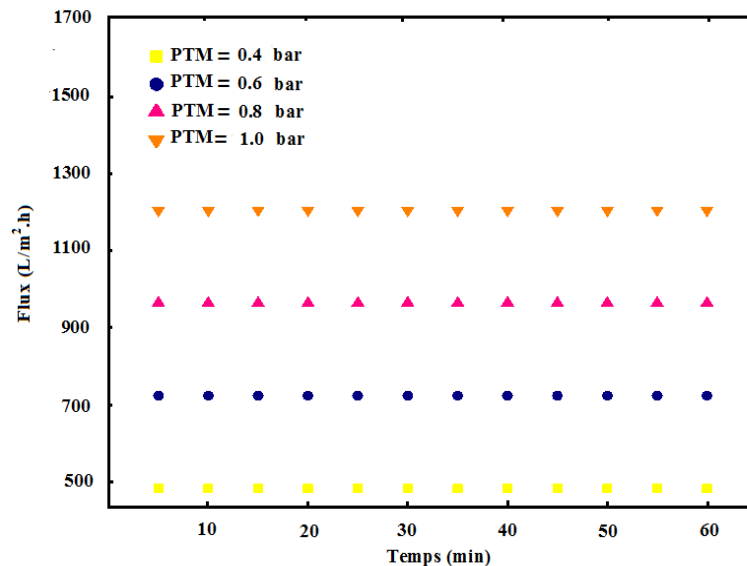


Figure 4.8 : Evolution de flux du perméat de l'eau distillée en fonction du temps de filtration pour différentes pressions

Les tests de support membranaire tubulaire avec l'eau distillée a montré que les flux est constants $J = 481.92 ; 722.89 ; 963.85 ; 1204.81 \text{ L/m}^2.\text{h}$ pour différentes pressions transmembranaires $PTM = 0.4 ; 0.6 ; 0.8 ; 1.0 \text{ bar}$ respectivement pendant 1 heure de filtration (figure (4.8)), cela est due à la régularité théorique des pores de la membrane et le manque des défauts de fabrication ; il est à signaler qu'avant chaque filtration d'une eau polluée il est indispensable de procéder à la filtration de l'eau distillée pendant un certain temps (15 min), si la même quantité du flux de perméat est obtenue on peut dire que la membrane est propre et elle est prête à la filtration ; par contre si on obtient une quantité très inférieure du flux, la membrane est alors colmatée, et il est nécessaire de la nettoyer ; dans le cas contraire, si le flux du perméat augmente la membrane est donc détériorée et on doit la remplacer.

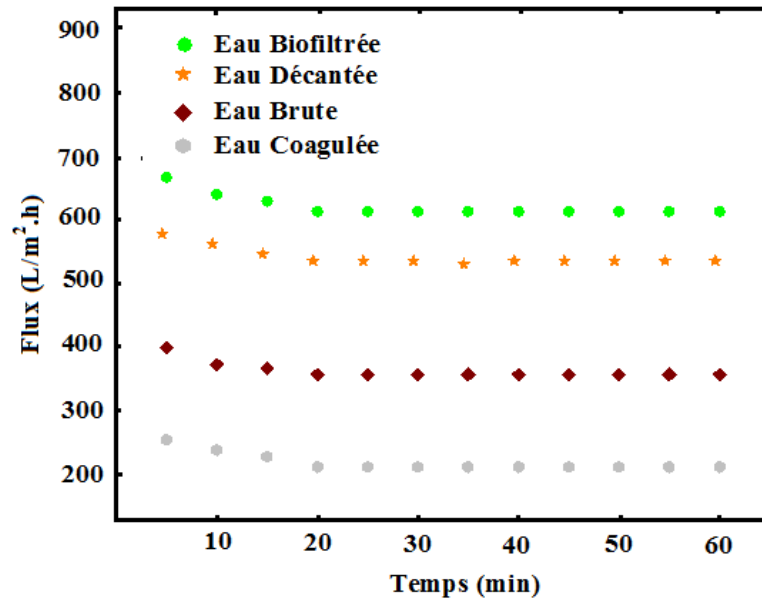


Figure 4.9 : Variation du flux de perméat de différentes eaux de la station de Oued El Athmania en fonction du temps

Les courbes de la figure (4.9) nous indiquent que la quantité du flux de perméat diminue rapidement pendant les 20 premières minutes de filtration pour les différents types d'eaux, puis ils deviennent constantes ; il est constaté que les quantités des flux de perméat diminuent selon l'ordre suivant : eaux biofiltrée, décantée, brute et coagulée, cette dernière correspond aux valeurs minimales du flux de perméat car elle est chargée de particules en suspension agglomérées après addition d'un coagulant, formant ainsi une autre résistance ajoutée à la résistance hydraulique de la membrane, causant une diminution considérable du flux de perméat ; lorsqu'il s'agit de l'eau brute on remarque qu'il y'a une certaine rétention de quelques matières contenues dans l'eau si on la compare avec l'eau après décantation car dans ce cas la majorité des matières en suspension a été sédimentée dans ce bassin. L'eau biofiltrée se comporte presque comme une eau distillée.

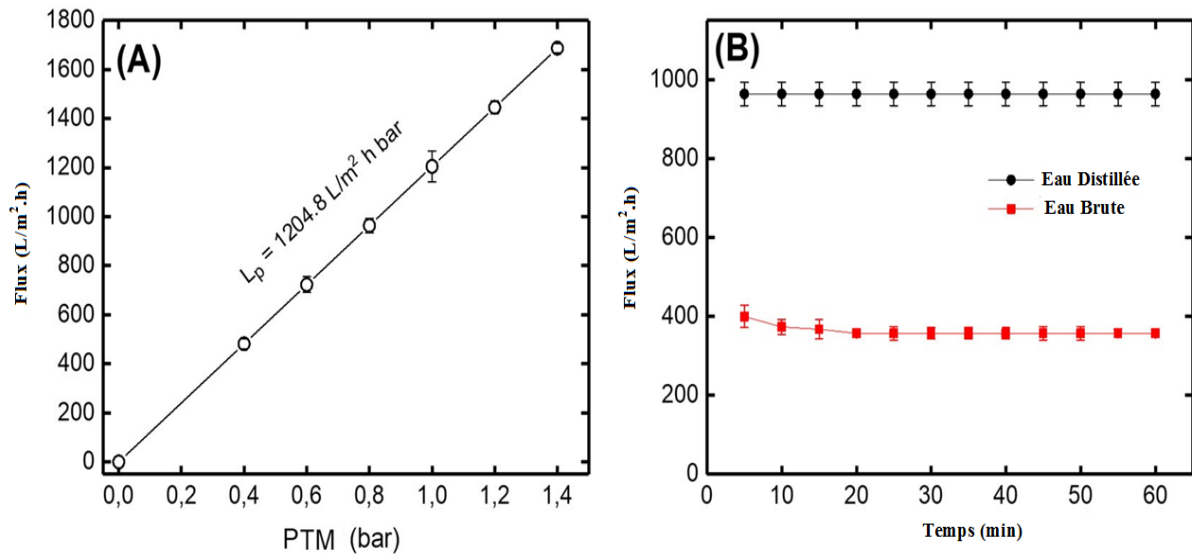


Figure 4.10: Evolution des flux de perméat de l'eau distillée en fonction de la PTM (A) et de l'eau brute et eau distillée en fonction du temps de filtration (B)

La figure (4.10) (A) montre que le flux du perméat de l'eau distillée augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire (PTM) selon la loi de Darcy [166]. Les variations du flux de perméat en fonction du temps en utilisant l'eau distillée et l'eau brute sont présentées dans la figure (4.10) (B). D'après les résultats obtenus, on constate que les flux du perméat de l'eau distillée et de l'eau brute ne sont pas du même ordre. Ce comportement peut s'expliquer par la rétention de certaines matières par la membrane céramique provoquant un colmatage des pores, ce qui conduit à la réduction de la quantité d'eau traversant la membrane (perméat). La ligne droite obtenue pour l'eau distillée explique que le débit d'eau est constant pendant le temps de filtration.

2. Variation de la turbidité

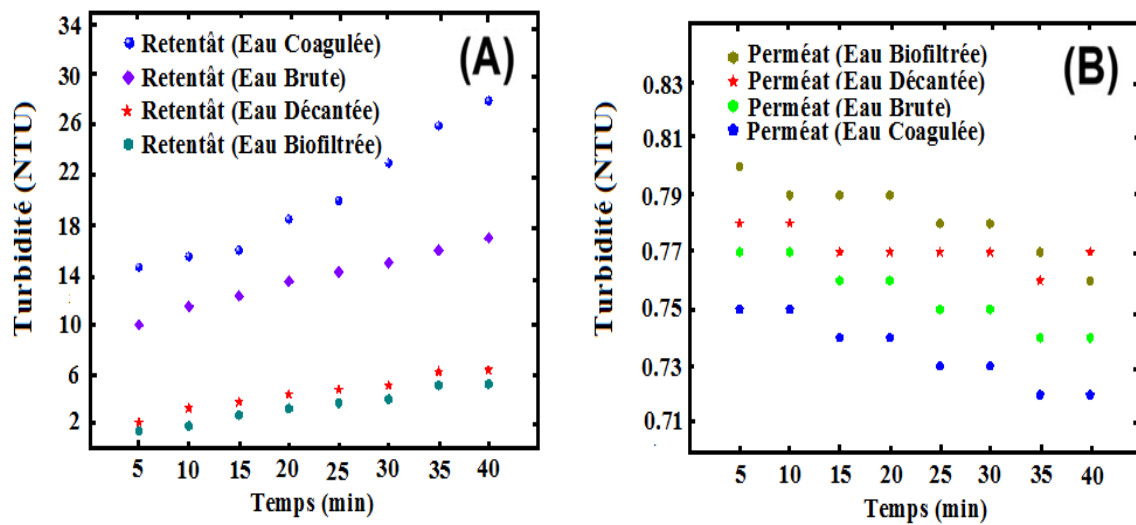


Figure 4.11 : Variation de la turbidité dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration

Dans la figure (4.11) (A) on remarque que la turbidité de différentes eaux de la station de traitement augmente dans le retentât avec le temps de filtration, l'eau coagulée présente des turbidités supérieures à celles de l'eau brute, l'eau décantée et de l'eau biofiltrée respectivement cela s'explique par la présence d'importantes quantités de matières déstabilisées après ajout du coagulant, et vu que la quantité d'eau diminue dans le compartiment retentât (concentrât) en fonction du temps, après son passage à travers la membrane ; la turbidité augmente à son tour, et cela pour différentes eaux, car le concentrât est recyclé vers la cuve d'alimentation, il est à noter aussi qu'une diminution de la turbidité dans le filtrat en fonction du temps de filtration est observée selon la figure (4.11) (B), toujours la turbidité de l'eau coagulée présente des valeurs inférieures par rapport aux autres eaux concernées par cette étude, confirmant ainsi ce qui a été obtenu en suivant l'évolution du flux de perméat en fonction du temps.

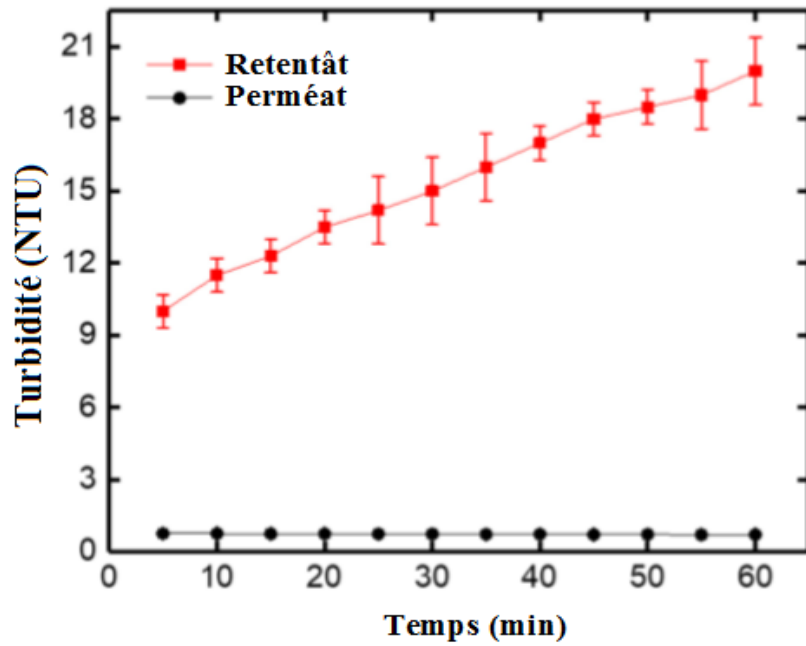


Figure 4.12 : Variation de la turbidité du perméat et du Retentât en fonction du temps de filtration à TMP = 0,8 bar (Eau brute)

En comparant les turbidités de l'eau brute de Oued Al Athmania (OEA) après filtration (figure (4.12)), celle du perméat est très atténuée par rapport à celle de l'eau brute et eau concentrée (après recirculation), notre membrane peut jouer donc un rôle important pour la clarification de l'eau brute de OEA.

3. Matière organique

La quantité totale de la matière organique exprimée en carbone (mg/L) contenue dans une solution signale instantanément la charge organique d'une eau, la présence de la matière organique naturelle en faible quantité ne génère pas un risque sanitaire propre, par contre l'augmentation du carbone organique total (COT) dans l'eau provenant de différentes sources peut provoquer de sérieux problèmes [167].

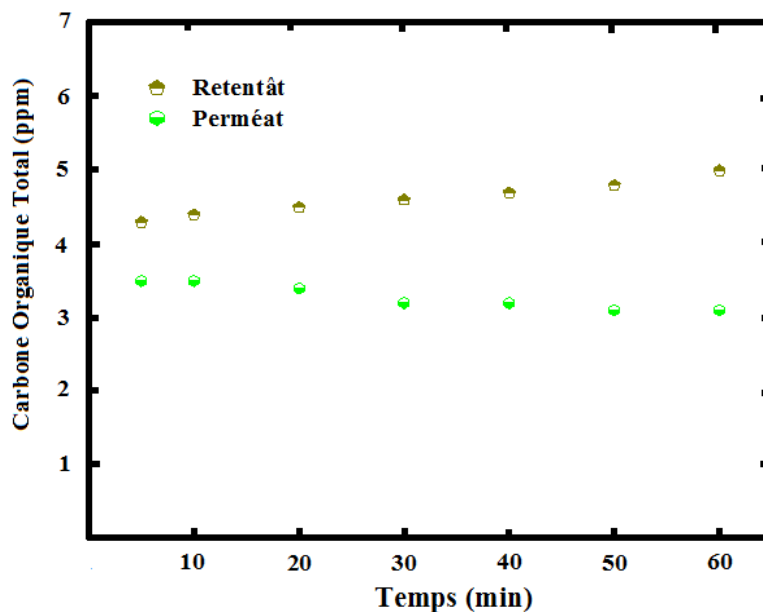


Figure 4.13 : Evolution du Carbone Organique Total dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration

Dans la figure (4.13) on obtient une augmentation du Carbone Organique Total (COT= COD + COP) de 4.3 jusqu'à 5 ppm pendant 60 min de filtration dans le retentât cela est peut être due à la rétention d'une portion de (COT) par la membrane de filtration sous la forme de Carbone Organique Particulaire (COP) qui peut être représenté par les microorganismes, les colloïdes complexes argilo-humiques et débris divers issus de la fragmentation de feuilles mortes à l'automne ; comme on obtient aussi une légère diminution de 3.5 jusqu'à 3.1 ppm dans le perméat cela peut être due au passage d'une portion de (COT) sous la forme du Carbone Organique Dissous (COD) qui peut être représenté par les sécrétions animales ou végétales, autolyse des organismes aquatiques, les acides aminés, les lipides et les sucres.

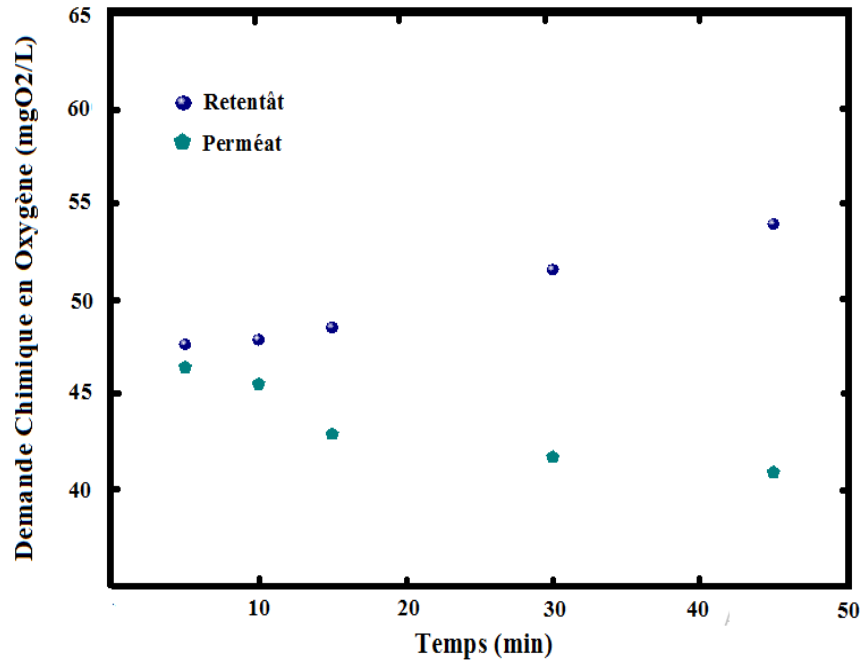


Figure 4.14 : Evolution de la DCO dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration

On obtient selon la figure (4.14) une augmentation de 47.68 jusqu'à 54.00 mg O₂/L de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau concentrée (retentât) durant 45 min de filtration, par contre dans l'eau filtrée (perméat) on obtient une diminution de 46.48 jusqu'à 40.96 mg O₂/L, ce qui exprime la rétention d'une partie de la matière organique oxydable.

Les substances humiques sont à leur tour suivies dans cette étude, la figure (4.15) présente la variation de la concentration de substances humiques dans le perméat et le concentrât avec le temps de filtration, et la figure (4.16) montre la variation du taux de rétention de la membrane de microfiltration utilisée dans notre montage de filtration tangentielle en fonction du temps de filtration, ce dernier traduit la capacité de rétention de la membrane.

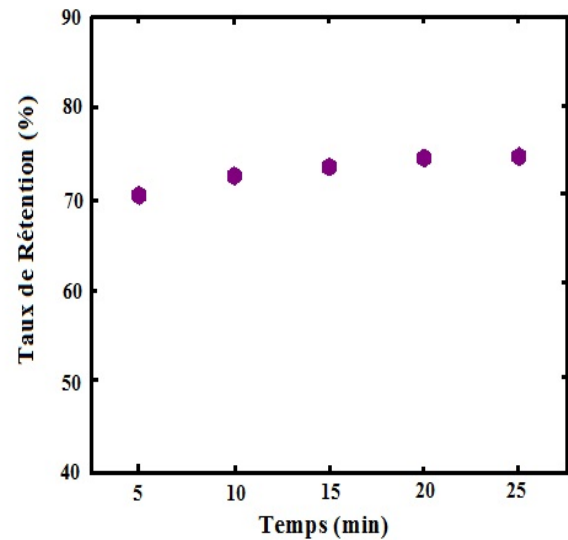
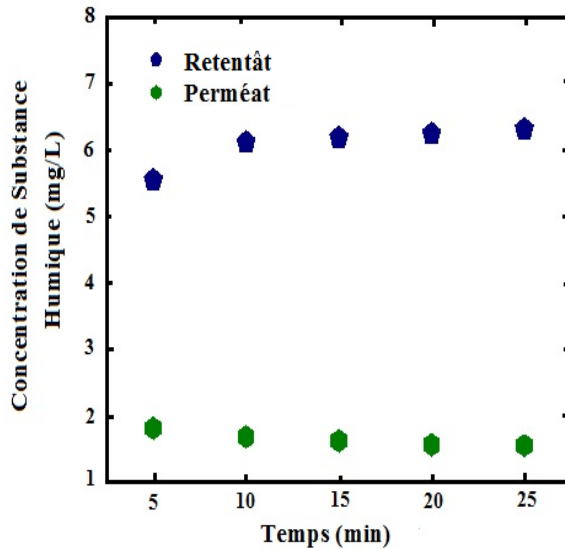


Figure 4.15 : Variation de la concentration des substances humiques dans le filtrat et la retentât en fonction du temps

Figure 4.16 : Variation du taux de rétention en fonction du temps de filtration

D'après la figure (4.15), on peut dire que la membrane retient une certaine quantité des substances humiques, car la concentration dans le perméat est nettement inférieure que celle du concentrât, et d'après ce qui a été présenté dans la figures (4.16) on constate clairement que le taux de rétention de la membrane concernant ces substances humiques, est très élevé il atteint presque les 80 %, ce qui signifie que la membrane de microfiltration préparée retient bien les macromolécules étudiées.

4. Suivi de la couleur

La couleur de l'échantillon filtré et recyclé est suivie dans cette partie du travail, l'échelle de couleur platine-cobalt, également connue sous les noms d'échelle Pt-Co, échelle Hazen ou échelle APHA est une échelle de comparaison visuelle de la couleur des liquides clairs et transparents [168].

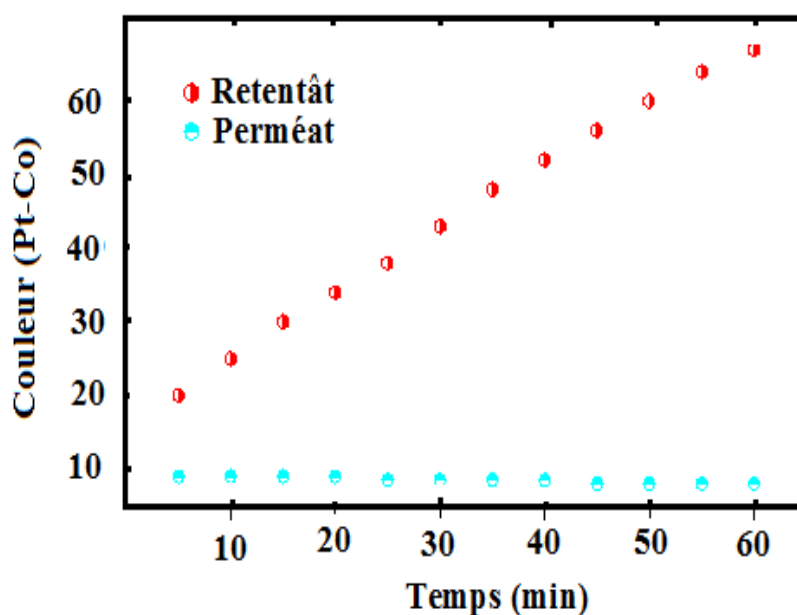


Figure 4.17 : Evolution de la Couleur (Pt-Co) dans le filtrat et le concentrât en fonction du temps de filtration

On observe d'après la figure (4.17) une augmentation de 20 à 67 Pt-Co, durant 60 min de filtration, de la couleur de l'eau du concentrât (retentât) cela est due à la rétention des substances en suspension responsables à la coloration par le support membranaire de filtration et on observe aussi une légère diminution de 9 à 7 Pt-Co, pendant le même temps de filtration, à cause de leur faible passage dans l'eau filtrée (Perméat) ; la différence entre la couleur du perméat et du retentât montre la fiabilité de la membrane pour la rétention des espèces en suspension.



Figure 4.18 : Aspect de la couleur du retentât et du perméat après filtration de l'eau brute

La figure (4.18) montre bien l'aspect final du concentrât et du filtrat après 60 min de filtration, sachant que le rétentât est recyclé durant tout le temps de filtration vers la cuve d'alimentation; on observe clairement qu'une meilleure amélioration de la couleur de l'eau filtrée (perméat) a été obtenue, qui à l'œil nu paraît potable reste à confirmer avec la teneur en microorganismes pathogènes.

5. Teneur en coliformes totaux

Les coliformes totaux incluent des espèces bactériennes vivant dans l'intestin des animaux et dans l'environnement. Ces coliformes sont utilisés comme indicateurs de la qualité microbienne de l'eau parce qu'il contient notamment des bactéries d'origine fécale, comme *Escherichia coli* (*E. coli*) [169].

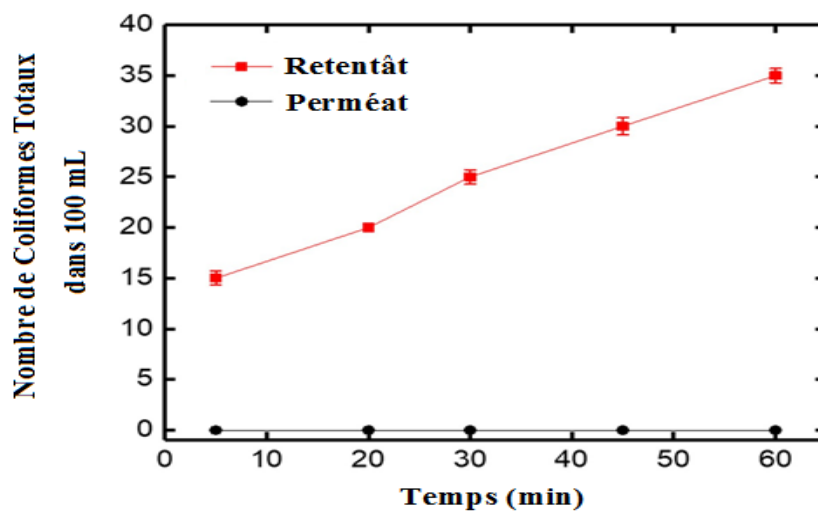


Figure 4.19 : Evolution du nombre de coliformes totaux dans le perméat et le concentrât et en fonction du temps

Des tests biologiques sont également réalisés dans ce travail pour tester la capacité de rétention de ces bactéries ‘coliformes totaux’ par la membrane céramique. Le suivi des coliformes totaux dans le perméat et le concentrât avec le temps est présenté dans la figure (4.19).

Dans l'eau filtrée (perméat), le nombre de coliformes est nul pendant les 60 min de filtration, ce qui montre que tous les coliformes totaux sont retenus par la membrane céramique à base de zircone (figure (4.19)). Par contre, dans l'eau concentrée (Retentât), une augmentation du nombre de coliformes totaux de 15 à 35 dans 100 mL a été observée après 60 min de filtration.

Les résultats obtenus dans cette partie, et les analyses de la qualité de l'eau brute, du perméat et du rétentat sont récapitulés avec les normes algériennes dans le tableau (4.2) suivant.

Tableau 4.2 : Propriétés de l'eau brute, du perméat et du concentrât avec les normes algériennes [170]

Paramètres	Unités	Eau Brute	Perméat	Rétentât	Normes Algérienne
pH	-	8.35	8.17	8.39	6.5-9
Conductivité	µS/cm	1120	1100	1133	2800
Taux de Solides Dissous (TSD)	mg/L	617	610	631	-
Turbidité	NTU	8.10	0.69	21.10	5
Dureté (TH)	mg/LCaCO ₃	400	380	410	500
Phosphate (PO ₄ ³⁻)	mg/L	0.07	0.00	0.16	5
Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg/L	0.03	0.02	0.06	0.5
Nitrites (NO ₂ ⁻)	mg/L	0.0	0.0	0.0	0.2
Nitrates (NO ₃ ⁻)	mg/L	7.00	6.18	7.40	50
Fer Ferreux (Fe ²⁺)	mg/L	0.17	0.03	0.33	0.3
Manganese (Mn ²⁺)	mg/L	0.1	0.0	0.7	0.05
Aluminium (Al ³⁺)	mg/L	0.0	0.0	0.0	0.2
Zinc (Zn ²⁺)	mg/L	0.43	0.30	0.60	5
Chlorure (Cl ⁻)	mg/L	177.27	173.72	180.81	500
Calcium (Ca ²⁺)	mg/L	84.17	80.16	92.18	200
COT	mg/L	4.20	3.10	5.00	-
DCO	mgO ₂ /L	47.00	40.96	54.00	-
Concentration de Substances humiques	mg/L	5.49	1.35	6.60	-
Nombre de coliformes totaux dans 100 ml	-	5	0	35	0

4.2 Membranes céramiques circulaires

4.2.1 Préparation de membranes céramiques circulaires avec différents liants organiques

La préparation des membranes céramiques de kaolin à base de différents oxydes : oxyde de zircon, oxyde zinc et oxyde de titane utilisant l'argile de Mersin (Turquie) ont été réalisées par la méthode classique sol-gel utilisant différents liants organiques, les supports membranaires circulaires ont été préparés pour déterminer le liant organique approprié.

Différents tests de caractérisation du support membranaire ont été effectués, à savoir l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffractions aux rayons X (DRX), la BET, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et la Microscopie optique. Ces différents tests peuvent apporter une bonne connaissance de notre support membranaire.

4.2.2 Caractérisation de la poudre de kaolin

1. Granulométrie et détermination du potentiel zêta de la poudre de kaolin

Une détermination de la taille des particules du kaolin par la distribution granulométrique, ainsi que la valeur du potentiel zêta ont été réalisées et présentées dans la figure 4.20 (A) et (B) ci-après.

La figure (4.20) montre la taille des particules et la distribution du potentiel zêta de la poudre de kaolin tamisée à travers un tamis de 325 μm . La distribution granulométrique donne une taille de la poudre du kaolin de $5,67 \pm 0,045$ (figure (4.20) A). La distribution du potentiel zêta attribue une valeur de : $-17,93 \pm 1,57$ mV (figure (4.20) B).

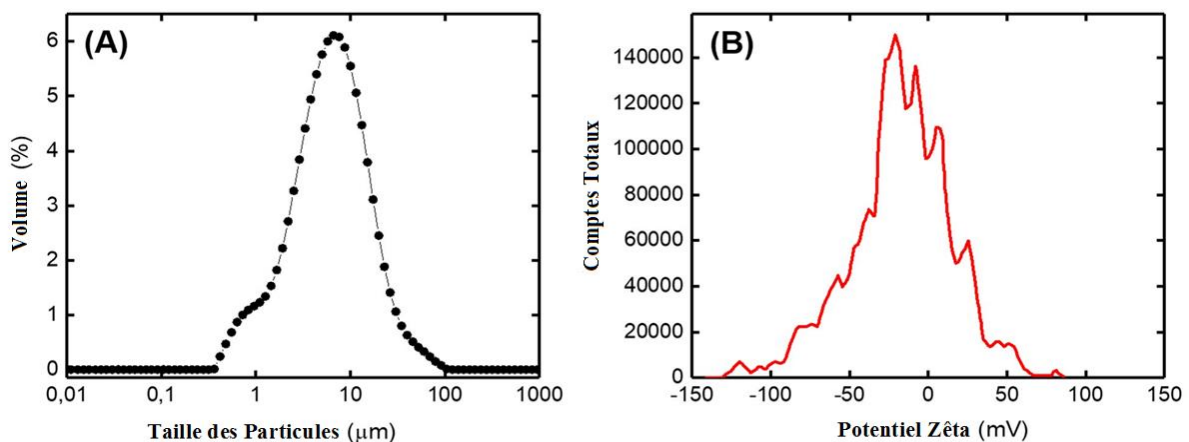


Figure 4.20 : Distribution granulométrique (A) et distribution du potentiel zêta (B) de la poudre de kaolin

2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges des poudres de kaolin sont représentés sur la figure 4.21, et les positions spectrales sont résumées dans le tableau (4.3).

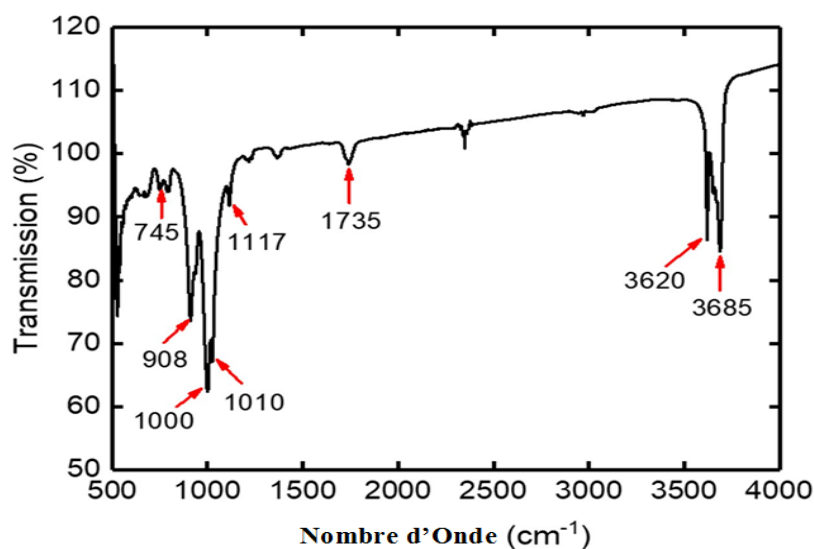


Figure 4.21 : Spectrogramme de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la poudre de kaolin

Tableau 4.3 : Résultats obtenus après analyse du kaolin par FTIR

Nombre d'onde (cm ⁻¹) de notre kaolin	Nombre d'onde (cm ⁻¹) selon la littérature	Désignation	Références
3685	3650–3695	vO-H, octaédrique	[171]
3620	3598–3640	vO-H d'hydratation de l'eau	[172]
1735	1639–1820	vO-H vibrations de flambage	[172]
1117	1108	Si-O-Si	[173]
1010	1010–1022	Si-O-Si forte	[174]
1000	970	Si-O-Si	[173]
908	912–915	Si-OH	[171]
745	621–884	Al-OH	[174]

Les résultats d'analyse du kaolin par infra-rouge à transformée de Fourier montrent une présence importante de l'oxyde de silicium et d'aluminium, ce qui confère une très bonne rigidité de ce support afin qu'il puisse supporter les différentes pressions appliquées lors de la filtration d'une eau polluée.

3. Diffraction des rayons X

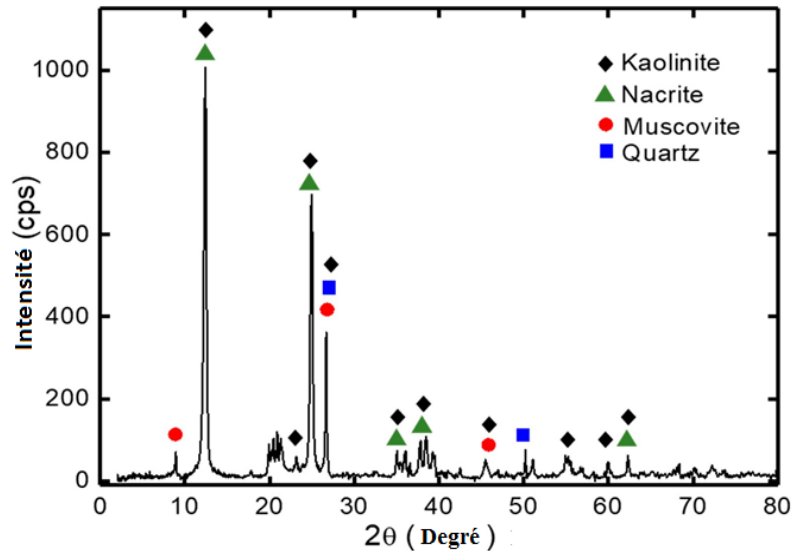


Figure 4.22 : Diffractogramme aux rayons X de la poudre de kaolin

La composition de la poudre de kaolin est déterminée par la comparaison de la position d'intensité des pics (2θ) de l'échantillon de diffraction aux rayons X par rapport aux données contenues dans ce qui est appelé 'Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS)'. La variation de l'intensité des pics de la poudre de kaolin est montrée dans la figure (4.22) La poudre se compose principalement de minéraux associés à la kaolinite, à la nacrite et à d'autres phases comme la muscovite et le quartz. Les intensités de ce diffractogramme ont montré que la kaolinite (espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ du groupe des silicates) et la nacrite (espèce minérale de la famille des silicates sous-famille des phyllosilicates) sont les phases dominantes où les pics apparaissent à 2θ (°) = 12,38°, 24,94°, 36°, 39° et 62,28°. Une intensité de presque 400 cps est observée à 27° montrant la présence de la muscovite et du quartz en plus de la kaolinite [175].

4.2.2 Préparation de supports et de membranes céramiques

Pour la préparation du support, nous avons utilisé deux matières premières inorganiques (kaolin et carbonate de calcium), un plastifiant organique (amidon) et quatre différents liants organiques (méthocel, gélatine, polyéthylène glycol et éthylène glycol) (figure (4.23)). Après avoir mélangé le kaolin (70%), le carbonate de calcium (25%), l'amidon (2%) et les liants organiques (3%), 3.5 g de mélange de poudre ont été pesés et versés dans le moule de presse d'un diamètre de 4 cm. Ensuite, une certaine pression a été appliquée par pressage hydraulique manuel (technologie MSE) pour obtenir des supports de membranes céramiques circulaires.

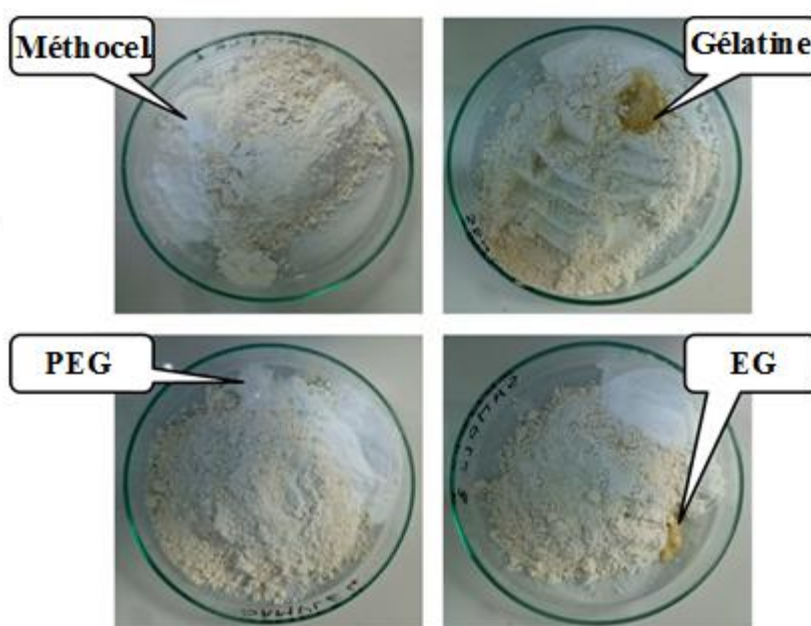


Figure 4.23 : Différents liants organiques utilisés dans le mélange lors de la préparation de supports de membranes céramiques

Après l'étape de pressage, les échantillons granulés du mélange de kaolin, carbonate de calcium avec les différents liants organiques formant des pastilles sont placés sur les supports et puis introduit dans un four (Protherm PLF 160/9) pour le processus de frittage. Les échantillons ont été frittés à haute température dans le four pour améliorer la résistance des supports membranaires. Tout d'abord, la température a été augmentée à 250 °C à une vitesse de chauffage de 2 °C/min ; ensuite elle a été augmentée à 1200 °C à une vitesse de chauffage de 5 °C/min ; enfin, les échantillons ont été refroidis spontanément jusqu'à la température ambiante. Le processus de frittage est présenté à la figure (4.24).

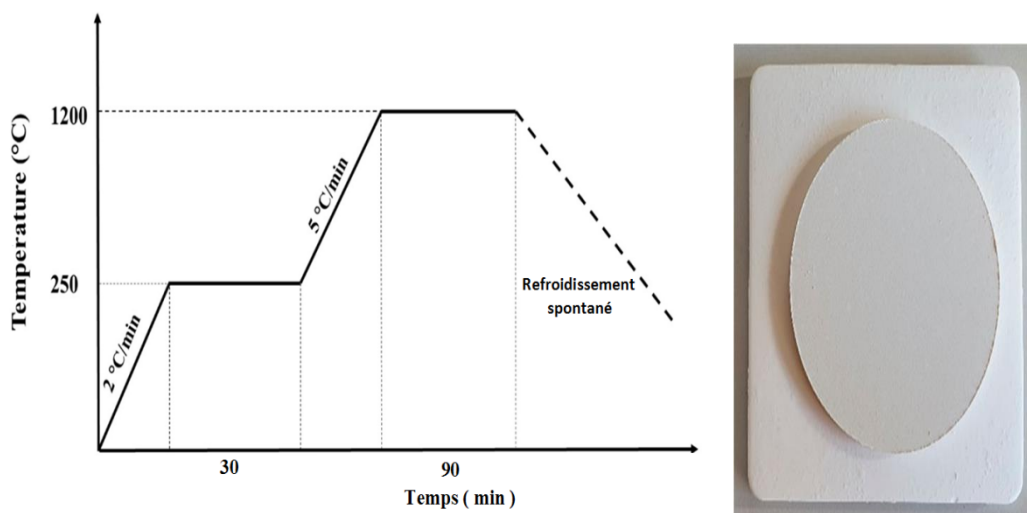


Figure 4.24 : Processus de frittage des supports de membranes céramiques

La méthode consiste à mettre en suspension le mélange l'oxyde de zircon, l'oxyde de titane ou l'oxyde de zinc et l'alcool polyvinylique dans de l'eau distillée et à verser la barbotine produite à l'intérieur du support poreux ; le procédé aboutit au processus de diffusion contrôlée, qui équivaut à une simple perte d'eau de la suspension dans la masse du support; cela provoque l'accumulation de particules à sa surface. Le support fritté avec des séquences thermiques garantit que le matériau peut résister à des pressions élevées et aux attaques chimiques. Cependant, l'oxyde zircon, l'oxyde de titane ou l'oxyde de zinc accumulé dans la paroi du support assure la formation d'une membrane perméable sélective (Figure (4.25))

La méthode de préparation des membranes céramiques à base de (oxyde zircon / oxyde de titane / oxyde de zinc) peut être résumée dans les étapes suivantes:

- A 70% d'eau distillée on ajoute 4% en poids de poudre d' (oxyde zircon / oxyde de titane / oxyde de zinc), il faut bien le mélanger jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.
- On place le mélange dans un bain à ultrasons pendant 10 min pour la dissipation des granules et la dissolution des sédiments.
- Ensuite, on ajoute 26% d'alcool polyvinylique (PVA) et on mélange pendant 12 h pour obtenir la solution sous forme de suspension.
- La solution obtenue est versée dans le support pendant 5 min et séchée pendant 10 min

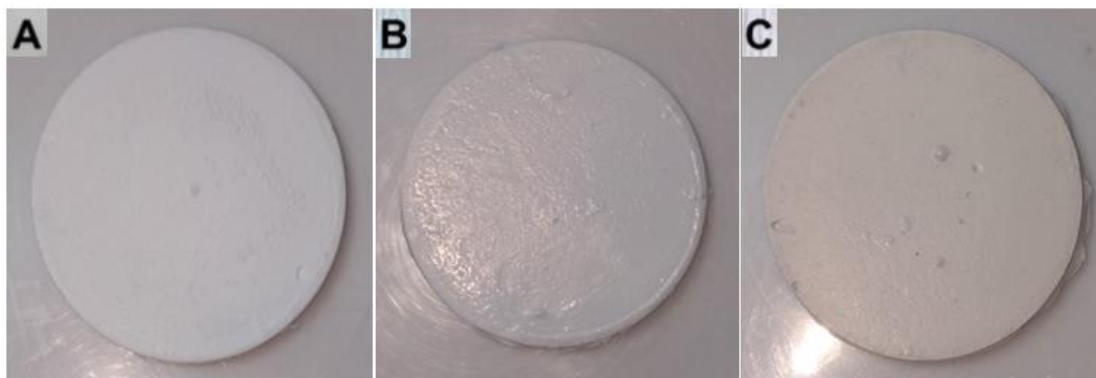


Figure 4.25 : Membranes Préparées à base : d'oxyde de zinc (ZnO) (A), d'oxyde de titane (TiO₂) (B) et d'oxyde de zircone (ZrO₂) (C)

4.2.3 Caractérisation des supports membranaires

Les supports de membranes en céramiques préparés à l'aide de quatre différents liants organiques ont également été caractérisés pour étudier la différence morphologique.

1. Diffraction aux rayons X (DRX)

La figure (4.26) montre les diffractogrammes aux rayons X des supports de membranes céramiques préparés en utilisant différents liants organiques. Nous avons remarqué que certains pics détectés dans les poudres de kaolin (figure (4.22)) disparaissent dans les diffractogrammes de supports de membranes céramiques après frittage à 1200 °C. Les minéraux de kaolinite et de nacrite ont été transformés en d'autres minéraux avec la présence de carbonate de calcium en utilisant les différents liants organiques. Les pics de diffraction du quartz minéral sont apparus à $2\theta = 26,46^\circ$; $26,72^\circ$; $26,24^\circ$ et $26,57^\circ$ pour les liants organiques EG, PEG, gélatine et méthocel, respectivement. L'anorthite ($2\theta = 27,86^\circ$) a été détectée lorsque l'EG, la gélatine et le méthocel ont été utilisés comme liant organique. Cependant, la gismondine ($2\theta = 26,72^\circ$), la gehlénite ($2\theta = 31,56^\circ$) et l'albite ($2\theta = 28,03^\circ$) ont été détectées pour les liants organiques PEG et méthocel, respectivement (figure (4.26)). Les résultats DRX ont montré que les liants organiques affectent la structure de supports de membranes céramiques.

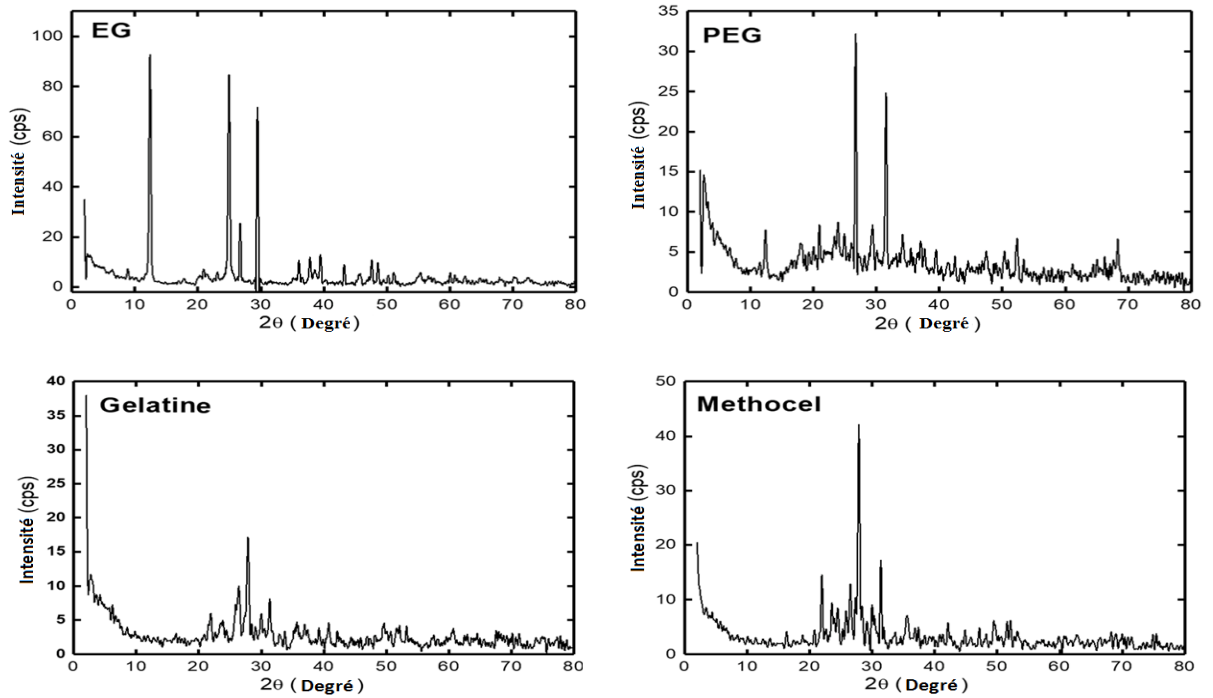


Figure 4.26 : Diffractogrammes aux rayons X des supports de membranes
céramiques préparés par différents liants organiques

2. La BET

La figure (4.27) présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 423 K pendant 90 min pour tous les supports de membranes céramiques préparés avec différents liants organiques. Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode du BET ont été déterminées respectivement à 7,432 ; 10,403 ; 10,625 et 11,718 m^2/g pour la gélatine, le méthocel, le PEG et l'EG, ce qui est valable pour une pression relative comprise entre 0,1 et 1,0. D'après les différentes isothermes obtenues (d'adsorption-désorption), on peut constater qu'aucune hystérésis n'a été observée et, par conséquent, on suppose que les pores des supports sont de forme cylindrique.

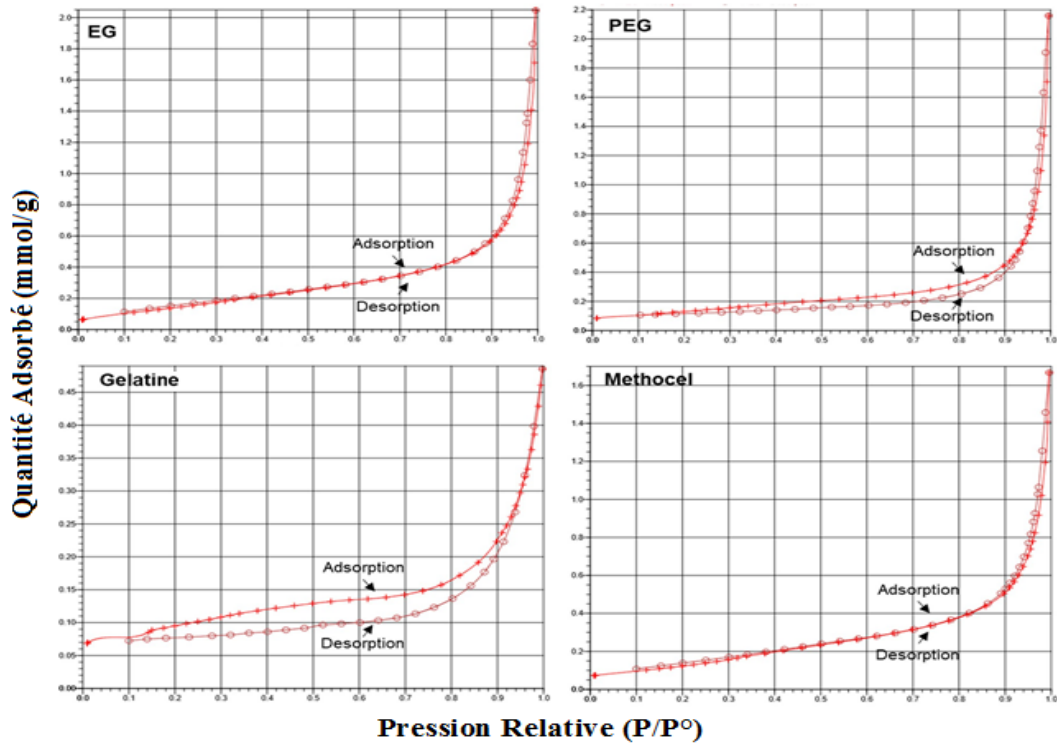


Figure 4.27 : Isotherme d'adsorption – désorption des supports de membranes céramiques

La distribution de la taille des pores a été déterminée par la technique d'adsorption de gaz à partir de l'isotherme d'adsorption de gaz BET [176, 177].

Le tableau (4.4) montre la valeur de distribution de la largeur des pores de la poudre de kaolin et des supports de membranes céramiques en utilisant la méthode BJH basée sur une analyse discrète de la branche de désorption de l'isotherme. Les résultats montrent que la largeur des pores des supports de membranes céramiques diminue après le passage et le frittage. La largeur maximale des pores a été obtenue lorsque le PEG est utilisé comme liant organique, alors que la largeur minimale des pores a été détectée pour la gélatine ; la poudre de kaolin, exempte de liants organiques, présente la plus grande largeur des pores.

Tableau 4.4 : Distribution de la largeur des pores de la poudre de kaolin et des supports de membranes céramiques.

Nom du liant organique	Largeur des pores (Å)
EG	149.340
PEG	204.899
Gelatine	103.608
Methocel	137.030
Poudre de kaolin	317.984

3. Techniques d'imagerie

Dans cette partie, les techniques d'imagerie 'microscope optique et MEB' ont été utilisées pour caractériser les défauts générés par différents liants organiques. Les images obtenues au microscope optique ont montré que certaines particules de différentes dimensions ne se lient pas et certains pores se forment après frittage de supports de membranes céramiques lorsque des matières organiques sont utilisées comme liants (figure (4.28)). Nous pouvons dire que l'incorporation de la méthocel a réduit les fractions de vide dans le support de la membrane en céramique par rapport à d'autres liants organiques.

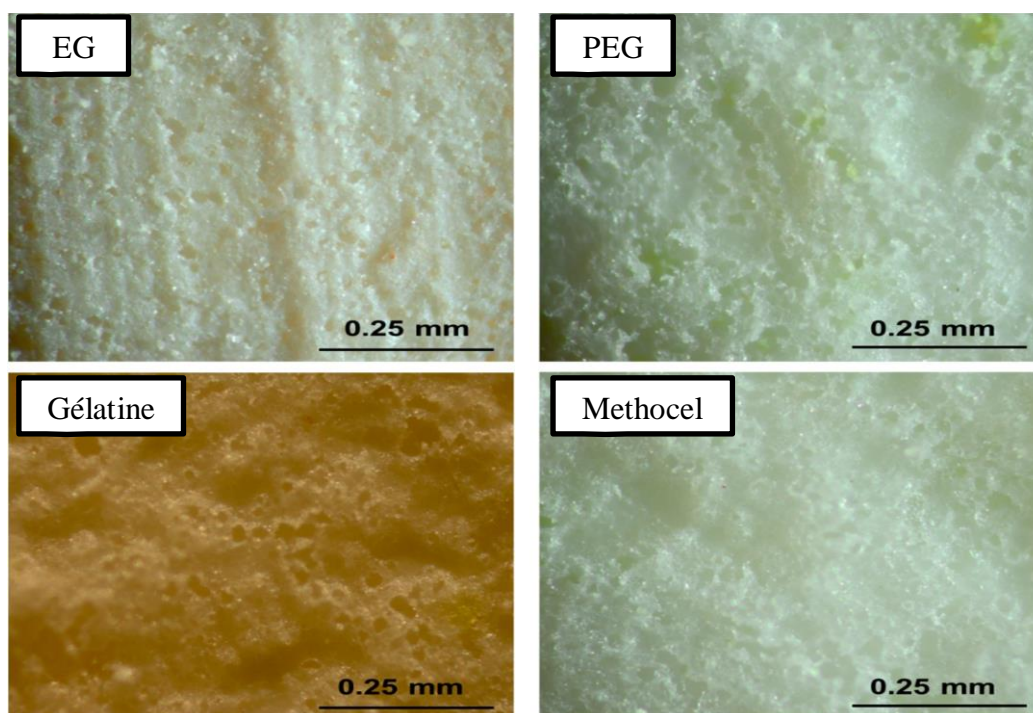


Figure 4.28 : Images au microscope optique de supports de membranes céramiques (Grossissement: 20 ×).

L'analyse morphologique des supports de membranes céramiques à l'aide du MEB est présentée par la figure (4.29). Quelques fossiles de grands diamètres ont été détectés pour la gélatine (liant organique). Pratiquement, la distribution de la gélatine dans le mélange était difficile à réaliser, en raison de son grand poids moléculaire et de sa longueur de chaîne. Par conséquent, sa faible distribution homogène peut avoir causé de grands trous après la combustion. De plus, lorsque l'on considère la structure des autres liants organiques, le méthocel est non polaire, l'EG et le PEG sont polaires. L'EG et le méthocel peuvent être considérés comme des liants à chaîne courte qui sont facilement adsorbés à la surface des particules de kaolin que le PEG et la gélatine qui sont des liants de longues chaînes. Par conséquent, l'élimination de l'eau peut être plus facile pendant le séchage lorsque le méthocel (non polaire et à chaîne relativement courte) a été utilisé comme liant en créant une texture poreuse plus homogène que les autres. De plus, ses pores sont moins connectés les uns aux autres que pour les liants EG et PEG, peut-être à cause de sa caractéristique défloculante.

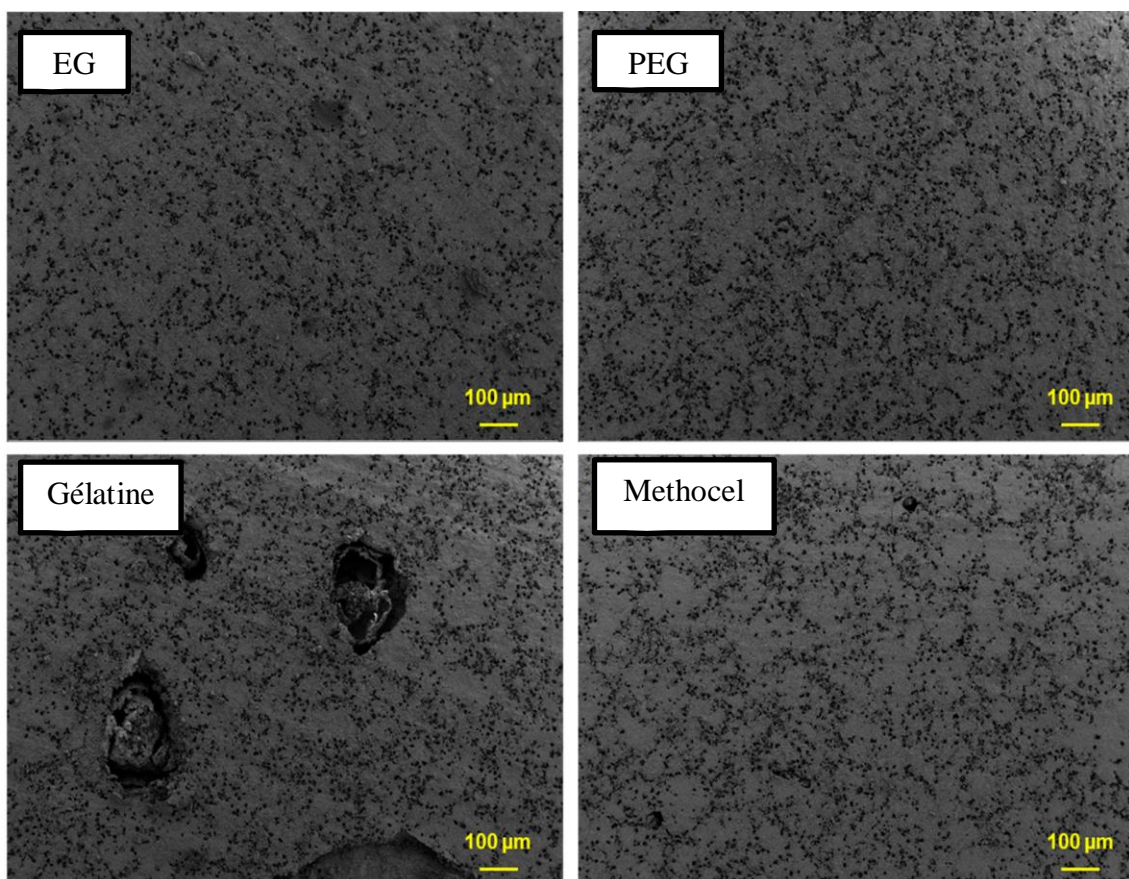


Figure 4.29 : Images MEB de supports de membranes céramiques

4. Analyse thermogravimétrique

Pour comprendre toutes les transformations physiques et chimiques qui peuvent se produire au niveau des supports membranaires, l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) s'avère être la technique appropriée.

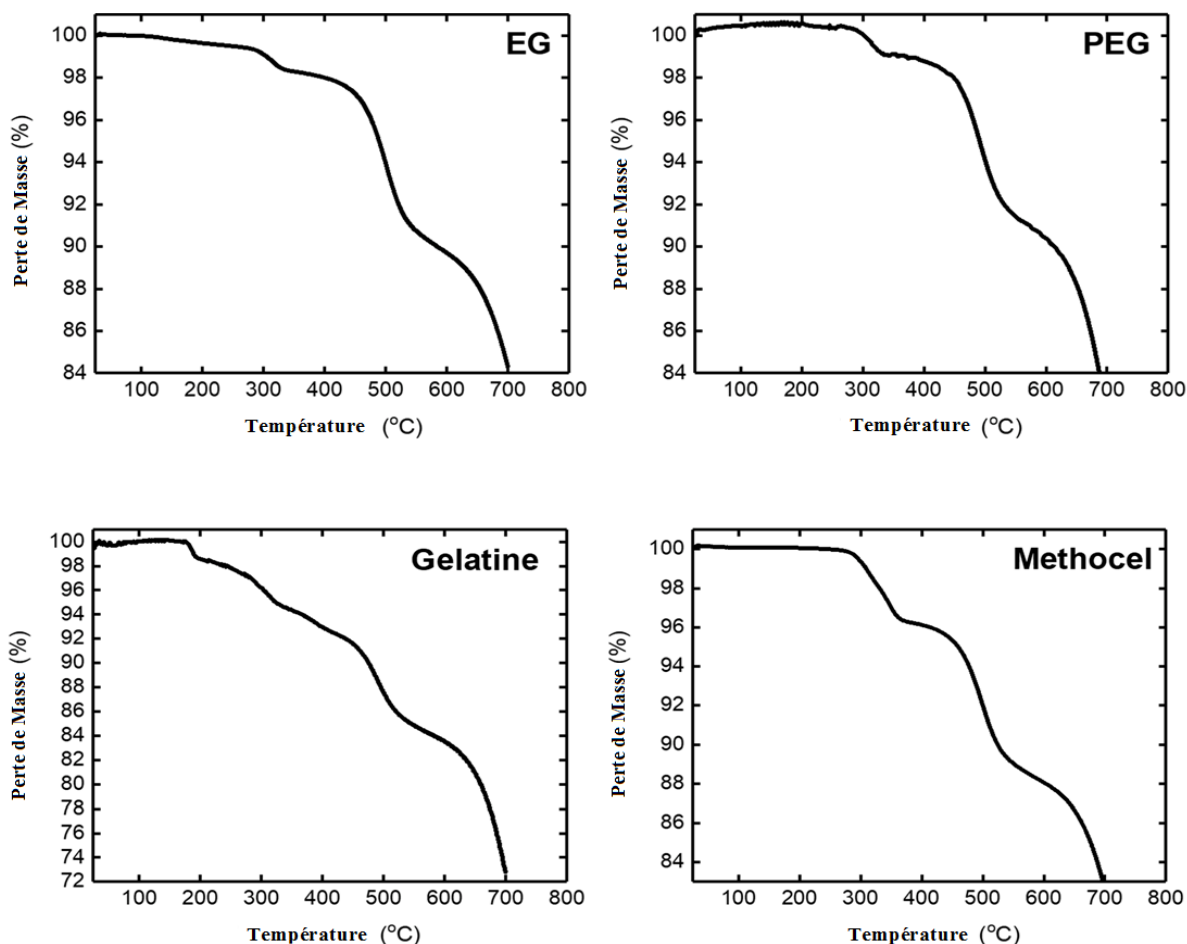


Figure 4.30 : Analyse Thermogravimétrique des supports membranaires céramiques

La figure (4.30) représente l'ATG des supports membranaires céramiques préparés avec différents liants organiques à partir de la température ambiante jusqu'à 700 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Il y a eu deux pertes de poids par rapport au poids initial des échantillons pour les différents cas étudiés. La première perte de poids est enregistrée entre 25 à 350 °C qui est probablement due à l'élimination de l'eau adsorbée et des liants organiques (EG, PEG, gélatine, méthocel). La deuxième perte de poids est obtenue entre 350 et 550 °C, ce qui correspond (peut-être) à la déshydroxylation, des groupes hydroxyles structuraux, due à la transformation de la kaolinite en métakaolinite. Les résultats de l'ATG ont montré que la perte de masse la plus importante est observée pour la gélatine.

4.3 Membranes céramiques polyélectrolytes multicouches

4.3.1 Procédure de couverture de supports par des polyélectrolytes

Le support en céramique est couvert par des polyélectrolytes (+) et (-) par la méthode d'auto-assemblage couche par couche 'Layer-by-Layer' (LbL), la première étape consiste à mettre le support dans un moule spécifique (Figure (4.31)).

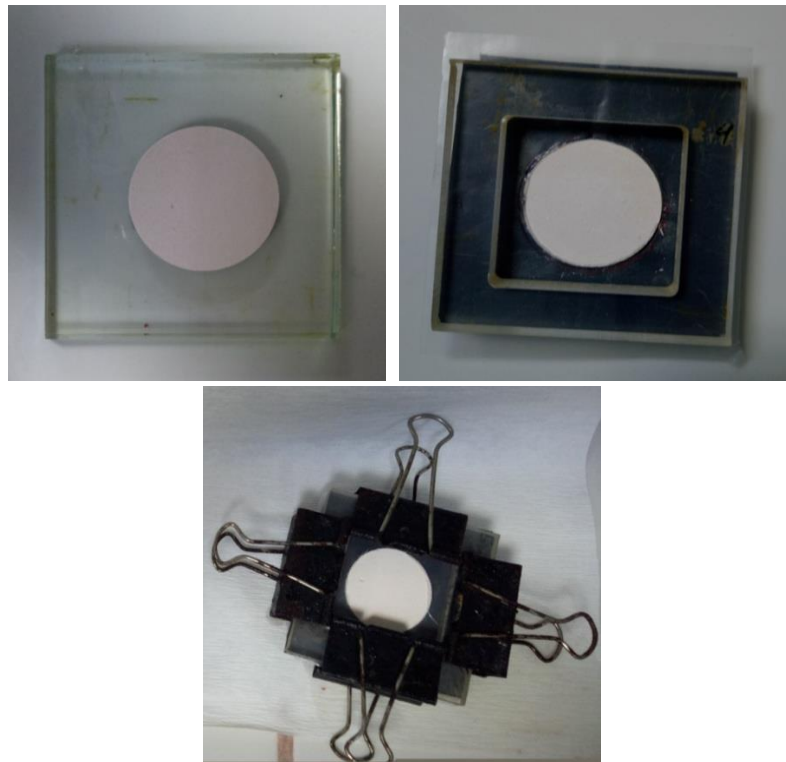


Figure 4.31 : Procédure de préparation de moule pour support

Par la suite, l'addition d'une double couche (**Bicouche**) ou (**Bilayer**) doit suivre les étapes suivantes (figure (4.32)) :

- Introduction de 5 ml d'une solution de (PDADMAC) (polyélectrolyte (+)) dans le moule, le système est mis sous agitation pendant 15 min (60 rpm).
- Addition de 5 ml d'une solution de (NaCl) (Neutre) dans le moules sous agitation pendant 2 min (60 rpm).
- versement de 5 ml d'une solution (PSS (-)) (polyélectrolyte (-)) dans le moule sous agitation pendant 15 min (60 rpm).
- Enfin, l'ajout de 5 ml d'une solution de (NaCl) (Neutre) dans le moule sous agitation pendant 2 min (60 rpm).



Figure 4.32 : Procédure de préparation d'un support à double couche (BiLayer)

Pour augmenter le nombre de doubles couches, il faut répéter les mêmes étapes précédentes. Dans notre travail, trois (03) supports couverts de différentes couches de polyélectrolytes ont été préparés, il s'agit de : 02 bicouches, 04 bicouches et 06 bicouches.

L'ajout de quelques gouttes d'une solution de glycérine est indispensable sur les supports couverts (02, 04 et 06 Bicouches), pour bien fixer les polyélectrolytes (+) et (-) sur les parois (figure (4.32)). Le support couvert est laissé pendant une journée à l'air ambiant pour bien fixer les polyélectrolytes avant l'utilisation (Figure (4.34)).



Figure 4.33 : Fixation de polyélectrolytes sur les parois du support



Figure 4.34 : Support couvert par polyélectrolytes (+) et (-)

4.3.2 Caractérisation de Membranes Céramiques polyélectrolytes multicouches

L'analyse morphologique des Membranes Céramiques polyélectrolytes multicouches à l'aide du MEB est présentée sur la figure (4.35). Selon les images obtenues, des fissures profondes ont été observées dans le support de membrane céramique vierge (MC0) (figure (4.35) A). Cependant, des fissures profondes ont encore été détectées pour les membranes céramiques PDADMAC-PSS (préparées avec 2 bicouches MC2) (figure (4.36) B). Les fissures ont disparu lorsque le nombre de couches de revêtement de polyélectrolyte est passé de 2 à 4 bicouches (MC4) (figure (4.35) C). Il a été constaté encore que certains endroits de la membrane céramique polyélectrolyte pour 6 bicouches (MC6) n'est pas recouverte totalement de polyélectrolyte (figure (4.35) D).

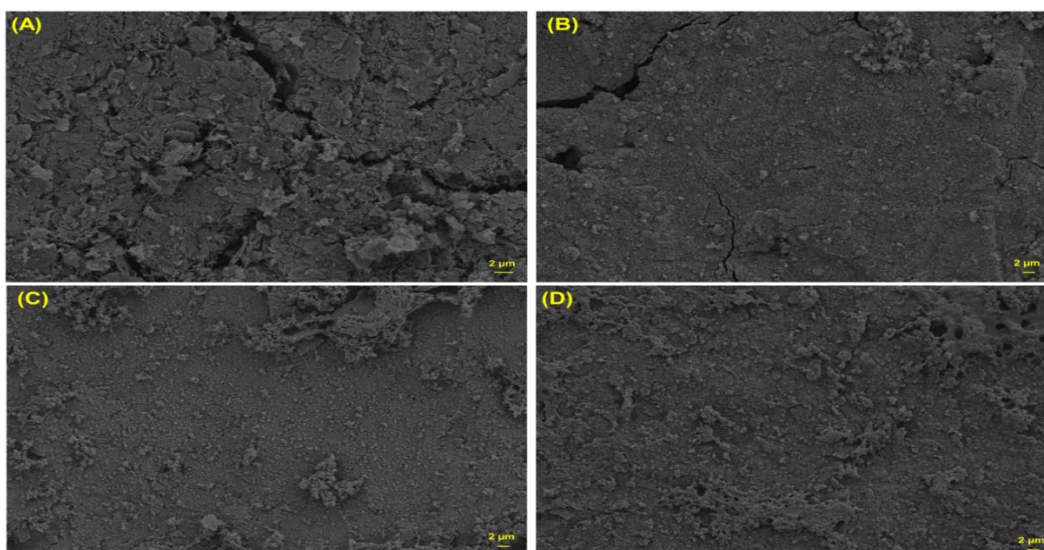


Figure 4.35 : Images MEB de membranes céramiques polyélectrolytes multicouches (A) support MC0 vierge, (B) MC2, (C) MC4, (D) MC6

4.3.3 Application de membrane céramique polyélectrolyte multicouches pour l'élimination des microorganismes pathogènes (*E. coli*)

Les membranes céramiques polyélectrolytes multicouches préparées (MC0, MC2, MC4, MC6) ont été testées pour la désinfection d'une eau synthétique renfermant la bactérie *Escherichia Coli*, en suivant la variation du flux de perméat en fonction du temps et le dénombrement de cette bactérie au niveau du perméat, cette partie d'étude a été commencée par la détermination de la perméabilité à l'eau (L_p) des différentes membranes préparées.

1. Perméabilité à l'eau (L_p)

La détermination de la perméabilité à l'eau de la membrane conduit à la classification des membranes. La membrane avec $L_p < 50$, $L_p = 50-500$ et $L_p > 500$ L/m².h.bar est classée comme membrane d'hyperfiltration, d'ultrafiltration et de microfiltration respectivement [178]. La perméabilité à l'eau pure en utilisant différentes membranes céramiques polyélectrolytes multicouches est représentée sur la figure (4.36). Le calcul de L_p a été réalisé à partir de la pente du graphique du flux d'eau pure en fonction de la pression transmembranaire. Les valeurs des perméabilités à l'eau, selon la figure, sont de 69,5, 28,3 et 50,1 L/m².h.bar pour MC2, MC4 et MC6 respectivement. Cependant, la valeur L_p de la membrane céramique vierge (MC0) est de 85,3 L/m².h.bar. On peut dire que toutes les membranes préparées se situent dans la gamme d'ultrafiltration et d'hyperfiltration.

La diminution de la valeur de L_p est peut être expliquée par le dépôt avec succès des polyélectrolytes à la surface du support céramique. Ainsi, la fine couche de polyélectrolyte a causé une diminution de la taille des pores de la membrane céramique jusqu'à 4 bicouches, ce qui a conduit à une baisse du flux d'eau. Cependant, la valeur de L_p pour MC6 (6 bicouches) est inférieure à celle de MC4 mais elle reste toujours inférieure à celle de MC2. On peut dire qu'une déposition supplémentaire d'un polyélectrolyte (cas de MC6) a entraîné une augmentation de la taille des pores de la membrane céramique. La raison peut être attribuée aux interactions de neutralisation de charge polyélectrolyte-sel [179]. Par conséquent, MC4 a été choisi pour la filtration de *E. coli*.

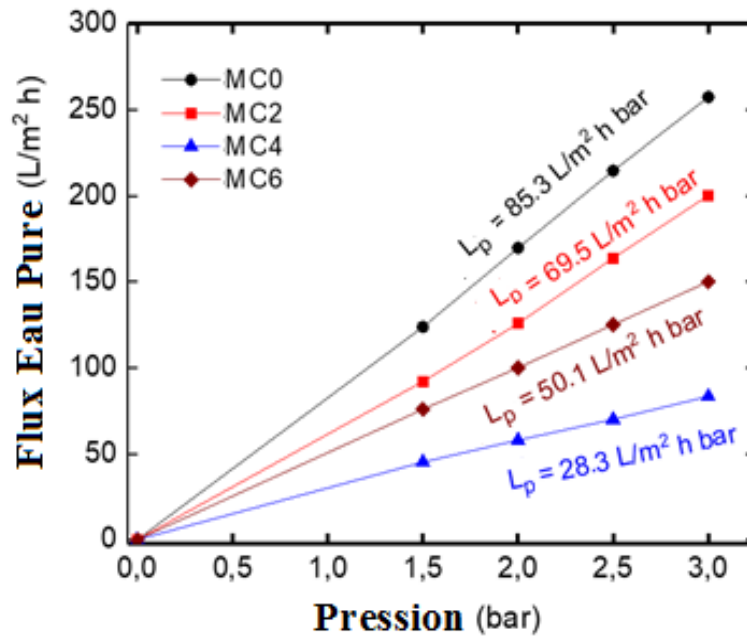


Figure 4.36 : Variation du flux d'eau de perméat de l'eau Pure en fonction de la pression transmembranaire.

2. Filtration de la bactérie Escherichia coli.

La figure (4.37) montre la variation du flux de perméat dans le cas du support membranaire MC4 lors de la filtration de la bactérie E. Coli. Le flux d'eau dé-ionisée a été mesuré pendant les 10 premières minutes de filtration, puis la solution d'E. Coli a été filtrée pendant 90 minutes, et après une autre filtration d'eau dé-ionisée a été réalisée pendant les 10 dernières minutes.

La membrane n'a pas enregistré de baisse importante du flux de perméat pendant tout le temps de filtration (90 minutes) d'E. Coli., la quantité du flux a été diminuée seulement de 56,3 à 54,2 L/m².h après de filtration.

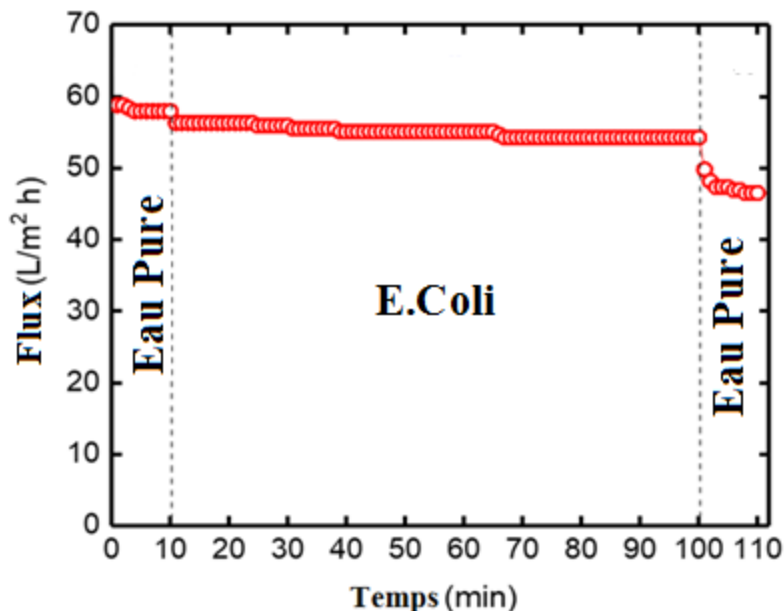


Figure 4.37: Variation du flux de perméat avec le temps lors de la filtration d'une solution d'E. Coli

Le dénombrement de la bactérie E. Coli dans le perméat, et au niveau de l'alimentation donne une vision plus claire sur la rétention de cette bactérie par la membrane céramique MC4, les autres membranes (MC0, MC2 et MC6) sont aussi testées, les taux de rétention (ou de rejet) des différentes membranes sont aussi déterminés et présentés dans le tableau (4.5).

Tableau 4.5 : Rejet et dénombrement d'E. Coli en utilisant la méthode de comptage sur plaque hétérotrophe.

Type de Membrane	Concentration dans l'alimentation (C _A)* (UFC/mL)	Concentration dans le perméat (C _p)* (UFC/mL)	Taux de rejet R = 1 - C _p /C _r	Log du taux de rejet (R _{LOG}) R _{LOG} = -log(1-R)
MC0	2.01E + 07	2680	0.9998667	3.87
MC2	2.01E + 07	1250	0.9999378	4.21
MC4	2.00E + 07	1	0.9999999	7.00
MC6	2.00E + 07	985	0.9999507	4.31

* L'écart type relatif pour toutes les mesures est de ± 5%.

D'après le tableau (4.5), le nombre de bactéries E. Coli. dans le perméat est nettement inférieur à celui de l'alimentation, surtout lorsqu'il s'agit de l'utilisation de la membrane MC4 (1 UFC/mL), les valeurs du taux de rejet (presque égaux à 1) montrent que ces membranes retiennent parfaitement cette bactérie qui dans la majorité des cas est présente dans une eau brute. Il est à signaler que la solution initiale (synthétique) présente une population très concentrée de bactérie, c'est un cas extrême et malgré ça la membrane MC4 a réussi de retenir presque toute la quantité d'E. Coli. Le support ne contenant aucun polyélectrolyte a aussi fixé un nombre très remarquable de bactéries.

L'interaction électrostatique entre polyélectrolyte-E. coli se produisant sur la membrane céramique est schématisée dans la figure (4.38). L'efficacité de rejet de la membrane céramique polyélectrolyte multicouche a probablement augmenté en raison de la répulsion électrostatique, qui se produit entre E. coli chargée négativement et le Poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) chargé négativement aussi sur la dernière couche de la membrane.

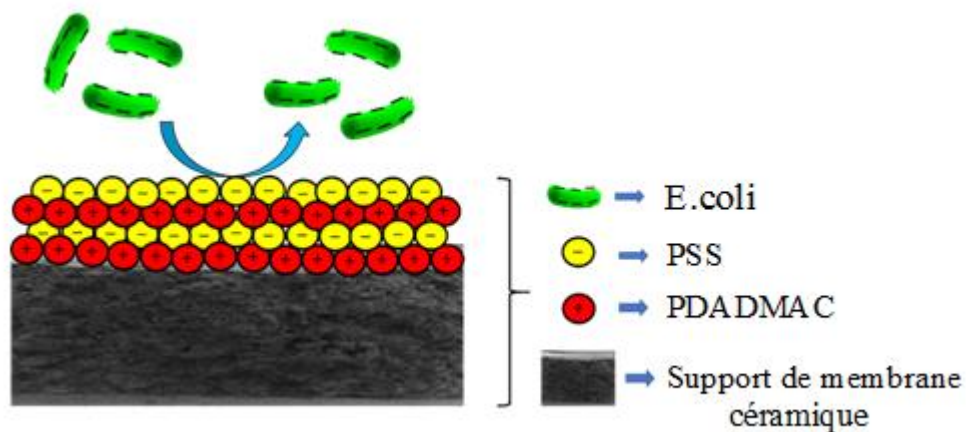


Figure 4.38 : Illustration schématique de l'interaction électrostatique entre le polyélectrolyte et E.Coli

4.4 Membrane mixte (céramique-organique)

4.4.1 Préparation de réacteurs à membrane céramique couvert par polyéther sulfone (PES-RMC)

1. Membrane céramique chargée en nanoparticules

Le support de membrane céramique chargé en nanoparticules (nanomagnétite) a été préparé par la méthode suivante: kaolin (60%), carbonate de magnésium (25%), nanomagnétite (10%), méthocel (3%) et amidon (2%), le mélange a été broyé dans un broyeur à billes. La poudre tamisée a été transférée dans un moule à disque et pressée par une presse hydraulique manuelle (technologie MSE) pour produire les supports de membranes céramique à disques (diamètre 40 mm et épaisseur 3 mm). Après le processus de pressage, le support est placé dans un four à moufle à haute température (Protherm PLF 160/9) pour le processus de frittage. Tout d'abord, la température est augmentée à 250 °C à une vitesse de chauffage de 2 °C/min, le support reste à cette température pendant 30 min, ensuite la température du four augmente jusqu'à 900 °C à une vitesse de chauffage de 5 °C/min, la température du four est maintenue constante durant 90 min. Enfin, le support sera refroidi spontanément (figure (4.39)).

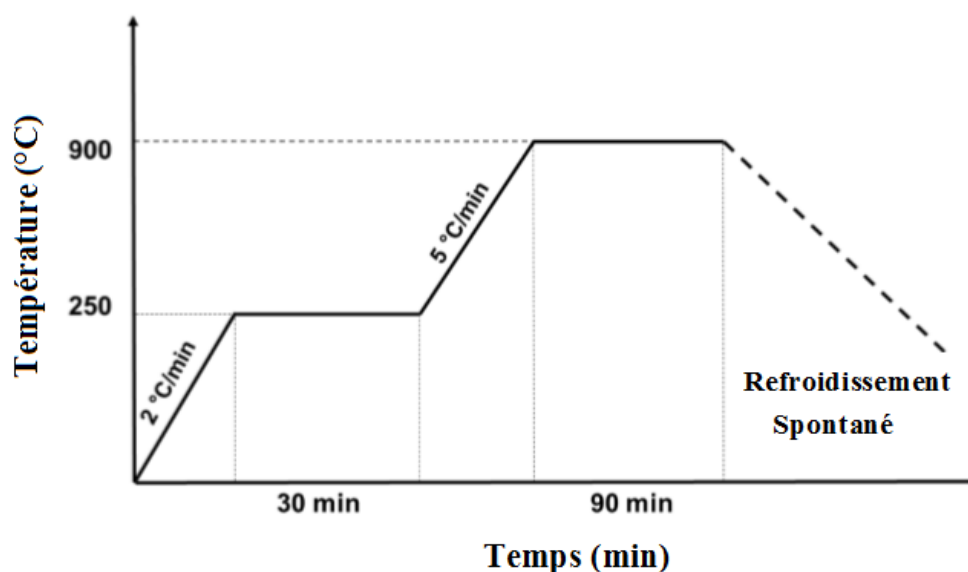


Figure 4.39 : Procédure de frittage des supports de membranes céramiques chargés en Nanomagnétite

2. Synthèse de membranes de polyéther sulfone sur un support céramique catalytique

Le Polyéther Sulfone (PES) a été synthétisé par une méthode d'inversion de phase humide sur le support membranaire céramique catalytique. Le support chargé en PES est alors séché dans un four à 80 °C pendant 2 h. La solution de coulée a été préparée en dissolvant le PES (14 % en poids) et différentes teneurs de nanomagnétite (10, 20, 30% en poids) dans un solvant 1-Méthyl 2-Pyrrolidone (NMP). La composition de la solution de coulée utilisée pour la fabrication de la membrane est décrite dans le tableau (4.6), La solution préparée est agitée vigoureusement à 60 °C pendant 6 h, puis à une température ambiante pendant une nuit pour obtenir une solution homogène limpide. Ensuite, la solution de polymère passe en ultrason pendant 10 min pour éliminer les bulles d'air. Par la suite, la solution dépourvue de bulles est versée sur le support catalytique et coulée sur une plaque de verre avec un instrument de coulée d'environ 200 μm d'espace à 100 mm/s. Les films de coulée sont conservés pendant 10 s pour l'évaporation, et le support renfermant la nanomagnétite mélangée au PES est immédiatement immergé dans un bain de coagulation contenant de l'eau distillée. Après la coagulation, la membrane est stockée dans un bain d'eau distillée pendant 1 jour pour garantir l'inversion complète de la phase.

Dans les échantillons PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10, les chiffres 10, 20 et 30 indiquent les pourcentages en poids de la nanomagnétite associée au PES et RMC (réacteur à membrane catalytique) (Figure (4.40)).

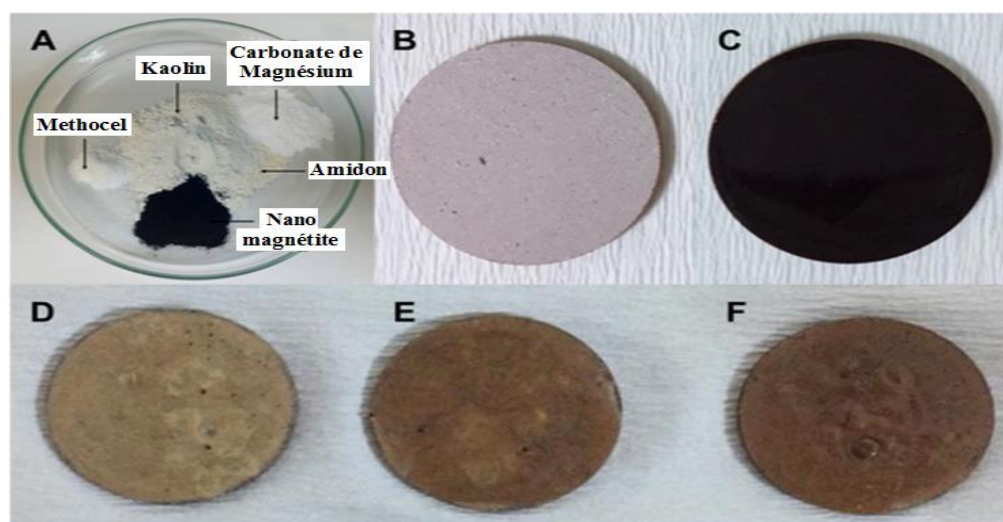


Figure 4.40 : Préparation des membranes organiques sur un support céramique catalytique : (A) Préparation du support céramique (RMC) à base de nanoparticules, (B) support céramique sans nanomagnétites (C) support céramique (RMC) sous forme de disque avec 10% de nanomagnétites, (D) PES10-RMC10, (E) PES20-RMC10, (F) PES30-RMC10

Tableau 4.6 : Composition de la solution de coulée utilisée pour la fabrication de la membrane

Echantillons Membrane	PES (% Poids)	Nanomagnétites (% Poids)	NMP (% poids)
PES10-RMC10	14	10	76
PES20-RMC10	14	20	66
PES30-RMC10	14	30	56

4.4.2 Caractérisation de réacteurs à membrane céramique couvert par polyéther sulfone (PES-RMC)

1. BET

La figure (4.41) montre les courbes d'adsorption et de désorption avec l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 423 K pendant 90 min pour la poudre de kaolin et le réacteur à membrane céramique RMC10 (contenant 10% de nanomagnétites). Les surfaces spécifiques obtenues à partir de l'analyse BET sont à l'ordre de 13,532 et 37,296 m²/g pour la poudre de kaolin et RMC10 respectivement. Ce résultat montre que le mélange de nanomagnétites dans le support de membrane en céramique fait augmenter la surface spécifique du matériau ; cela pourrait accroître les performances réactionnelles du RMC.

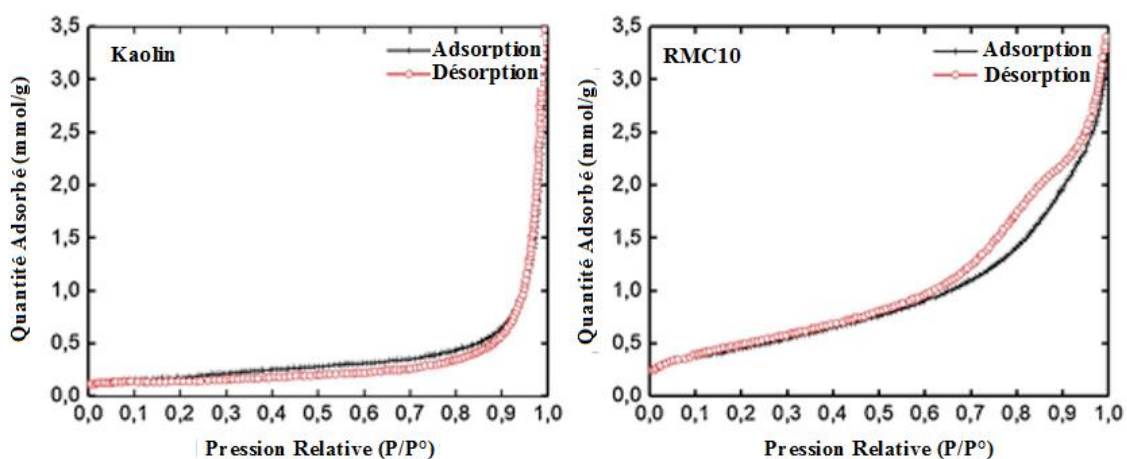


Figure 4.41 : Isotherme d'adsorption-désorption de la poudre de Kaolin et du RMC10

Le tableau (4.7) donne les valeurs de la largeur des pores de la poudre de kaolin et du RMC10 en utilisant la méthode BJH basée sur une analyse discrète de la branche de désorption de l'isotherme. Les résultats montrent que la largeur des pores du RMC10

diminue après le pressage et le frittage. Le mélange de nanoparticules a entraîné une réduction de la taille des pores de près de 3 fois.

Tableau 4.7 : Taille des pores de la poudre de kaolin et du support de membrane céramique

Nom de l'échantillon	largeur de pores (Å)
Poudre de Kaolin	317.984
RMC10	103.150

2. Diffraction aux rayons X

Les intensités maximales de la poudre de kaolin et du RMC10 sont représentées sur la figure (4.42), la poudre de kaolin se compose principalement de minéraux associés à la kaolinite, à la nacrite et à d'autres phases comme la muscovite et le quartz. Les intensités de ce diffractogramme montrent que la kaolinite et la nacrite sont les phases dominantes où les pics apparaissent à $2\theta = 12,38^\circ$, $24,94^\circ$ et $62,28^\circ$. La kaolinite et la nacrite sont aussi les phases dominantes pour le RMC10, et les pics d'absorption du quartz minéral sont apparus à $2\theta = 12,22^\circ$; $24,82^\circ$ et $62,29^\circ$. De plus, la magnétite est également détectée dans le RMC10 où les pics apparaissent à $2\theta (^\circ) = 30,84^\circ$; $35,88^\circ$; $57,85^\circ$ et $62,30^\circ$

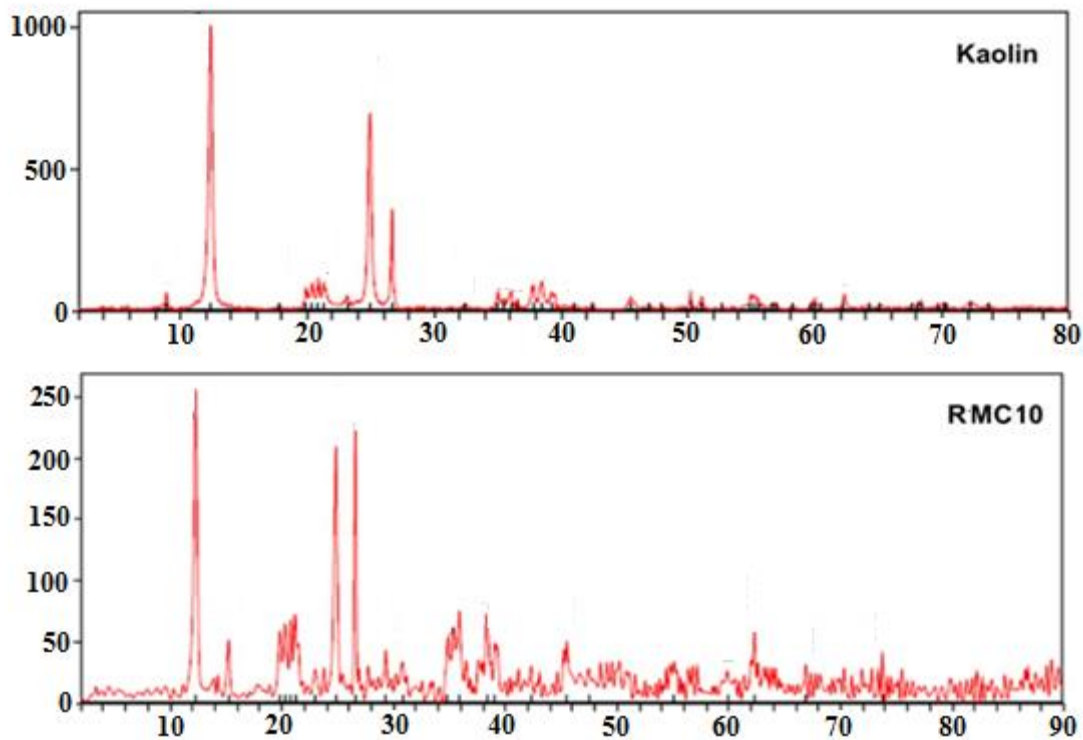


Figure 4.42 : Diffractogramme aux rayons X du kaolin et du RMC10

3. Microscopie à force atomique (AFM)

Les analyses AFM sont effectuées pour déterminer les changements dans la rugosité de surface des réacteurs à membranes céramiques supportés par le polyéther sulfone (PES-RMC). Les images AFM tridimensionnelles sont illustrées sur la figure (4.43), et les valeurs de la rugosité moyenne (R_a), de la rugosité quadratique moyenne (R_q) et de la rugosité moyenne à 10 points (R_z) des PES-RMC sont indiquées dans le tableau (4.8). Il a été constaté que l'ajout de nanomagnétites dans la fabrication de la membrane polymérique à une teneur élevée (30%) améliore la texture de la surface du PES-RMC visuellement et par diminution des valeurs de R_a , R_q et R_z ; le PES20-RMC10 présente un R_z inférieur à celui de PES30-RMC10.

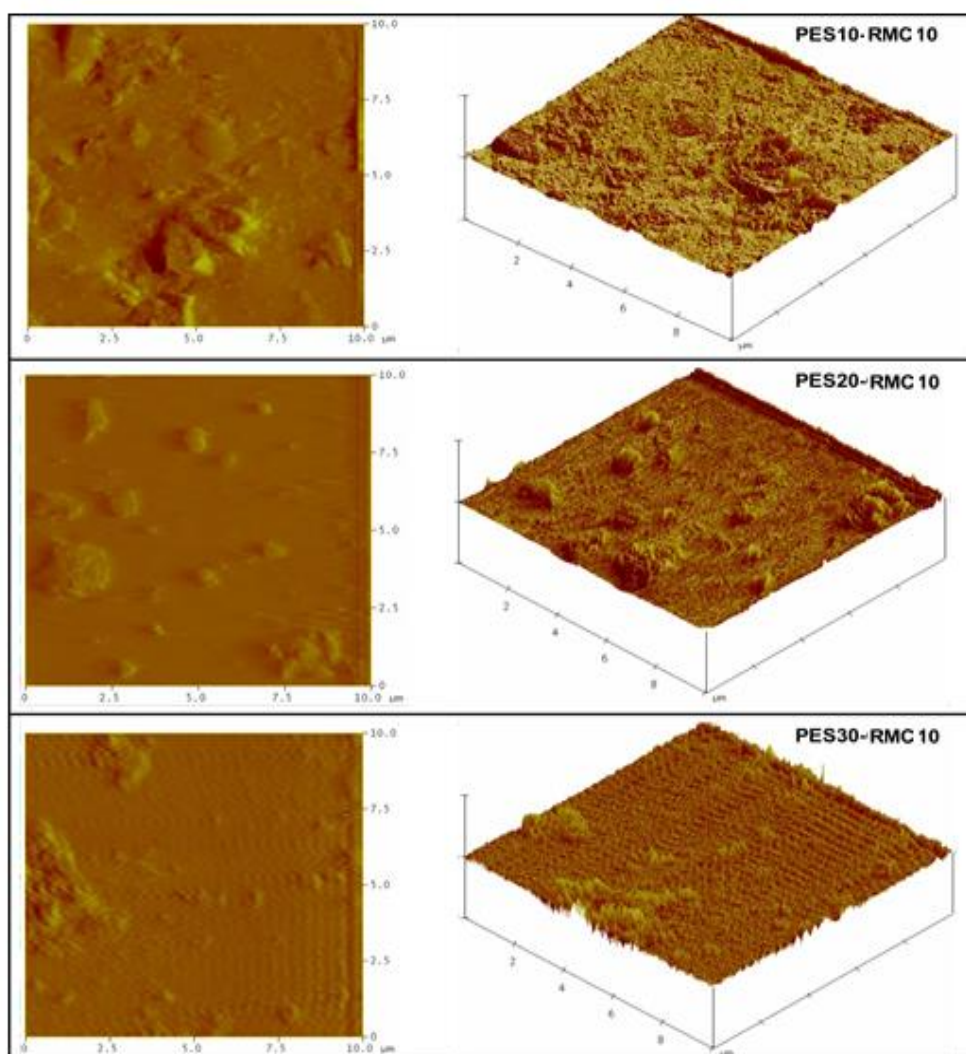


Figure 4.43 : Images AFM bidimensionnelles et tridimensionnelles de PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10

Tableau 4.8 : Valeurs de Ra, Rq et Rz de PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10

Rugosité	PES10-RMC10	PES20-RMC10	PES30-RMC10
R _a (nm)	19.117	15.110	13.100
R _q (nm)	31.013	25.973	19.800
R _z (nm)	150.600	111.400	137.470

4. Angle de contact et perméabilité de la membrane

L'hydrophilie de la membrane a été déterminée par la mesure d'angle de contact en utilisant les méthodes d'ajustement de Young Laplace [180], les résultats obtenus sont présentés sur la figure (4.44) (A). Il a été constaté que l'angle de contact a diminué de 61,30° à 48,42° lorsque la concentration de nanomagnétites dans le PES a augmenté de 10 à 30% (p/p), cette diminution indique probablement la réduction de la rugosité de la surface membranaire [180]. Les perméabilités hydrauliques de l'eau dé-ionisée (L_p) du PES10-RMC10, PES20-RMC10, PES30-RMC10 sont représentées sur la figure (4.44) (B) ; les valeurs calculées de L_p sont de l'ordre de 24,36 ; 9,89 et 6,56 L/(m².h.bar) pour PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10 respectivement. La valeur L_p a diminué de 3,7 fois lorsque la concentration de nanomagnétites a augmenté de 10 à 30% (p/p). La diminution du flux de perméat de l'eau indique que la présence d'une quantité importante de nanoparticules (30%) fait diminuer considérablement la taille des pores de ces membranes mixtes (céramique-organique) ; il faut signaler que notre objectif d'ajout de nanomagnétites ne réside pas uniquement dans la réduction de la taille des pores du support membranaire combiné à une membrane organique, mais aussi de réaliser quelques réactions de réduction de certaines substances toxiques contenues dans les effluents industrielles.

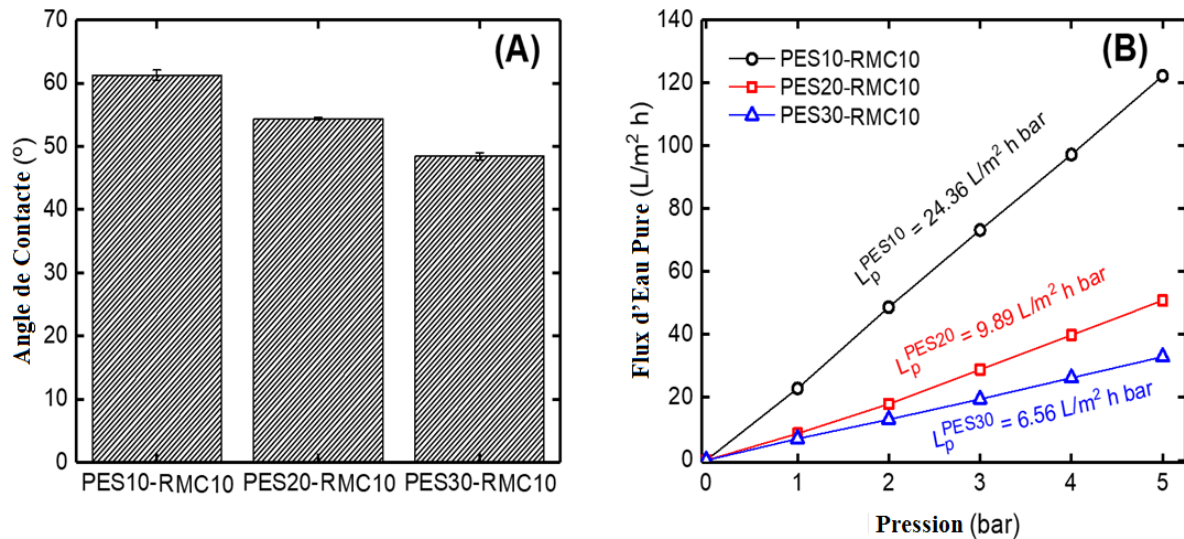


Figure 4.44 : (A) Valeurs moyennes des angles de contact, (B) comparaison de la perméabilité hydraulique à l'eau dé-ionisée des PES-RMC

5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique des PES-RMC à l'aide de MEB est présentée sur la figure (4.45). Les images de la surface supérieure des membranes montrent la présence de nanomagnétites regroupées, cette distribution augmente lorsqu'on passe de PES10 à PES30 (images à gauche). De plus, des fissures dans la membrane PES30 sont également observées. Les sections transversales des PES-CMR se sont avérées couvrir la membrane PES sur les CMR (images au milieu). Des structures en forme de doigt sont observées dans la membrane PES à de faibles concentrations de nanomagnétites alors que ces structures disparaissent avec l'augmentation de la concentration de nanomagnétites (images à droite).

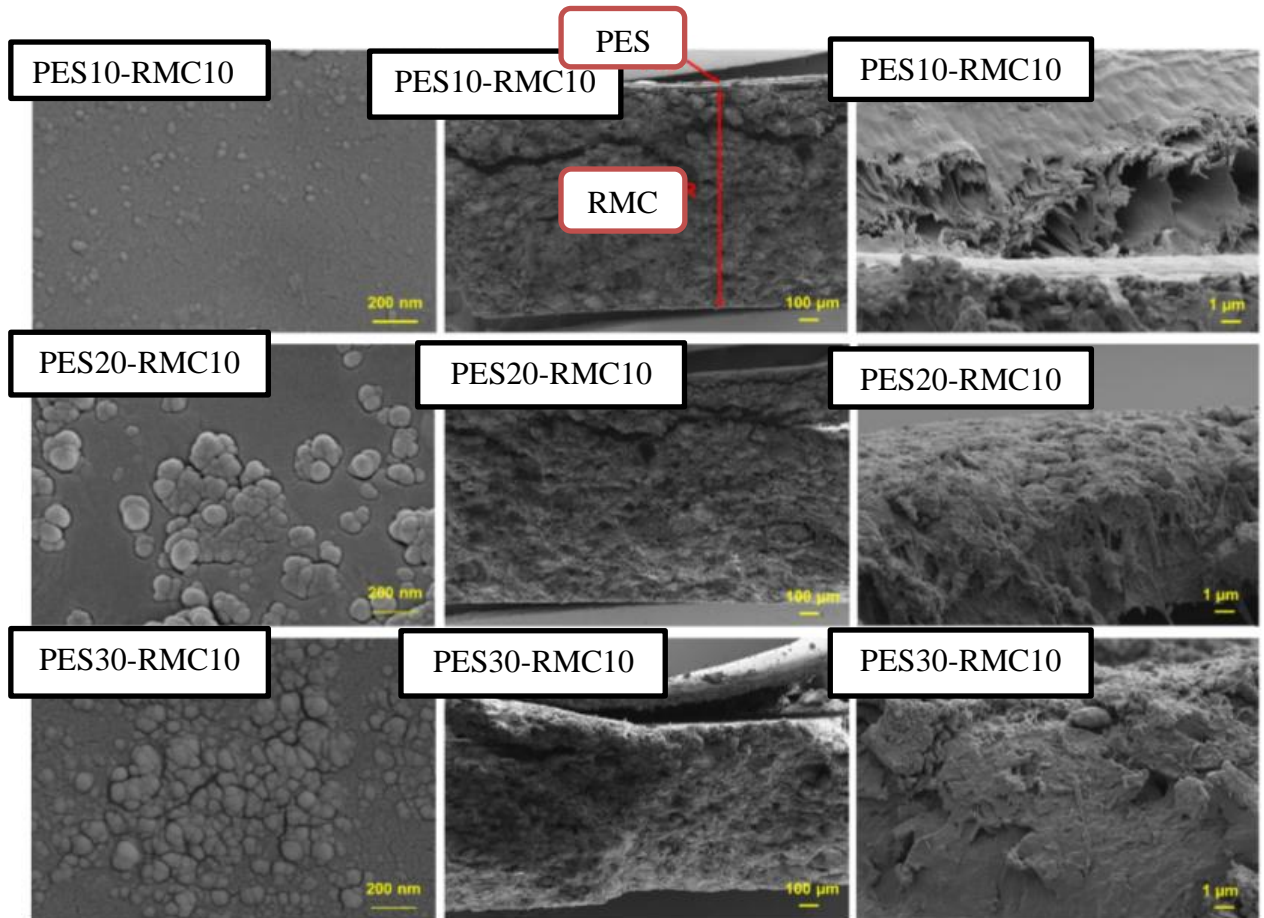


Figure 4.45 : Images MEB de la surface supérieure (à gauche), de la section transversale (au milieu et à droite) de PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10

6. Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges de la poudre de kaolin et de réacteurs à membranes céramiques supportées de polyéther sulfone sont représentés sur la figure (4.46), alors que les positions spectrales sont résumées dans le tableau (4.9).

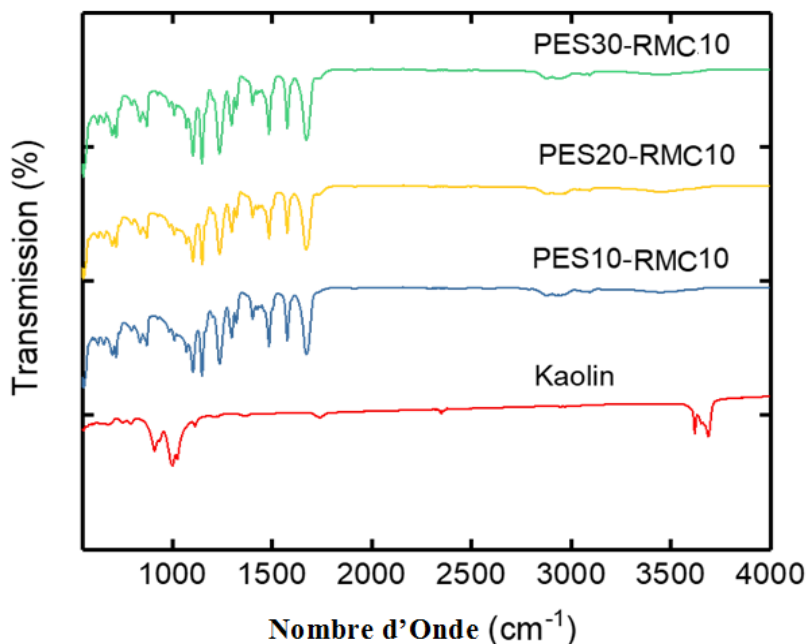


Figure 4.46 : Les spectres FTIR de la poudre de kaolin et PES-RMC à différentes teneurs en nanoparticules

Tableau 4.9 : Spectres infrarouges de kaolin et PES-RMC

Kaolin	PES10- RMC10	PES20-RMC10	PES30-RMC10	Affectation [181-183]
3688	-	-	-	OH étendue, non lié à l'hydrogène (à partir de résidus H ₂ O)
3620	-	-	-	OH étendue, légèrement lié à l'hydrogène
-	1678	1677	1677	C=O vibration
-	1578	1575	1575	Vibration anneau de benzène élongation

-	1482	1485	1487	C–C Liaison élongation
-	1400	1400	1400	amines aromatiques secondaires
-	1285	1285	1291	amines aromatiques secondaires
-	1234	1236	1240	élongation de l'éther aromatique
-	1150	1150	1150	Elongation asymétrique vibrations des groupes acide sulfonique
-	1100	1103	1105	C–O liaison d'élongation
-	1025	1025	1025	aromatique SO ₃ H symétrique élongation
1010	1010	1010	1010	forte Si-O-Si
908	869	869	869	Si-OH
731	721	721	721	Al–O

L'ensemble des pics détectés par infra-rouge du kaolin et des PES-RMC montrent la présence de la silice et l'aluminium, éléments essentiels du kaolin. L'acide sulfonique, le benzène, l'amine et l'éther aromatique sont les constituants de base de la membrane organique.

4.4.3 Application de réacteurs à membrane céramique à base de PES pour traitement des eaux contenant le chrome Cr (VI)

Le traitement des eaux synthétiques contenant le chrome (Cr) par des membranes à base de Polyéther Sulfone (PES) avec différentes concentrations de nanoparticules (Fe₃O₄) (10, 20 et 30 % en poids) (PES10,PES20,PES30) supporté sur le Réacteur à Membrane Céramique de 10 % en poids de nanoparticules (RMC10) pour étudier la possibilité de la réduction du

chrome (VI) en chrome (III), les différents paramètres étudiés dans ce cas concernent le suivi du flux et du volume cumulé du perméat ; la concentration du chrome (VI) dans le perméat et l'efficacité de réduction à différents pH pour différentes pressions appliquées sont aussi déterminées (figure (4.47)).

Récemment, plusieurs études ont été faites sur la réduction des ions chromates par des ions Fe^{2+} en solution, il a été constaté que le pH présente une influence particulière sur cette réaction de réduction [184, 185].

La réaction de réduction des ions chromates est la suivante [186]:

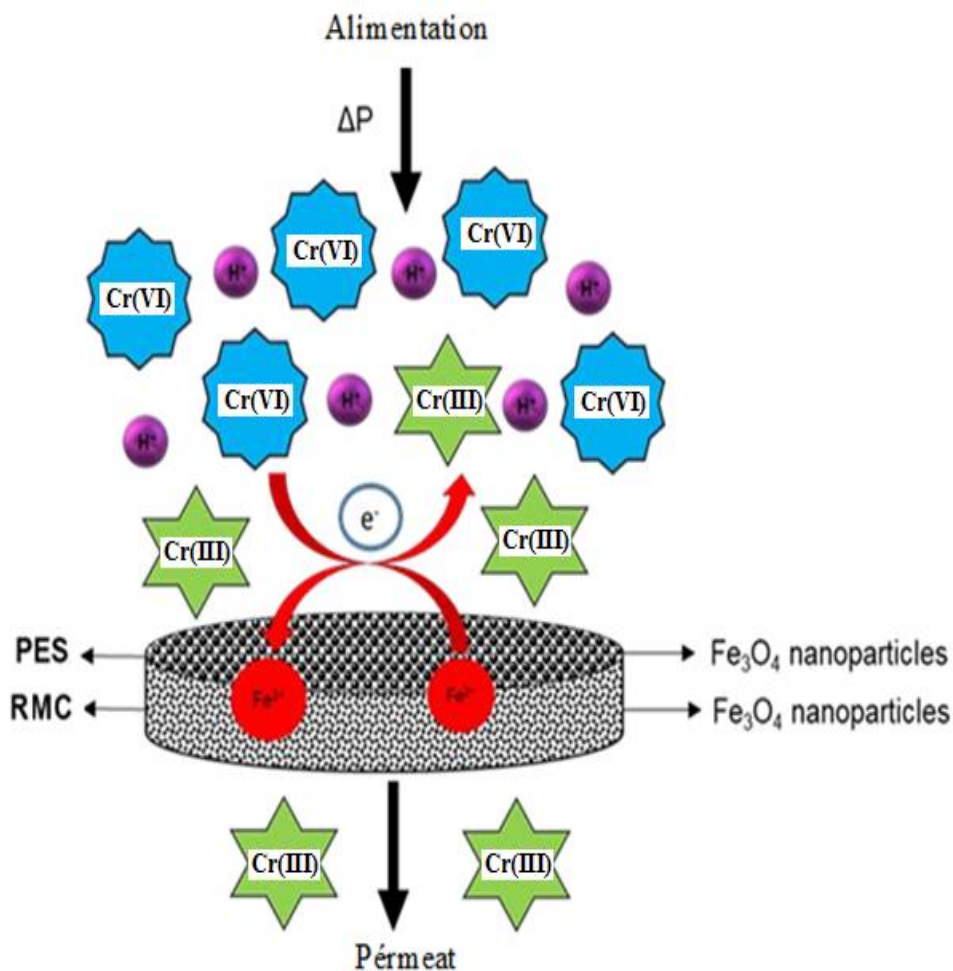
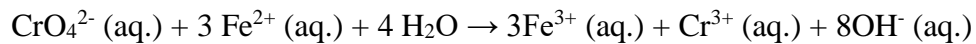


Figure 4.47 : Réacteur à Membrane Céramique (RMC) recouvert par le Polyéther Sulfone (PES)

1. Effet du pH de la solution sur le flux de perméat

Les performances du RMC10 ont été évaluées par mesure du flux de perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH de la solution (3, 5, 7, 9), la pression du travail a été fixée à 1 bar. Les résultats obtenus montrent que lorsque le pH de la solution augmente de 3 à 7, le flux de perméat et le volume cumulé augmentent. Le flux de perméat à 60 min de filtration a augmenté de 12,3 jusqu'à 15,0 $L.m^{-2}.h^{-1}$ lorsque le pH de la solution a augmenté de 3 à 7 pour RMC10 (figure (5.48) A). De la même manière, les volumes cumulés ont augmenté de 18,7 à 21,4 mL pour une variation du pH de la solution de 3 à 7 pour le RMC10 (figure (4.48) B)

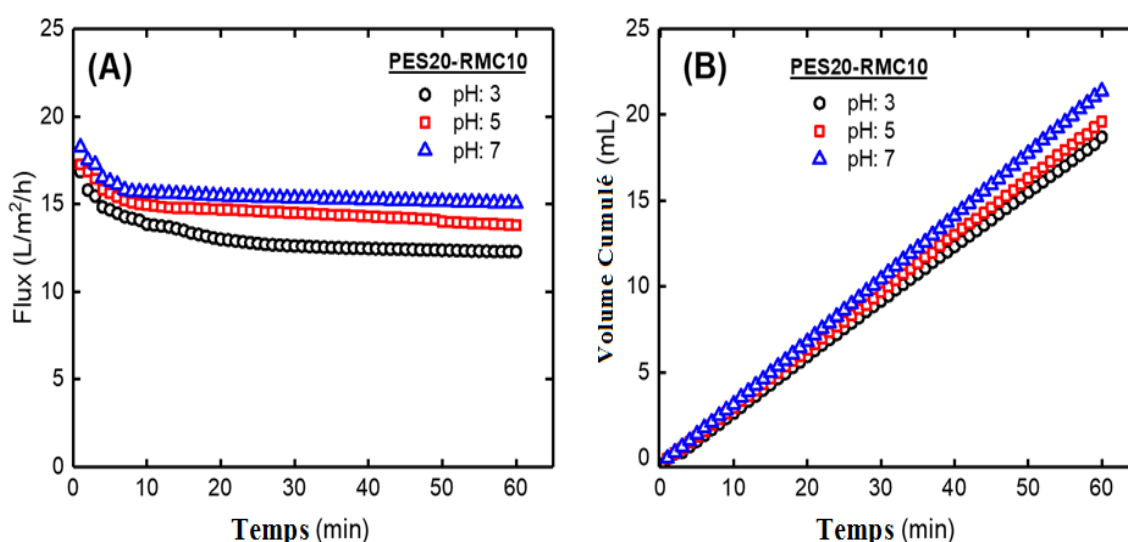


Figure 4.48 : Effet du pH de la solution sur le flux de perméat (A) et le volume cumulé (B) pour PES20-RMC10 ($\Delta P = 1$ bar)

2. Effets de la pression appliquée et du pH sur la réduction du Cr(IV)

Les effets de la pression appliquée et du pH de la solution ont également été étudiés en déterminant le flux de perméat et l'efficacité de réduction du Cr(VI) par PES-RMC, pour différentes concentrations de nanoparticules. Les résultats montrent clairement que la pression appliquée a un effet important sur la réduction du chrome (VI) ; il a été remarqué et que l'efficacité maximale de réduction du Cr(VI) est obtenue à la pression la plus basse (1 bar), l'efficacité de réduction du Cr(VI) a diminué de 39,7% à 14,0% ; de 52,7% à 19,7% et de 54,1% à 21,1% pour PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10 respectivement, lorsque la pression appliquée a augmenté de 1 à 3 bar pour 120 min de filtration (figure (4.49) A), cette diminution (de l'efficacité de réduction du Cr(VI)) avec

l'augmentation de la pression est peut être due à la diminution du temps de rétention hydraulique des molécules du chrome et du temps de contact avec la nanomagnétite. Par conséquent, une pression accrue a provoqué une accélération du passage de la solution chargée en chrome à travers le PES-RMC.

L'effet du pH sur la réduction des ions Cr(VI) dans le PES-RMC peut être attribué aux deux phénomènes principaux, l'adsorption et la réduction catalytique des ions Cr(VI) sur la nanomagnétite. Une grande performance de réduction du Cr(VI) a été observée lorsque le pH de la solution se déplace vers les milieux acides. Afin de réduire presque la totalité du Cr(VI) en Cr(III), il a été nécessaire de diminuer le pH de la solution jusqu'à 3, pH où la forme Fe^{2+} est dominante. Les valeurs de l'efficacité de réduction du Cr(VI) enregistrées à pH=3 sont à l'ordre de 95,5%, 95,8% et 96,2% pour PES10-RMC10, PES20-RMC10 et PES30-RMC10 respectivement, pendant 120 min de filtration (figure (4.49) B).

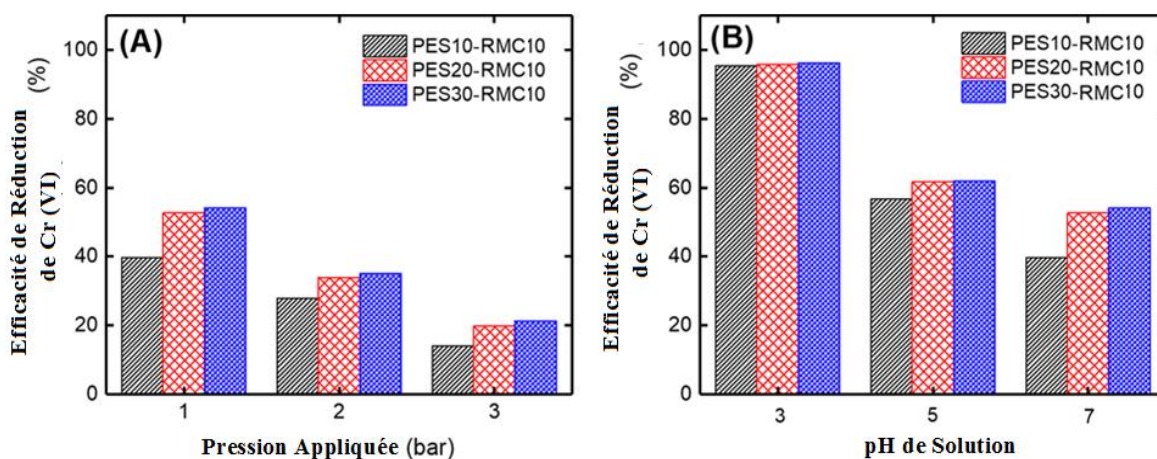


Figure 4.49 : Variation de l'efficacité de réduction du Cr(VI) en Cr(III) avec la pression appliquée (A), et avec le pH de la solution (B)

Dans les expériences qui suivent, l'efficacité du RMC a été testée en utilisant la réduction du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Les pics d'absorbance de $K_2Cr_2O_7$ se trouvent à 285 nm et 375 nm. La réduction maximale de Cr (VI) a été obtenue avec une pression de 1 bar et l'intensité d'absorbance a diminué lorsque la pression a été atténuée de 3 à 1 bar (figure (4.50) C). Le même comportement a été obtenu lorsque le pH de la solution a diminué de 7 à 3 (figure (5.50) D).

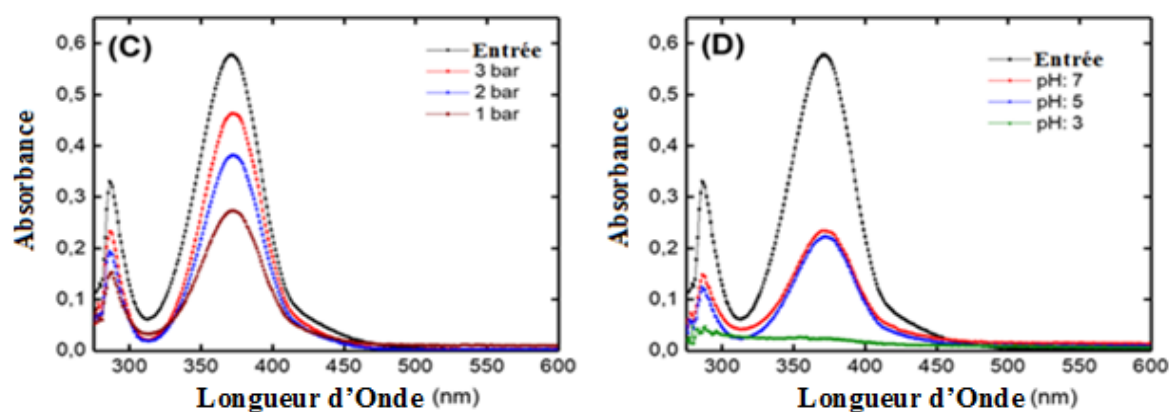


Figure 4.50 : Variation de l'absorbance de $K_2Cr_2O_7$ avec la pression appliquée (C) et le pH de la solution(D).

3. Réactivité et rétention du Cr(VI) dans le PES20-RMC10

Les propriétés réactives et rétentionnelles du PES20-RMC10 ont été étudiées en suivant la concentration de Cr(VI) en fonction du temps dans le perméat. Les résultats ont montré que la concentration de Cr(VI) dans le perméat augmente avec l'augmentation de la pression appliquée. La concentration du Cr(VI) atteint 2,9 jusqu'à 4,7 mg/L dans le perméat et l'efficacité de réduction du Cr(VI) a diminué de 71 à 53% lorsque la pression appliquée augmente de 1 à 3 bar après 120 minutes de filtration, ce qui confirme les résultats précédents (figure (4.51) A et B). Cependant, la concentration de Cr (VI) mesurée dans le perméat diminue avec la diminution du pH de la solution. La concentration de Cr (VI) a diminué de 2,9 à 0,45 mg/L dans le perméat, et l'efficacité de réduction du Cr(VI) a augmenté de 71 à 95,5% lorsque le pH de la solution a diminué de 7 à 3 après 120 minutes de filtration (figure (4.51) C et D). On peut dire peut être que la forme ionique du fer Fe^{2+} dominant aux pH acides joue un rôle important dans la réduction du Cr(VI).

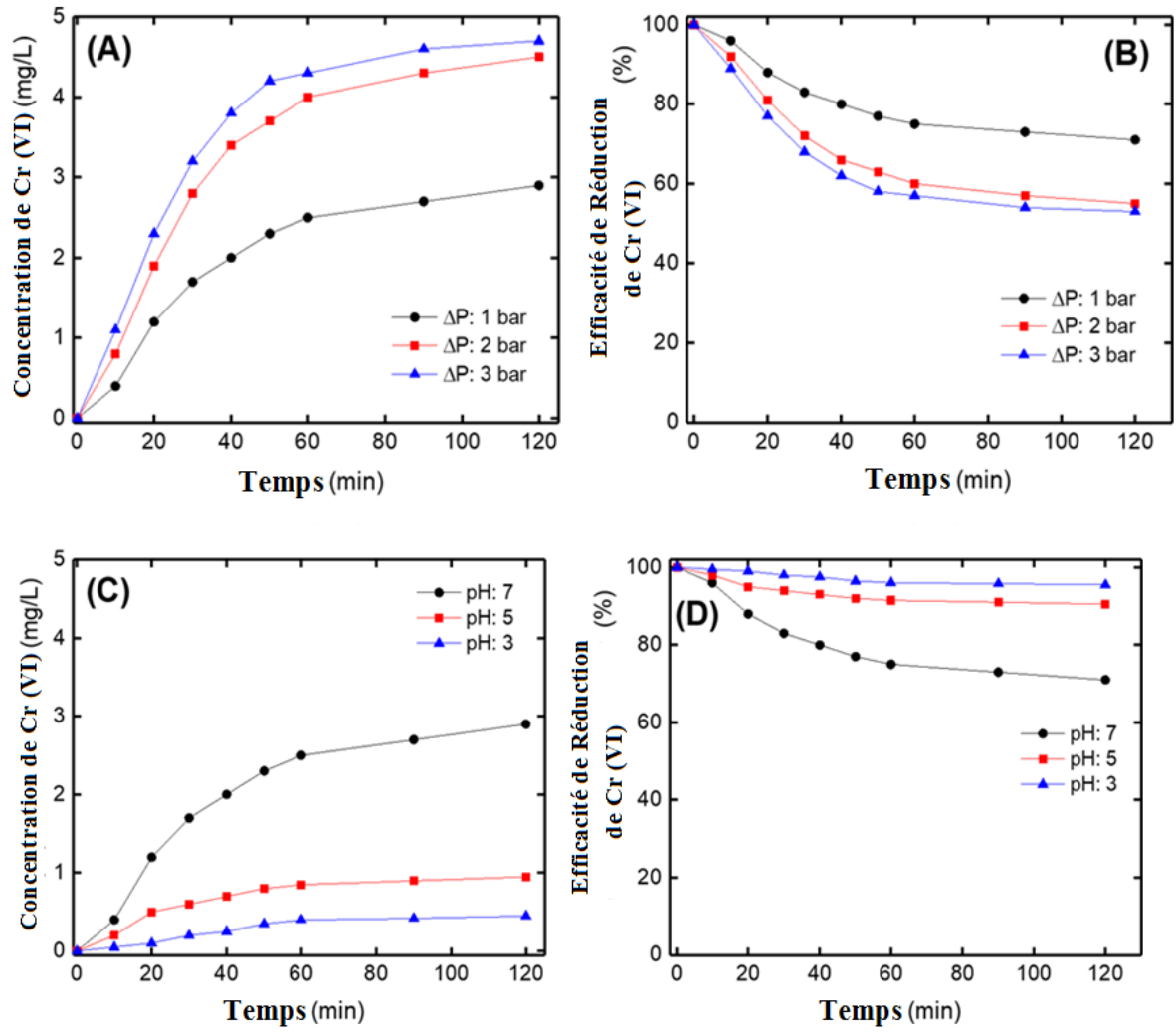


Figure 4.51 : Variation de la concentration et de l'efficacité de réduction du Cr(VI) avec le temps : (A) et (B) pour différentes pressions appliquées (pH=7), (C) et (D) pour différents pH de la solution pour $[\text{Cr(VI)}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ($\Delta P = 1 \text{ bar}$)

La comparaison de la réactivité et la rétention du Cr(VI) par le support RMC10 et la membrane organique PES20, ainsi que leur combinaison PES20-RMC10 a été réalisée dans le but de situer la vraie localité de l'élimination maximale du chrome hexavalent (figure (4.52)) ; les résultats montrent qu'au niveau du support RMC10, l'élimination du chrome se fait mieux qu'au niveau de la membrane organique PES20, mais la différence n'est pas vraiment significative 4,5 mg/L (pour RMC10) et 5,4 mg/L (pour PES20); alors que lorsqu'on utilise le support et la membrane PES20-RMC10 la différence est très importante et la concentration du chrome dans le perméat peut atteindre 0.45 mg/L ; cela veut dire que le chrome est soit retenu par occlusion stérique et par adsorption à un certain degrés, ou alors par réaction de réduction à un degrés plus avancé.

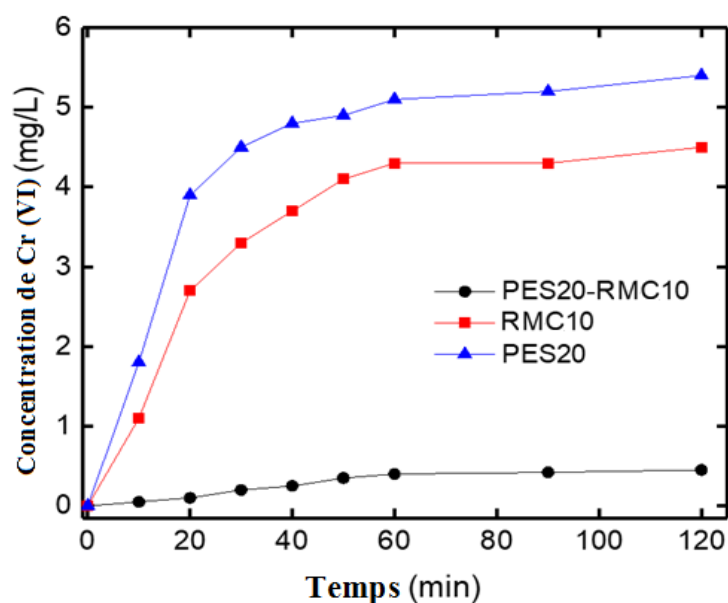


Figure 4.52 : Concentration de Cr (VI) mesurée dans le perméat en fonction du temps pour PES20-RMC10, RMC10 et PES20 (pH=3)

$$[\text{Cr(VI)}]_0 = 10 \text{ mg/L } (\Delta P = 1)$$

CHAPITRE V

ETUDE NUMERIQUE

5.1 Présentation du problème

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à étudier numériquement l'écoulement d'une solution à l'intérieur d'une membrane tubulaire qui agit comme une barrière sélective; permettant le passage ou l'arrêt de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare [187].

La résolution numérique de l'équation de transport, utilisant le logiciel Comsol Multiphysics version 5.2, nous a permis aussi de suivre l'évolution de la concentration de la matière organique présente dans la solution à filtrer (représenté par le carbone organique total (COT)), et ceci pour différentes valeurs de Reynolds.

Ce paramètre indique directement la charge organique de l'eau brute et filtrée par la membrane tels que : acides humiques, acides fulviques, pesticides, acides aminés, lipides, sucre, hydrocarbure, lipide colorants, protéines,etc.) [188-191].

Dans ce chapitre, la modélisation de l'écoulement de la solution à traiter est présentée par l'équation décrivant le transport du soluté ainsi que les équations de continuité et de quantité de mouvement, ces équations sont déduites des principes fondamentaux de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de la concentration.

Le logiciel Comsol Multiphysics a été utilisé pour la résolution de toutes les équations différentielles régissant l'écoulement du fluide à l'intérieur de la membrane et le transport du soluté à travers ses parois latérales afin de prédire le flux molaire, la concentration de COT et la distribution de vitesses (vitesse d'écoulement et vitesse de pénétration) dans des différentes parties (canal, membrane, support).

5.2 Modèle physique

5.2.1 Modèle de Transport

Le modèle physique est présenté sur la figure (5.1), il s'agit d'un module cylindrique d'une longueur (L), d'un rayon (R) et d'une épaisseur du support et de la membrane (E). Les parois latérales de ce module (membrane) sont perméables qui assurent le transfert sélectif des constituants de l'eau brute : matière organique, minéraux (Calcium, Magnésium....etc), matière en suspension à travers la membrane; cette dernière est caractérisée par un coefficient de perméabilité hydraulique qui dépend de son épaisseur, sa dimension, du nombre de pores et leurs dimensions.

L'écoulement tangentiel du fluide à filtrer, à l'intérieur de la membrane, est assuré par une pression appliquée sur ce dernier à l'entrée de la membrane afin de réduire au minimum l'accumulation des espèces qui peuvent être retenues.

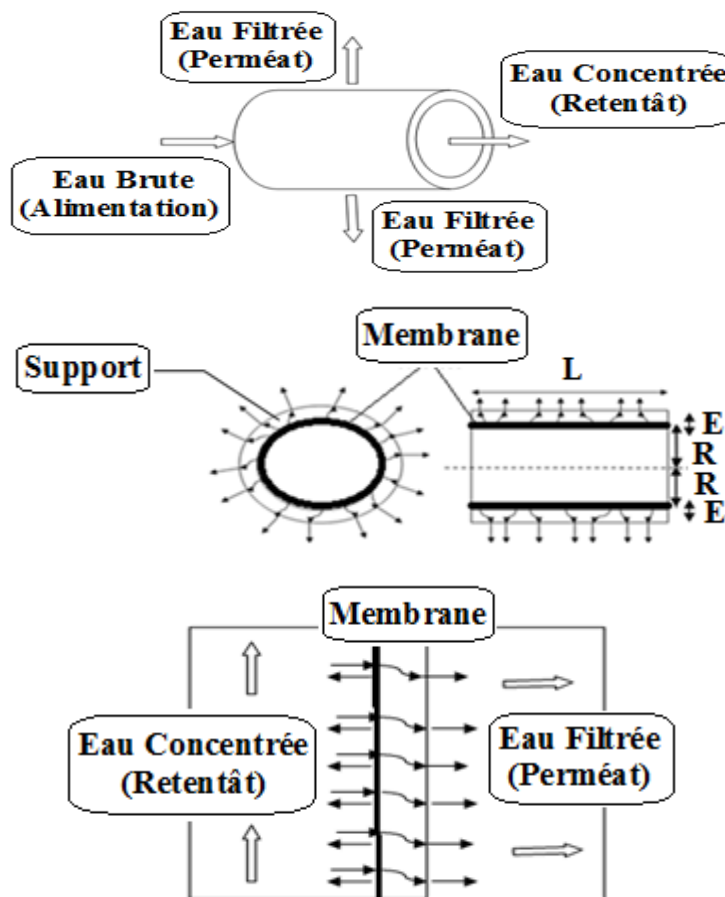


Figure 5.1 : Transport des constituants de l'eau brute dans un module tubulaire de filtration

5.2.2 Modèle d'écoulement

Le modèle étudié consiste à suivre l'écoulement de l'eau brute, qui est traduit par sa vitesse d'écoulement, à travers un support tubulaire couplé à une membrane dans lequel l'eau circule avec des vitesses correspondant au régime laminaire qui est entièrement développé au niveau du canal. Le support membranaire ayant une certaine porosité permettant la sortie du perméat circulant de manière perpendiculaire par rapport à l'écoulement de l'eau brute. Le module tubulaire est présenté dans la figure 5.2.

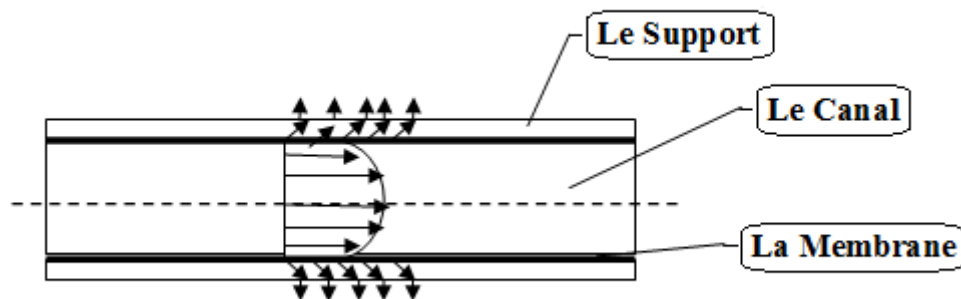


Figure 5.2 : Distribution de vitesse dans un module tubulaire de filtration

5.3 Hypothèses simplificatrices

De façon à obtenir un modèle mathématique simple, les approximations classiques suivantes sont prises en compte :

- Le fluide est Newtonien et incompressible;
- La diffusion axiale est négligeable;
- La densité du liquide est constante, et considérée égale à celle du solvant [192,193]
- La diffusion et la convection radiales sont prises en considération;
- L'écoulement du fluide est laminaire;
- A la surface de la membrane les flux diffusif et convectif sont égaux.

5.4 Simulation par le logiciel Comsol

Les équations différentielles modélisant le problème traité dans ce présent travail sont des équations aux dérivés partielles non linéaires couplées, ce sont par conséquent des équations difficiles à résoudre analytiquement d'où l'utilisation d'une méthode numérique s'avère nécessaire. Dans notre étude numérique le système d'équations avec les conditions initiales et limites, ont été résolus par le logiciel Comsol Multiphysics 5.2 basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de résoudre différents problèmes physiques car il contient des équations prédéfinies pour la modélisation du transfert de matière, de quantité de mouvement et de conservation de masse (équation de transport; équations de Navier-stokes ; équation de continuité). L'avantage majeur de ce logiciel est la possibilité de réaliser le couplage entre plusieurs phénomènes physiques de nature différente [194]. En quelques étapes, on peut créer un modèle numérique, ce dernier peut être effectué comme suit:

- Choix de la dimension : 3D, 2D, 2D axisymétrique...
- Choix des modules physiques : Transport des espèces, écoulement des fluides ...
- Choix du type d'étude : Stationnaire, Temporelle, Fréquentielle...
- Construction de la géométrie.
- Paramétrage du (ou des) module(s) physique(s) ou bien choix du (ou des) matériau(x)
- Choix des conditions initiales et aux limites.
- Paramétrage et calcul du maillage.
- Paramétrage et calcul de l'étude.
- Représentation graphique des résultats.

Dans notre travail on a utilisé l'algorithme représenté par la figure 5.3:

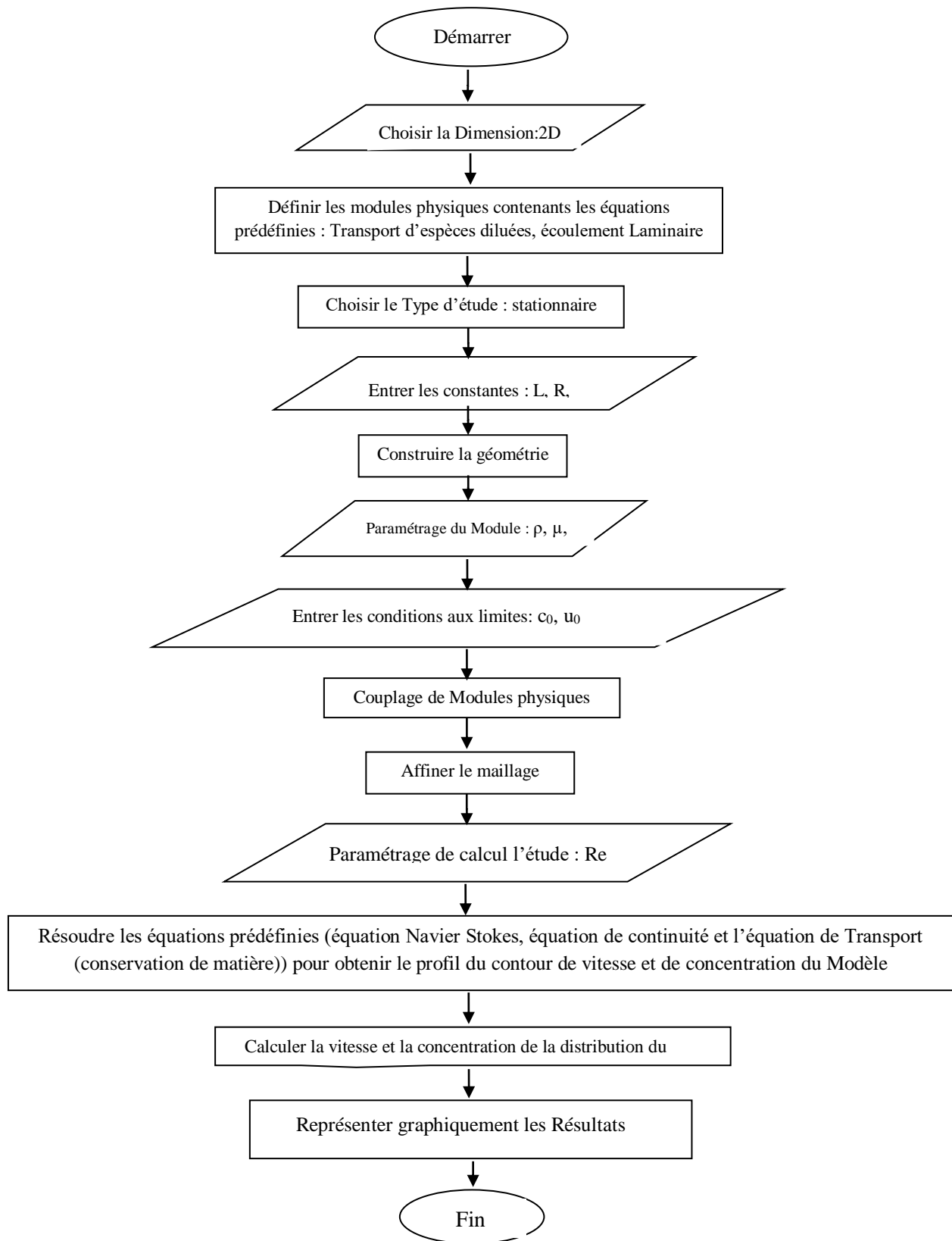


Figure 5.3 : Organigramme Développé pour la Résolution Numérique

5.4.1 Choix de la dimension

La dimension du problème physique choisie et réalisée dans cette étude est bidimensionnelle (2D), elle est similaire à celles décrites dans plusieurs études précédentes [195, 196, 197].

5.4.2 Choix des modules physiques

Deux modules physiques ont été utilisés dans ce travail, il s'agit du:

- Transport d'espèce chimique (transport d'espèce diluée).
- Ecoulement du fluide (écoulement laminaire).

5.4.3 Construction de la géométrie

Les dimensions utilisées pour la construction de la géométrie de composant du module (canal, support, membraneetc) sont basées sur les dimensions réelles déjà utilisées dans le montage expérimental (figure (5.4)) monté au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de la faculté de génie des procédés de l'Université Salah Boubnider Constantine 3, elles sont récapitulées dans le tableau (5.1).



Figure 5.4 : Composant du module utilisé dans le montage expérimental

Tableau 5.1 : Dimensions du module utilisé

Paramètres	Dimensions (m)
Longueur (L)	0.19
Diamètre extérieur (D _{ex})	0.018
Diamètre intérieur (D _{in} =2*R)	0.01
Epaisseur (E)	0.004

5.4.4 Paramétrage de modules physiques

D'après les propriétés de l'eau brute de la station de production d'eau potable (Oued el Athemania) de la wilaya de Mila (Algérie), la concentration du carbone organique total (COT) est de 0.35 mol/m^3 .

- D'après la littérature et les travaux de plusieurs auteurs [195,198], on a pu estimer les propriétés de transfert de matière du carbone dans les liquides : (Eau brute, eau du concentrât) et dans les solides (Support + membrane), le coefficient de diffusion (D_L) dans l'eau brute est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et celui dans la couche active (D_m) est de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; avec une épaisseur (e) de la couche active de la membrane (couche mince diffusible de la membrane) variant entre 0.1 et 0.4 μm .
- A partir de nos données expérimentales, la vitesse du liquide à l'entrée peut être estimée entre 0.04 et 0.1 m/s, correspondant à un nombre de Reynolds (Re) variant entre 400 et 1000 respectivement (régime laminaire).

5.5 Méthode des éléments finis

La méthode de résolution par les éléments finis permet de calculer des grandeurs physiques pour tous les points d'une structure donnée. Il est indispensable de discrétiser le volume ou la surface d'étude par un maillage, en la subdivisant en sous éléments : les éléments finis, pour l'obtention d'un résultat sur un domaine continu ; tous ces éléments sont unis entre eux par des points particuliers appelés nœuds [199].

Les solutions sont calculées pour chaque nœud, et l'approximation de la solution finale est interpolée dans chaque élément en partant des résultats obtenus pour les nœuds les délimitant. Le problème est alors exprimé sous forme matricielle, par la transformation des équations aux dérivées partielles en un système d'équations algébriques.

5.5.1 Etapes de la méthode des éléments finis

- **Première étape** : L'équation différentielle

Elle consiste à l'écriture des équations aux dérivées partielles décrivant les phénomènes physiques, plus les conditions aux limites.

- **Deuxième étape** : De l'équation différentielle à une intégrale

La méthode des éléments finis discrétise une formulation intégrale pour aboutir à un système d'équation algébrique qu'on peut résoudre numériquement.

- **Troisième étape** : Approximation par éléments finis

Elle comprend:

- L'identification d'un ensemble de sous domaine d'étude (discrétisation du domaine).
- Définition d'une fonction approchée différente sur chaque sous domaine (l'approximation nodale).

- **Discrétisation du domaine (le maillage)**

Le domaine de résolution est discrétisé en sous domaines appelés éléments. Les éléments sont des primitives géométriques composant plusieurs nœuds, la figure ci-dessous représente des exemples d'éléments classiques à 1D, 2D et 3D qu'on trouve généralement dans le maillage des éléments finis [200].

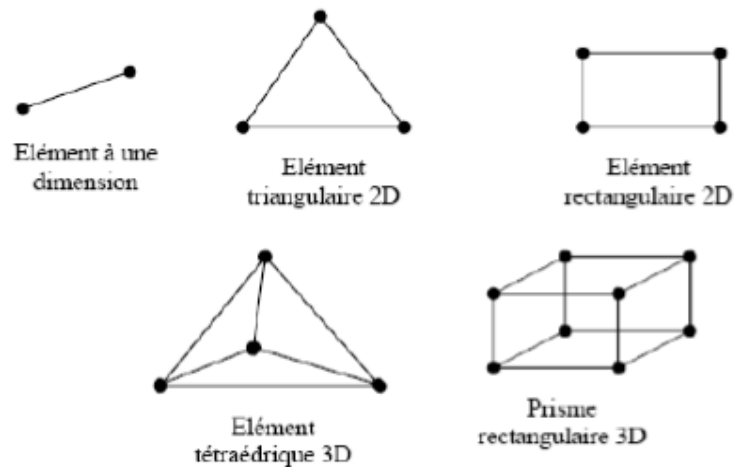


Figure 5.5 : Exemples d'éléments du maillage dans la méthode des éléments finis

- **Approximation nodale**

Dans chacun de ces éléments, l'inconnue est approchée par une interpolation polynomiale en fonction des variables nodales de l'inconnue en chacun des nœuds de l'élément. Chaque élément est repéré par les coordonnées de ses sommets.

- **Quatrième étape** : Vers une équation matricielle

La transformation sous forme d'intégrale puis la discrétisation permet de trouver un ensemble de valeurs.

- **Cinquième étape** : Résolution du système matriciel

Suite à la formulation intégrale et la discrétisation, on obtient un système matriciel. La résolution du système d'équations est la dernière étape dans la méthode des éléments finis.

5.5.2 Avantages de la méthode

La méthode des éléments finis est très utilisée car [201]:

- Elle traite des problèmes géométriques complexes.
- Elle peut couvrir de nombreux domaines de la physique.
- Les moyens informatiques actuels (puissance des calculateurs, outils de visualisation) rendent sa mise en œuvre facile.
- Temps de calcul est relativement avantageux.

L'avantage majeur de la méthode des éléments finis, par rapport aux autres méthodes provient du fait que dans cette méthode, chaque élément peut avoir des caractéristiques géométriques particulières et indépendantes des autres éléments [202].

5.6 Equations modélisant l'écoulement de la solution et le transport du soluté dans un module cylindrique

Les équations de base prédéfinies par le logiciel mentionnés ci-dessus sont les équations de mécanique des fluides : équation Navier-Stokes, équation de continuité et l'équation de transport qui ont été utilisées dans de nombreux travaux antérieurs [192, 193].

5.6.1 Equation de continuité

L'équation de continuité décrit le principe de la conservation de la masse d'un fluide en mouvement, elle provient d'un bilan massique établi sur un fluide qui traverse un volume élémentaire:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Flux massique} \\ \text{entrant} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Flux massique} \\ \text{sortant} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Flux massique} \\ \text{d'accumulation} \end{array} \right)$$

A partir de ce bilan et en tenant compte des hypothèses simplificatrices, on obtient l'équation de continuité suivante :

$$\rho(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (5.1)$$

5.6.2 Equation de quantité de mouvement (Navier–Stokes)

Pour aboutir aux équations de quantité de mouvement, il faut établir l'équation de bilan de quantité de mouvement sur un volume élémentaire du fluide, il vient :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Résultante des forces} \\ \text{extérieures sur le} \\ \text{volume de fluide} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Flux de quantité} \\ \text{de mouvement} \\ \text{de sortie} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Flux de quantité} \\ \text{de mouvement} \\ \text{d'entrée} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Flux de quantité} \\ \text{de mouvement} \\ \text{accumulé} \end{array} \right)$$

D'où l'équation de quantité de mouvement est :

$$\rho \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{u}) = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^T)] \quad (5.2)$$

5.6.3 Equation de transport

Dans un fluide où les concentrations ne sont pas uniformes, les débits massiques obéissent à des équations de bilan exprimant la conservation de la masse d'un soluté dans un élément de fluide.

Le bilan massique d'un soluté qui traverse un volume élémentaire s'écrit:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Débit massique} \\ \text{accumulé} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Débit massique} \\ \text{entrant} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Débit massique} \\ \text{sortant} \end{array} \right)$$

Sachant que le flux du transport du soluté est la somme du flux par convection et celui par diffusion :

D'où on obtient l'équation suivante:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = 0 \quad (5.3)$$

5.7 Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont illustrées par la figure (5.6), elles sont définies par [192,203-205]:

- **A l'entrée du canal**

La vitesse axiale du fluide est égale à la vitesse u_0 et sa concentration en soluté est égale à la concentration C_0 .

Pour : $x = 0$, $0 \leq y \leq 2R$: $C_i = C_0 = 0.35 \text{ mol/m}^3$ et $u = u_0 = 0.1 \text{ m/s}$

- **A la sortie du canal**

A la sortie du module le gradient axial de la concentration est nul.

Pour : $x = L$, $0 \leq y \leq 2R$: $P = P_0 = 120 \text{ kPa}$ et $-D_L \nabla c_i = 0$

- **Au milieu du canal**

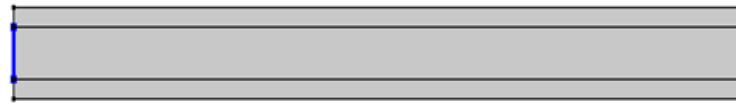
La vitesse axiale est maximale

Pour : $y = R$, $0 \leq x \leq L$: $\frac{du}{dx} = 0$

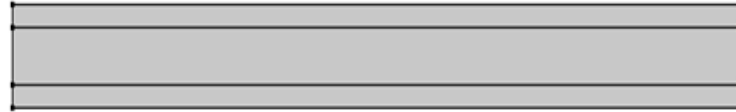
- **A l'interface de la membrane**

Il y'a une continuité de flux : Le flux convectif est égal au flux diffusif (paroi poreuse) [206].

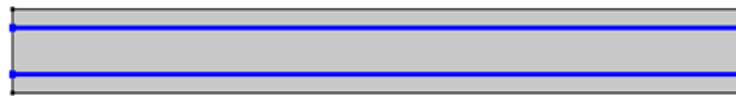
Pour : $\begin{cases} y = 0 \\ y = 2R \end{cases}$, $0 \leq x \leq L$: $u \cdot c_i = -D_m \nabla c_i$



(a) Entrée du canal



(b) Sortie du canal

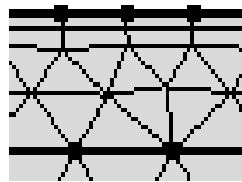


(c) Interface de la membrane

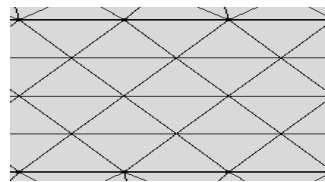
Figure 5.6 : Différentes positions correspondant aux conditions limites

5.8 Maillage

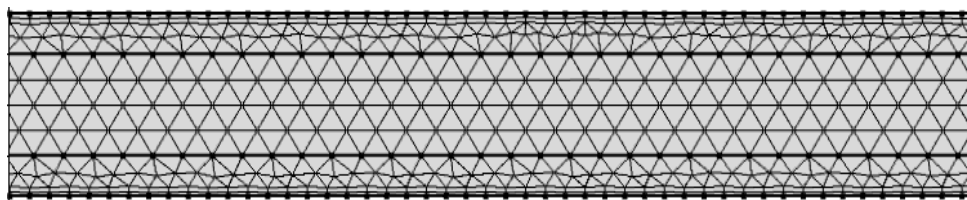
Un maillage triangulaire uniforme dans le canal et quadrangulaire non uniforme près de la surface de la membrane (avec une densité plus élevée) a été adopté, l'ensemble du maillage est représenté dans la figure (5.7) :



(a)



(b)



(c)

Figure 5.7 : Maillage Numérique du domaine physique : (a) près de la membrane, (b) dans le canal et (c) dans le module

Le maillage adopté consiste à diviser le domaine physique en un nombre total de 1696 éléments finis: 1068 éléments triangulaires, 332 éléments quadrangulaire, 288 éléments d'arêtes et 8 éléments ponctuels; la taille maximale d'un élément de maillage atteint 0.396 mm et la taille minimale est 0.0126 mm avec un facteur de courbure de 0.8, un taux de croissance maximum des éléments de 1.3 et la résolution des régions minces est de 0.9 (figure (5.7)); pour mieux contrôler le phénomène du transport du soluté au niveau de la membrane, une distribution plus dense d'éléments a été adoptée dans le support au voisinage de la membrane.

5.9 Résultats de la simulation

Du fait que la matière organique contenue dans l'eau brute est un composé à base de carbone, on a donc procédé au suivi du carbone organique total (COT) dans différentes parties du module membranaire.

5.9.1 Evolution de la concentration et du flux molaire du COT au niveau de la membrane, en fonction de sa longueur pour différentes valeurs de Reynolds

L'étude de l'influence de nombres de Reynolds (400, 600, 800 et 1000), correspondant aux vitesses d'écoulement de l'eau à traiter à l'entrée du module ($u_0 = 0.04 ; 0.06, 0.08$ et 0.1 m/s) respectivement en régime laminaire, sur l'évolution du flux molaire et de la concentration de COT est illustrée dans les figures ci-dessous.

- **Concentration du COT**

La figure (5.8) montre la variation de la concentration du COT à la surface de la membrane en fonction de sa longueur pour différents nombres de Reynolds (400, 600, 800 et 1000).

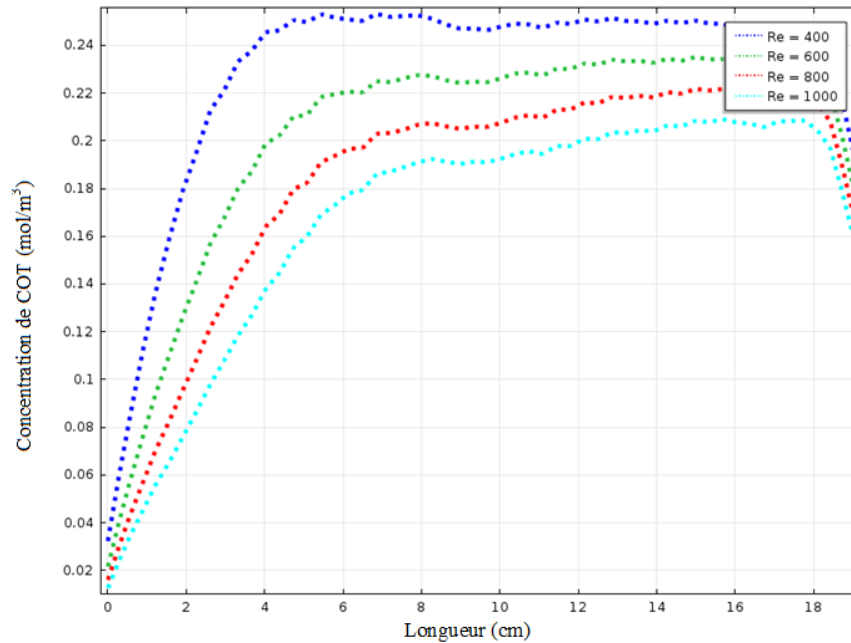


Figure 5.8 : Evolution du profil de concentration de COT sur l'interface de la membrane de filtration en fonction de la longueur pour différents nombre de Reynolds.

D'après ce qui a été présenté dans la figure (5.8), la concentration du COT augmente d'une façon significative en fonction de la longueur de la membrane et diminue avec le nombre de Reynolds.

La concentration augmente de 0 jusqu'à (0.21 ; 0.22 ; 0.235 et 0.248 mol/m³) et l'allure obtenue est approximativement identique aux résultats d'autres auteurs dans le cas d'élimination de protéines [207].

Lorsque le nombre de Reynolds croît, la concentration du soluté diminue empêchant ainsi la formation du dépôt de la matière organique à la surface de la membrane, on peut donc dire que l'augmentation de la vitesse de circulation du liquide favorise la filtration membranaire, car le plus grand problème de cette technique est le colmatage des membranes.

- Flux du perméat

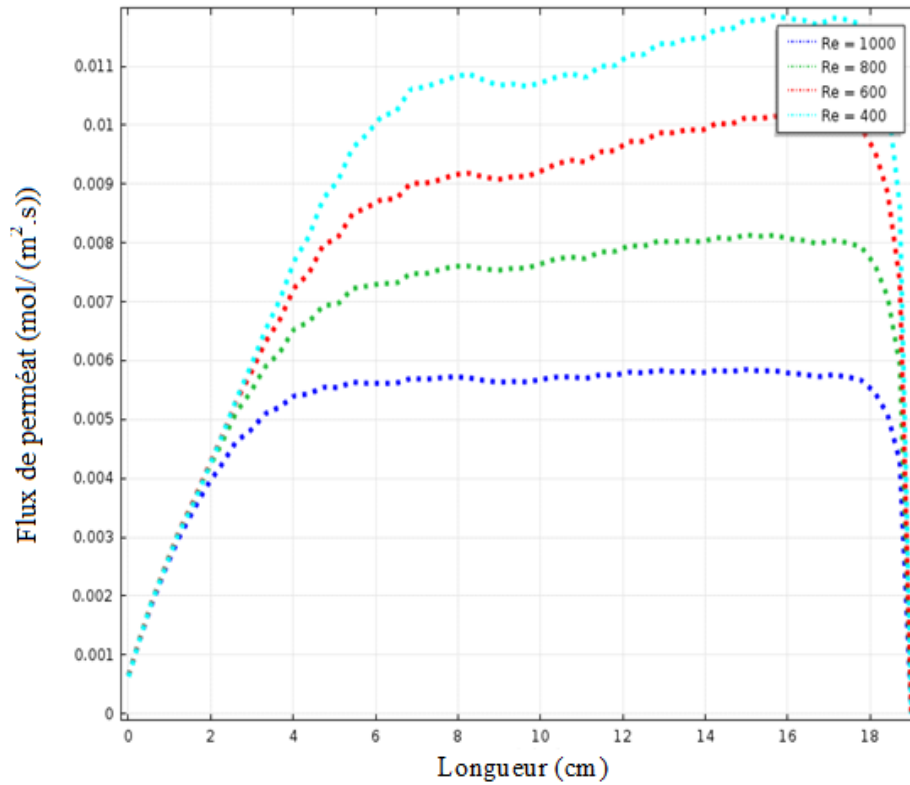


Figure 5.9 : Evolution du flux de perméat en fonction de la longueur pour différents nombres de Reynolds

Selon la figure (5.9), on remarque que le flux du perméat augmente progressivement le long de la membrane de 0 jusqu'à 0,0058, 0,008, 0,01 et 0,012 mol/h.m² avec l'augmentation du nombre de Reynolds (400, 600, 800 et 1000) respectivement. Ceci est dû probablement à l'accélération de l'écoulement de la solution à filtrer, et de la faible couche de polarisation de concentration à la surface de la membrane, confirmant ce qui a été avancé.

5.9.2 Evolution de la concentration du COT à travers le support, en fonction de son épaisseur pour différentes valeurs de Reynolds

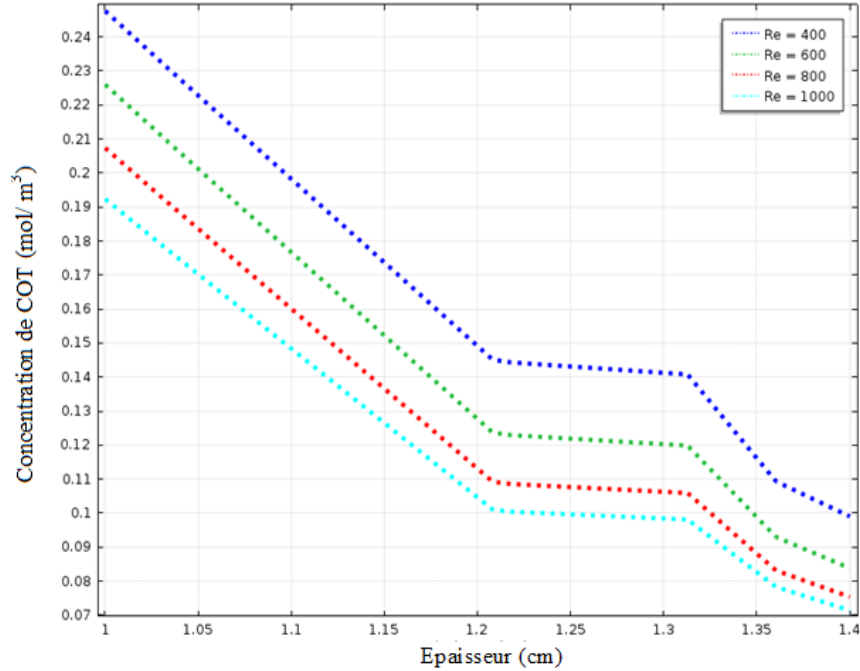
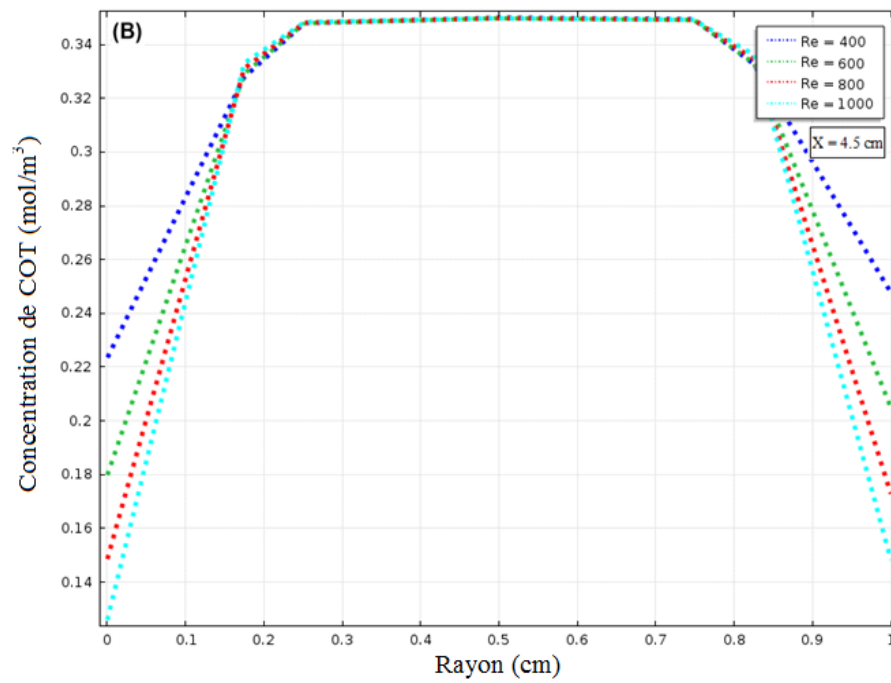
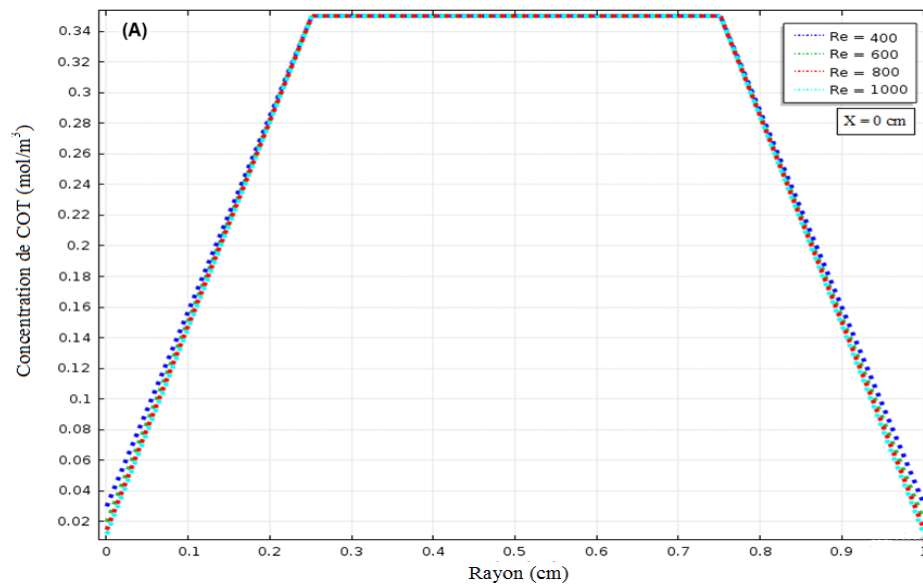


Figure 5.10 : Evolution de la concentration du carbone organique total dans le support pour différents nombre de Reynolds (Position: $x=L/2$).

La figure (5.10) montre clairement, que la variation du COT est inversement proportionnelle avec l'épaisseur du support et le nombre adimensionnel de Reynolds. Pour une position longitudinale médiane du canal ($x= L/2$), le COT diminue à partir des valeurs initiales de (0,25; 0,23; 0,21 et 0,19 mol/m³) jusqu'à (0,1; 0,08; 0,075; 0,07 mol/m³) respectivement à travers l'épaisseur du support membranaire et ceci pour les différentes valeurs étudiées du nombre de Reynolds. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé par F.Fadaei et al. [208] dans leur étude numérique utilisant le Comsol pour l'élimination membranaire des ions de sel (Na⁺, Cl⁻); dans le support, la diffusion moléculaire est prédominante par rapport à la convection ce qui explique probablement la relation inverse caractérisant l'influence du nombre de Reynolds sur la distribution d'un soluté (matière organique) dans le support en fonction de son épaisseur.

5.9.3 Evolution de la concentration du COT dans le canal, en fonction de son diamètre pour différentes valeurs de Reynolds



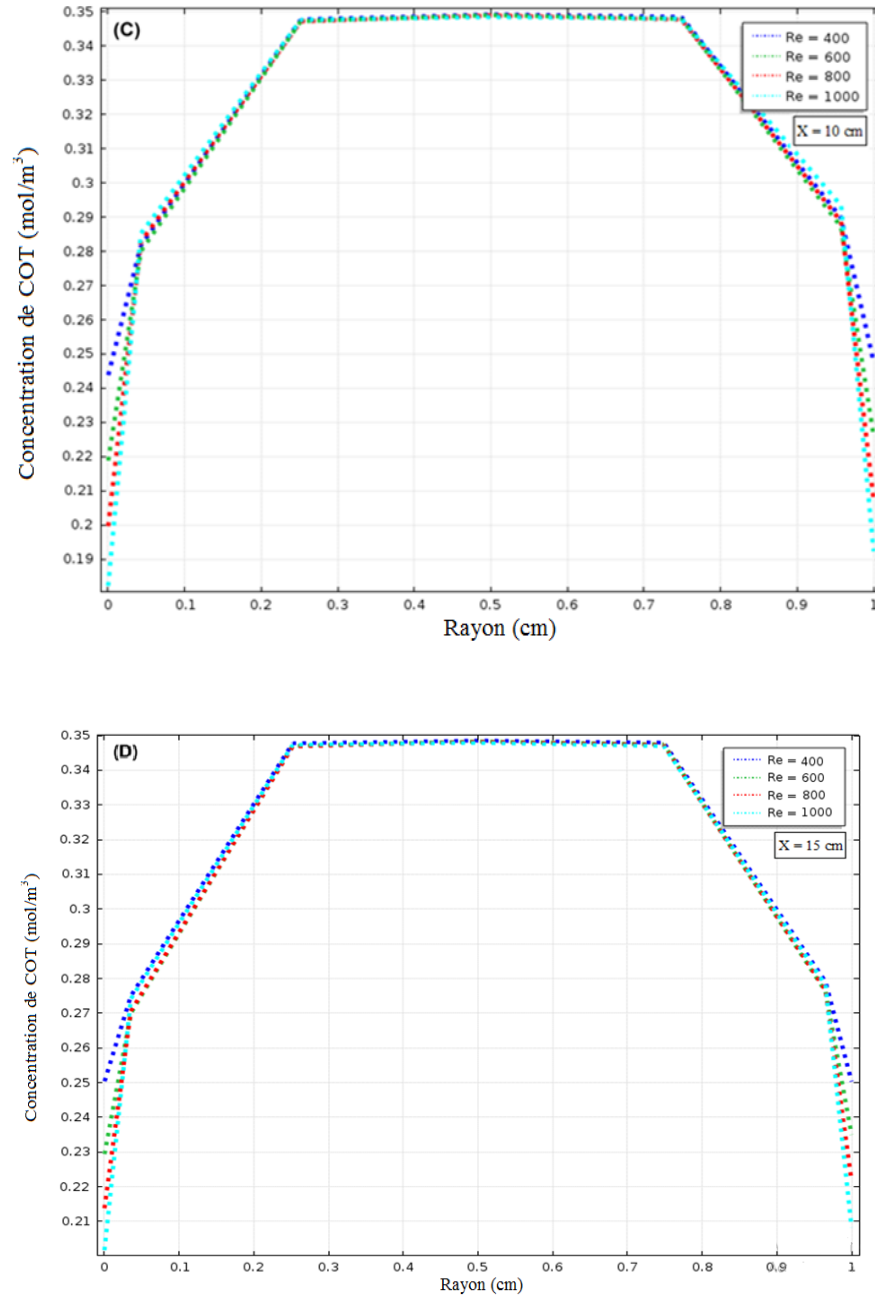


Figure 5.11 : ((A),(B),(C) et (D)): Evolution de la concentration du carbone organique total dans le canal en fonction de son diamètre pour différents nombre de Reynolds.

D'après les figures (5.11) ((a), (b), (c) et (d)), on remarque que les concentrations du COT au voisinage des parois de la membrane de filtration sont très faibles et atteignent des valeurs maximales au cœur du canal correspondant à la concentration initiale de l'alimentation

(0.35mol/m^3) et ceci pour les différentes valeurs de Reynolds et au niveau de toutes les positions choisies dans notre étude ($x= 0, 4.5, 10$ et 15 cm).

La figure (5.11(A)) correspondant à l'entrée du canal montre clairement qu'au début du procédé la concentration dans le canal est égale à la concentration initiale (0.35mol/m^3) et s'annule aux voisinages de la membrane marquant ainsi l'absence totale du colmatage. Les autres représentations (B),..., (D) montrent une certaine quantité du soluté déposée à la surface de la membrane et cela pour toutes les positions longitudinales du canal tubulaire, cette quantité déposée augmente à la surface de la membrane lorsque le nombre de Reynolds diminue.

D'après les résultats obtenus, l'augmentation du nombre de Reynolds est accompagnée toujours d'une faible concentration du soluté au niveau de la membrane ($D_{\text{int}} = 0$ et 1cm), c'est ce qui confirme le rôle de la vitesse de circulation du fluide à traiter sur la réduction de l'accumulation des espèces qui peuvent être retenues par la membrane comme il est montré dans la figure suivante (5.12).

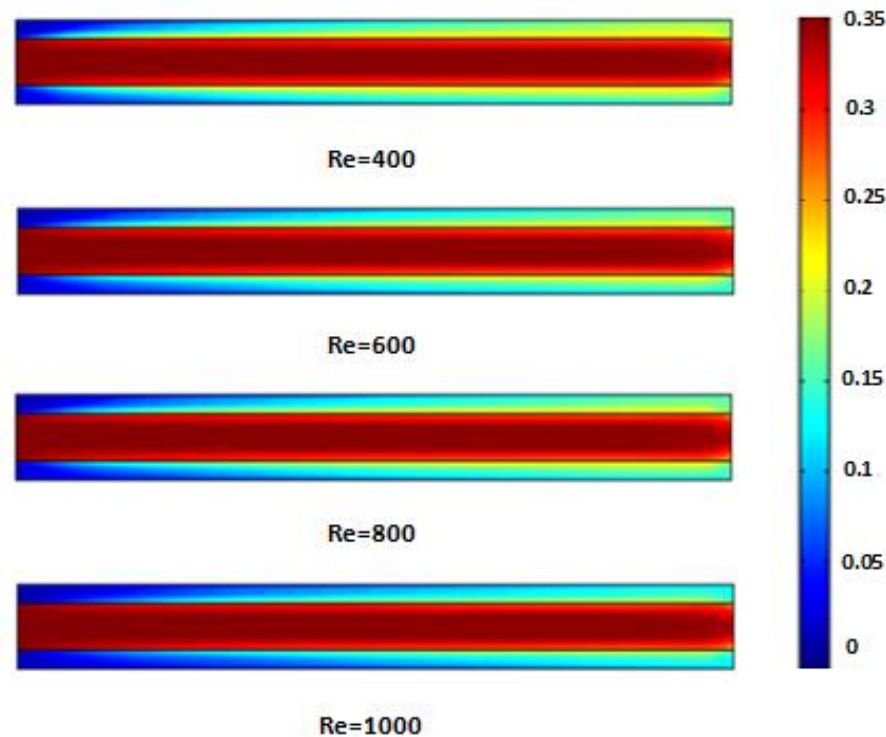


Figure 5.12 : Évolution du contour de la concentration en carbone organique total (COT) pour différents nombres de Reynolds

Selon le contour de la concentration de COT de la figure (5.12), on voit que la concentration augmente au cœur du canal et diminue dans le support membranaire en fonction de l'augmentation des nombres de Reynolds; cela résume ce qui a été observé dans les figures précédentes.

5.9.4 Distribution de la vitesse d'écoulement de l'eau brute dans les différentes parties du module en fonction du nombre de Reynolds

L'étude de l'influence du nombre de Reynolds sur la distribution de la vitesse est représentée et interprétée par les figures ci-dessous.

L'étude hydrodynamique de l'eau brute à travers un module tubulaire de filtration, correspondant aux contours de vitesses axiales, est illustrée dans la figure (5.13).

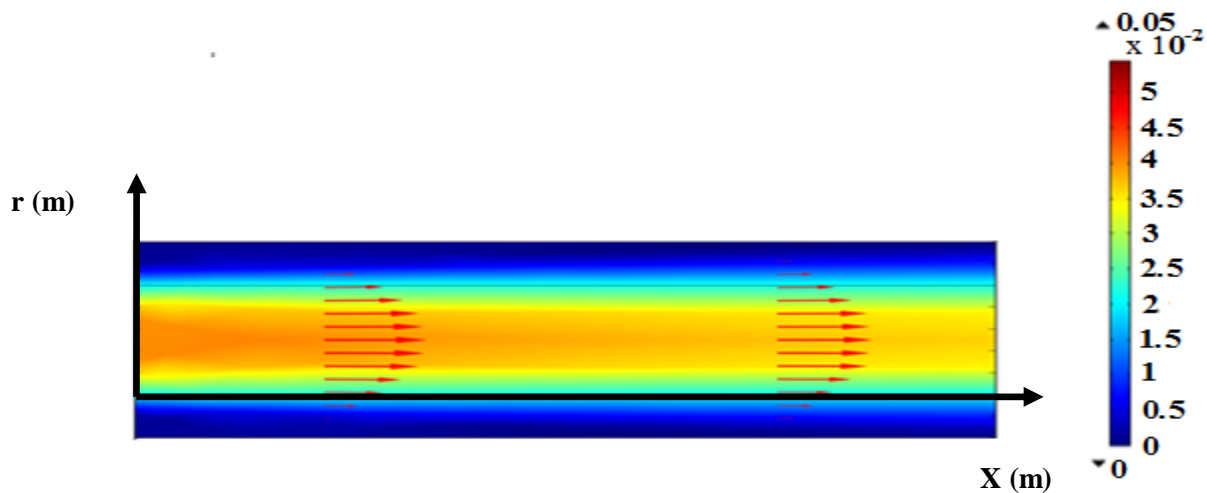


Figure 5.13 : Contour de distribution de la vitesse ($P_0 = 120$ kPa, $Re = 1000$)

D'après la figure (5.13), l'écoulement s'organise selon un champ de vitesse parabolique : vitesse nulle aux parois et maximale au milieu du canal.

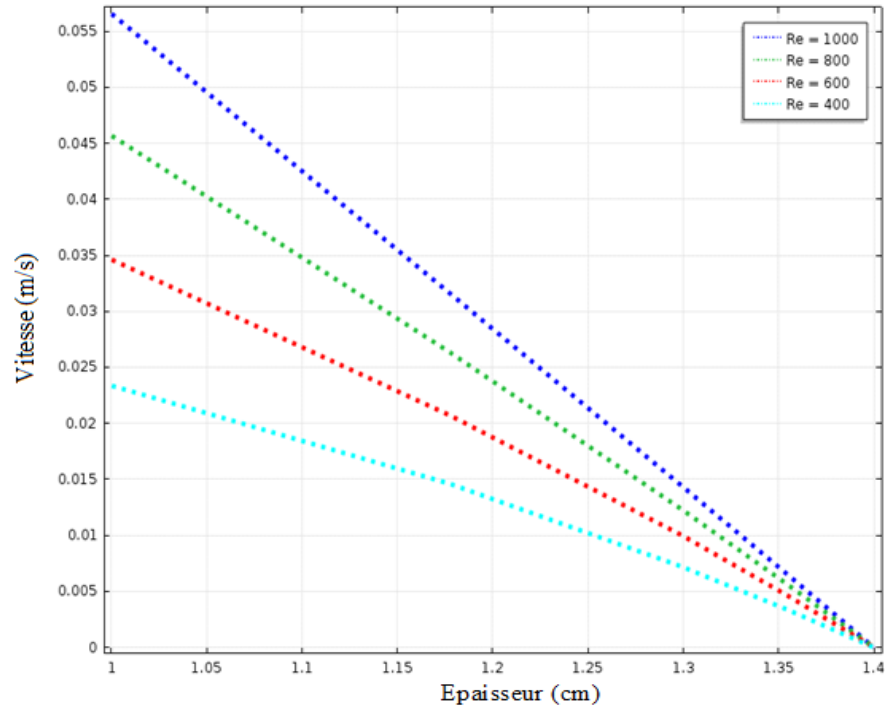


Figure 5.14 : Evolution de la vitesse de pénétration de l'eau brute dans le support membranaire de filtration à $x = 10$ cm

D'après la figure (5.14), la variation de la vitesse de pénétration de l'eau à travers le support en fonction de son épaisseur est décroissante, la vitesse diminue à partir des valeurs initiales (0.055; 0.045; 0.035 ; 0.023 m/s) jusqu'à une valeur presque nulle à la sortie des pores du support pour différentes valeurs de nombre de Reynolds ($Re = 400$; 600 ; 800 et 1000), les plus grandes vitesses sont enregistrées pour un nombre de Reynolds de 1000.

5.9.5 Distribution de la vitesse d'écoulement de l'eau brute le long du canal en fonction de son diamètre pour différentes valeurs de nombre de Reynolds

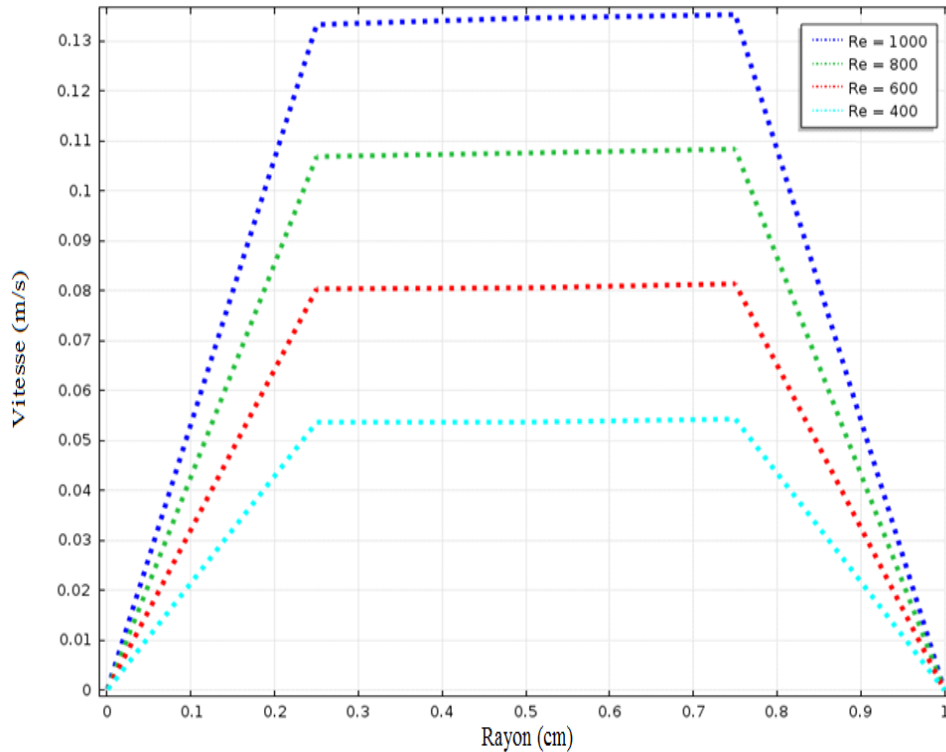


Figure 5.15 : Distribution de la vitesse d'écoulement de l'eau brute dans le canal en fonction de son diamètre pour différentes nombre de Reynolds

La figure (5.15) montre clairement que les vitesses d'écoulement, pour les différentes valeurs de Reynolds, augmentent à partir des faibles valeurs au voisinage de la membrane jusqu'aux valeurs maximales à l'intérieur du canal (écoulement parabolique).

5.9.6 Influence de la concentration initiale du soluté sur la distribution de la vitesse le long du canal.

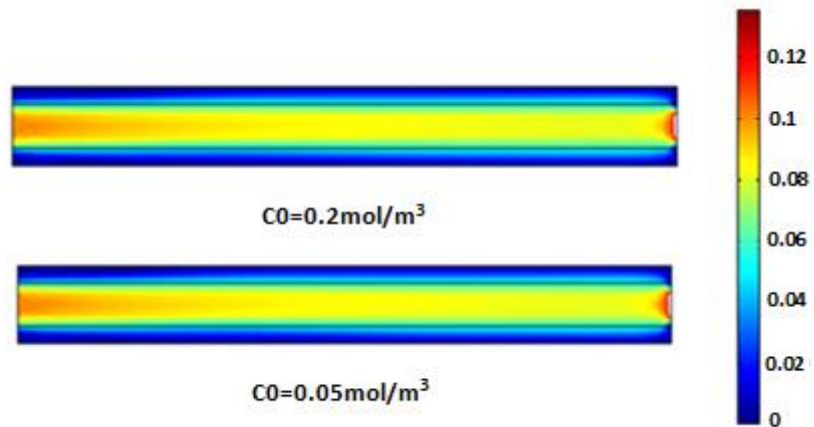


Figure 5.16 : Contour de vitesse de l'eau brute pour différentes concentrations initiales

Selon la figure (5.16), on constate quel que soit la concentration initiale de la solution alimentant le module membranaire ($c_0 = 0.05$ et 0.2 mol/m^3), on obtient le même contour de vitesse dans les différentes parties du module à savoir le canal, la membrane et le support.

CONCLUSION GENERALE

Le traitement des eaux est un défi majeur pour ces dernières années. Les procédés de séparation membranaires sont l'un des éléments de réponse, ils sont prévus comme un moyen de traitement efficace dans la mesure où ils permettent de produire des eaux de bonne qualité, quelle que soit la qualité des eaux d'entrée en retenant une grande partie des matières indésirables. Les membranes d'ultrafiltration, microfiltration ou nanofiltration sont de plus en plus utilisées comme procédés de traitement des eaux grâce à leur grande capacité de retenir des contaminants particulaires et dissous.

Le principal objectif de notre thèse est de préparer et développer des membranes à base de supports céramiques par différentes techniques dans le but de les utiliser au traitement des eaux.

La matière naturelle d'argile brute (kaolin) a été utilisée préférentiellement en raison de ses propriétés spécifiques et du faible coût de préparation du support de membrane céramique.

La membrane céramique à base de zircone avec une configuration tubulaire a été préparée par le procédé de coulée (sol-gel). Le support d'anorthite, qui a des propriétés physiques et mécaniques favorables, a été préparé par la méthode d'extrusion. La couche interne, contenant des pores plus petits par rapport au support (membrane), a réduit la taille des pores et dissimulé les défauts du support. Les résultats de la filtration sur membrane ont montré une amélioration de la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau brute de la station de traitement de Oued El Athmania. La membrane préparée a retenu tous les coliformes totaux. L'utilisation d'une membrane en céramique peut aider à obtenir une bonne clarification et peut réduire l'ajout d'agents chimiques tels que l'aluminium et le chlore, produits responsables de la coagulation et la désinfection respectivement. Ces agents peuvent causer une pollution supplémentaire, telle que la présence d'aluminium dans les boues du bassin de décantation, et les mono, di et trichloramines.

La microfiltration tangentielle de l'eau de surface de Oued el Athmania a été utilisée aussi pour la rétention de COT et en particulier les substances humiques par la membrane semi-perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Les résultats obtenus au cours de cette étude de microfiltration sont très intéressants, ils ont montré la capacité de la membrane préparée de retenir ce genre de pollution.

L'effet de différents liants organiques sur la structure morphologique du support de la membrane céramique a été étudié en seconde période. Les résultats du DRX ont montré que les liants organiques affectent la structure de support de la membrane céramique ; l'ATG a montré que la perte de masse la plus importante a été observée pour la gélatine ; les résultats du MEB ont également montré que la gélatine a généré des défauts dans le support de la membrane céramique lorsqu'elle a été utilisée comme liant organique. Parmi les liants utilisés, le méthocel a fourni la meilleure uniformité des pores. Selon les analyses, on peut conclure que la structure chimique et les propriétés telles que la longueur de la chaîne du polymère, le poids moléculaire, la polarité, la viscosité, etc. des liants organiques ont un effet significatif sur la structure du support de la membrane céramique.

La membrane céramique polyélectrolyte multicouche a été développée en utilisant une technique d'auto-assemblage couche par couche pour la désinfection de l'eau, *Escherichia coli* a été utilisée comme bactérie Gram négatif modèle. Une élimination complète d'*E. Coli* a été observée par la membrane céramique avec 4 bicouches. Les membranes céramiques polyélectrolytes multicouches préparées se trouvent dans une gamme d'ultrafiltration et d'hyperfiltration. La membrane céramique polyélectrolyte multicouche peut être utilisée réellement pour l'élimination d'*E. coli* d'une eau potable, et peut être efficace aussi pour le traitement des eaux usées urbaines.

Une autre méthode de préparation de membranes mixtes (support céramique et membrane organique : polyéther sulfone) a été développée dans ce travail ; des nanoparticules, de compositions différentes, ont été additionnées au support et à la membrane dans le but d'obtenir un support membranaire réactif ; des applications ont été réalisées sur la rétention-réduction du chrome (VI) (10 mg/L) d'une solution synthétique ; les résultats de caractérisation ont montré une adhésion parfaite de la membrane sur le support ; un chargement réussi des nanoparticules au niveau du support céramique et de la membrane

organique a été détecté. Cette technique a montré son efficacité de réduction du chrome (VI) en Cr(III) pouvant atteindre 96,2% pour une pression transmembranaire de 1 bar et un pH égal à 3

L'étude de simulation d'un écoulement d'une eau brute, utilisant le logiciel Comsol Multiphysics, a été entreprise dans ce travail ; la vitesse d'écoulement de l'eau brute dans le canal et les vitesses de pénétration axiale et longitudinale dans le support membranaire ont été suivies. Cette étude a également permis de prédire et de suivre l'évolution de la concentration du COT surtout au niveau de la surface membranaire (pour différentes valeurs du nombre de Reynolds) par la résolution de l'équation de continuité, de Navier-Stokes et l'équation de transport ; après introduisant des conditions initiales et limites, discrétisation et maillage non uniforme et plus raffiné au niveau des parois, le système d'équations obtenu est résolu par la méthode des éléments finis en utilisant ce logiciel.

En régime laminaire, une augmentation du nombre de Reynolds favorise efficacement le procédé de séparation membranaire, le dépôt du soluté (COT) sur la surface de la membrane est faible dans ce cas, et le profil de vitesse dans le canal est parabolique.

Comme perspectives, il est recommandé d'utiliser les autres membranes préparées (multicouches et PES-RMC) pour le traitement des effluents réels, et de concrétiser l'utilisation de la membrane céramique tubulaire dans une station de traitement des eaux destinées à la consommation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, *Chapitre I, The emergence of membranes in water and waste water treatment*, In: *Water Treatment Membrane Process*, Mc Graw-Hill, p 10, 1996
- [2]: A. Lounnas, *Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station hamadi-kroma de skikda*, Mémoire magister, Université du 20 Août 1955 Skikda, 2009
- [3]: K. Kecili, *Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine*, Thèse doctorat, École doctorale de chimie physique et chimie analytique de paris, Centre université paris VI, 2006
- [4]: S. Déon, P. Fievet, *Chapitre XIII, Traitement des eaux par nanofiltration : généralités, mécanismes et applications, eaux industrielles contaminées*, Presses universitaires de Franche-Comté, 2017
- [5]: J. Mendret, *Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membrane*, Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de toulouse, 2007
- [6]: R. Bourrier, M. Satin, B. Selmi, *Guide technique de l'assainissement*, 4ème édition, 2010
- [7]: H. Metayer, C. Brossard, *Traitement d'eau*, Association des techniciens, 2020
- [8]: D. Gaujous, *La pollution des milieux aquatiques*, Edition techniques et documentation, Lavoisier, Paris, 1995
- [9]: J. Rodier, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 7ème édition, 1996
- [10]: <https://naturolistique.fr/la-resistivite-de-l-eau-et-la-conductivite-de-l-eau/>
- [11]: A. Reggam, H. Bouchelaghem, M. Houhamdi, *Physico-chemical quality of the waters of the Oued Seybouse (Northeastern Algeria): Characterization and Principal Component Analysis*, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, 6, 5, p 1417-1425
- [12]: <https://entreprise-assainissement.fr/eau/traitement/parametre-eau.html>
- [13]: http://siaep.faye.free.fr/qualite_de_leau/normes_de_leau/normes_de_leau.html
- [14]: <https://q-eau-mali.net/a-propos-de/liste-des-parametres>
- [15]: A. HAKMI, *traitement de l'eau de source bousfer ORAN*, Mémoire licence, Université des sciences et de la technologie Oran, 2006
- [16]: *L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), Les paramètres physico-chimique de l'eau, Algérie*, 2013
- [17]: <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0304/optsee/bei/5/binome5/paraman.htm>
- [18]: D. Kemmoum, F. beddek, *Qualité physico-chimique et bactériologique de l'AEP de la ville de T.O*, Mémoire ingénieur d'état en agronomie, 2013
- [19]: https://www.senat.fr/rap/100-261/100-261_mono.html
- [20]: *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – Les coliformes totaux*. Bureau de la qualité de l'eau et de la santé direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario), 2006
- [21]: <https://www.inspq.qc.ca/eau-potable/coliformes-fecaux>
- [22]: A. Mebarki, *Le bassin du kebir, ressources en eaux et aménagement en algérie*, Thèse doctorat, Université de nancey II, 1982
- [23]: R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, deuxième édition revue et enrichie, Presses internationales polytechnique, Canada, 1997

- [24]: A. Maurel, *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres*, 2eme édition, 2006
- [25]: Fiche ressource n°3 – *Les différentes étapes du traitement de l'eau pour la rendre potable.*
- [26]: <https://www.slideserve.com/jaden/conventional-surface-water-treatment-for-drinking-water>
- [27]: Degremont, *Memento technique de l'eau*, 9ème édition, Lavoisier, Paris, 1989, Tome 1, p 575-581
- [28]: CIDF-L des Eaux, *CIDF Centre International De Formation. Principes généraux de traitement des eaux*, Lyonnaise des Eaux, 2000
- [29]: R.F. Packham, D. D. Ratnayayka, *Water clarification with aluminium coagulants*, *Water supply*, 1992, 10, 4, p 35-47
- [30]: J.P. Beaudry, *Traitement des eaux*. Ed Le Griffon d'Argile, Québec, 1984
- [31]: P. Mouchet, *les modalités de traitement des eaux brutes : quelle qualité d'eau? quels procédés ?*, S.T.P, *pharma pratique 1 ?*, 1991, p 136-148
- [32]: R. Desjardins, *Le traitement des eaux*. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, France, 1997
- [33]: S. Achour, *La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques*, *Mémoire de magister en Génie de l'Environnement*, ENP Alger, 1992
- [34]: S. Achour, *Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes*, *Tribune de l'eau (Cebedeau)*, 1997, 587, 3, p 35-39
- [35]: S. Diana, R. Fauzan, E. El fiana, *Removing escherichia coli bacteria in river water using ceramic membrane from mixed clay and fly ash material*, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, p 536
- [36]: S. Dey, P. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay , S. N. Roy, S. Majumdar , G.C. Sahoo ; *Single step preparation of zirconia ultrafiltration membrane over clay-alumina based multichannel ceramic support for wastewater treatment*, *Journal of Membrane Science and Research* 4, 2018, p 28-33
- [37]: D. da S. Biron, J. Bortoluz, , M. Zeni, C. P. Bergmann, V. dos. Santos *Characterization of mullite ceramic membranes and their application in the removal escherichia coli*, *Materials Research*, 2016, 19, 3, p 513-519
- [38]: M. Cheryan, *Filtration handbook*, Technomic Publishing, Lancaster, Pa, 1986
- [39]: Marsigny Olivier, *Nature et mecanismes du colmatage des membranes d'ultrafiltration en production d'eau potable, application aux techniques de regeneration*, *Thèse doctorat, Université paris VII*, 1990
- [40]: S. Leslie dos, *Mécanisme de conduction protonique au sein de membrane hybrides pour piles à combustible*, *thèse de doctorat, Université pierre et marie curie-france*, 2014
- [41]: H. Ben Soltane, *Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane : Application au fractionnement de solutions diluées*, *thèse de doctorat, Université DE Lorraine*, 2014
- [42]: B. Benaouda, *Suivi et diagnostic d'une station d'osmose inverse*, *Mémoire Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran*, 2014
- [43]: <https://www.pall.com/en/medical/oem-manufacturing/membranes-materials/liquid-filtration.html>
- [44]: Y. Song, F. Liu, B. Sun, *Preparation, characterization and application of thin film composite nanofiltration membranes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95, 5, p 1251-1261
- [45]: <http://hmf.enseiht.fr/travaux/CD0809/bei/beiere/groupe4/node/123.html>

- [46]: K. Smolders, A. C. M. Franken, *Terminology for membrane distillation*, *Desalination*, 1989, 72, 3, p 249-262
- [47]: K. Schneider, W. Hölz, R. Wollbeck, S. Ripperger, *Membranes and modules for transmembrane distillation*, *Journal of Membrane Science*, 1988, 39, p 25-42
- [48]: C. Gostoli, G. C. Sarti, S. Matulli, *low temperature distillation through hydrophobic membranes*. *Separation Science and Technology*, 1987, 22, p 855-872
- [49]: P. Fievet, A. Szymczyk, *Chapitre IV, Caractérisation des membranes poreuses porteuses de charges*, *Les cahiers du CFM n° 4 « Membranes et Electrochimie »*, Editeur AMD, sous presse, 2008
- [50]: J.M. Laîné, J.P. Hagstrom, C. Mark, J. Malleviale, *Effects of ultrafiltration membrane composition*, *Journal AWWA*, 1989, 61
- [51]: S. P. Roux, E. P. Jacobs, A. J. Reenen, *Hydrophilisation of polysulphone ultrafiltration membranes by incorporation of branched PEO-block-PSU copolymers*, *Journal of Membrane Science*, 2006, 276, p 8-15
- [52]: Arlzate, Ph. D, *Revue de littératures procédées de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire*, *Revue de littérature*, 2008
- [53]: M. Bousseghoune, *Utilisation de la microfiltration pour la production d'eau potable*, *Mémoire magister*, Université salah boubnider constantine 3, 2015
- [54]: M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration Handbook*, Basel: Technomic Publishing, 1998, p 552
- [55]: M. Jacob, *Réutilisation des eaux usées épurées par association de procédés biologiques et membranaires*, *Thèse doctorat*, Université toulouse, 2011
- [56]: L. Djafer, *Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. membranes à effet photocatalytique à base de TiO₂*, *Thèse doctorat*, université hassiba ben bouali chlef, 2011
- [57]: J.C. Remigy, S. Desclaux, *Filtration membranaire (OI, NF, UF)*, *Présentation des membranes et modules*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2007
- [58]: H. I. Huisman, *Membrane Separations. II Microfiltration*. Academic Press, New York, 2000, p 1764-1777
- [59]: <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/separation-par-membranes/les-modules-disponibles-leur-geometrie/modules-tubulaires>
- [60]: <https://www.lenntech.fr/procedes/dessalement/osmose-inverse/dessalement/osmose-inverse-procede-de-dessalement.htm>
- [61]: <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0809/bei/beiere/groupe4/node/123.html>
- [62]: C. Tansakul, *Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse*, *Thèse doctorat*, Université toulouse, 2009
- [63]: A. Maurel, P. AIMAR, P. BACCHIN, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques*: perméabilité et sélectivité. *Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire*: TIB318DUO, 2013b
- [64]: G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*, *Journal of Membrane Science*, 1994, 96, p 1-58
- [65]: R.W. Baker, *Membrane separation systems: Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation, 1991
- [66]: S. N. Diop, *Élimination partielle du fluor et de la salinite des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile*, *Thèse doctorat*, Université cheikh anta diop de dakar, 2010
- [67]: A. Escoda, *Étude de transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectrique de nanopores*, *Thèse doctorat*, Université de franche comté, 2011

- [68]: A. Bouchoux, *Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques*, Thèse doctorat, université paul sabatier toulouse III, 2004
- [69]: A. Romdhane, *Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation*, Thèse doctorat, Université de Grenoble, 2014
- [70]: A. Maurel, P. Aimar, P. Bacchin, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques* □: mécanismes de transfert. *Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire* □: TIB318DUO, 2013a
- [71]: K.O. Agenson, T. urase, *Change in membrane performance dye to organique fouling Nanofiltration (NF)/Revers Osmosis (RO) application separation and purification Technology*, 2007, 55, p 147-156
- [72]: M. Jacob, *Réutilisation des eaux usées épurées par association de procédés biologiques et membranaires*, thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2011
- [73]: N. Geismar, *Réduction du colmatage membranaire par ozonation et filtration sur charbon actif*, thèse doctorat, département des génies civil, géologique et des mines école polytechnique de montréal, 2011
- [74]: H. El Khabbaze, *Traitement des solutions modèle du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse*, Thèse doctorat, Université mohammed V-Agdal, 2008
- [75]: M. Bonnelly, *étude pilote d'affinage par nanofiltration pour la production d'eau potable*, Maître ès sciences (M. Sc.), Université Laval, Québec, 2005
- [76]: M. Holzer, *Les processus membranaires : outils universels pour les industries des sciences de la vie*, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Paris, France, 2006
- [77]: G. Daufin, A. Pierre, H. Gouedranche, A. Garein, *Industrie laitière, Les separations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaires*. Tee Doc, Lavoisier Paris, 1998, p 282-371
- [78]: S.S. Madaeni, A.G. Fane, G.S. Grohmann, *Virus removal from water and wastewater using membranes*, *Journal of Membrane Science*, 1995, 102, p 65-75
- [79]: J.G. Jacangelo, R.R. Trussell, M. Watson, *Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States*, *Desalination*, 1997, 113, p119-127
- [80]: K. Hagen, *Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment*, *Desalination*, 1998, 119, p 85-91
- [81]: T. Hirata, A. Hashimoto, *Experimental assessment of the efficacy of microfiltration and ultrafiltration for Cryptosporidium removal*. *Water Science and Technology* 38, 1998, p 103-107
- [82]: D. Edwards, A. Donn, C. Meadowcroft, *Membrane solution to a 'significant risk' Cryptosporidium groundwater source*, *Desalination*, 2001, 137, p 193-198
- [83]: A. Di Zio, M. Prisciandar, D. Barba, *Disinfection of surface waters with UF membranes*, *Desalination*, 2005, 179, p 297-305
- [84]: S.S. Madaeni, *The application of membrane technology for water disinfection*, *WaterResearch*, 1999, 33, p 301-308
- [85]: J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, *Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane*, *Journal of Membrane Science*, 2000, 164, p 89-110
- [86]: Z. Domany, I. Galambos, J. Vatai, E. Bekassy-Molnar, *Humic substances removal from drinking water by membrane filtration*, *Desalination*, 2002, 145, pp. 333-337
- [87]: A. Bruchet, J.M. Lainé, *Efficiency of membrane processes for taste and odor removal*,

- Water Science and Technology*, 2005, 51, p 257-265
- [88]: N. Park, Y. Lee, S. Lee, J. Cho, Removal of taste and odour model compound (2,4,6-trichloroanisole) by tight ultrafiltration membranes, *Desalination*, 2007, 212, p 28-36
- [89]: J. Lowe, M.M. Hossain, Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water, *Desalination*, 2008, 218, p 343-354
- [90]: P. Côté, D. Mourato, C. Güngerich, J. Russell, E. Houghton, Immersed membrane filtration for the production of drinking water: case studies, *Desalination*, 1998, 117, p 181-188
- [91]: K. Glucina, J.M. Laîne, L. Durand-Bourlier, Assessment of filtration mode for the ultrafiltration membrane process, *Desalination*, 1998, 118, p 205-211
- [92]: P. Weber, R. Knauf, Ultrafiltration of surface water with ®MOLPURE FW50 hollow fibre module, *Desalination*, 1998, 119, p 335-339
- [93]: H. Choi, H.S. Kim, I.T. Yeom, D.D. Dionysiou, Pilot plant study of an ultrafiltration membrane system for drinking water treatment operated in the feed-and-bleed mode, *Desalination*, 2005, 172, p 281-291
- [94]: J.C. Mierzwa, I. Hespanhol, M.C.C. Da Silva, L.D.B. Rodrigues, C.F. Giorgi, Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes, *Desalination*, 2008, 230, p 41-50
- [95]: J.M. Arnal, B. García-Fayos, M. Sancho, G. Verdú, J. Lora, Design and installation of a decentralized drinking water system based on ultrafiltration in Mozambique, *Desalination*, 2010, 250, p 613-617
- [96]: A. Teuler, K. Glucina, J. M. Laîné, Assessment of UF pretreatment prior RO membranes for seawater desalination, *Desalination*, 1999, 125, p 89-96
- [97]: K.T. Chua, M.N.A. Hawlader, A. Malek, Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore, *Desalination*, 2003, 159, p 225-243
- [98]: P.H. Wolf, S. Siverns, S. Monti, UF membranes for RO desalination pre-treatment, *Desalination*, 2005, 182, p 293-300
- [99]: O. Lorain, B. Hersant, F. Persin, A. Grasmick, N. Brunard, J.M. Espenan, Ultrafiltration membrane pre-treatment benefits for reverse osmosis process in seawater desalting. Quantification in terms of capital investment cost and operating cost reduction, *Desalination*, 2007, 203, p 277-285
- [100]: V. Bonnelye, L. Guey, J. Del Castillo, UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit, *Desalination*, 2008, 222, p 59-65
- [101]: J. Xu, G. Ruan, X. Gao, X. Pan, B. Su, C. Gao, Pilot study of inside-out and outside-in hollow fiber UF modules as direct pretreatment of seawater at low temperature for reverse osmosis, *Desalination*, 2008, 219, p 179-189
- [102]: N. Voutchkov, Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system, *Desalination*, 2010, 261, p 354-364
- [103]: G. Di Profio, X. Ji, E. Curcio, E. Drioli, Submerged hollow fiber ultrafiltration as seawater pretreatment in the logic of integrated membrane desalination systems, *Desalination*, 2011, 269, p 128-135
- [104]: A. Massé, Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux Résiduaires urbaines: spécificités physico-chimiques du milieu biologique et colmatage, Thèse doctorat, INSA Toulouse, 2004
- [105]: T. Mohammadi, A. Esmaelifar, Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybridultrafiltration-activated carbon process, *Journal of Membrane Science*, 2005, 254, p 129-137
- [106]: F.J. Benítez, J.L. Acero, A.I. Leal, Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling,

- Separation and Purification Technology*, 2006, 50, 3, p 354-364
- [107]: S. Judd, *The MBR book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors in water and wastewaters treatment*, Elsevier, Oxford, 2006
- [108]: T. Pulefou, V. Jegatheesan, Steicke C., Kim S.-H., *Application of submerged membrane bioreactor for aquaculture effluent reuse*, *Desalination*, 2008, 221, p 534-542
- [109]: E.O. Akdemir, A. Ozer, *Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater*, *Desalination*, 2009, 249, p 660-666
- [110]: R.A. Avula, H.M. Nelson, R.K. Singh, *Recycling of poultry process wastewater by ultrafiltration*, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2009, 10, p 1-8
- [111]: E. Yuliwati, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.A. Kassim, M.S. Abdullah, *Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment*, *Desalination*, 2011
- [112]: J. De Bruijn, A. Venegas, R. Borquez, *Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality*, *Desalination*, 2002, 148, p 131-136
- [113]: A. Cassano, E. Drioli, G. Galaverna, R. Marchelli, G. Di Silvestro, P. Cagnasso, *Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes*, *Journal of Food Engineering*, 2003, 57, p 153-163
- [114]: S.T.D. De Barros, C.M.G. Andrade, E.S. Mendes, L. Peres, *Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration*, *Journal of Membrane Science* 2003, 215, p 213-224
- [115]: N.K. Saha, M. Balakrishnan, M. Ulbricht, *Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling*, *Journal of Membrane Science*, 2007, 306, p 287-297
- [116]: A. Laorko, Z. Li, S. Tongchitpakdee, S. Chantachum, W. Youravong, *Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice*, *Journal of Food Engineering* 2010, 100, p 514-521
- [117]: M. Yazdanshenas, S.A.R. Tabatabaee-Nezhad, M. Soltanieh, R. Roostaazad, A.B. khoshfetrat, *Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale*, *Desalination*, 2010, 258, p 194-200
- [118]: A. Cassano, C. Conidi, E. Drioli, *Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum* L.) using membrane processes*, *Journal of Food Engineering*, 2011, 107, p 366-373
- [119]: J.L. Maubois, G. Moquot, J.L. Thapon, *Préparation de préfromage à partir de préfromageliquide obtenu par ultrafiltration du lait*, *Le Lait* 5, 1971, p 495-533
- [120]: T.E. Clarke, C. Heath, *Ultrafiltration of skim milk in flat-plate and spiral-wound modules*, *Journal of Food Engineering*, 1997, 33, p 373-383
- [121]: A.S. Grandison, W. Youravong, M.J. Lewis, *Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk*, *Le Lait* 80, 2000, p 165-174
- [122]: O. Al-Akoum, L.H. Ding, M.Y. Jaffrin, *Microfiltration and ultrafiltration of UHT skim milk with a vibrating membrane module*, *Separation and Purification Technology*, 2002, 28, p 219-234
- [123]: M.A. Mehaie, *Manufacture of fresh soft white cheese (Domiaty-type) from ultrafiltered goats' milk*, *Food Chemistry*, 2002, 79, p 445-452
- [124]: A.N. Rinaldoni, C.C. Tarazaga, M.E. Campderrós, A.P. Padilla, *Assessing performance of skim milk ultrafiltration by using technical parameters*, *Journal of Food Engineering*, 2009, 92, p 226-232
- [125]: P. Punidadas, S. S.H. Rizvi, *Separation of milk proteins into fractions rich in casein or whey proteins by cross flow filtration*, *Food Research International*, 1998, 31,

- [126]: B. Cheang, A.L. Zydney, A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate, *Journal of Membrane Science*, 2004, 231, p 159-167
- [127]: K.W.K. Yee, D.E. Wiley, J. Bao, Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operability under constant operating conditions, *Journal of Membrane Science*, 2007, 290, p 125-137
- [128]: B. Lignot, V. Lahogue, P. Bourseau, Enzymatic extraction of Chondroitin Sulfate from skate cartilage and concentration-desalting by ultrafiltration. *Journal of Biotechnology*, 2003, 103, p 281-284
- [129]: L. Vandanjon, R. Johannsson, M. Derouiniot, P. Bourseau, P. Jaouen, Concentration and purification of blue whiting peptide hydrolysates by membrane processes, *Journal of Food Engineering*, 2007, 83, p 581-589
- [130]: P. Bourseau, A. Chabeaud, L. Vandanjon, A. Massé, P. Jaouen, J. Fleurence, J-B. Bergé, Chapter XII, Enzymatic, hydrolysis combined to membranes for upgrading seafood by-products, in "Added Value to Fisheries Wastes", Editor J.P. Bergé, Research Signpost – India publishers, 2008
- [131]: A. Chabeaud, M. Fouchereau-Péron, Y. Le Gal, R. Ravallec-Plé, J.P. Bergé, L. Picot, J.M. Piot, I. Batista, G. Thorkelsson, C. Delannoy, G. Jakobsen, I. Johansson, Fractionation of fish protein hydrolysates by ultrafiltration and nanofiltration: impact on peptidic populations, *Desalination*, 2009, 244, p 303-320
- [132]: L. Vandanjon, M. Grignon, E. Courois, P. Bourseau, P. Jaouen, Fractionating of fish hydrolysates by a cascade of ultrafiltration and nanofiltration, *Journal of Food Engineering*, 2009, 95, p 36-44
- [133]: J.K. Chotani., T.C. Dodge, A.L. Gaertner, M.V. Arbige, *Industrial biotechnology: discovery to delivery in kent and riegek's Handbook of industrial chemistry and biotechnology*, Springer Science and Business Media LLC, New York, 2007
- [134]: B. Achioui, H. Elomari, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S. Alami Younssi, I. E. El Amrani, A. Aaddane, Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan (Central Middle Atlas), *Journal of Materials and Environmental Science*, 2016, 7, 1, p 196-204
- [135]: B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M. M. Demir, A. Figoli, Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications, *Material characterization*, 2015, 103, p 18-27
- [136]: M. Somen Jana, K. Purkait, K. Mohanty, Preparation and characterization of ceramic microfiltration membrane: Effect of inorganic precursors on membrane morphology, *Separation Science and Technology*, 2011, 46, p 33-45
- [137]: S. Gérard, *Vive la Terre, Atlantica, Tome III*, 2011
- [138]: F. Bouzerara, A. Harabi, B. Ghouil, N. Medjemem, B. Boudaira, S. Condom, Elaboration and properties of zirconia microfiltration membranes, *Procedia Engineering*, 2012, 33, p 278-284
- [139]: F. Crabos, *Caractérisation, évaluation et optimisation de système barrière thermique industriels – application aux turbines de gaz*, These doctorat, Institut National de toulouse, 1996
- [140]: <https://www.fishersci.fr/shop/products/methyl-cellulose-viscosity-4000-cp-2-solution-water-acros-organics-1/10287200>
- [141]: I. Boudraa, H. Bougherarb, W. Cheurfib, B. Kebabib, *Journal of New Technology and Materials*, 2017, 1, 7, p 64-68
- [142]: A. Morens, B. Krief, G. Brugal, *Le microscope Home: un outil pour la qualité du dépistage du cancer du col utérin. Revue Française Des Laboratoires*, 1995, 280,

- [143]: fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie
- [144]: F. Maude, *Manuel de Microscope à force Atomique*, 2012
- [145]: N. Bouzidi, *Influences des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, thèse de doctorat en cotutelle, Université de bejaia et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint- Étienne*, 2012
- [146]: *Torch Manual, Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine*, 2020
- [147]: <https://pdf.directindustry.com/pdf/teledyne-tekmar/torch-tn-toc-combustion-analyzer/22284-662979.html>
- [148]: R. M. Duchrow, W. H. Everhart, *Turbidity Measurement, Transactions of the American Fisheries Society*, 1971, 100, p 682-690
- [149]: <https://www.directindustry.fr/prod/hach/product-14401-36538.html>
- [150]: Z. Bilici, Z. Işık, Y. Aktaş, H. C. Yatmaz, N. Dizge, *Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye an hexavalent chromium removal from solutions, Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31, p100826.
- [151]: N. Harrat, *Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface, Thèse doctorat, Université mohamed khider – Biskra*, 2013
- [152]: N. Harrat, S. Achour, *Comportement de substances humiques de l'eau du barrage zit el amba au cours de la coagulation-floculation en presence de sulfate d'aluminium et de charbon actif, Larhyss Journal*, 2016, 13, 2, p149-165
- [153]: A. Hellal, *Influence des facteurs controlant la reactivites des composes minéraux et organiques azotes au cours de la chloration d'eau naturelle, Thèse doctorat, Université mohamed khider – Biskra*, 2019
- [154]: A. Abdullayev, M.F. Bekheet, D.A.H. Hanaor, A. Gurlo, *Materials and applications for low-cost ceramic membranes, Membranes (Basel)*, 2019, 9, 105
- [155]: F. Zenikheri, A. Harabi, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, S.E. Barama, L. Foughali, N. Karboua, *Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw material, Cerâmica*, 2016, 62, p 242-248
- [156]: B. Boudaira, A. Harabia, F. Bouzerara, S. Condom, *Preparation and characterization of microfiltration membranes and their supports using kaolin (DD2) and CaCO₃, Desalination and Water Treatment*, 2009, 9, 1-3, p 142-148
- [157]: B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction, 3rd Ed, Addison-Wesley*, 2001
- [158]: B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M.M. Demir, A. Figoli, *Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications, Materials Characterization*, 2015, 103, p 18-27
- [159]: F. Zenikheri, A. Harabi, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, S.E. Barama, L. Foughali, N. Karboua, *Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw materials, Cerâmica* 2016, 62, p 242-248
- [160]: M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, *Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, Ceramics International*, 2007, 33, p 1435-1443
- [161]: A. Ouali, F. Sahnoune, H. Belhouchet, M. Heraiz, *Effect of CaO addition on the sintering behaviour of anorthite formed from kaolin and CaO, Acta Phys. Pol. A* 2017, 131, p 159-161
- [162]: I.Z. Mukasa-Tebandeke, P.J.M. Ssebuwufu, S.A. Nyanzi, A. Schumann, G.W.A. Nyakairu, M. Ntale, F. Lugolobi, *The Elemental, Mineralogical, IR, DTA and XRD Analyses characterized clays and clay minerals of central and eastern uganda*,

- Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2015, 5, p 67-86
- [163]: I.F. Macías-Quiroga, G.I. Giraldo-Gómez, N.R. Sanabria-González, *Characterization of colombian clay and its potential use as adsorbent*, *Scientific World Journal*, 2018, p 1-11
- [164]: C.T. Johnston, J. Elzea Kogel, D.L. Bish, T. Kogure, H.H. Murray, *Low-temperature ftr study of kaolin-group minerals*, *Clays Clay Miner*, 2008, 56, p 470-485
- [165]: B.J. Saikia, G. Parthasarathy, R.R. Borah, R. Borthakur, *Raman and FTIR Spectroscopic evaluation of clay minerals and estimation of metal contaminations in natural deposition of surface sediments from brahmaputra river*, *International Journal of Geosciences*, 2016, 7, p 873–883
- [166]: M. Chikhi, A.-H. Meniai, F. Balaska, M. Bencheikh-Lehocine, *Modeling of the ultrafiltration of a Dextran T500 solution in a tubular membrane module*, *Chemical Engineering & Technology*, 2008, 31, p 501-506
- [167]: <https://www.sfmua.org/toxin/EAU/PARAMETR/CARBONE.HTM>
- [168]: R.N. McNeely, V.P. Neimanis, L. Dwyer, *Water quality sourcebook, a Guide to water quality parameters*, Environment Canada, Ottawa, 1979, p 88
- [169]: F. Archibald, *The presence of coliform bacteria in Canadian pulp and paper mill water systems – a cause for concern?* *Water Qual Res J. Canada*, 2000, 35, p 1-22.
- [170]: Organisation Mondiale de la Santé (OMS) 'Les paramètres physico-chimiques de l'eau' Algérie, 2013
- [171]: R. Dewi, H. Agusnar, Z. Alfian, Tamrin, *Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials*, *Journal of Physics: Conf*, 2018, 1116, 042010
- [172]: S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, *Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin*, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2011, 1, p 23-27
- [173]: O. Teresa, C.K. Choi, *Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ Thin film by fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *Journal- Korean Physical Society*, 2010, 56, p 1150-1155
- [174]: U. Irawati, S. Sunardi, S. Suraida, *sintesis dan karakterisasi gamma alumina (γ -al₂o₃) dari kaolin asal tatakan, selatan berdasarkan variasi temperatur kalsinasi*, *Molekul*, 2013, 8, 1, p 31-42
- [175]: C. Liu, K. Shih, Y. Gao, F. Li, L. Wei, *Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina*, *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12, p 724-733
- [176]: A. Ben Haj Amara, J. Ben Brahim, A. Plançon, H. Ben Rhaiem et G. Besson, *Étude Structurale d'une Nacrite Tunisienne*, *Journal of Applied Crystallography*, 1997, 30, p 338-344
- [177]: O. Qabaqous, N. Tijani, M. Naciri Bennani, A. El Krouk, *Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) clay for mineral membranes*, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, 5, 2244-2249.
- [178]: J.M. Benito, A. Conesa, F. Rubio, M.A. Rodríguez, *Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, p1895-1903
- [179]: R.M. DuChanois, R. Epsztein, J.A. Trivedi, M. Elimelech, *Controlling pore structure of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes by tuning polyelectrolyte-salt interactions*. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581, p 413-420
- [180]: C. Virgilio, *Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique*, Thèse doctorat, Université de valenciennes et du

Hainaut-Cambrésis, 2017

- [181]: S. Zhu, M. Shi, S. Zhao, Z. Wang, J. Wang, S. Wang, *Preparation and characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane*, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, p 27211-27223
- [182]: K. Noel Jacob, S. Senthil Kumar, A. Thanigaivelan, M. Tarun, D. Mohan, *Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process*, *Journal of Materials Science*, 2014, 49, p 114-122
- [183]: L.E. Koloti, N.P. Gule, O.A. Arotiba, S.P. Malinga, *Laccase-immobilized dendritic nanofibrous membranes as a novel approach towards the removal of bisphenol*, *Environmental technology*, 2018, 39, p 392-404
- [184]: D. L. Sedlak, P. G. Chan, *Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron*, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1997, 61, p 2185-2192
- [185]: M. Pettine, L. D'Ottone, L. Campanella, F. J. Millero, R. Passino, *The reduction of chromium by iron (II) in aqueous solutions*, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1998, 62, 9, p 1509-1519
- [186]: <https://dl.ummo.dz/bitstream/handle/ummo/1789/Th%C3%A8se.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [187]: J. Paulo, P. Araujo, L. Peres, *Application of ultrafiltration membranes in the Separation of Ethylic Route Biodiesel*, *Chemical Engineering Transactions*, 2011, 24, p 769-774
- [188]: I. Sutzkover-Gutman, D. Hasson, R. Semiat, *Humic substances fouling in ultrafiltration processes*, *Desalination*, 2010, 261, 3, p 218-231
- [189]: M. Ebrahimi, K. Shams Ashaghi, L. Engel D. Willershausen, P. Mund, P. Bolduan, P. Czermak, *Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment*, *Desalination*, 2009, 245, 1-3, p 533-540
- [190]: C.J. Gabelich, T.I. Yun, B.M. Coffey, *Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration*, *Desalination*, 2003, 154, 3, p. 207-223
- [191]: A. Bottino, C. Capannelli, A. Del Borghi, M. Colombino, O. Conio, *Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application*, *Desalination*, 2001, 141, 1, p 75-79
- [192]: B. Marcos, C. Moresoli, J. Skorepova, B. Vaughan, *CFD modeling of a transient hollow fiber ultrafiltration system for protein concentration*, *Journal of Membrane Science*, 2009, 337, p 136-144
- [193]: A. Ronen, S. Lerman, G.Z. Ramon, C.G. Dosoretz, *Experimental characterization and numerical simulation of the anti-biofouling activity of nanosilver-modified feed spacers in membrane filtration*, *Journal of Membrane Science*, 2015, 475, p 320-329
- [194]: X. Wang, H. Yue, G. Liu, Z. Zhao, *The Application of COMSOL Multiphysics in Direct Current Method Forward Modeling*, *Procedia Earth and Planetary Science*, 2011, 3, p 266-272
- [195]: S. Wardeh, H.P. Morvan, *Detailed numerical simulations of flow mechanics and membrane performance in spacer-filled channels, flat and curved*, *Desalination and Water Treatment*, 2009, 1, p 277-288.
- [196]: A. Sagiv, A. Zhu, P.D. Christofides, Y. Cohen, R. Semiat, *Analysis of forward osmosis desalination via two-dimensional FEM model*, *Journal of Membrane Science*, 2014, 464, p 161-172
- [197]: F. Zamani, H.J. Tanudjaja, E. Akhondi, W. B. Krantz, A.G. Fane, J. W. Chew, *Flow-field mitigation of membrane fouling (FMMF) via manipulation of the convective flow in cross-flow membrane applications*, *Journal of Membrane Science*, 2017, 526, p 377-386

- [198]: A. Ronen, S. Lerman, G.Z. Ramon, C.G. Dosoretz, *Experimental characterization and numerical simulation of the anti-biofouling activity of nanosilver-modified feed spacers in membrane filtration*, *Journal of Membrane Science*, 2015, p 320-329
- [199]: A. Bendali, *Méthode des éléments finis*, institut national des sciences appliquées, Toulouse, 2013
- [200]: V. Manet, *Méthode des éléments finis*, Créative Commons 3.0 France, 2015
- [201]: H. Oudin, *Méthode des éléments finis*, Ecole centrale de nantes, 2008
- [202]: M. Kern, *Introduction à la méthode des éléments finis*, école nationale supérieure des mines de paris, 2005
- [203]: S. Bucs, R.V. Linares, J. S. Vrouwenvelder, C. Picioreanu, *Biofouling in forward osmosis systems: An experimental and numerical study*, *Water Research*, 2016, 106, p 86-9
- [204]: G.Z. Ramon, V. Nguyen, E.M.V. Hoek, *Osmosis-assisted cleaning of organic-fouled seawater RO membranes*, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218, p 173-182
- [205]: F. Vinther, M. Pinelo, M. Brøns, G. Jonsson, A. Meyer, *Predicting optimal back-shock times in ultrafiltration hollow fiber modules II : Effect of inlet flow and concentration dependent viscosity*, *Journal of Membrane Science*, 2015, 493 p 486-495
- [206]: F. Balaska, *Séparations membranaires: Application de l'ultrafiltration pour la récupération du chrome trivalent*, Thèse doctorat, Université salah boubnider constantine 3, 2014
- [207]: A.R. Rajabzadeh, C. Moresoli, B. Marcos, *Fouling behavior of electroacidified soy protein extracts during cross-flow ultrafiltration using dynamic reversible-irreversible fouling resistances and CFD modeling*. *Journal of Membrane Science*, 2010, 361, 1-2, p 191-205
- [208]: F. Farzad, S. Saeed, S. N. Ashrafizadeh, *Mass transfer modeling of ion transport through nanoporous media*, *Desalination*, 2011, 281, p 325-333

Article

Preparation of a Zirconia-Based Ceramic Membrane and Its Application for Drinking Water Treatment

Mohamed Boussemghoune ^{1,*}, Mustapha Chikhi ¹, Fouzia Balaska ¹, Yasin Ozay ², Nadir Dizge ² and Brahim Kebabi ³

¹ Department of Environmental Engineering, University Salah Boubnider Constantine 3, New City Ali Menjeli, Constantine 25000, Algeria; mustapha.chikhi@univ-constantine3.dz (M.C.); fouzia.chikhi@univ-constantine3.dz (F.B.)

² Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin 33343, Turkey; yozay@mersin.edu.tr (Y.O.); ndizge@mersin.edu.tr (N.D.)

³ Chemical Department, University Mentouri Constantine 1, Constantine 25000, Algeria; brahim.kebabi@umc.edu.dz

* Correspondence: mohamed.boussemghoune@univ-constantine3.dz

Received: 20 April 2020; Accepted: 6 May 2020; Published: 3 June 2020



Abstract: This work concerns the preparation of a mineral membrane by the slip casting method based on zirconium oxide (ZrO_2) and kaolin. The membrane support is produced from a mixture of clay (kaolin) and calcium carbonate (calcite) powders using heat treatment (sintering). Membrane and support characterization were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Fluorescence (XRF), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), and Raman Spectroscopy. The prepared mineral membrane was tested to treat drinking water obtained from different zones of the El Athmania (Algeria) water station (raw, coagulated, decanted, and bio filtered water). Experimental parameters such as permeate flux, turbidity, and total coliforms were monitored. The results showed that the mineral membrane was mainly composed of SiO_2 and Al_2O_3 and the outer surface, which represented the membrane support, was much more porous than the inner surface where the membrane was deposited. The permeate flux of the raw water decreased with filtration time, due to a rejection of the organic matters contained in the raw water. Moreover, the absence of total coliforms in the filtrate and the increase in concentration in the concentrate indicate that the prepared mineral membrane can be used for drinking water treatment.

Keywords: kaolin; membrane; ZrO_2 ; flux; turbidity; total coliforms

1. Introduction

Membrane processes are increasingly used in industrial areas, covering a wide range of operating conditions and module designs. Using membrane technology, instead of a conventional separation or purification step that is part of an existing industrial process, can reduce overall energy consumption and produce acceptable results under softer conditions. In addition, membrane processes generally permit continuous operation and can be combined easily with other separation processes [1–3].

The significant development of membrane filtration processes has generated a great deal of interest in research on membrane materials. Although polymeric membranes have been used in industrial areas for many years, inorganic membranes, also known as ceramic membranes, are used for longer life, considering their better chemical and mechanical stabilities compared to polymeric membranes [4–6]. For this reason, many studies have been performed in recent years to develop new types of inorganic membranes [7,8].

The development of clay-based inorganic membranes can lead to an important new technological application that will add economic value to the enormous natural deposits of clay minerals, many of

which are currently underutilized [9]. Kaolins are white, friable, and refractory clays, consisting mainly of kaolinite of the formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ or aluminum silicates (Al_2SiO_5). It was discovered in China and it is used on the basis of porcelain manufacturing and also in the ceramic industry [10]. Clay (kaolin) is used extensively for the production of microporous tubular supports that can withstand high pressures and chemical attacks, where zirconium oxide gels are deposited for the preparation of membranes [11].

Ceramic membranes (CM) have been used in various industries, such as food, petrochemical, chemical, biotechnological, pharmaceutical, dairy, etc. [12]. So far, many materials such as zeolites, α - and γ -alumina (Al_2O_3), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2), silicon oxide (SiO_2), and microporous glasses are commonly used in the development of ceramic membranes [13,14]. To date, various methods have been used to prepare inorganic ceramic membranes. These methods include chemical extraction, the sol-gel method, solid state sintering, phase separation, chemical vapor deposition and synthesis methods [15–17].

Zirconium oxide (ZrO_2) was used to prepare a flexible and thermally stable porous ceramic membrane, using PVdF–HFP as a binder. The membrane showed 60% porosity with good electrolyte uptake, thermal stability of up to 400 °C, and substantial Li^+ -ion transport number [18]. Ceramic zirconium membranes were used in the separation of oil-in-water emulsion [19,20]. Commercial alumina microfiltration membranes were coated by the nano-sized ZrO_2 to reduce the membrane fouling by oil droplets. They reported that the modified membrane reached the steady flux in a very short time and the steady flux retained 88% of the initial flux, even when oil rejection was above 97.8% [20]. The oily wastewater produced from the post-treatment unit of the refinery processes was treated using flocculation and a zirconia-based microfiltration membrane (0.2 μm) [21]. The membrane was operated at a transmembrane pressure of 0.11 MPa and a cross-flow velocity of 2.56 m/s. The membrane filtration results showed that the membrane fouling decreased, and the permeate flux as well as the permeate quality increased with flocculation as pretreatment [21]. In another study, Kroll et al. fabricated and characterized zirconia microtubes with 1.6 and 1.0 mm outer and inner diameters, respectively, for bacteria filtration and digestion [22]. Tubular zirconia membranes sintered with a temperature of 1050 °C had an open porosity of 51.3%, with pore sizes of $\leq 0.2 \mu\text{m}$, and were suitable for bacteria filtration [22]. Commercial tubular zirconia membranes supported on the alumina were used for modification with two different grafting procedures [23]. Different kinds of hydrophobic ceramic membranes were prepared by grafting organosilane molecules (FAS) on the membrane surface. The hydrophobic ceramic membranes with 200 and 50 nm pore diameters were used for water desalination by membrane distillation [24]. The zirconia membrane was prepared using an in situ hydrothermal crystallization technique for the separation of methyl orange dye [25]. The porosity, average pore size and pure water permeability of the zirconia membrane were estimated to be 42%, 0.66 μm , and $1.44 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ s kPa}$, respectively. The prepared membrane showed a 61% rejection of methyl orange from the aqueous solution and a high permeation flux of $2.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$ at 68 kPa operating pressure [25]. The zirconia-based ceramic composite membranes were used for the separation of whey components [26]. The prepared membrane enhanced relatively high protein content (~80%) and low lactose retention (~7%), with a 40 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ permeate flux value. A zirconia ultrafiltration (UF) membrane with a mean pore diameter of 40 nm was prepared in single step coating of zirconia nanopowder suspension by the slip casting method [27]. The membrane was applied for treatment of industrial (tannery) and domestic (kitchen sink) wastewater. They reported that 82% and 92% removal of chemical oxygen demand (COD) were obtained for tannery wastewater and kitchen sink wastewater, respectively. Turbidity was reduced below 1 NTU for both the effluents, with complete removal of pathogenic organisms [27].

In this study, an inexpensive tubular zirconia membrane on a low cost porous ceramic support was synthesized and characterized. Kaolin powders were used to prepare the membrane support. CaCO_3 and Methocel were used in the support preparation as inorganic and organic additives, respectively. The prepared ceramic membrane and support were characterized by SEM, XRF, FTIR,

XRD, and Raman Spectroscopy. The membrane was used to remove organic matters from drinking water. The developed ceramic membrane was also tested for removal of *Escherichia coli* (*E. coli*). Variations in the permeate flux of distilled and raw drinking water versus filtration time were investigated. Moreover, the characterizations of raw drinking water, permeate and concentrate quality were also illustrated.

2. Material and Methods

2.1. Characterization of Raw Kaolin Powders

Table 1 shows the chemical composition of the raw kaolin determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis. A chemical composition of kaolin powders for the ceramic membrane support showed that SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 were major elements. However, K_2O , Na_2O , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , and MnO were detected as minor elements.

Table 1. Chemical analysis (wt. %) of the raw kaolin.

Oxide	Weight (%)
SiO_2	55.080
Al_2O_3	29.041
Fe_2O_3	2.813
K_2O	1.422
Na_2O	0.320
MgO	0.172
CaO	0.010
P_2O_5	0.082
TiO_2	0.066
MnO	0.014
Loss on ignition	10.980

2.2. The Methods of the Membrane Support and Ceramic Membrane Preparation

In this part, we describe the methods of the membrane support from the clay powders (kaolin) and zirconia-based ceramic membrane preparations. The clay consisted mainly of aluminum silicate (Al_2SiO_5), intended for the manufacture of the tubular microporous support. The method of tubular support preparation can be summarized in the following steps [28,29]:

- Thermal treatment of the clay material at a temperature of 400–600 °C for 30 min for the removal of water contained in kaolin (dehydration) and the combustion of organic matters.
- Grinding of the clay material to obtain small particles.
- Sieving of the small particles to obtain particles smaller than 125 μm .
- Addition of kaolin (75%) and calcium carbonate (CaCO_3) (22%) for the appearance of pores with an acceptable number and size in the final support.
- Addition of an organic additive (Methocel) (3%) to improve the elastic properties of the dough and to facilitate the formation process.
- Mixing of the above-mentioned materials with the presence of the solvent (distilled water), by using the mixer until a paste of good elastic properties was obtained. Then, the mixture was placed in a tightly closed plastic bag for 12 h to properly spread the water in the ceramic paste.
- Extrusion of ceramic paste in tubular form.
- Drying of the tubular support with ambient air by placing it on the machine containing the rotating cylinders to dry it uniformly and maintain its shape for 24 h.

- Sintering the components of the ceramic paste that forms the support at a temperature equal to 1100 °C, which will convert it to anorthite according to a series of reactions during a specific thermal program.

The sintering of the support was realized in the following steps. First, the temperature of the chamber was increased from the ambient temperature to the temperature of 250 °C, with a rise speed of 3 °C/min and a plateau of 15 min. During this step, water could be eliminated quickly. Second, the temperature was increased from 250 to 1100 °C with a rise speed of 3 °C/min and a plateau of 60 min. During this step, organic matters could be removed (Figure 1).

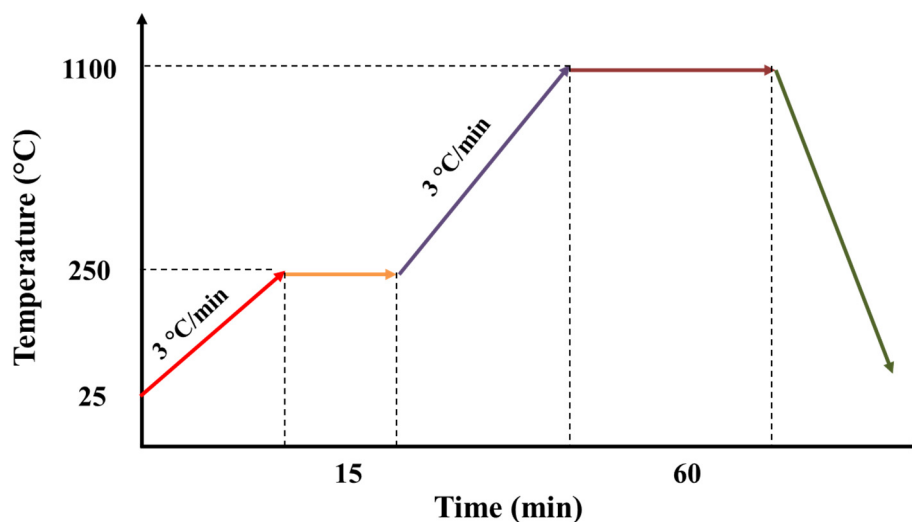


Figure 1. Thermal program used for the sintering of the support.

2.3. The Method of the Slip Casting Membrane Preparation

The method consisted of suspending zirconia and polyvinyl alcohol in distilled water and pouring the produced slip inside the porous support (Figure 2). The method results in the controlled diffusion process, which amounts to a simple loss of water from the suspension in the mass of the support; this causes the accumulation of zirconia particles on its surface. The support sintered with thermal sequences ensures that the material can withstand high pressures and chemical attacks. However, zircon oxide (ZrO_2) accumulated in the inner part of the tubular support provides the formation of selective permeable membrane.

The method of zirconia-based ceramic membrane preparation can be summarized in the following steps:

- Take 70% of the distilled water and add in 4% by weight of ZrO_2 powder to mix the mixture until a good homogeneous mixture was obtained.
- Place the mixture in an ultrasonic bath for 10 min to dispel the granules and dissolve the sediments.
- Then, add 26% polyvinyl alcohol (PVA) and mix for 12 h to obtain the suspension solution.
- The solution is poured into the support for 10 min and dried for 5 min.

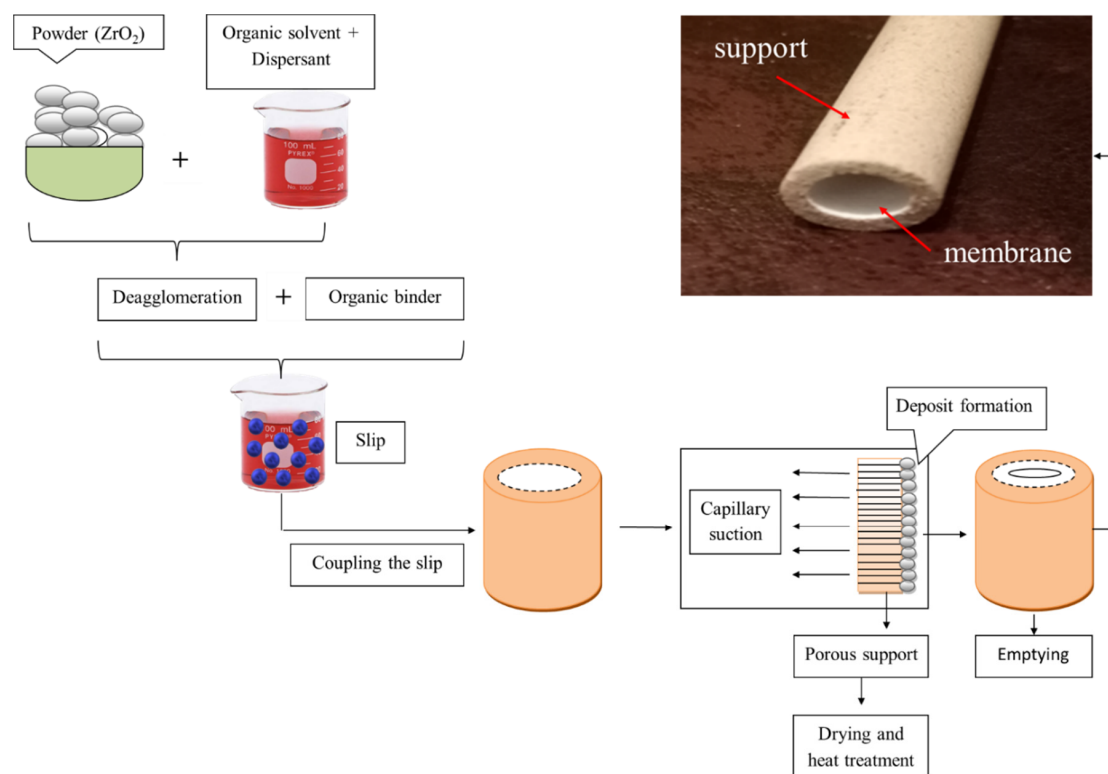


Figure 2. The method for preparing the slip casting membrane.

2.4. Experimental Setup of Filtration

The prepared zirconia-based ceramic membrane was used for the treatment of drinking water obtained from Oued El Athmania water treatment plant (Mila, Algeria). The filtration experiments were carried out using a tangential filtration system (Figure 3). The total volume of the reservoir was 5 L, and 3 L of drinking water was used for each experiment. The effective membrane area was 45 cm² and cross-flow velocity was 4.18 m/s. The concentrate was recycled back into the feed tank and the filtered water (permeate) was collected in an Erlenmeyer flask for analysis. The volume of filtrate was monitored as a function of time to determine the permeate flux (J_p).

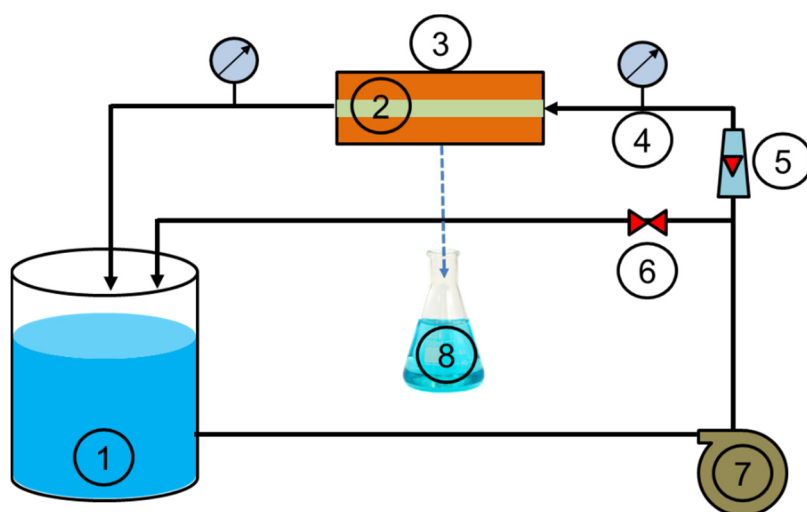


Figure 3. Experimental setup of the tangential filtration system (reservoir (1), tangential membrane (2), module (3), pressure gauge (4), flowmeter (5), valve (6), pump (7), permeate (8)).

2.5. Determination Method of Total Coliform Bacteria

Coliform bacteria filtration experiments were also carried out by prepared ceramic membrane. Coliform bacteria in water, thermo-tolerant coliforms, and *E. coli* were investigated and counted using the most probable number (MPN) technique in liquid medium. BCP (Bromocresol Purple) Lactose Broth Tubes were used for presumptive identification and enrichment of total coliforms, including thermotolerant coliforms. Water samples were collected in sterile glass bottles (1 L) in order to detect and count the final concentration of bacteria after filtration. The final reading was carried out according to the requirements of the MPN table, taking into account that *E. Coli* is a producer of gas and indole at 44 °C.

3. Results

3.1. Characterization of the Support and Zirconia-Based Ceramic Membrane

The characterizations of the support and zirconia-based ceramic membrane are given in Tables 2 and 3.

Table 2. The characteristics of the tubular kaolin support.

Properties	Support Material
Outside diameter	9 mm
Inside diameter	4.6 mm
Thickness	2.2 mm
Length	190 mm
Operating pH range	1–14
Washing pH range	1–14

Table 3. The characteristics of the tubular zirconia-based ceramic membrane.

Properties	Ceramic Membrane
Total area	$4.48 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Average pore diameter	0.2 μm
Operating pH range	1–14
Washing pH range	1–14

3.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy allows for the observation of the morphology and cavities of the membrane-support (inner and outer surfaces). It should be remembered that the slip casting membrane was deposited inside the tubular support. Figure 4A,B show the outer surface of the support material. It could be seen from the figures that there were large and irregular pores on the support layer. Figure 4C,D show the inner surface of the ceramic membrane. The layered structure of zirconia and the asymmetric distribution of the pores can be seen from the figures. Moreover, cross-section images of the tubular membrane are seen in Figure 4E,F. The outer surface of the support had wider cavities compared to the inner surface. These cavities can be considered to be an advantage for deposition or adhesion of the solution inside the module.

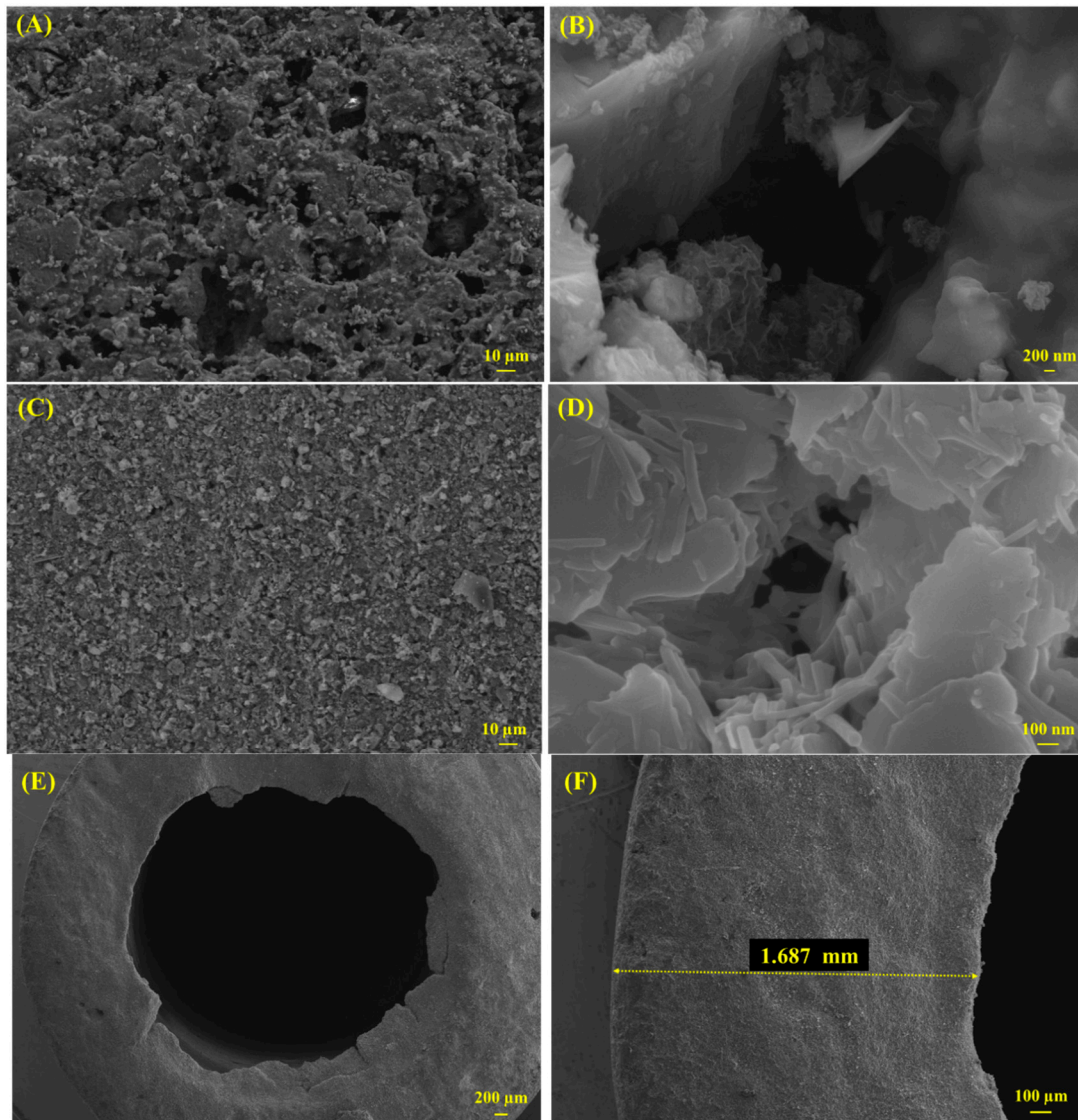


Figure 4. SEM images of the support and ceramic membrane (A,B): the outer surface of the support material; (C,D): the inner surface of the ceramic membrane; (E,F): cross-section of the tubular membrane.

3.1.2. X-ray Fluorescence (XRF)

The X-ray fluorescence analyses were carried out by a Panalytical Epsilon 3 spectrophotometer, for the evaluation of the most present elements in the membrane support. This energy dispersive X-ray spectrophotometer was connected to a computer using the Omnian analysis software. The sample was placed under helium flow during the analysis. Fluorescence X-ray spectra were recorded under different excitation conditions.

The use of a particular filter with a potential difference and a particular current allows for the better exploration of a particular region of the spectrum. For the support material, the first spectrum was realized with a potential difference (d_p) of 5.00 keV and a current of 1000 μ A (Figure 5A). It allowed us to explore the region of energies up to about 4 keV. For the zirconia-based ceramic membrane, the second spectrum was realized with a silver filter with a thickness of 100 μ , a d_p of 30.00 keV and a current of 300 μ A (Figure 5B). It allows the peaks of high energy to be observed. However, in this case, the peaks are strongly attenuated. From the spectrograms of Figure 5A,B, excitation energy spectra in the range of 1.486 to 1.597 keV and 1.739 to 1.836 keV corresponding to atoms (Al) and (Si), respectively, come from aluminum silicate (Al_2SiO_5) (the clay material). Moreover, in the spectrogram of Figure 5B,

the excitation energy spectrum of 15.744 keV corresponding to the zirconia atom (Zr) constituent of the zirconia oxide (ZrO_2) membrane was noted. Zirconia detected in the ceramic membrane showed that zirconia had entered the structure of the support material.

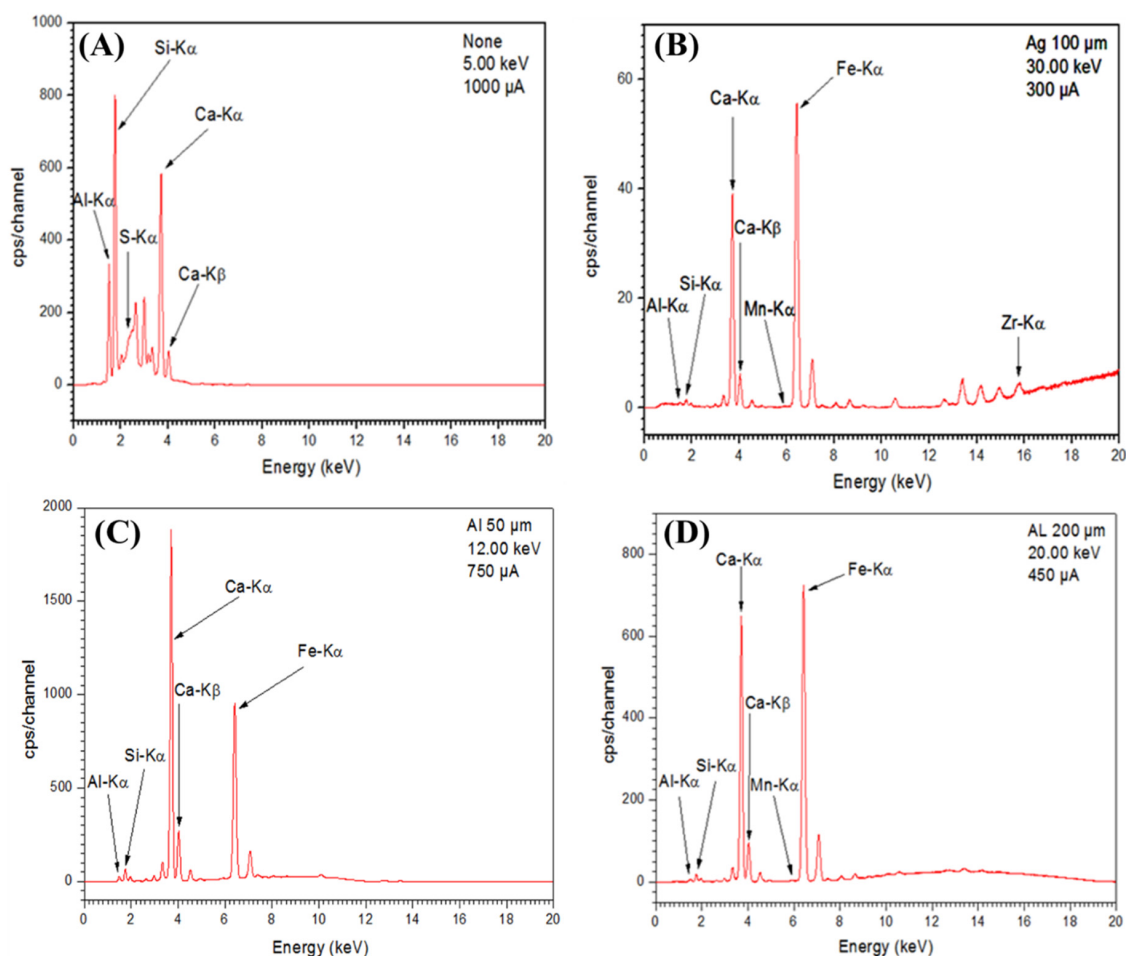


Figure 5. X-ray Fluorescence (XRF) spectrum of the support (A,C,D) and ceramic membrane (B).

It was also found from the spectrograms of Figure 5C,D, that the clay used in the preparation of the support contained other constituents such as Mn and Fe. We also noticed excitation energy spectra in the range of 3.5 to 4 keV, which confirmed the presence of the calcium (Ca). It composed the calcium oxide (CaO) by addition of calcite ($CaCO_3$) transformed into (CaO) during the heat treatment of the support paste.

3.1.3. X-ray Diffraction (XRD)

The support was characterized by a Panalytical Empyrian brand diffractometer operating under the following conditions: 40 mA, 45 kV with monochromatic radiation $K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ of copper, equipped with a goniometer and an X-ray detector.

Figure 6 represents XRD reflections of the support at a temperature of 1100 °C for 1 h. The main phase identified in the membrane support was the anorthite ($CaO, Al_2O_3, 2SiO_2$) which was a predominant phase. This phase was very important because of its promising physical and mechanical properties [5,29].

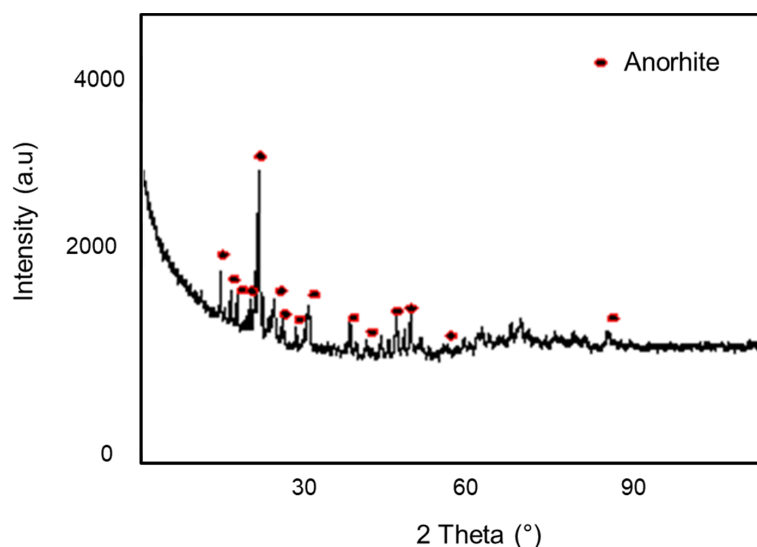


Figure 6. Diffractogram of the clay support.

3.1.4. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Infrared spectra were recorded on a spectrophotometer equipped with an ATR accessory (Jasco FT/IR-4000). Infrared spectroscopy is a tool for mineralogists to characterize the crystallinity of materials, by observing the relative intensities of the hydroxyl (OH) vibration bands and that of the Si-O, Si-O-Si, Al-OH and Al-O in their structures [30,31].

The IR spectrogram of the clay support represented by Figure 7 was divided into two main zones. The first peaks corresponded to high frequency bands (wave numbers) between 3700 and 2800 cm^{-1} , and the second peaks corresponded to the lower frequencies located in the 1500–500 cm^{-1} area. The high frequency bands (zone II) concerned the vibration of OH hydroxyls, while the low frequency bands (zone I) related to the Si-O, Si-O-Si, Al-OH-Al, Al-OH, and Al-O bond networks [32].

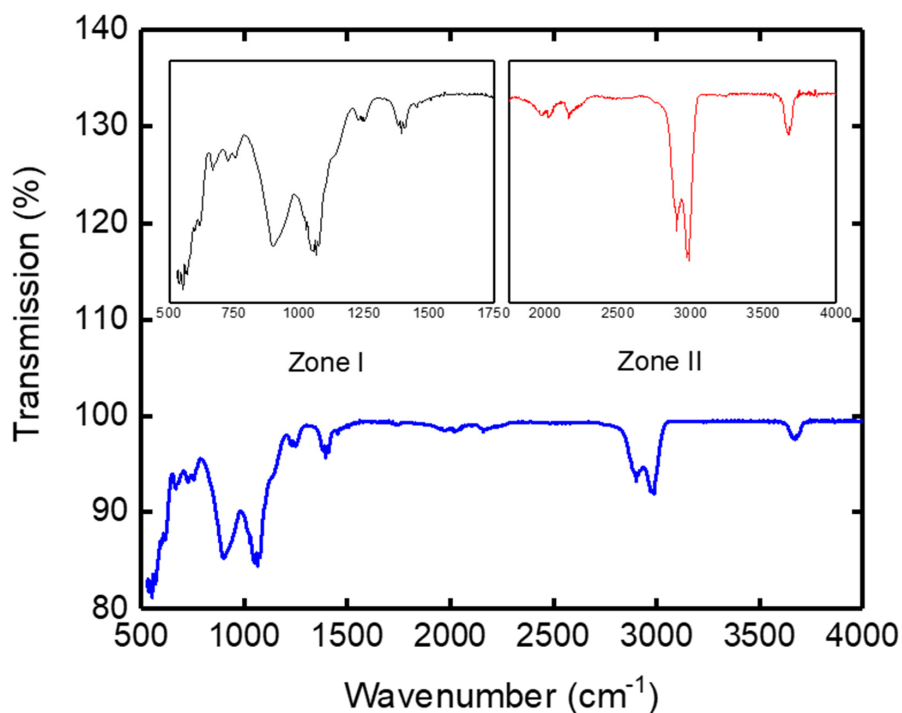


Figure 7. IR spectrogram of the support.

The wave numbers (ν) of peaks and the functional groups corresponding to kaolin are summarized in Table 4. According to Table 2, in correlation with the literature, it was found that the clay used as support contained the different chemical elements with different percentages, such as Si, Al, Fe' and bonds with hydroxyls, which has been confirmed by several authors [33–35].

Table 4. Attribution of vibration bands of IR spectra of clay materials.

Wave Number ν in (cm^{-1}) of the Clay Support	Wave Number ν in (cm^{-1}) Observed in Literature	Kaolin Band Assignment
3670	3695 3670	ν O-H interlayer ν O-H grain surface
1070	1096 1010–1033	ν Si-O ν Si-O-Si
897	875 937 912–915	Al-OH-Fe ³⁺ δ Al-OH-Al intern with Feuillet δ Al-OH-Al external with layer
780 760	800–778 757–700	Si-O of Quartz Al-OH
540	540	Al-O

3.1.5. Raman Spectroscopy

The Raman scattering spectra were collected by a Thermo Fisher DXR spectrometer equipped with an optical microscope, a three-grating monochromator (triple additive mode) and a CCD camera detector (Charge Coupled Device). The exciting radiation of a wavelength of 780 nm was delivered by the beam of a NIR diode laser. The beam was focused with a long frontal lens ($\times 100$ magnification) numerical aperture of 0.9 over 50 μm of the sample surface. The power irradiating the sample was about 10 mW. The scattered retro Raman spectrum was collected in confocal mode to avoid optical artifacts, particularly the signal from the glass slide above the sample cell. The spectral resolution was 1.9 cm^{-1} , with a precision on the measurement of the best wave number only 1 cm^{-1} .

Figure 8 represents the Raman spectrum of the clay support, where several bands were observed. We noticed the appearance of new spectra at 1694, 2080, and 3372 cm^{-1} , which express the vibrations of ν (C=O), Si-H, and OH, respectively [36].

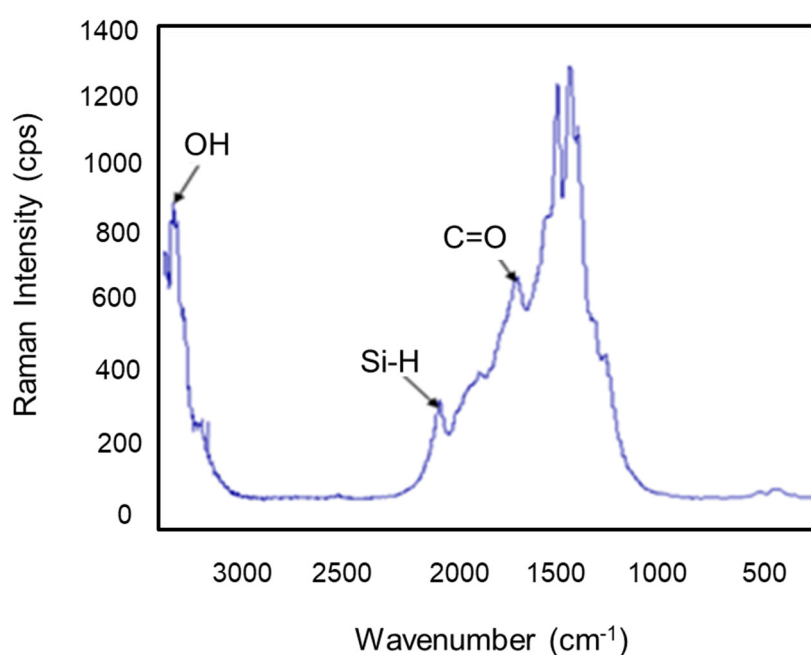


Figure 8. Raman spectrogram of the clay support.

3.2. Filtration Experiments

3.2.1. Permeate Flux Variation versus TMP and Time

Figure 9A shows that the permeate flux (J_p) of distilled water increases with the increase in the transmembrane pressure (TMP) according to the Darcy law [37]. The variations of the permeate flux (J_p) versus time using distilled and raw drinking water are presented in Figure 9B. According to the obtained results, it can be seen that the permeate flux for the distilled and the raw water were not of the same order. This behavior can be explained by the retention of certain matters by the ceramic membrane causing a blockage of the pores, which leads to the reduction of the amount of water passing through the membrane (permeate). The straight line for distilled water explains that the flow of water was constant over the filtration time. On the other hand, the permeate flux of raw drinking water decreased during the first 20 min and then became constant. It could be explained by there being a certain amount of suspended matter which had deposited on the surface of the membrane.

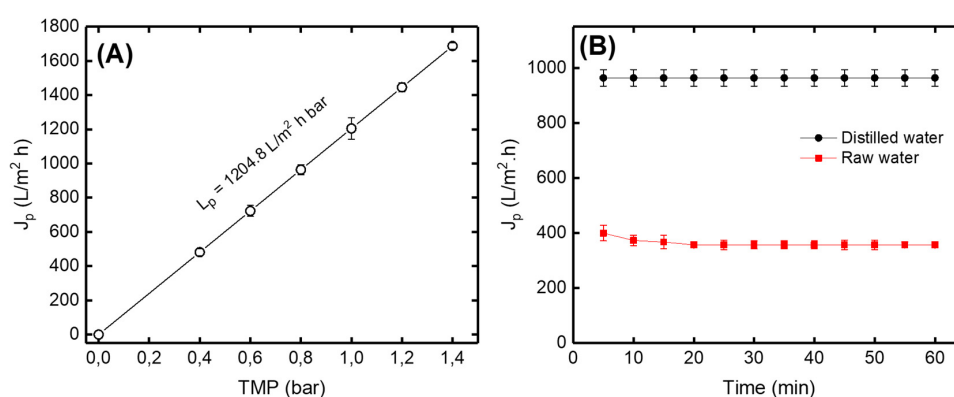


Figure 9. (A) Variation of permeate flux (J_p) of distilled water versus transmembrane pressure (TMP) (B) Variation of permeate flux of distilled and raw drinking water versus filtration time at TPM = 0.8 bar.

3.2.2. Turbidity Variation Versus Time

Turbidity was determined using a 2100Q portable turbidimeter proposed by Hach, with a tungsten filament lamp equipped with a two-detector ratio optical system for accurate results during routine analyses. It brings greater measurement sensitivity over a wider range of 0 to 1000 NTU. The suspended solid in water causes turbidity. The membrane filtration experiments were carried out for raw drinking water obtained from Oued El Athmania water treatment plant. The turbidity of raw drinking water increased in the concentrate versus filtration time because the water was completely recycled into the feed tank (Figure 10).

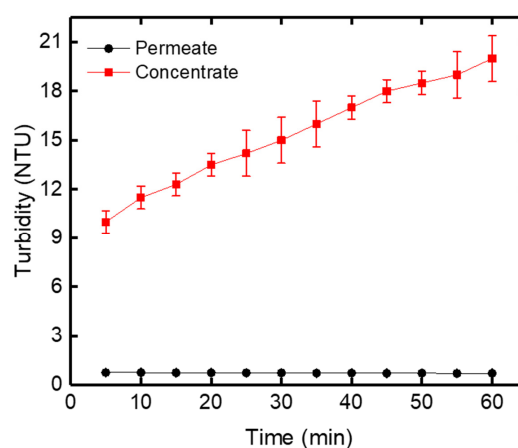


Figure 10. Turbidity variation of the permeate and concentrate versus filtration time at TMP = 0.8 bar.

The characterizations of raw drinking water, permeate and concentrate quality are presented in Table 5.

Table 5. The properties of raw drinking water, permeate and concentrate.

Physico-Chemical Parameters	Units	Raw Water	Permeate	Concentrate
pH	-	8.35	8.17	8.39
Conductivity	$\mu\text{S/cm}$	1120	1100	1133
Dissolved Salt Rate (DSR)	mg/L	617	610	631
Turbidity	NTU	8.10	0.69	21.10
Total hardness	mg/L	400	380	410
Phosphate (PO_4^{3-})	mg/L	0.07	0.00	0.16
Ammonium (NH_4^+)	mg/L	0.03	0.02	0.06
Nitrite (NO_2^-)	mg/L	0.0	0.0	0.0
Nitrate (NO_3^-)	mg/L	7.00	6.18	7.40
Ferrous iron (Fe^{2+})	mg/L	0.17	0.03	0.33
Manganese (Mn^{2+})	mg/L	0.1	0.0	0.7
Aluminum (Al^{3+})	mg/L	0.0	0.0	0.0
Zinc (Zn^{2+})	mg/L	0.43	0.30	0.60
Chloride (Cl^-)	mg/L	177.27	173.72	180.81
Calcium (Ca^{+2})	mg/L	84.17	80.16	92.18

3.2.3. Total Coliform Bacteria Variation versus Time

Biological tests of total coliform bacteria were also performed in this work to test the retention capacity of the ceramic membrane. *E. coli* are considered as indicators of the microbial quality of drinking water [38]. In the filtered water (permeate), the number of coliforms was equal to zero during 60 min filtration, which depicted that all of the total coliforms were rejected by the zirconia-based ceramic membrane (Figure 11). On the other hand, in the concentrated water, an increase in the number of total coliforms from 15 to 35 in 100 mL was obtained after 60 min of filtration.

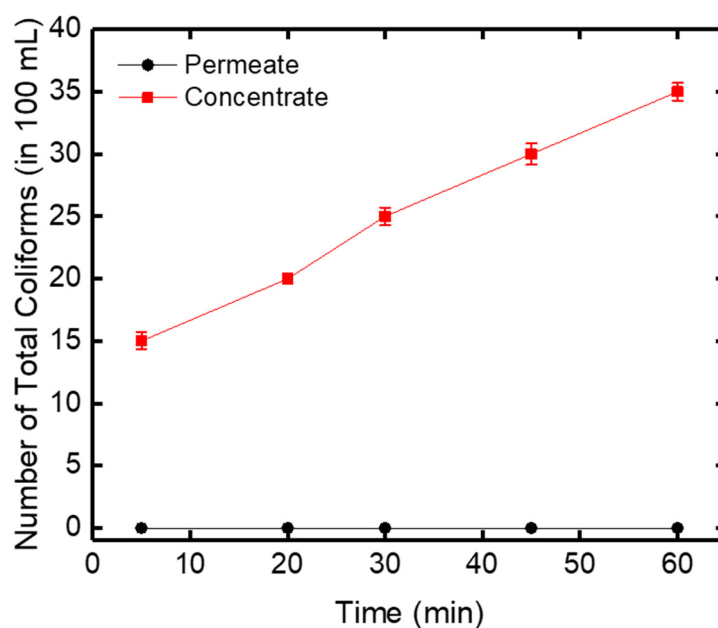


Figure 11. Evolution of the number of total coliforms in the permeate and concentrate and versus time.

4. Conclusions

In this work, a zirconia-based ceramic membrane with a tubular configuration was prepared by the casting method. The anorthite support, which had favorable physical and mechanical properties, was prepared by the extrusion method. The inner layer, containing smaller pores compared to the support, reduced the size of the pores and eliminated defects of the support. The membrane filtration results showed that there was an improvement in the physicochemical and bacteriological quality of raw drinking water. The prepared membrane retained all of the total coliforms. Using a ceramic membrane can help to obtain a good clarification, and can reduce the addition of chemical agents such as aluminum and chlorine used for coagulation and disinfection. These agents form an additional pollution, such as the presence of aluminum in the sludge from the settling basin, and an acceptable taste of water after the addition of a smaller amount of chlorine.

Author Contributions: This work was carried out by the contribution of all the authors cited in this paper; the author M.B. was interested to the experimental preparation of a Zirconia-based ceramic membrane. The other authors focused on the characterization of the membrane support; X-ray fluorescence (XRF) was devoted to B.K., X-ray diffraction and FTIR were carried out by F.B.; Raman Spectroscopy by Y.O.; the SEM and the experimental part of filtration, as well as the discussion of all the results were carried out by N.D., M.C. and M.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: We would like to thank Farhat Bouzerara Lecturer at the University of Jijel for his help to realize the ceramic membrane.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Lee, S.-H.; Chung, K.-C.; Shin, M.-C.; Dong, J.-I.; Lee, H.-S.; Auh, K.H. Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil. *Mater. Lett.* **2002**, *52*, 266–271. [[CrossRef](#)]
2. Oh, H.K.; Takizawa, S.; Ohgaki, S.; Katayama, H.; Oguma, K.; Yu, M.J. Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC. *Desalination* **2007**, *202*, 191–198. [[CrossRef](#)]
3. Emani, S.; Uppaluri, R.; Purkait, M.K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification. *Desalination* **2013**, *317*, 32–40. [[CrossRef](#)]
4. Bouazizi, A.; Saja, S.; Achiou, B.; Ouammou, M.; Calvo, J.L.; Aaddane, A.; Younssi, S.A. Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *132–133*, 33–40. [[CrossRef](#)]
5. Ghouil, B.; Harabi, A.; Bouzerara, F.; Boudaira, B.; Guechi, A.; Demir, M.M.; Figoli, A. Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications. *Mater. Charact.* **2015**, *103*, 18–27. [[CrossRef](#)]
6. Jana, S.; Purkait, M.K.; Mohanty, K. Preparation and Characterizations of Ceramic Microfiltration Membrane: Effect of Inorganic Precursors on Membrane Morphology. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *46*, 33–45. [[CrossRef](#)]
7. Verweij, H. Inorganic membranes. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, *1*, 156–162. [[CrossRef](#)]
8. Ismail, A.F.; Chandra Khulbe, K.; Matsuura, T. *Gas Separation Membranes*; Springer International Publishing: Berlin/Heidelberg, Germany, 2015; ISBN 978-3-319-01094-6.
9. Weir, M. Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral. *J. Membr. Sci.* **2001**, *182*, 41–50. [[CrossRef](#)]
10. Murray, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 207–221. [[CrossRef](#)]
11. Bouzerara, F.; Harabi, A.; Ghouil, B.; Medjemem, N.; Boudaira, B.; Condom, S. Elaboration and Properties of Zirconia Microfiltration Membranes. *Procedia Eng.* **2012**, *33*, 278–284. [[CrossRef](#)]
12. Yousefi, V.; Mohebbi-Kalhari, D.; Samimi, A. Ceramic-based microbial fuel cells (MFCs): A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 1672–1690. [[CrossRef](#)]
13. Xing, W.-H. Ceramic Membranes. In *Membrane-Based Separations in Metallurgy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 357–370; ISBN 9780128034279.

14. Zhang, S.; Wang, R.; Zhang, S.; Li, G.; Zhang, Y. Treatment of wastewater containing oil using phosphorylated silica nanotubes (PSNTs)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membrane. *Desalination* **2014**, *332*, 109–116. [[CrossRef](#)]
15. Kayvani Fard, A.; McKay, G.; Buekenhoudt, A.; Al Sulaiti, H.; Motmans, F.; Khraisheh, M.; Atieh, M. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination. *Materials (Basel)* **2018**, *11*, 74. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Das, B.; Chakrabarty, B.; Barkakati, P. Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 14326–14333. [[CrossRef](#)]
17. Goh, P.S.; Ismail, A.F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination* **2018**, *434*, 60–80. [[CrossRef](#)]
18. Suriyakumar, S.; Raja, M.; Angulakshmi, N.; Nahm, K.S.; Stephan, A.M. A flexible zirconium oxide based-ceramic membrane as a separator for lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 92020–92027. [[CrossRef](#)]
19. Wang, P. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2000**, *173*, 159–166. [[CrossRef](#)]
20. Zhou, J.; Chang, Q.; Wang, Y.; Wang, J.; Meng, G. Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *75*, 243–248. [[CrossRef](#)]
21. Zhong, J.; Sun, X.; Wang, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *32*, 93–98. [[CrossRef](#)]
22. Kroll, S.; Treccani, L.; Rezwan, K.; Grathwohl, G. Development and characterisation of functionalised ceramic microtubes for bacteria filtration. *J. Membr. Sci.* **2010**, *365*, 447–455. [[CrossRef](#)]
23. Krajewski, S.R.; Kujawski, W.; Dijoux, F.; Picard, C.; Larbot, A. Grafting of ZrO₂ powder and ZrO₂ membrane by fluoroalkylsilanes. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *243*, 43–47. [[CrossRef](#)]
24. Larbot, A.; Gazagnes, L.; Krajewski, S.; Bukowska, M.; Kujawski, W. Water desalination using ceramic membrane distillation. *Desalination* **2004**, *168*, 367–372. [[CrossRef](#)]
25. Kumar, R.V.; Ghoshal, A.K.; Pugazhenthii, G. Fabrication of zirconia composite membrane by in-situ hydrothermal technique and its application in separation of methyl orange. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *121*, 73–79. [[CrossRef](#)]
26. Erdem, İ.; Çiftçioğlu, M.; Harsa, Ş. Separation of whey components by using ceramic composite membranes. *Desalination* **2006**, *189*, 87–91. [[CrossRef](#)]
27. Dey, S.; Bhattacharya, P.; Bandyopadhyay, S.; Roy, S.N.; Majumdar, S.; Sahoo, G.C. Single step preparation of zirconia ultrafiltration membrane over clay-alumina based multichannel ceramic support for wastewater treatment. *J. Membr. Sci. Res.* **2018**, *4*, 28–33.
28. Abdullayev, A.; Bekheet, M.F.; Hanaor, D.A.H.; Gurlo, A. Materials and applications for low-cost ceramic membranes. *Membranes (Basel)* **2019**, *9*, 105. [[CrossRef](#)]
29. Zenikheri, F.; Harabi, A.; Boudaira, B.; Bouzerara, F.; Guechi, A.; Barama, S.-E.; Foughali, L.; Karboua, N. Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw materials. *Cerâmica* **2016**, *62*, 242–248. [[CrossRef](#)]
30. Kolli, M.; Hamidouche, M.; Fantozzi, G.; Chevalier, J. Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin. *Ceram. Int.* **2007**, *33*, 1435–1443. [[CrossRef](#)]
31. Ouali, A.; Sahnoune, F.; Belhouchet, H.; Heraiz, M. Effect of CaO addition on the sintering behaviour of anorthite formed from kaolin and CaO. *Acta Phys. Pol. A* **2017**, *131*, 159–161. [[CrossRef](#)]
32. Mukasa-Tebandeke, I.Z.; Ssebuwufu, P.J.M.; Nyanzi, S.A.; Schumann, A.; Nyakairu, G.W.A.; Ntale, M.; Lugolobi, F. The Elemental, Mineralogical, IR, DTA and XRD Analyses Characterized Clays and Clay Minerals of Central and Eastern Uganda. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2015**, *5*, 67–86. [[CrossRef](#)]
33. Macías-Quiroga, I.F.; Giraldo-Gómez, G.I.; Sanabria-González, N.R. Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent. *Sci. World J.* **2018**, *2018*, 1–11. [[CrossRef](#)]
34. Hosseini, S.A.; Niaei, A.; Salari, D. Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin. *Open J. Phys. Chem.* **2011**, *1*, 23–27. [[CrossRef](#)]
35. Johnston, C.T.; Elzea Kogel, J.; Bish, D.L.; Kogure, T.; Murray, H.H. Low-temperature Ftir Study of Kaolin-Group Minerals. *Clays Clay Miner.* **2008**, *56*, 470–485. [[CrossRef](#)]
36. Saikia, B.J.; Parthasarathy, G.; Borah, R.R.; Borthakur, R. Raman and FTIR Spectroscopic Evaluation of Clay Minerals and Estimation of Metal Contaminations in Natural Deposition of Surface Sediments from Brahmaputra River. *Int. J. Geosci.* **2016**, *7*, 873–883. [[CrossRef](#)]

37. Chikhi, M.; Meniai, A.-H.; Balaska, F.; Bencheikh-Lehocine, M. Modeling of the Ultrafiltration of a Dextran T500 Solution in a Tubular Membrane Module. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 501–506. [[CrossRef](#)]
38. Bottino, A.; Capannelli, C.; Del Borghi, A.; Colombino, M.; Conio, O. Water treatment for drinking purpose: Ceramic microfiltration application. *Desalination* **2001**, *141*, 75–79. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

The Investigation of Organic Binder Effect on Morphological Structure of Ceramic Membrane Support

Mohamed Boussemghoune ^{1,2}, Mustapha Chikhi ¹, Yasin Ozay ², Pelin Guler ³, Bahar Ozbey Unal ⁴ and Nadir Dizge ^{2,*}

¹ Department of Environmental Engineering, Salah Boubnider Constantine 3 University, Constantine 25000, Algeria; mohamed.boussemghoune@univ-constantine3.dz (M.B.); mustapha.chikhi@univ-constantine3.dz (M.C.)

² Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin 33343, Turkey; yasinozay@mersin.edu.tr

³ Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin University, Mersin 33343, Turkey; pelinguler@mersin.edu.tr

⁴ Department of Environmental Engineering, Gebze Technical University, Kocaeli 41440, Turkey; bozbey@gtu.edu.tr

* Correspondence: ndizge@mersin.edu.tr

Received: 24 March 2020; Accepted: 1 May 2020; Published: 6 May 2020



Abstract: In this study, we investigated the effect of different organic binders on the morphologic structure of ceramic membrane support. Natural raw clay material (kaolin) was used as the main mineral for ceramic membrane support. The physical and chemical properties of kaolin powder and the supports were identified by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET), thermo gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), particle size and zeta potential distribution. Based on the XRF test, the main composition of kaolin powder was SiO₂ (47.41%) and Al₂O₃ (38.91%), while the rest were impurities. The FTIR spectra showed the functional groups of Si-O and Al-O. The XRD diffractogram of natural raw clay powder identified kaolinite and nacrite were the main mineral phase whereas muscovite and quartz were detected in small quantities in the sample. After prepared the ceramic membrane supports, XRD diffractogram showed that anorthite and gehlenite were detected as the main mineral phases for ethylene glycol (EG), gelatin, methocel and for polyethylene glycol (PEG), respectively. According to BET analyses, the maximum and the minimum pore width were obtained for PEG and gelatin organic binders.

Keywords: organic binder; natural clay; kaolin; ceramic support; characterization

1. Introduction

Polymers and ceramics were the main materials that were used for the fabrication of the membranes. Polymeric membranes were preferred due to their low cost and flexible usages compared to ceramic membranes [1]. However, the usage area of ceramic membranes has been started to increase day by day due to their high porosity, high-temperature resistance, good corrosion resistance, high chemical stability, the possibility of regeneration and long lifespan [2–4].

Generally, ceramic membranes consist of at least one or more powders, such as kaolin, feldspar, natural corundum, quartz and binders and other additives. Recently, many authors have focused their research on the development of low cost ceramic membranes based on natural materials such as apatite powder, natural raw clay, graphite, phosphates, dolomite and kaolin [5,6]. Kaolin has a wide

usage area to prepare ceramic membrane support or filtration layer due to its cheapness and the main components of the kaolin, which are Al_2O_3 and predominantly SiO_2 [7,8].

Kaolin has an extensive uses and applications in the industry such as filler, extender, ceramic raw material and pigment. Moreover, it is a significant raw material to refractories and to catalyst, cement and fiberglass industries [9,10]. Alumina can also be produced by hydrochloric acid treatment of kaolin clays [11]. The increasing demand for aluminum worldwide increases the interest in marginal technologies to produce alumina from clays. The new technologies have been developed so far. For example, a method of alumina production based on hydrochloric acid processing of kaolin clays was developed and physico-chemical properties of alumina obtained by the hydrochloric acid technology were investigated [11]. The extraction of alumina from the kaolin was also obtained through the leaching process, using aqueous solutions of sodium carbonate as a leaching agent [12].

The major materials for ceramic membranes comprise alumina (Al_2O_3), silicon oxide (SiO_2), zirconia (ZrO_2), titanium oxide (TiO_2), etc. [13]. Membrane morphology, mechanical strength and filtration performance of the ceramic membranes can be optimized by the addition of pore-forming materials, binders and other additives [14,15]. Although many reviews on selective membrane layers have been reported in the literature, there were not enough reviews on characterization of ceramic support [16,17]. Therefore, binders play important roles in the manufacturing of ceramic support and some of the reviews focused on the preparation of ceramic support with different binders [16,18]. Binders are used for the enhancement in the plasticity of the feed composition or improvement in the support layer of the ceramic membrane [16]. Optimization of the binder concentration and sintering temperature ensure the uniformity of the membrane morphology [19,20]. Organic binders like polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG), polyethylene oxide (PEO) and inorganic polymers such as sodium metasilicate and boric acid can be used as binders for the ceramic membrane support layer. Jana et al. investigated the effect of various inorganic binders such as sodium carbonate, sodium metasilicate and boric acid on ceramic membrane properties and they observed that the mechanical strength of the ceramic membrane increased by the addition of binding materials while the excess amounts of binding materials caused the ceramic membrane to stick on the furnace floor [21]. In addition, it has been reported that the addition of boric acid increased membrane strength more than sodium metasilicate [21]. Additionally, it was shown that binders have a significant effect on both membrane porosity, water resistance of the compounds and membrane strength [22]. In another study, the effect of binder addition was investigated on microstructure, mechanical behavior and electrical properties of NiO-added $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80})\text{O}_3$ ceramics. It was reported that the NiO addition weakened the dielectric relaxor behavior and improved the piezoelectric properties of the ceramics [23].

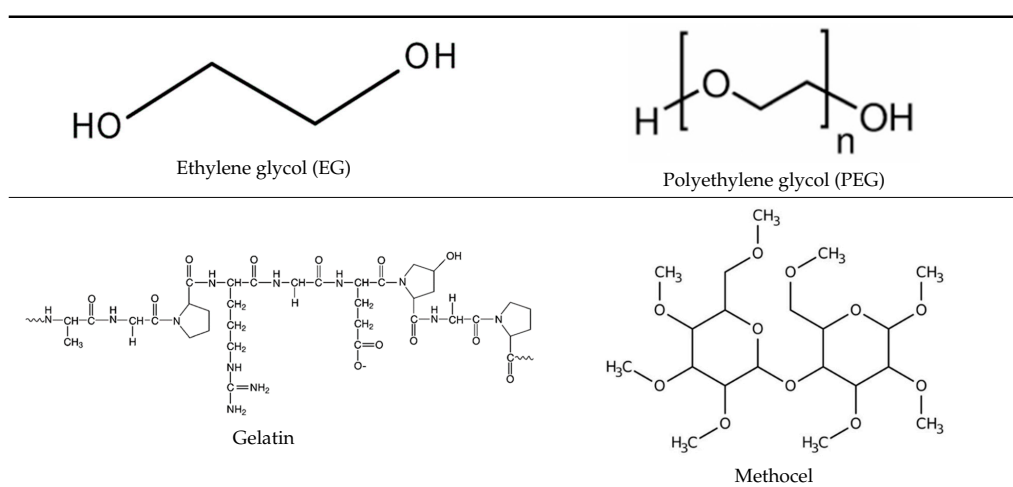
Generally, organic binders are made from polymers with more or less long chains where polar groups are present. Organic binders are also used in glazes and engobes to provide good adhesion to the ceramic surface, prevent sedimentation, as well as improve rheological properties. It is clear from the above literature that binders play especially important roles in ceramic membrane production. It is well known that membrane morphology is a key parameter in ceramic membrane production and binder plays an important role. Therefore, it is important to add binders and optimize binder content that affects membrane morphology [16]. We believe that organic binder types also are vital parameters for obtaining uniformity in the membrane texture, such as providing equal range of pores. Although there are many studies that investigated the effect of dominantly inorganic binders on membrane properties in the literature [16,20,24,25], this is the first comprehensive study that examined the effect of different organic binders on the properties of the ceramic membrane support. In this study, we investigated the effect of four different organic binders (methocel, PEG, gelatin and ethylene glycol) on the ceramic membrane support morphology and characterization such as specific surface area, pore size distribution and chemical phases composition. Kaolin was used as a natural raw clay material which is predominantly located in Mersin province, south-east of Turkey.

2. Material and Methods

2.1. Natural Raw Clay (Kaolin) Material

The natural raw clay material (kaolin) was kindly provided from NG Kütahya Ceramic, Kütahya, Turkey. NG Kütahya ceramics factory realizes Turkey's largest ceramics production. The production ranges from 10 cm x 20 cm to 120 cm x 240 cm dimensions, as floor-wall tiles, glazed porcelain and glass mosaics. The kaolin was sieved pass through a 325-mesh screen, then <math><45\ \mu\text{m}</math> kaolin powders were obtained and used for further experiments. Starch was purchased at a local market. Calcium carbonate, methocel, gelatin, polyethylene glycol (PEG) and ethylene glycol (EG) was purchased from Sigma-Aldrich. When the literature was researched, we noticed that these four organic binders were used extensively. For this reason, these organic binders were selected in this study. The chemical formula of organic materials used as a binder are given in Table 1.

Table 1. The chemical formula of organic materials.



2.2. Preparation of Mixture for Ceramic Membrane Supports

In this work, we used two inorganic raw materials (kaolin and calcium carbonate), one organic plasticizer (starch) and four different organic binders (methocel, gelatin, polyethylene glycol and ethylene glycol) (Figure 1). After mixing the kaolin (70%), calcium carbonate (25%), starch (2%) and organic binders (3%), 3.5 g of powder mixture was weighed and poured into the press mold with a diameter of 4 cm. Then, 6 tons of pressure was applied by manual hydraulic pressing (MSE Technology) to obtain circular ceramic membrane supports.

2.3. Sintering Process of Ceramic Membrane Supports

After the pressing step, pelleted samples were put into the sintering tables and were placed into the oven for sintering process. The samples were sintered at high temperature by using furnace (Protherm PLF 160/9) to improve the strength of the membrane supports. First, the temperature was increased (250 °C) at heating rate of 2 °C/min. Second, the temperature was increased to 1200 °C at heating rate of 5 °C/min. Finally, they were allowed to cool spontaneous up to room temperature. The sintering process are given in Figure 2.

2.4. Characterization Methods

X-ray Fluorescence (XRF) analysis of kaolin powder was used to determine the elemental composition of kaolin. The samples were loaded in the XRF instrument (Rigaku, ZSX Primus II) for elemental analysis. The instrument was operated at maximum voltage and current 60 kV and 1 mA, respectively, to generate the X-rays.

The mineralogical analysis of kaolin powder was characterized by X-ray Diffraction (XRD) (Bruker Smart Apex II Quazar). This technique identifies the crystalline phases present in our raw natural clay material. The measurement was made by a diffractometer having a Cu cathode of wavelength $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, equipped with a goniometer and X-ray detector was operated under the following conditions (40 kV, 40 mA). The samples were subjected to X-ray diffraction in 2θ angles ranging from 5 to 80° with a step size of 0.05 degrees and scanning rate 1° per minute.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface analysis is regarded to be an important characterization technique for ceramic membrane support to explain the physical adsorption of gas molecules on the solid surface and to measure of the specific surface area of membranes. The samples for surface area analysis were dried initially at 100°C for 3 h prior outgassing and BET isotherm studies were performed in the relative pressure range of 0.1 to 1.0 (Micrometrics Surface Area and Porosity, TriStar II).

The particle size distribution was determined by a particle analyzer from Malvern Instruments (Malvern Zetasizer equipped with MPT-2 Titrator, Nano ZS), over a range of 0.01 to $3000 \mu\text{m}$. The device makes it possible to obtain a distribution curve for the sizes of suspended particles.

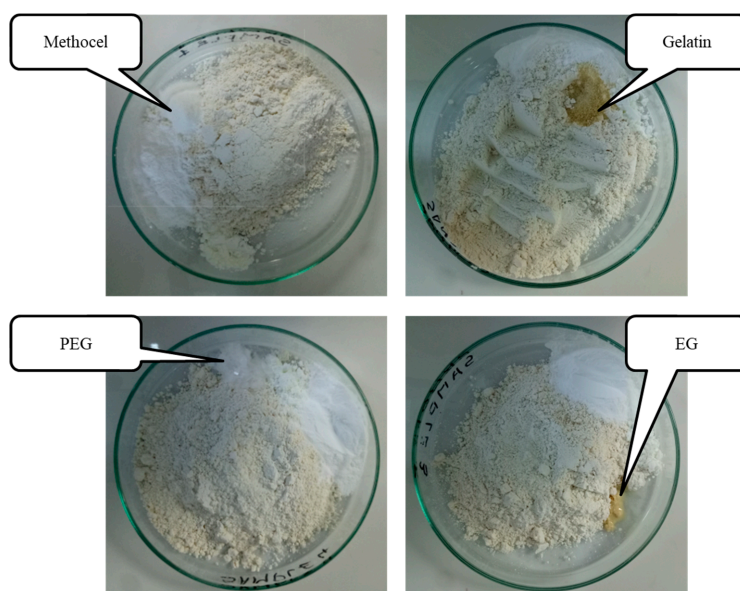


Figure 1. Different organic binders used in the mixture during the preparation of the ceramic membrane support.

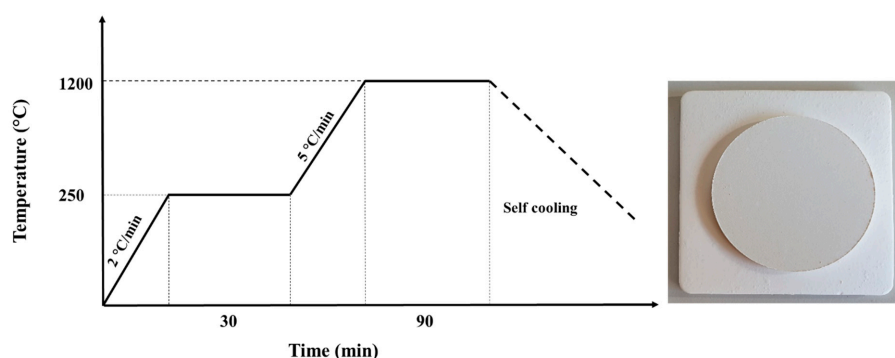


Figure 2. Sintering process of ceramic membrane supports.

The structural compositions of the ceramic membrane supports were studied by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) Spectroscopy in the wave numbers ranging from 450 – 4000 cm^{-1} (Perkin Elmer).

All the membrane samples for SEM analysis (Zeiss, Supra 55) were washed three times with deionized water and dried for 10 h to remove the trace amount of solvent and moisture. The specific

slot in specimen chamber was covered with carbon tape and membrane was simply attached onto it. Samples were coated with platinum by low vacuum sputter coating in order to increase the conductivity of the membranes and to obtain superior image quality.

Membrane samples were used for TGA analyses (Mettler Toledo) after pre-heating at 100 °C to remove loosely bound moisture. Samples were subjected to maximum of 800 °C, at gas flow rate of 45 mL/min and a consistent temperature ramp of 5 °C/min.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Kaolin Powder

The composition of kaolin powders was analyzed using XRF and the results are shown in Table 2. The kaolin was mainly composed of SiO₂ (47.41%) and Al₂O₃ (38.91%) minerals. However, there were still many impurities in the kaolin powders such as Fe₂O₃, MgO, K₂O, CaO, Na₂O, P₂O₅, TiO₂.

Table 2. Chemical compositions of kaolin powders composition based on XRF analysis.

Compound	Value	Unit
Loss on ignition	12.91	%
SiO ₂	47.41	%
Al ₂ O ₃	38.91	%
K ₂ O	1.37	%
Fe ₂ O ₃	0.66	%
MgO	0.25	%
Na ₂ O	0.10	%
CaO	0.05	%
TiO ₂	0.05	%
P ₂ O ₅	0.02	%

The composition of the kaolin powders was done by comparing the peak intensity position (2θ) in the sample X-ray diffraction contained in the Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS). The peak intensity of the kaolin powders is shown in Figure 3. The powder consisted mainly of minerals associated with kaolinite, nacrite and other phases like muscovite and quartz. The intensities of this diffractogram showed that kaolinite and nacrite were the dominant phases where the peaks appear at 2θ (°) = 12.38°, 24.94° and 62.28°.

Figure 4 shows the particle size and zeta potential distribution of kaolin powder sieved pass through a 325-mesh screen. The particle size distribution was determined as 5.67 ± 0.045 μm using the Mastersizer 2000 software (Figure 4A). The zeta potential distribution was calculated as −17.93 ± 1.57 mV (Figure 4B).

The infrared spectra of kaolin powders are represented in Figure 5 and the spectral positions are tabulated in Table 3.

Table 3. Comparative peak positions of infrared spectra (in cm^{−1}) with possible assignments.

Wavenumber (cm ^{−1}) of Our Kaolin	Wavenumber (cm ^{−1}) of Observed in Literature	Assignments	References
3685	3650–3695	νO-H, octahedral	[26]
3620	3598–3640	νO-H of hydration of water	[27]
1735	1639–1820	νO-H buckling vibrations	[27]
1117	1108	Si-O-Si	[28]
1010	1010–1022	strong Si-O-Si	[29]
1000	970	Si-O-Si	[28]
908	912–915	Si-OH	[26]
745	621–884	Al-OH	[30]

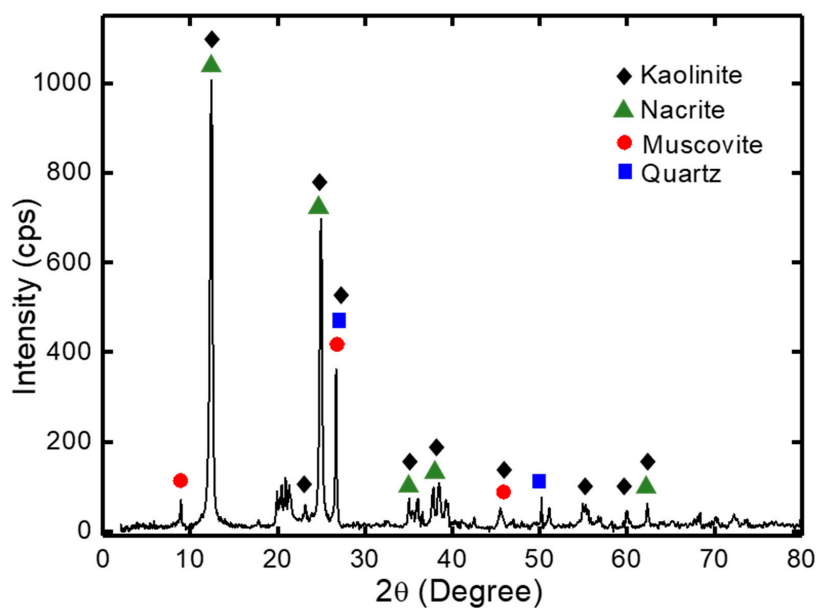


Figure 3. X-ray diffractogram of kaolin powders.

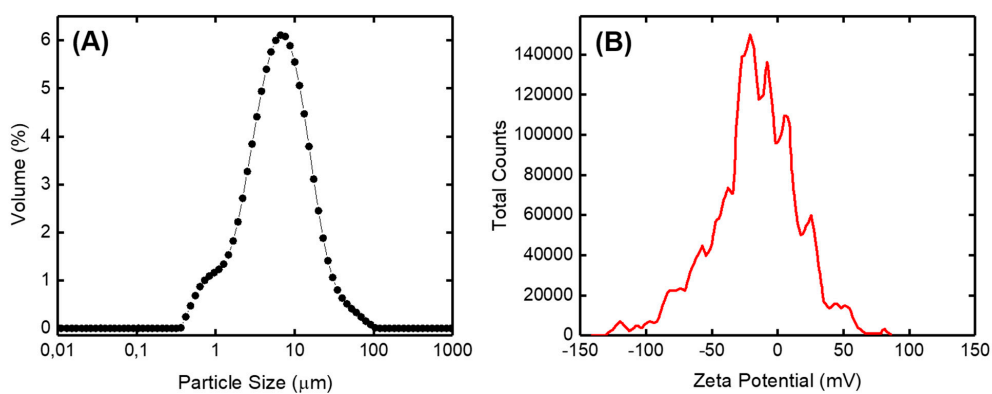


Figure 4. (A) Particle size distribution and (B) zeta potential distribution of kaolin powders.

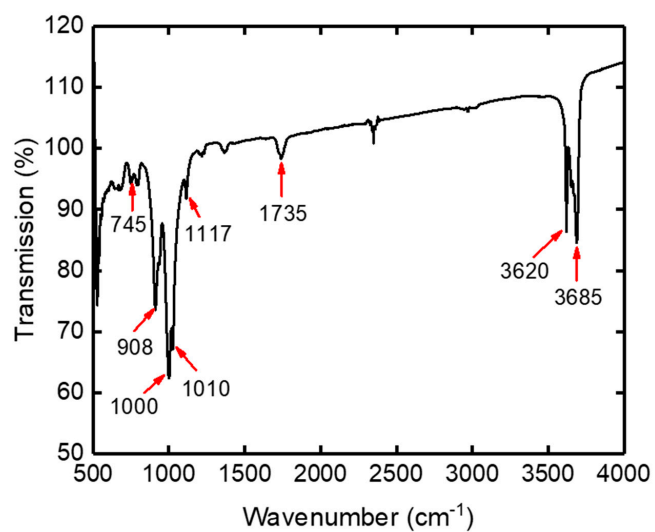


Figure 5. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of kaolin powders.

3.2. Characterization of Ceramic Membrane Supports

The prepared ceramic membrane supports using four different organic binders were also characterized to investigate morphologic difference. Figure 6 shows the X-ray diffractograms of ceramic membrane support prepared by using different organic binders. We noticed that some certain peaks detected in kaolin powders disappeared in the ceramic membrane support diffractograms after sintering at 1200 °C. The kaolinite and nacrite minerals were transformed to other minerals with the presence of calcium carbonate by using the different organic binders. The absorption peaks of mineral quartz were appeared at $2\theta = 26.46^\circ$, 26.72° , 26.24° and 26.57° for EG, PEG, gelatin and methocel organic binders, respectively. Anorhite ($2\theta = 27.86^\circ$) was detected when EG, gelatin and methocel were used as the organic binder. However, gismondine ($2\theta = 26.72^\circ$), gehlenite ($2\theta = 31.56^\circ$) and albite ($2\theta = 28.03^\circ$) were detected for PEG and methocel organic binders, respectively (Figure 6). XRD results showed that organic binders affected ceramic membrane support structure.

Figure 7 shows the complete adsorption and desorption curves with the nitrogen adsorption–desorption isotherm at 423 K for 90 min for all ceramic membrane supports prepared with different organic binders. The specific surface areas obtained from the BET method were calculated as 7.432, 10.403, 10.625 and 11.718 m²/g for gelatin, methocel, PEG and EG, respectively, which was valid within a relative pressure between 0.1–1.0. From the adsorption–desorption isotherm patterns, it could be interpreted that no hysteresis was observed and hence we could assume pores of the supports were cylindrical in shape.

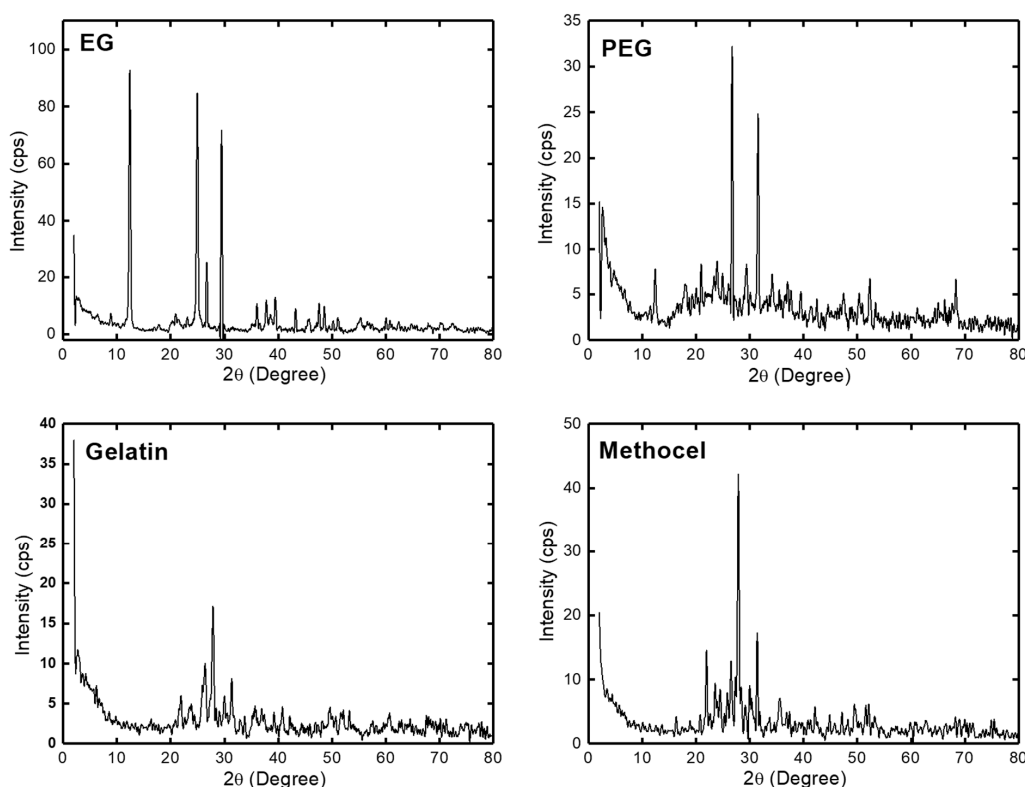


Figure 6. X-ray diffractogram of ceramic membrane supports prepared with different organic binders.

Pore size distribution was determined by gas adsorption techniques from the gas adsorption isotherm [31,32]. Table 4 shows the pore width distribution value of kaolin powder and ceramic membrane supports using the BJH method based on a discrete analysis of the desorption branch of the isotherm. The results showed that pore width of the ceramic membrane supports decreased after pressing and sintering. The maximum and the minimum pore width were obtained for PEG and gelatin organic binders.

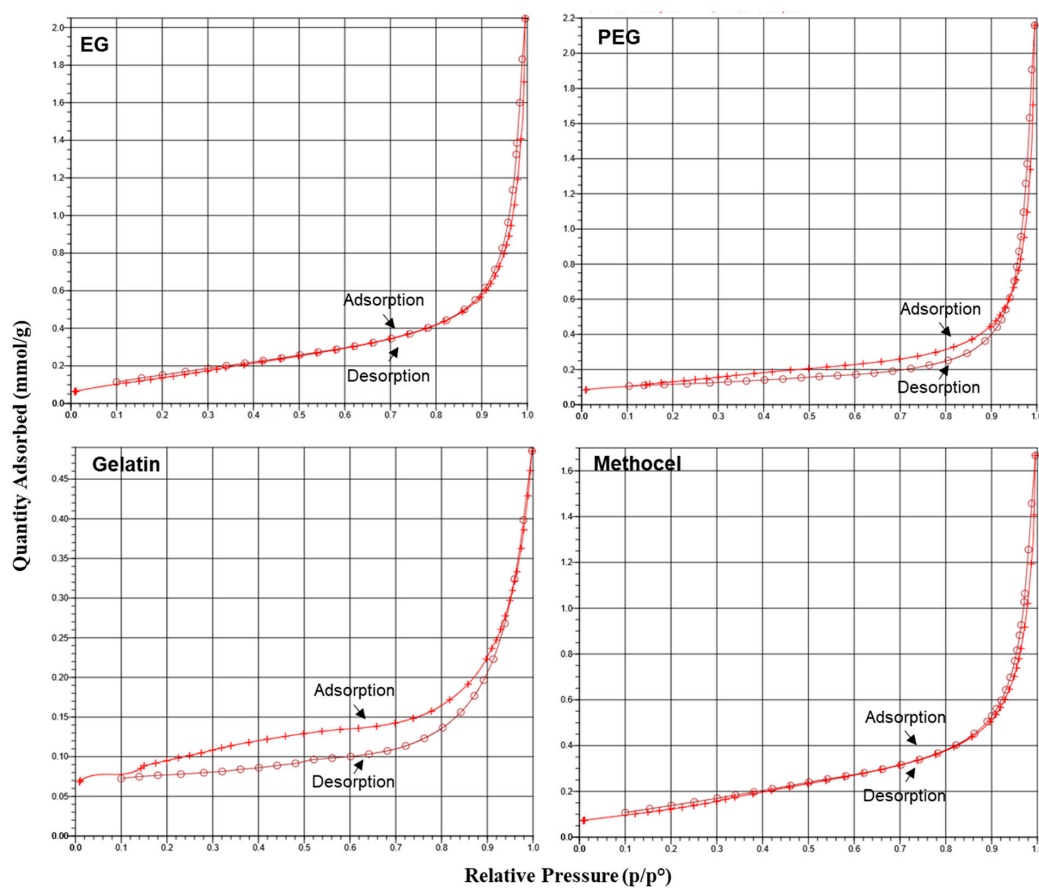


Figure 7. Adsorption–desorption isotherm of the ceramic membrane supports.

Table 4. Pore width distribution of kaolin powder and ceramic membrane supports.

Organic Binder Name	Pore Width (Å)
EG	149.340
PEG	204.899
Gelatin	103.608
Methocel	137.030
Kaolin powder	317.984

In this study, optical microscope and SEM imaging techniques were used to characterize the defects generated by different organic binders. The images obtained from the optical microscope showed that certain particles with different dimensions did not bind and certain pores were formed after sintering of ceramic membrane supports when organic materials were used as a binder (Figure 8). We can say that the incorporation of methocel reduced the vacuum fractions in the ceramic membrane support compared to other organic binder.

The morphologic analysis of the ceramic membrane supports using SEM is presented in Figure 9. Some big holes were detected for gelatin organic binder. The distribution of gelatin in the mixture was difficult due to the larger size of its molecular weight and chain length. Therefore, its low homogeneous distribution may have caused large holes after combustion. Moreover, when considering at the structure of organic binders, methocel was nonpolar, EG and PEG were polar. EG and methocel can be considered as short chain binders which were adsorbed on the surface of kaolin particles easily than PEG and gelatin which were long chain binders. Therefore, water elimination may be easier during drying when non-polar and relatively short-chain methocel was used as the binder and it may create more homogeneous pore structure than others. However, it could be seen that the pores onto

the support were uniform when methocel was used as the binder due to its strong deflocculating properties. Moreover, the pores were less connected to each other compared to EG and PEG binders.

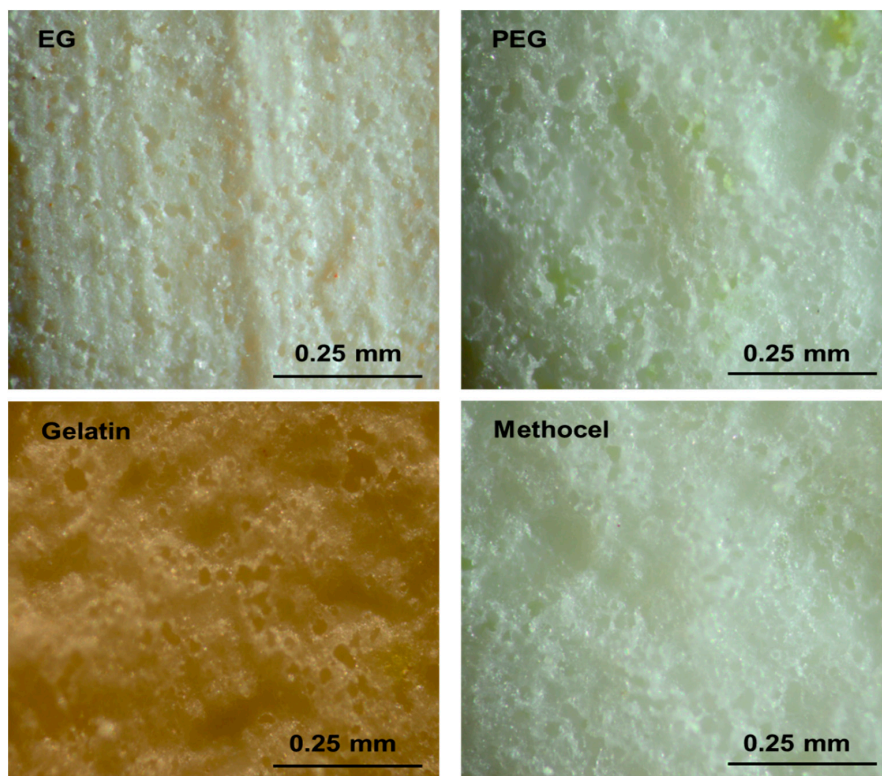


Figure 8. Optical microscope images of ceramic membrane support (magnification: 20 \times).

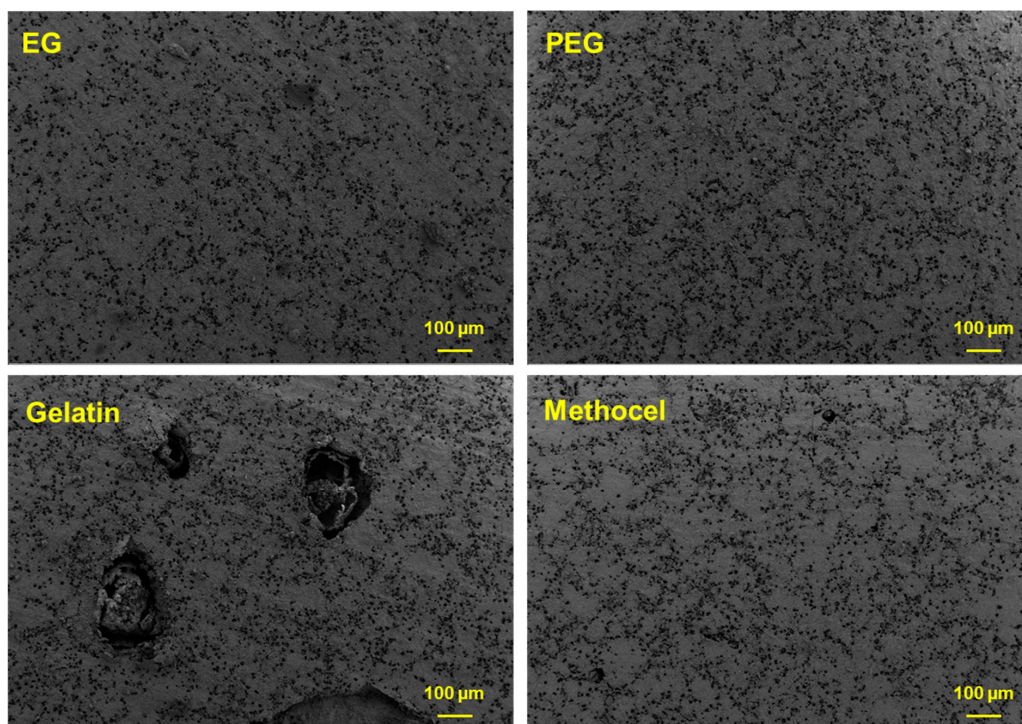


Figure 9. SEM images of ceramic membrane supports.

To understand all the physical and chemical transformations that occur in ceramic membrane support, thermal gravimetric analysis (TGA) proves to be the suitable technique. Figure 10 presents

TGA of ceramic membrane supports prepared with different organic binders from room temperature to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min. There were two weight losses corresponding to total weight of initial weight of samples (Figure 10). The first weight loss from 25 to 350 °C was due to removal of adsorbed water and organic binders (EG, PEG, gelatin, methocel). The second weight loss from 350 to 550 °C corresponds to the dehydroxylation of structural hydroxyl groups due to the transformation of kaolinite into metakaolinite. TGA results showed that the most mass loss was observed for the gelatin.

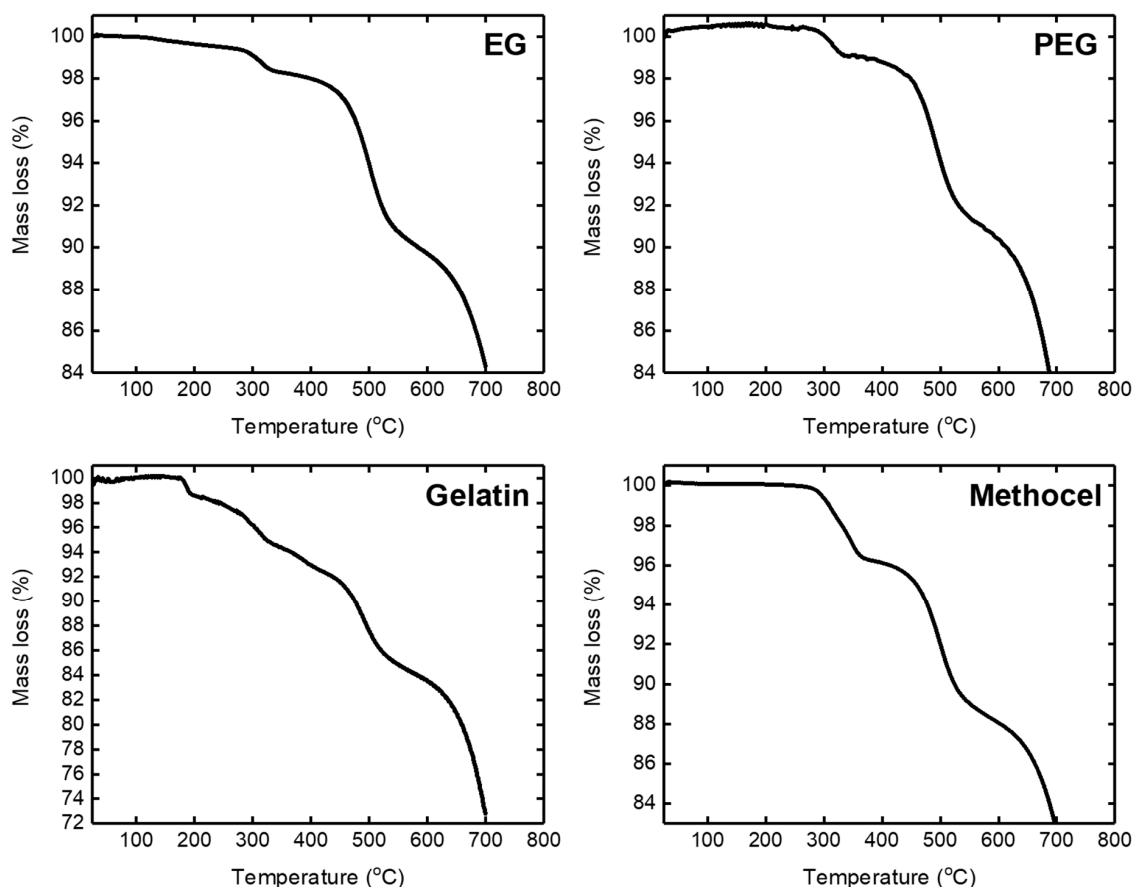


Figure 10. TGA of ceramic membrane supports.

4. Conclusions

In the pressing process of powders, adding organic binders makes possible a forming method that was independent of the plasticity. The natural raw clay material (kaolin) was used preferentially because of its specific properties and low cost for preparation of ceramic membrane support. The effect of different organic binders on morphologic structure of ceramic membrane support was investigated. XRD results showed that organic binders affected ceramic membrane support structure. TGA results showed that the most mass loss was observed for the gelatin. SEM results also showed that gelatin generated defects in ceramic membrane support when used as the organic binder. Among the binders, methocel was supplied the best uniformity of pores. According to the analyses, it can be concluded that the chemical structure and properties such as length of polymer chain, molecular weight, polarity, viscosity, etc. of the organic binders have a significant effect on the ceramic membrane support structure.

Author Contributions: This present work was carried out by the contribution of all the authors cited in this article. N.D. and M.C. conceived the original idea. M.B. carried out the experimental preparation of ceramic membrane supports. Moreover, N.D. encouraged Y.O. and P.G. to investigate the morphologic structure of ceramic membrane support. X-ray diffraction and FTIR analyzes were also performed by B.O.U., who wrote the results of this section in the article. N.D. and M.C. conceived of the presented idea and planned the experiments. M.B., Y.O. and P.G. contributed to ceramic membrane supports preparation. N.D. took the lead in writing the manuscript. All authors

provided critical feedback and helped shape the research, analyses and manuscript. All authors discussed the results and contributed to the final manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Hofs, B.; Ogier, J.; Vries, D.; Beerendonk, E.F.; Cornelissen, E.R. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *79*, 365–374. [[CrossRef](#)]
2. Majouli, A.; Younsi, S.A.; Tahiri, S.; Albizane, A.; Loukili, H.; Belhaj, M. Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. *Desalination* **2011**, *277*, 61–66. [[CrossRef](#)]
3. Bouzerara, F.; Harabi, A.; Ghoul, B.; Medjemem, N.; Boudaira, B.; Condom, S. Elaboration and Properties of Zirconia Microfiltration Membranes. *Procedia Eng.* **2012**, *33*, 278–284. [[CrossRef](#)]
4. Malik, N.; Bulasara, V.K.; Basu, S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 6889–6898. [[CrossRef](#)]
5. Rekik, S.B.; Bouaziz, J.; Deratani, A.; Beklouti, S. Study of Ceramic Membrane from Naturally Occurring-Kaolin Clays for Microfiltration Applications. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2017**, *61*, 206. [[CrossRef](#)]
6. Kadiri, C.; Harabi, A.; Bouzerara, F.; Foughali, L.; Brihi, N.; Hallour, S.; Guechi, A.; Boudaira, B. Preparation and properties of tubular macroporous ceramic membrane supports based on natural quartz sand and dolomite. *J. Aust. Ceram. Soc.* **2019**. [[CrossRef](#)]
7. Hou, Z.; Cui, B.; Liu, L.; Liu, Q. Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 17254–17258. [[CrossRef](#)]
8. Abdullayev, A.; Bekheet, M.; Hanaor, D.; Gurlo, A. Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes. *Membranes* **2019**, *9*, 105. [[CrossRef](#)]
9. Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C. Layered Double Hydroxides. In *Developments in Clay Science*; Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2006; pp. 1021–1095. ISBN 0080441831.
10. Murray, H.H. Kaolin Applications. In *Applied Clay Mineralogy—Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*; Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2006; pp. 85–109. ISBN 9780444517012.
11. Pak, V.I.; Kirov, S.S.; Nalivaiko, A.Y.; Ozherelkov, D.Y.; Gromov, A.A. Obtaining alumina from kaolin clay via aluminum chloride. *Materials* **2019**, *12*, 3938. [[CrossRef](#)]
12. ElDeeb, A.B.; Brichkin, V.N.; Kurtenkov, R.V.; Bormotov, I.S. Extraction of alumina from kaolin by a combination of pyro- and hydro-metallurgical processes. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *172*, 146–154. [[CrossRef](#)]
13. Xing, W.-H. Ceramic Membranes. In *Membrane-Based Separations in Metallurgy*; Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2017; pp. 357–370. ISBN 9780128034279.
14. Mestre, S.; Gozalbo, A.; Lorente-Ayza, M.M.; Sánchez, E. Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 3392–3407. [[CrossRef](#)]
15. Sondhi, R.; Bhave, R.; Jung, G. Applications and benefits of ceramic membranes. *Membr. Technol.* **2003**, *2003*, 5–8. [[CrossRef](#)]
16. Bose, S.; Das, C. Role of Binder and Preparation Pressure in Tubular Ceramic Membrane Processing: Design and Optimization Study Using Response Surface Methodology (RSM). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 12319–12329. [[CrossRef](#)]
17. Hu, Z.; Yang, Y.; Chang, Q.; Liu, F.; Wang, Y.; Rao, J. Preparation of a High-Performance Porous Ceramic Membrane by a Two-Step Coating Method and One-Step Sintering. *Appl. Sci.* **2018**, *9*, 52. [[CrossRef](#)]
18. Hubadillah, S.K.; Harun, Z.; Othman, M.H.D.; Ismail, A.F.; Salleh, W.N.W.; Basri, H.; Yunus, M.Z.; Gani, P. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: Effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *112*, 24–35. [[CrossRef](#)]
19. Kayvani Fard, A.; McKay, G.; Buekenhoudt, A.; Al Sulaiti, H.; Motmans, F.; Khraisheh, M.; Atieh, M. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination. *Materials* **2018**, *11*, 74. [[CrossRef](#)]

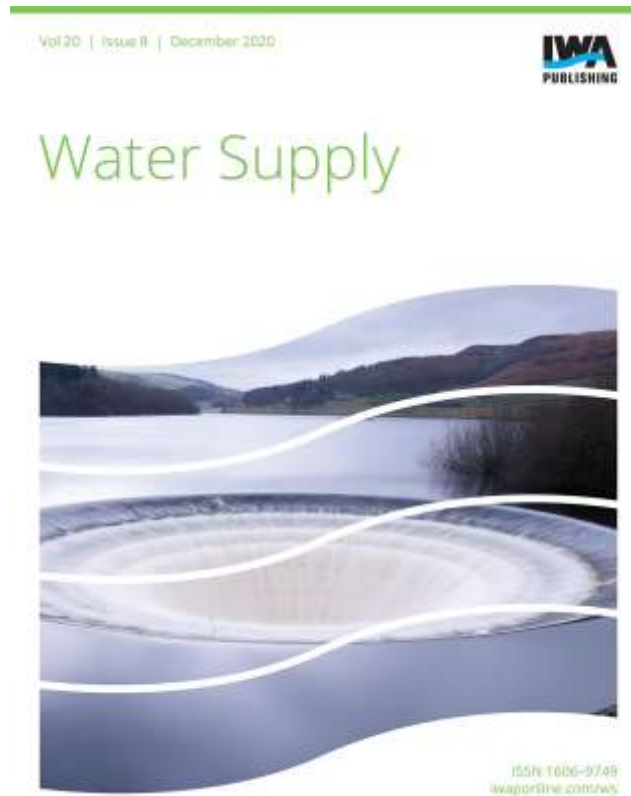
20. Das, N.; Maiti, H.S. Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes—Effects of binder content and firing temperature. *J. Memb. Sci.* **1998**, *140*, 205–212. [[CrossRef](#)]
21. Jana, S.; Purkait, M.K.; Mohanty, K. Preparation and Characterizations of Ceramic Microfiltration Membrane: Effect of Inorganic Precursors on Membrane Morphology. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *46*, 33–45. [[CrossRef](#)]
22. Ivanets, A.; Agabekov, V. Preparation and Characterization of Microfiltration Ceramic Membranes Based on Natural Quartz Sand. *ChemJMod* **2017**, *12*, 67–73. [[CrossRef](#)]
23. Zheng, M.-P.; Hou, Y.-D.; Ge, H.-Y.; Zhu, M.-K.; Yan, H. Effect of NiO additive on microstructure, mechanical behavior and electrical properties of 0.2PZN–0.8PZT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 1447–1456. [[CrossRef](#)]
24. Goh, P.S.; Ismail, A.F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination* **2018**, *434*, 60–80. [[CrossRef](#)]
25. Buekenhoudt, A. Stability of Porous Ceramic Membranes. In *Membrane Science and Technology*; Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2008; pp. 1–31. ISBN 9780444530707.
26. Dewi, R.; Agusnar, H.; Alfian, Z. Tamrin Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials. *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1116*, 042010. [[CrossRef](#)]
27. Hosseini, S.A.; Niaei, A.; Salari, D. Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin. *Open J. Phys. Chem.* **2011**, *1*, 23–27. [[CrossRef](#)]
28. Teresa, O.; Choi, C.K. Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Korean Phys. Soc.* **2010**, *56*, 1150–1155.
29. Irawati, U.; Sunardi, S.; Suraida, S. SINTESIS DAN KARAKTERISASI GAMMA ALUMINA (γ -Al₂O₃) DARI KAOLIN ASAL TATAKAN, SELATAN BERDASARKAN VARIASI TEMPERATUR KALSINASI. *Molekul* **2013**, *8*, 31. [[CrossRef](#)]
30. Liu, C.; Shih, K.; Gao, Y.; Li, F.; Wei, L. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. *J. Soils Sediments* **2012**, *12*, 724–733. [[CrossRef](#)]
31. Qabaqous, O.; Tijani, N.; Naciri Bennani, M.; El Krouk, A. Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) clay for mineral membranes. *J. Mater. Environ. Sci.* **2014**, *5*, 2244–2249.
32. Benito, J.M.; Conesa, A.; Rubio, F.; Rodríguez, M.A. Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 1895–1903. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ELECTRONIC OFFPRINT

Use of this pdf is subject to the terms described below



This paper was originally published by IWA Publishing. The author's right to reuse and post their work published by IWA Publishing is defined by IWA Publishing's copyright policy.

If the copyright has been transferred to IWA Publishing, the publisher recognizes the retention of the right by the author(s) to photocopy or make single electronic copies of the paper for their own personal use, including for their own classroom use, or the personal use of colleagues, provided the copies are not offered for sale and are not distributed in a systematic way outside of their employing institution. **Please note that you are not permitted to post the IWA Publishing PDF version of your paper on your own website or your institution's website or repository.**

If the paper has been published "Open Access", the terms of its use and distribution are defined by the Creative Commons licence selected by the author.

Full details can be found here: <http://iwaponline.com/content/rights-permissions>

Please direct any queries regarding use or permissions to ws@iwap.co.uk

Preparation of multilayer polyelectrolyte ceramic membrane for water disinfection

Mohamed Boussemerghoune, Chikhi Mustapha, Yasin Ozay and Nadir Dizge

ABSTRACT

A multilayer polyelectrolyte ceramic membrane using LbL was assembled to test the performance of water disinfection capability. The natural raw clay material (kaolin) was used as the main ceramic membrane (CM) support. The impact of the number of polyelectrolyte bilayers (2, 4, 6) on the retention of *Escherichia coli* was systematically investigated. Test results showed the water permeability coefficients (L_p) were 85.3 L/m².h.bar and 69.5, 28.3, 50.1 L/m².h.bar for pristine (CM0) and ceramic membranes with two bilayers (CM2), four bilayers (CM4), and six bilayers (CM6), respectively. Complete retention of *E. coli* was achieved by the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane with four bilayers. The surface morphology of the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane was identified by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane can be safely applied in providing water disinfection.

Key words | ceramic membrane, *E. coli*, kaolin, layer by layer assembly, water disinfection

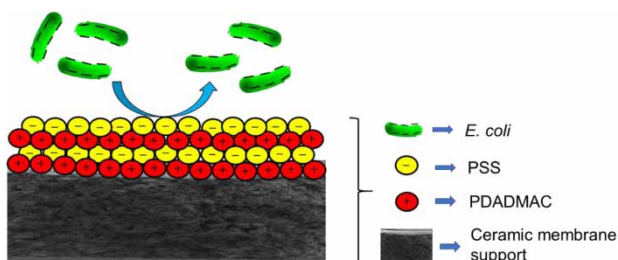
Mohamed Boussemerghoune
Chikhi Mustapha
Department of Environmental Engineering,
Salah Boubnider Constantine 3 University,
Constantine, 25000,
Algeria

Mohamed Boussemerghoune
Yasin Ozay
Nadir Dizge (corresponding author)
Department of Environmental Engineering,
Mersin University,
Mersin 33343,
Turkey
E-mail: ndizge@mersin.edu.tr

HIGHLIGHTS

- Kaolin ceramic membrane was modified by layer-by-layer assembly up to six bilayers.
- The lowest permeability coefficient was obtained for four-bilayer ceramic membrane as 28.3 L/m².h.bar.
- *E. coli* was completely rejected by the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane with four bilayers.
- SEM results showed that kaolin ceramic membrane was successfully coated with polyelectrolytes.

GRAPHICAL ABSTRACT



INTRODUCTION

Rapid population growth and industrialization have increased the requirement for clean water. Therefore, the need for and accessibility of clean, safe, and healthy water is increasing day by day (Okello *et al.* 2015). Surface water and groundwater can be contaminated by pathogens due to poor sanitation and hygiene. The drinking of contaminated water often causes waterborne disease, resulting in health symptoms such as diarrhea, vomiting, and gastroenteritis (Pooi & Ng 2018). Especially, *Escherichia coli*, *Enterococcus*, *Cryptosporidium*, and rotavirus mainly cause the majority of diarrhea cases in developing countries (Efstratiou *et al.* 2017; WHO 2017). Therefore, numerous water decontamination methods and technologies have been developed through extensive research to obtain clean water (Pooi & Ng 2018).

Water disinfection is used to kill pathogens and several conventional methods such as chlorination, ozonation, and ultraviolet treatment are applied extensively. However, these methods have some limitations. For example, chlorination forms carcinogenic disinfection by-products and it can be ineffective for highly resistant waterborne pathogens in some cases (Shannon *et al.* 2008). Ozonation, which is another disinfection method, forms fewer by-products but has a higher cost than chemical disinfection. Moreover, ozonation can initiate harmful bromate formation when ozone reacts with bromide ions in water (von Gunten 2003). Ultraviolet light in UV-C band (200–280 nm) treatment does not leave residues in treated water like ozone treatment and therefore does not protect against re-infection in the distribution network. Therefore, UV is often used prior to chlorination due to its high oxidizing capability both to obtain high water quality and to reduce the chlorine dosage required (Gray 2013). New approaches are required to improve water quality prior to disinfection, thereby increasing effectiveness and lowering the risk of by-product formation or ineffectiveness.

Many new methods, as well as traditional disinfection methods such as chlorine, chlorine dioxide, ozone, and UV radiation have been used in disinfection so far. Over the past two decades, metal oxide nanoparticles (MeO-NPs) have become an attractive alternative source for disinfection of microbes (Dizaj *et al.* 2014; Raghunath & Perumal 2017). For example, titanium dioxide (TiO₂) (Laxma Reddy *et al.*

2017), zinc oxide (ZnO) (Zhang *et al.* 2011), copper (Cu) (Armstrong *et al.* 2016), molybdenum disulfide (MoS₂) (Liu *et al.* 2016), silver (Ag) (Lalley *et al.* 2014), iron (hydr)oxide semiconductors (Ruales-Lonfat *et al.* 2015), and chitosan-based nanocomposites (Motshekga *et al.* 2015) have been used extensively and they are considered as good antibacterial agents. Moreover, electrochemical treatment, solar light, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe^{2+,3+}) have also been applied for water disinfection (Feng *et al.* 2004; Kraft 2008; Gosselin *et al.* 2013; Rubio *et al.* 2013).

The development of new methods is a major challenge. When the limitations of traditional disinfection methods are considered, membrane processes offer new approaches for water disinfection without the formation of disinfection by-products (Regula *et al.* 2014). Ultrafiltration membranes can provide physical disinfection. The various polymeric membranes have some drawbacks such as organic or inorganic foulant accumulation on the membrane surface, low flux, frequent backwashing requirement, etc. (Zielińska & Galik 2017). However, ceramic membranes have several advantages such as good thermal and chemical stability, high flux, high resistance to corrosion, less fouling/scaling rates, high efficiency of backwashing, and longer membrane life compared with polymeric membranes (He *et al.* 2019; Issaoui & Limousy 2019; Li *et al.* 2020).

Despite these advantages of the ceramic membranes, they require some modifications to improve some of their properties. Layer by layer (LbL) stands out as an effective and simple modification method to fabricate selective membrane layers (Dizge *et al.* 2018). The LbL assembly method is a cyclic process in which polycations and polyanions in the solution are applied to a substrate in sequence from bottom to top. At each stage, rinsing is done to remove weakly associated polymers (Richardson *et al.* 2015; Xu *et al.* 2015). Polyelectrolyte multilayer (PEM) assembly is driven by electrostatic interactions between oppositely charged polyelectrolytes (Ariga *et al.* 2007).

A tubular ceramic macroporous substrate has been modified by the spray-LbL assembly method to build multilayers (Tang *et al.* 2013). Poly(ethyleneimine) (PEI)/poly(acrylic acid) (PAA) with a five-bilayer composite membrane rejected over 99% of the acid fuchsin, congo red, and

methyl blue organic dyes. A metal–organic framework (MOF) hybrid membrane and ZIF-8/PSS has been fabricated on a tubular alumina substrate through a layer-by-layer self-assembly technique by Wang *et al.* (2016). They reported that the prepared membrane showed nanofiltration properties and 98.6% of methyl blue was rejected with the flux of 21 L/m² h bar under optimized conditions.

The World Health Organization (WHO) has declared that all water for human consumption should contain zero CFU (colony forming units) of *E. coli* per 100 mL of sample. Many physical and chemical processes such as the use of membrane filtration, free chlorine as well as ozone, and ultraviolet radiation have been proposed and these processes are used intensively. However, some of these processes can cause undesirable health effects in humans. In this study, we investigated a process using a multi-layered polyelectrolyte ceramic membrane to remove *E. coli* from a model solution, which may be an alternative to chemical treatment. For LbL assembly, polycationic poly(diallyldimethylammoniumchloride) (PDADMAC) and polyanionic poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) were used as two strong oppositely charged polyelectrolytes and they were applied on a kaolin-based ceramic membrane support. The prepared multilayer polyelectrolyte ceramic membrane was tested for water disinfection ability.

MATERIALS AND METHODS

Materials and chemicals

The kaolin was used to prepare the membrane support and it was kindly provided by NG Kütahya Ceramic, Kütahya, Turkey. The kaolin was sieved through a 325-mesh screen to obtain <45 µm kaolin powder. Starch was purchased from a local market. Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride) (PDADMAC, 20 wt%) (cationic polyelectrolyte), poly(sodium styrene sulfonate) (PSS, powder) (anionic polyelectrolyte), calcium carbonate and methocel were supplied from Sigma-Aldrich. The polyelectrolytes were dissolved in NaCl (Riedel-de Haën) solution (0.2 M) and it was mixed overnight to achieve a homogeneous solution. The solution was used to perform LbL self-assembly at the washing step. All chemicals were analytical grade.

Preparation of the ceramic membrane support

The detailed description of the experimental procedures for ceramic membrane support preparation can be found elsewhere (Boussemgoune *et al.* 2020). The kaolin (70%), calcium carbonate (25%), starch (2%), and methocel (3%) were mixed and 3.5 g mixed powder was weighed. Then, the powder was poured into the press mold with a diameter of 4 cm and manual hydraulic pressing (MSE Technology) was applied to reach six tons of pressure. After the pressing step, circular ceramic membrane supports were put into the sintering tables and they were placed into the oven for the sintering process. The details of the sintering procedure have been described in our previous study (Boussemgoune *et al.* 2020). The temperature was increased at a heating rate of 2 °C/min up to 250 °C and then the temperature was increased at a heating rate of 5 °C/min from 250 to 1,200 °C. Finally, the supports were left to cool spontaneously up to room temperature. The photographs of the ceramic membrane support after sintering are shown in Figure 1.

Preparation of multilayer polyelectrolyte ceramic membrane

A detailed explanation of the LbL assembly method, which was also used in this study, was reported by Dizge *et al.* (2018). A schematic procedure of two-bilayer LbL self-assembly is given in Figure 2. The ceramic membrane supports were washed twice with deionized water to remove impurities. An aqueous solution of PDADMAC and PSS with 500 mg/L polyelectrolyte concentration was treated sequentially with the ceramic membrane support for 10 min.

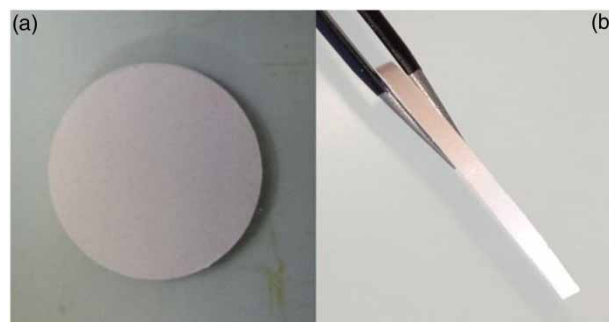


Figure 1 | The photographs of ceramic membrane support: (a) top view and (b) cross-view.

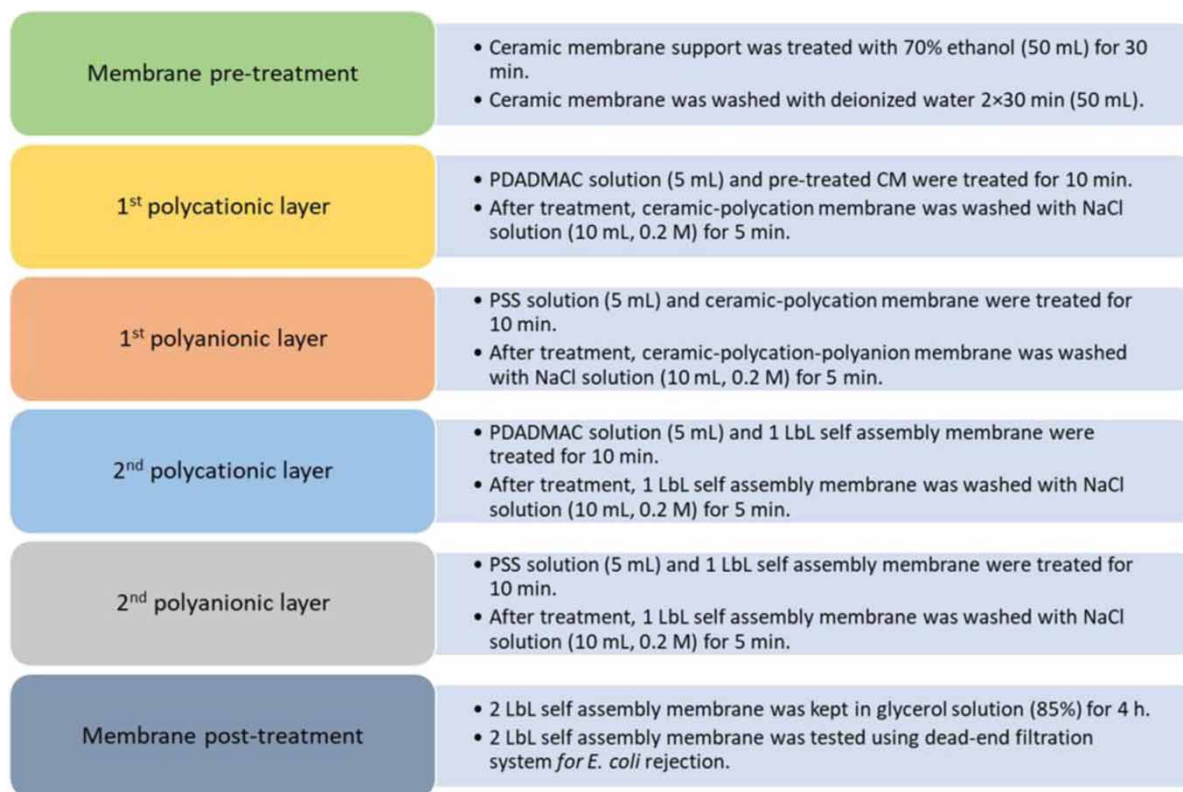


Figure 2 | Schematic procedure of two-bilayer LbL self-assembly.

The pH of the polyelectrolyte solutions was 6.8 and the membranes were agitated gently in an orbital shaker at 50 rpm. All the multilayer polyelectrolyte ceramic membranes were prepared at a room temperature of 25 ± 1 °C. Excess polyelectrolytes were removed from the support surface between each treatment using an NaCl solution (0.2 M) for 5 min. After this stage, an initial electrostatically self-gathered bilayer (single-cationic and single-anionic layer) was formed. Two, four, and six bilayers were obtained by repeating the stages depicted above. PDADMAC-PSS multi-layered ceramic membranes with two, four, and six bilayers were named CM2, CM4, and CM6, respectively. The multilayer polyelectrolyte ceramic membranes were used for water disinfection.

Performance tests of multilayer polyelectrolyte ceramic membranes

E. coli filtration experiments were started after the formation of the desired multi-layer. A dead-end membrane filtration system (Sterlitech HP4750 Stirred Cell) was used

and water flux was collected under pressure of 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 bar. The system had 14.6 cm² effective membrane area with 300 mL of total solution capacity. The permeate flux was calculated using Equation (1):

$$J_w = \frac{Q}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

where Q is the amount of the permeate (L); A is the effective ceramic membrane area (m²); Δt is the filtration time (h).

The pure water permeability coefficient (L_p) was determined using Equation (2):

$$L_p = \frac{Q}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (2)$$

where ΔP is the transmembrane pressure (bar).

After the pure water flux experiments, Gram-negative *E. coli* ATCC25922 bacteria filtration experiments were carried out under 2 bar pressure. The used *E. coli* suspensions in water had a concentration of 2×10^7 CFU/mL and

100 mL of the bacteria culture was filtered through the ceramic membranes. The detailed description of the experimental procedures for *E. coli* culture inoculation and measurement studies can be found in Ozay *et al.* (2016). The growth curve of *E. coli* culture was achieved by counting bacteria in Petri dishes. A liquid culture medium was prepared for growth of *E. coli* bacteria using nutrient broth (Merck). *E. coli* bacteria cells were inoculated in 50 mL of solution containing nutrient broth and incubated at 35 °C for 24 h. Then, the required amount was taken from this solution containing *E. coli* bacteria, and added to 1 L of sterile distilled water to provide a quantity of 2×10^7 CFU/mL.

SEM analysis of the multilayer polyelectrolyte ceramic membranes

The surface morphology of the multilayer polyelectrolyte ceramic membranes was characterized by SEM analysis (Zeiss, Supra 55). Before SEM analyses, the membranes were washed twice with deionized water and dried overnight to remove moisture. Carbon tape was used to fix the samples onto stubs. Samples were coated with platinum by low vacuum sputter coating in order to increase the conductivity of the membranes and to obtain high image quality.

RESULTS AND DISCUSSION

Surface morphology of the multilayer polyelectrolyte ceramic membranes

The morphological analysis of the multilayer polyelectrolyte ceramic membranes using SEM is presented in Figure 3. According to the SEM images, some deep cracks were found in the pristine ceramic membrane support (Figure 3(a)). However, deep cracks were still observed for PDADMAC-PSS multi-layered ceramic membranes with two bilayers (Figure 3(b)). The cracks did not appear as the number of polyelectrolyte coating layers increased from two to four bilayers (Figure 3(c)). It was noticed that some places on the multilayer polyelectrolyte ceramic membranes were not covered with polyelectrolyte for six bilayers (Figure 3(d)).

Effect of bilayer number on water permeability coefficients (L_p)

L_p (also called the water permeability coefficient) can define membrane classification. A membrane with $L_p \leq 50$, $L_p = 50\text{--}500$, and $L_p \geq 500$ L/m² h bar is classified as a hyperfiltration, ultrafiltration, and microfiltration membrane

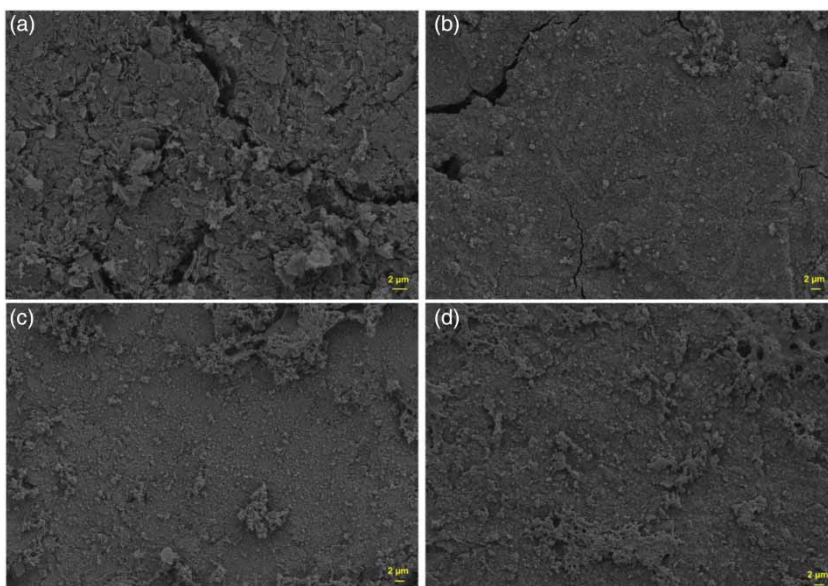


Figure 3 | SEM images of multilayer polyelectrolyte ceramic membranes: (a) pristine CM (CM0), (b) CM2, (c) CM4, (d) CM6.

(Mulder 1991). The pure water permeability using different multilayer polyelectrolyte ceramic membranes is represented in Figure 4. L_p was calculated from the slope of pure water flux versus transmembrane pressure. L_p results showed that water permeability coefficients were 69.5, 28.3, and 50.1 L/m² h bar for CM2, CM4, and CM6, respectively. However, the L_p value of pristine ceramic membrane (CM0) was 85.3 L/m² h bar. The prepared multilayer polyelectrolyte ceramic membranes were in a range of ultrafiltration and hyperfiltration. The decrease of L_p value could prove that polyelectrolytes were successfully deposited on the ceramic membrane support. So, the thin polyelectrolyte layer caused a decrease of the pore size of the ceramic membrane up to four bilayers, resulting in lower water flux. However, the L_p value increased for six bilayers but was still lower than for two bilayers. It could be concluded that six bilayers caused increasing ceramic membrane pore size. The reason can be attributed to polyelectrolyte–salt charge neutralization interactions (DuChanois et al. 2019). Therefore, CM4 was chosen for *E. coli* filtration due to the lower number of bilayers with adequate performance.

Da Silva Biron et al. (2016) used mullite tubular ceramic membranes with an average pore size of 0.39 μm. The flux of distilled water was approximately 190 L/m².h. A similar result was obtained by Diana et al. (2019). The highest flux was 208 L/m².h at 1.25 bar when a ceramic membrane with clay:fly ash (60%:40%) was used.

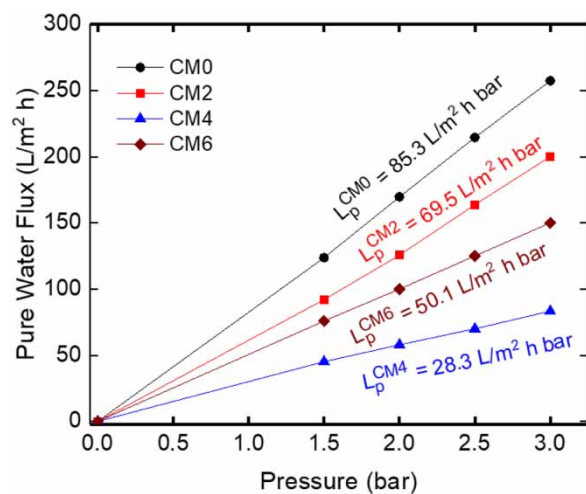


Figure 4 | Variation of permeate water flux of distilled water versus transmembrane pressure.

E. coli filtration experiments

Figure 5 shows the fluxes of the CM4. The membrane did not show serious flux decline when *E. coli* filtration was started. The flux of the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane after *E. coli* filtration decreased from 56.3 to 54.2 L/m².h after 90 min filtration.

E. coli filtration experiments were performed to test the rejection capacity of the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane. The bacteria counts in the permeate stream are presented in Table 1. The lowest bacteria counts were found in the permeate for CM4 (1 CFU/mL) when compared with that observed in the permeates from CM2 (1,250 CFU/mL) and CM6 (985 CFU/mL). These results showed that removal of bacteria by CM4 was at least 3 log better than that obtained with pristine ceramic (CM0) and

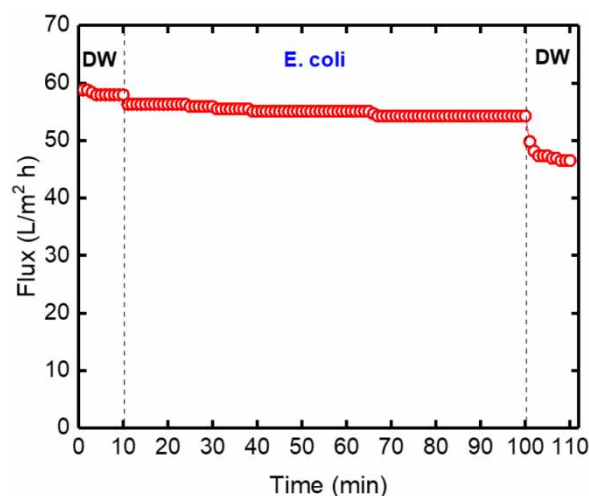


Figure 5 | *E. coli* flux test. Deionized water flux was measured for the first 10 min of filtration, then *E. coli* solution was filtrated for 90 min, after which time the flux for deionized water filtration was collected for the last 10 min without cleaning.

Table 1 | Rejection of *E. coli* counts using heterotrophic plate count method

Membrane type	Concentration in feed (C_f) ^a (CFU/mL)	Concentration in permeate (C_p) ^a (CFU/mL)	Removal efficiency $R = 1 - C_p/C_f$	Log removal (R_{log}) $R_{log} = -\log(1 - R)$
CM0	2.01E + 07	2,680	0.9998667	3.87
CM2	2.01E + 07	1,250	0.9999375	4.21
CM4	2.00E + 07	1	0.9999999	7.00
CM6	2.00E + 07	985	0.9999507	4.31

^aThe relative standard deviation for all measurements is within ±5%.

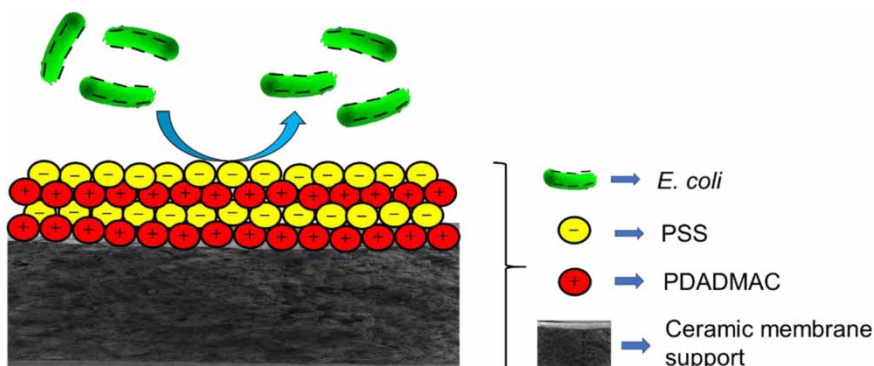


Figure 6 | A schematic illustration of electrostatic interaction between polyelectrolyte and *E. coli*.

multilayer polyelectrolyte ceramic membranes (CM2 and CM6).

Da Silva Biron *et al.* (2016) investigated morphological and structural characterization of ceramic membranes of mullite and their application in the removal of *E. coli*. The filtration experiments using mullite membranes supplied 66% and 98% removal efficiency when pressures of 200 and 50 kPa, respectively, were applied. They reported that the use of mullite membranes showed limited efficiency towards bacteria retention (da Silva Biron *et al.* 2016). Diana *et al.* (2019) prepared microfiltration ceramic membrane from mixed clay and fly ash material with pore size 1.6–2 μm and the ceramic membranes were tested to remove *E. coli* bacteria in water river. The results showed that ceramic membrane with the composition of clay:fly ash (40%:60%) was enhanced up to 99.048% *E. coli* removal efficiency with 0.25 bar operating pressure (Diana *et al.* 2019). Commercially available pristine and iron oxide nanoparticle coated ceramic membranes were tested by Karnik *et al.* (2007). Pristine membrane filtration and ozonation supplied 7 log removal of *E. coli* as compared with 7.5 log removal with coated membrane filtration and ozonation. The mortality of *E. coli* in the permeate was 15%, ~50%, and ~86% for pristine membrane filtration, ozonation, and combined ozonation–pristine membrane filtration. However, the mortality of *E. coli* in the permeate was >99% for ozonation-coated membrane filtration (Karnik *et al.* 2007). In a study by Davies *et al.* (2010), commercially available ceramic membrane (5 kDa) was coated with iron (Fe_2O_3) or manganese oxides (MnO_2) using the layer-by-layer technique. They reported that these coatings could enhance the performance of the hybrid ozonation–filtration process. Iron oxide coated membrane was enhanced

to kill *E. coli* bacteria and the survival of the bacteria was less than 1%, which was significantly lower than that with the uncoated membrane.

The electrostatic interaction between polyelectrolyte and *E. coli* occurring on the ceramic membrane is schematically presented (Figure 6). The rejection efficiency of the multilayer polyelectrolyte ceramic membrane increased due to the electrostatic repulsion occurring between the negatively charged *E. coli* and the negatively charged PSS on the last layer of the membrane.

CONCLUSIONS

The multilayer polyelectrolyte ceramic membrane was developed using a layer-by-layer self-assembly technique for water disinfection. *E. coli* was used as an indicator of Gram-negative bacteria. A complete removal of *E. coli* was obtained by the ceramic membrane with four bilayers. At least 4 log bacteria were removed by CM2 and CM6. Moreover, L_p results showed that the water permeability coefficient for CM4 was at the lowest value (28.3 $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h bar}$). The prepared multilayer polyelectrolyte ceramic membranes were in a range of ultrafiltration and hyperfiltration. The multilayer polyelectrolyte ceramic membrane can be used to eliminate *E. coli* from drinking water and domestic wastewater outlets.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

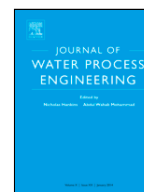
All relevant data are included in the paper or its Supplementary Information.

REFERENCES

- Ariga, K., Hill, J. P. & Ji, Q. 2007 Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2319–2340.
- Armstrong, A. M., Sobsey, M. D. & Casanova, L. M. 2016 Disinfection of *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* by copper in water. *J. Water Health* **14** (3), 424–432.
- Boussemgoune, M., Chikhi, M., Ozay, Y., Guler, P., Unal, B. O. & Dizge, N. 2020 The investigation of organic binder effect on morphological structure of ceramic membrane support. *Symmetry* **12**, 770.
- da Silva Biron, D., Bortoluz, J., Zeni, M., Bergmann, C. P. & dos Santos, V. 2016 Characterization of mullite ceramic membranes and their application in the removal *Escherichia coli*. *Mat. Res.* **19** (3), 513–519.
- Davies, S. H., Baumann, M. J., Byun, S., Corneal, L. M., Tarabara, V. V. & Masten, S. J. 2010 Fabrication of catalytic ceramic membranes for water filtration. *Water Sci. Technol.: Water Supply* **10** (1), 81–86.
- Diana, S., Fauzan, R. & Elfiana, E. 2019 Removing *Escherichia coli* bacteria in river water using ceramic membrane from mixed clay and fly ash material. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **536**, 012089.
- Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H. & Adibkia, K. 2014 Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C* **44**, 278–284.
- Dizge, N., Epsztein, R., Cheng, W., Porter, C. J. & Elimelech, M. 2018 Biocatalytic and salt selective multilayer polyelectrolyte nanofiltration membrane. *J. Memb. Sci.* **549**, 357–365.
- DuChanois, R. M., Epsztein, R., Trivedi, J. A. & Elimelech, M. 2019 Controlling pore structure of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes by tuning polyelectrolyte-salt interactions. *J. Memb. Sci.* **581**, 413–420.
- Efstratiou, A., Ongerth, J. E. & Karanis, P. 2017 Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks – an update 2011–2016. *Water Res.* **114**, 14–22.
- Feng, C., Suzuki, K., Zhao, S., Sugiura, N., Shimada, S. & Maekawa, T. 2004 Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresour. Technol.* **94**, 21–25.
- Gosselin, F., Madeira, L. M., Juhna, T. & Block, J. C. 2013 Drinking water and biofilm disinfection by Fenton-like reaction. *Water Res.* **47**, 5631–5638.
- Gray, N. F. 2013 Ultraviolet disinfection. In: *Microbiology of Waterborne Diseases: Microbiological Aspects and Risks*, 2nd edn (S. L. Percival, M. V. Yates, D. D. Williams, R. Chalmers & N. Gray, eds), Elsevier, London, UK, pp. 617–630.
- He, Z., Lyu, Z., Gu, Q., Zhang, L. & Wang, J. 2019 Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **578**, 123513.
- Issaoui, M. & Limousy, L. 2019 Low-cost ceramic membranes: synthesis, classifications, and applications. *Comptes Rendus Chim.* **22**, 175–187.
- Karnik, B. S., Davies, S. H., Baumann, M. J. & Masten, S. J. 2007 Removal of *Escherichia coli* after treatment using ozonation-ultrafiltration with iron oxide-coated membranes. *Ozone: Sci. Eng.* **29**, 75–84.
- Kraft, A. 2008 Electrochemical water disinfection: a short review. *Platin. Met. Rev.* **52** (3), 177–185.
- Lalley, J., Dionysiou, D. D., Varma, R. S., Shankara, S., Yang, D. J. & Nadagouda, M. N. 2014 Silver-based antibacterial surfaces for drinking water disinfection – an overview. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **3**, 25–29.
- Laxma Reddy, P. V., Kavitha, B., Kumar Reddy, P. A. & Kim, K. H. 2017 TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: a review. *Environ. Res.* **154**, 296–303.
- Li, C., Sun, W., Lu, Z., Ao, X. & Li, S. 2020 Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: a review. *Water Res.* **175**, 115674.
- Liu, C., Kong, D., Hsu, P. C., Yuan, H., Lee, H. W., Liu, Y., Wang, H., Wang, S., Yan, K., Lin, D., Maraccini, P. A., Parker, K. M., Boehm, A. B. & Cui, Y. 2016 Rapid water disinfection using vertically aligned MoS₂ nanofilms and visible light. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 1098–1104.
- Motshekga, S. C., Ray, S. S., Onyango, M. S. & Momba, M. N. B. 2015 Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. *Appl. Clay Sci.* **114**, 330–339.
- Mulder, M. 1991 *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Okello, C., Tomasello, B., Greggio, N., Wambiji, N. & Antonellini, M. 2015 Impact of population growth and climate change on the freshwater resources of Lamu Island, Kenya. *Water* **7**, 1264–1290.
- Ozay, Y., Dizge, N., Gulsen, H. E., Akarsu, C., Harputlu, E., Ozer, E., Unyayar, A. & Ocakoglu, K. 2016 Investigation of electroactive and antibacterial properties of polyethersulfone membranes blended with copper nanoparticles. *CLEAN Soil Air Water* **44**, 930–937.
- Pooi, C. K. & Ng, H. Y. 2018 Review of low-cost point-of-use water treatment systems for developing communities. *npj Clean Water* **1**, 11.
- Raghunath, A. & Perumal, E. 2017 Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future. *Int. J. Antimicrob. Agents* **49**, 137–152.
- Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guizieu, G., Vincent, A., Boudot, D. & Moulin, P. 2014 Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: a review. *Water Res.* **56**, 325–365.
- Richardson, J. J., Björnmalm, M. & Caruso, F. 2015 Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science* **348** (6233), aaa2491.
- Ruales-Lonfat, C., Barona, J. F., Sienkiewicz, A., Bensimon, M., Vélez-Colmenares, J., Benítez, N. & Pulgarín, C. 2015 Iron

- oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: a comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 497–508.
- Rubio, D., Nebot, E., Casanueva, J. F. & Pulgarin, C. 2013 Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺,³⁺) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. *Water Res.* **47** (16), 6367–6379.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J. & Mayes, A. M. 2008 Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* **452**, 301–310.
- Tang, H., Ji, S., Gong, L., Guo, H. & Zhang, G. 2013 Tubular ceramic-based multilayer separation membranes using spray layer-by-layer assembly. *Polym. Chem.* **4**, 5621–5628.
- von Gunten, U. 2003 Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* **37**, 1469–1487.
- Wang, N., Liu, T., Shen, H., Ji, S., Li, J. R. & Zhang, R. 2016 Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration. *AIChE J.* **62**, 538–546.
- WHO 2017 Diarrhoeal Disease. Fact Sheets 1–4. Available from: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs330/en/>.
- Xu, G. R., Wang, S. H., Zhao, H. L., Wu, S. B., Xu, J. M., Li, L. & Liu, X. Y. 2015 Layer-by-layer (LBL) assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes. *J. Memb. Sci.* **493**, 428–443.
- Zhang, L. L., Chen, B., Xie, L. L. & Li, Z. F. 2011 Study on the antimicrobial properties of ZnO suspension against Gram-positive and Gram-negative bacteria strains. *Adv. Mater. Res.* **393–395**, 1488–1491.
- Zielińska, M. & Galik, M. 2017 Use of ceramic membranes in a membrane filtration supported by coagulation for the treatment of dairy wastewater. *Water, Air, Soil Pollut.* **228**, 173.

First received 8 June 2020; accepted in revised form 6 August 2020. Available online 19 August 2020



Preparation of catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane for reduction of hexavalent chromium

Nadir Dizge^{a,*}, Yasin Ozay^a, Mohamed Bousseghoune^{a,b}, Chikhi Mustapha^b

^a Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin, 33343, Turkey

^b Department of Environmental Engineering, Salah Boubnider Constantine 3 University, Constantine, 25000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords

Nanomagnetite
Catalytic ceramic membrane
PES membrane
Cr(VI) reduction

ABSTRACT

A novel catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane was prepared for catalytic reduction of chromium(VI) to chromium(III). First, ceramic membrane (CM) was prepared as a support with blending of 10 % w/w nanomagnetite using kaolin. Second, polyether sulfone (PES) with three different nanomagnetite concentration (10, 20, 30 % w/w) was coated on the ceramic membrane support using phase inversion method. The prepared novel catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane was used as a catalytic reactor to convert chromium(VI) to chromium(III). The effect of nanomagnetite concentration (10, 20, 30 % w/w), applied pressure (1, 2, 3 bar), and solution pH (3, 5, 7) on Cr(VI) reduction and permeate flux was systematically investigated. A dead-end filtration system was used for filtration and the vessel contained the chromate solution (10 mgCr⁺⁶/L). The maximum chromium(VI) reduction (96.2 %) were obtained at 1 bar pressure and pH:3 for PES30-CMR10 membrane, which indicated 20 % w/w PES and 10 % w/w CM. The results showed that the catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane effectively reduced the chromium(VI) to levels below 0.38 mg/L without losing activity in repetitive 3 runs. The catalytic membrane was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), and contact angle instruments. The results demonstrated that the chromium(VI) could be completely eliminated by the novel catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane.

1. Introduction

Chromium has an important economic place for industrial use. Chromium is extensively used in industrial processes such as leather tanning, metal electroplating, agricultural processes, steelworks manufacturing, mining activities, synthesis of pigments, and corrosion protection [1–3]. It can be found in groundwater, soil, leachate, and surface water as a result of uncontrolled discharge of chromium into the receiving environment [4]. The trivalent (Cr(III)) and hexavalent (Cr(VI)) states are the most common states although it presents in several oxidation states in the environment [5,6].

Cr(VI) is one of the important and serious danger toxic contaminant because of its high mobility and strong oxidizing properties, which has negative effects on biological systems as well as ecosystem [7,8]. Cr(VI) is dangerous and it is known to cause cancer. It also targets the respiratory system, kidneys, liver, skin, and eyes [9–11]. In contrast, Cr(III) is an essential micronutrient for living organisms and Cr(III) which has limited water solubility is not as dangerous as Cr(VI)

[12,13]. For this reason, it can be seen as the best option reduction of Cr(VI) to Cr(III) before discharge into the receiving environment.

Until now, numerous methods have been reported to remove Cr(VI) from wastewater such as adsorption [14–16], electrochemical reaction [17,18], ion exchange [19,20], biological processes [21–24] and membrane processes [25,26]. It is well known that advanced oxidation process (AOPs) with homogeneous/heterogeneous catalysis is very effective method to treat contaminated water but the recovery and reuse of the catalysts are the major problems. Thus, catalytic membranes have a significant potential for the reduction of heavy metals due to easy procedure, low-cost, and high efficiency. For this reason, the use of catalytic membranes in recent years has been getting more and more attention [27].

So far, the catalytic membranes which can be made from organic (polymers) or inorganic materials were used for different applications in chemical reaction [28]. The porous polyvinylidene fluoride (PVDF) catalytic membrane was developed by blending of Fe₂O₃ and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) into the polymeric solution. The prepared membranes were used for the Fenton-like catalytic degradation of cy-

* Corresponding author.

E-mail address: ndizge@mersin.edu.tr (N. Dizge)

clohexanoic acid (CHA) and humic acids (HAs) at neutral pH [29]. The optimum combination of Fe_2O_3 and MWCNTs was investigated and the results showed that the blending of 1% Fe_2O_3 and 0.2% MWCNTs induced pore formation and improved membrane permeability up to four times. The removal efficiency of CHA and HAs was 48% and 53.1%, respectively, after 24 h of membrane exposure with H_2O_2 . The addition of H_2O_2 enhanced the catalytic oxidation of organic molecules which accumulated at the membrane surface [29]. The porous catalytic microfiltration membrane composed of iron oxide/polyacrylic acid (PAA)/PVDF was used for degradation of trichloroethylene (TCE) [30]. Catalytic decomposition of H_2O_2 generated hydroxyl radicals (OH^\bullet) which reacted with TCE and H_2O_2 adsorbed on iron oxide surfaces simultaneously. Depending on the ratio of iron and H_2O_2 , TCE conversions as high as 100% (with about 91% dechlorination) were obtained [30]. Catalytic ceramic membrane (CCM) integrated with 1.67% manganese oxide (MnO_2) loading were fabricated and it was used for 4-hydroxybenzoic acid (HBA, initial concentration of 80 mg/L) degradation using sulfate radicals [31]. They were reported that high HBA degradation (98.9%) was obtained at the membrane permeate within 30 min.

Ceramic membranes have good chemical stability, high mechanical strength and high temperature resistance in water and wastewater treatment [32]. Hole defects and uneven membrane thicknesses can lead to poor performance, especially in the separation stability of ceramic membranes [33]. The macroporous and mesoporous membranes like ceramic membranes have high permeability but low selectivity. However, microporous membranes like polymeric ultrafiltration membranes have low permeability but high selectivity depending on polymer concentration and pore size diameter. The combined phase-inversion and sintering technique can improve the selectivity of the ceramic membranes and significantly reduces the number of steps required by eliminating the need to deposit layers on a substrate [32]. Moreover, polymer coated ceramic membranes can improve the fabrication of membranes with a uniform and crack-free surface. In this study, we prepared catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane with high temperature sintering and phase inversion method for reduction of hexavalent chromium Cr(VI) . Nanomagnetite (Fe_3O_4 nanoparticles) was homogeneously loaded into the pores of a ceramic membrane and polyether sulfone membrane coated onto ceramic membrane for Cr(VI) reduction. The prepared catalytic ceramic membrane (CCM) showed satisfactory performance in reduction of Cr(VI) to Cr(III) at an initial concentration of 10 mg Cr(VI) /L. Moreover, the catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane loaded with nanomagnetite provided a high stability for the catalytic reduction reactions even after 3 reuses.

2. Material and methods

2.1. Reagents and materials

The ceramic membrane material which was prepared by using kaolin powder ($(\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_5)_4$, $< 1 \mu\text{m}$) was kindly provided from NG Kütahya Seramik, Turkey. Methocel (Dow Chemical, USA) was used as organic binder. Magnesium carbonate (MgCO_3), potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were obtained from Sigma-Aldrich. Ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ferric chloride (FeCl_3), and ammonium hydroxide solution (NH_4OH , 28.0–30.0% NH_3 basis) were supplied from Merck and the chemicals were used to prepare nanomagnetite (Fe_3O_4). Polyethersulfone (PES) (58,000 g/mol) was gently provided by BASF Company from Turkey. Chromium solutions (10 mg/L) were prepared by dissolving appropriate amounts of potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in deionized water which obtained by Milli-Q ultrapure water system.

2.2. Synthesis of magnetite

An aqueous solution of ferric chlorides (Fe^{+3} ions) and ferrous sulfate (Fe^{+2} ions) were prepared to obtain nanomagnetite using alkaline co-precipitation method, as described elsewhere [34].

2.3. Preparation of the ceramic membrane support loaded with nanomagnetite

Nanomagnetite loaded ceramic membranes (CM) (3.5 g each) were synthesized by the following method: kaolin (60%), magnesium carbonate (25%), nanomagnetite (10%), methocel (3%), and starch (2%) were mixed and powders were milled by putting the mixture in ZrO_2 ball milling bowl to homogenize the membrane contents. Then, the powders were pressed under the pressure of 6 tons by a manual hydraulic press (MSE Technology) to obtain the disk membranes (40 mm \times 3 mm in diameter size and thickness, respectively). After the pressing process, ceramic membranes were put in a high temperature muffle furnace (Protherm PLF 160/9) for sintering process. The sintering parameters affect the final membrane pore structures such as pore size, porosity, and tortuosity [35,36]. However, the mechanism for the two-step sintering method using high and relatively low temperature also affect the grain boundary migration and diffusion. The first-stage sintering step helps eliminate supercritical pores while the second-stage sintering step suppresses grain growth [35]. In this study, the two-step sintering method was applied to control the change in the pore size, porosity, and cracking of the ceramic membrane during sintering process. The temperature in the furnace was increased with two steps. The temperatures were increased up to 250 °C at 2 °C/min heating rate in the first step and 900 °C at 5 °C/min heating rate in the second step. Finally, the supports were allowed to cool spontaneously (Fig. 1).

The photographs of the kaolin CM, nanomagnetite loaded CM, and PES-CMR with different concentration of nanomagnetite (10, 20, 30% w/w) are shown in Fig. 2.

2.4. Synthesis of catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane

PES membranes were synthesized by a wet phase inversion method onto the catalytic ceramic membrane. Catalytic ceramic membrane reactor (CMR) was prepared according to Section 2.3. After CM preparation, PES membrane was coated on it. Casting solution was prepared by dissolving dried PES beads (14% w/w) with different concentration of nanomagnetite (10, 20, 30% w/w) in NMP solvent. The casting solution composition is described in Table 1. The casting solution was stirred vigorously at 60 °C for 6 h and then it was ultra-sonicated 10 min to obtain bubble-free solution. The polymer solution was poured on the CM which was placed onto a glass plate and the membrane was cast on the CM support with a casting knife of about 200 μm

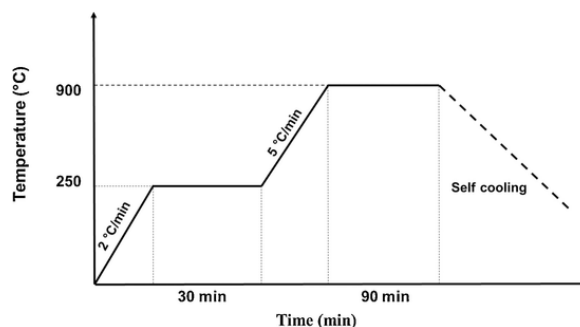


Fig. 1. The sintering procedure of the ceramic membrane supports.

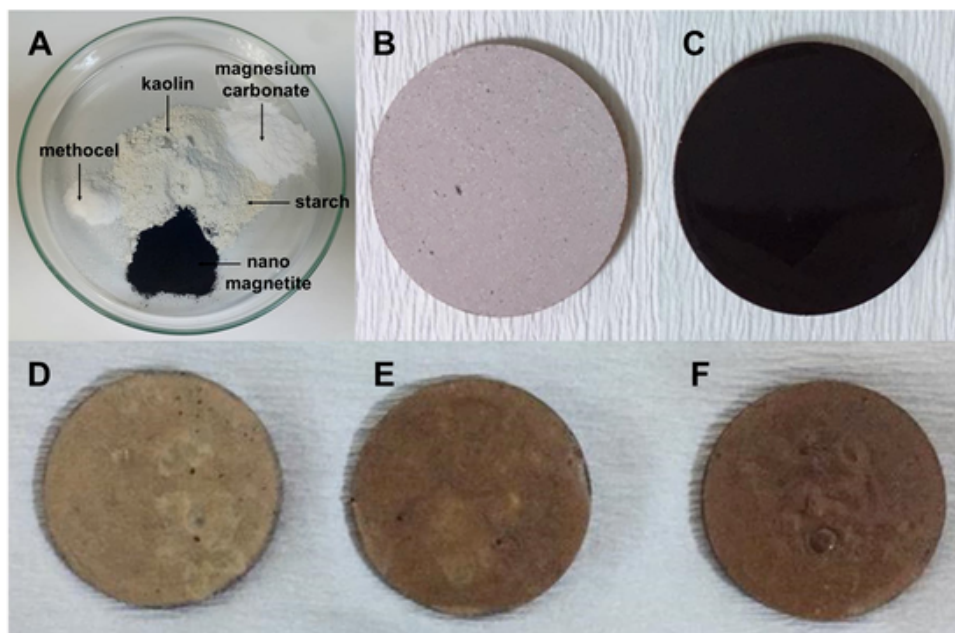


Fig. 2. (A) Preparation of CM, (B) disk shape CM without nanomagnetite, (C) disk shape CMR with nanomagnetite, (D) PES10-CMR10, (E) PES20-CMR10, (F) PES30-CMR10.

Table 1
The casting solution composition.

Membrane sample	PES (wt.%)	Nanomagnetite (wt.%)	NMP (wt.%)
PES10-CMR10	14	10	76
PES20-CMR10	14	20	66
PES30-CMR10	14	30	56

g at 100 mm/s. The thin films were kept 10 s for evaporation, and the CM coated with nanomagnetite loaded PES was immersed into a coagulation bath containing distilled water. After coagulation, PES-CM were separated from the coagulation bath and catalytic membrane reactors (CMR) were kept in distilled water for 1 day to guarantee the complete phase inversion. The sample names of the CMR were named as PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10, which PES10, PES20, PES30 indicated 10, 20, 30 % w/w nanomagnetite was loaded in PES and CMR indicated 10 % w/w nanomagnetite was loaded in ceramic membrane support.

2.5. Permeate flux and permeability measurements

A dead-end filtration system (Sterlitech HP4750 Stirred Cell) was used to measure the pure water flux and permeability of CMR. The permeate flux was calculated using Eq. (1).

$$J_w = \frac{Q}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

where Q is the amount of the permeate (L); A is the effective CMR area (m²); Δt is the filtration time (h).

The pure water permeability (L_p) was determined using Eq. (2).

$$L_p = \frac{Q}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (2)$$

where ΔP is the transmembrane pressure (bar).

2.6. Catalytic reduction experiments

Catalytic reduction of Cr(VI) was measured with diphenylcarbazide method, as described elsewhere [37]. The experiments were repeated three times and mean values were given. The reduction efficiency of Cr(VI) were calculated using Eq. (3).

$$\text{Reduction efficiency (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

where C_i is the initial Cr(VI) concentration (mg/L) and C_f is the Cr(VI) concentration (mg/L) after a precise time of filtration. The efficiency of catalytic performance of CMR was tested by using the reduction of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) as the model compound with initial concentration of 10 mg/L Cr(VI) ions. The efficiency of catalytic performance of CMR was tested by different pressure and solution pH.

2.7. Characterization methods

The mineralogical analysis of kaolin powder was characterized by X-ray Diffraction (XRD). The measurement was made by a diffractometer having a Cu cathode of wavelength $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, equipped with a goniometer and X-ray detector was operated under the following conditions (40 kV, 40 mA). Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherm studies were done in the relative pressure range of 0.1 to 1.0. The structural compositions of the CMR were performed by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) Spectroscopy in the wave numbers ranging from 450–4000 cm^{-1} . All the membrane samples for SEM analysis were washed three times with deionized water to remove the trace amount of solvent and dried for 10 h to remove moisture. Samples were coated with platinum by low vacuum sputter coating.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of kaolin powder and catalytic membrane reactor

Fig. 3 illustrates the complete adsorption and desorption curves with the nitrogen adsorption-desorption isotherm at 423 K during 90 min for kaolin powder and CMR10 which loaded 10 % w/w nano-

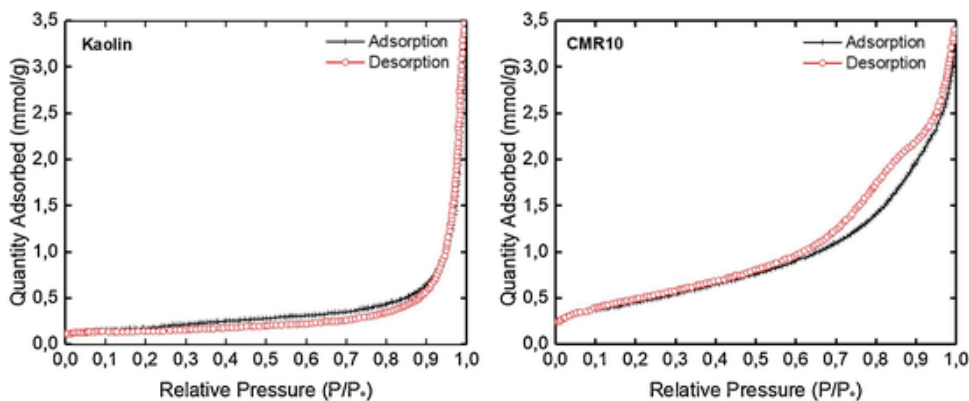


Fig. 3. Adsorption-desorption isotherm of the kaolin powder and CMR10.

magnetite. The specific surface areas obtained from the BET analysis were calculated as 13.532 and 37.296 m²/g for kaolin powder and CMR10, respectively. The BET results showed that loading of nanomagnetite into the ceramic membrane support increased the surface area. This can increase the catalytic performance of CMR. Kołodźńska et al. prepared magnetic hybrid nanocomposite material based on the kraft lignin by the co-precipitating method [38]. According to the results of BET analyses, kraft lignin had the BET surface area 0.43 m²/g with 18.7 nm average pore diameter, whereas the magnetic hybrid nanocomposite material had the BET surface area 4.8 m²/g with 20 nm average pore diameter [38]. The effect of nanomagnetite modification on textural characteristics of clay matrices was investigated in another study [39]. The results showed that BET specific surface area increased from 35 m²/g to 69 m²/g during the transition for Saponite7 (magnetite content in the composite was 7 wt.%) and Saponite10 (magnetite content in the composite was 10 wt.%), respectively. The modification of saponite clay with magnetite nanoparticles caused the increase in the specific surface area due to formation of the secondary porous structure which developed surface in their structure [39].

Table 2 shows the pore width distribution value of kaolin powder and CMR10 using the BJH method based on a discrete analysis of the desorption branch of the isotherm. The results showed that pore width

Table 2
Pore size distribution of kaolin powder and ceramic membrane support.

Sample name	Pore width (Å)
Kaolin powder	317.984
CMR10	103.150

of the CMR10 decreased after pressing and sintering. Blending of nanoparticles caused pore size decreasing almost 3 times.

The peak intensity of the kaolin powders using XRD analysis is shown in Fig. 4. The powder consisted mainly of minerals associated with kaolinite, nacrite, and other phases like muscovite and quartz. The intensities of this diffractogram showed that kaolinite and nacrite were the dominant phases where the peaks appear at 2θ = 12.38°, 24.94°, and 62.28° [40]. The kaolinite and nacrite were the dominant phases for CMR10 and the absorption peaks of mineral quartz were appeared at 2θ = 12.22°, 24.82°, and 62.29° [41]. Moreover, magnetite (Fe²⁺Fe₂+³⁺O₄) was also detected in CMR10 where the peaks appear at 2θ = 30.84°, 35.88°, 57.85°, and 62.30° [42,43].

3.2. Characterization of catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane reactor (PES-CMR10)

The AFM analyses were done to define variations in the surface roughness of the catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane reactors (PES-CMRs). The two- and three-dimensional AFM images are shown in Fig. 5 and values of the average roughness (R_a), the root mean square roughness (R_q), and 10-point average roughness (R_z) of the PES-CMRs are given in Table 3. The loading of nanomagnetite into the polymeric membrane enhanced to decrease in the R_a, R_q, and R_z values. The presence of inorganic materials within the concavities of the hybrid membrane surface caused the decrease in surface roughness values [44]. Similar results were reported for hybrid membranes [45–47].

The infrared spectra of kaolin powder and polyether sulfone coated ceramic membranes were represented in Fig. 6 and the spectral positions were tabulated in Table 4.

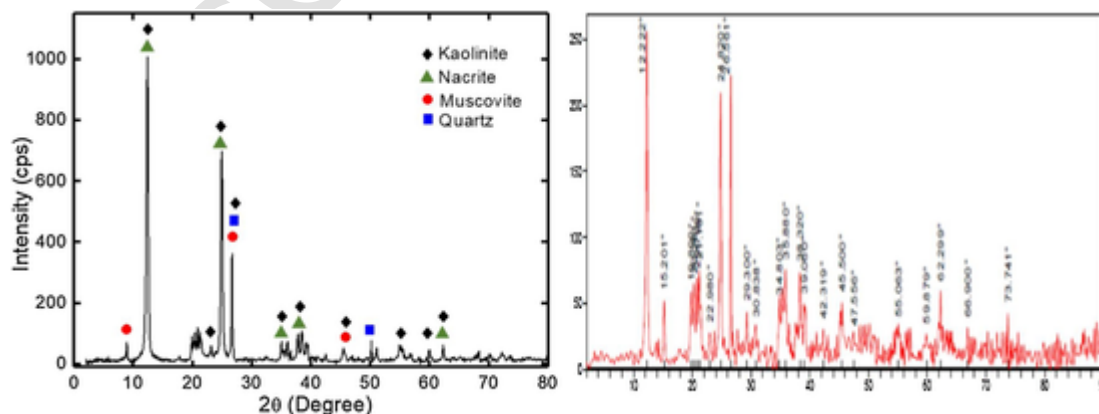


Fig. 4. X-ray diffractogram of kaolin powder and CMR10.

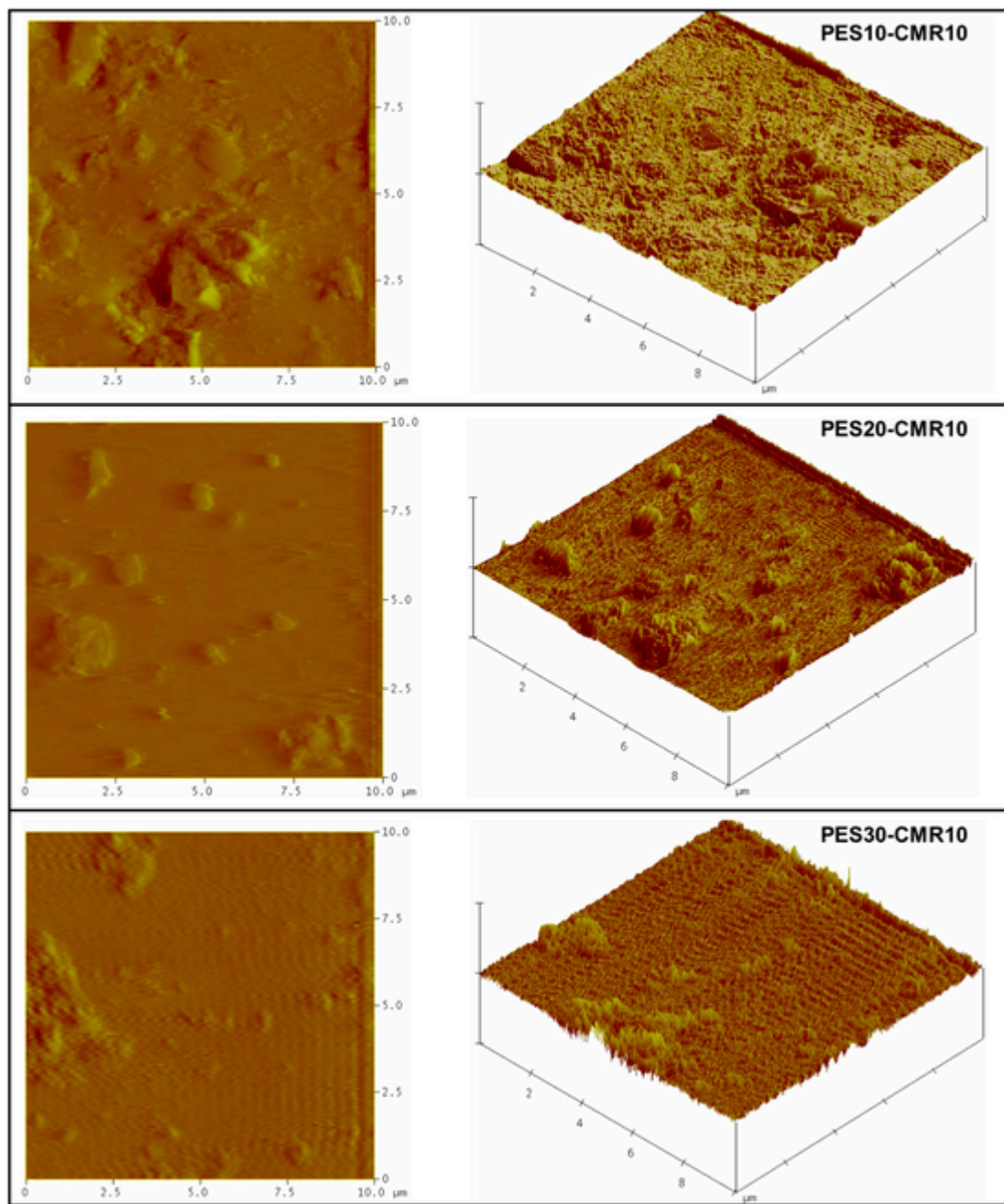


Fig. 5. AFM images of the PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10.

Table 3
 R_a , R_q , and R_z values of polyether sulfone coated ceramic membrane reactors.

Roughness	PES10-CMR10	PES20-CMR10	PES30-CMR10
R_a (nm)	19.117	15.110	13.100
R_q (nm)	31.013	25.973	19.800
R_z (nm)	150.600	111.400	137.470

The morphological analysis of the PES-CMRs using SEM is presented in Fig. 7. The top surface images of the membranes showed that nanomagnetite was clustered when loaded Fe_3O_4 nanoparticles increased from PES10 to PES30 (images on the left). Moreover, some cracks in the PES30 membrane were also observed. The cross-sections of the PES-CMRs have proven to cover the PES membrane over the CMRs (im-

ages in the middle). Finger-like structures are observed in the PES membrane at low nanomagnetite concentrations while these structures disappeared with increasing nanomagnetite concentration (images on the right).

The contact angle values of PES-CMRs are shown in Fig. 8A. The contact angle decreased from 61.30° to 48.42° when nanomagnetite concentration in PES increased from 10 to 30 % w/w. The deionized water hydraulic permeability (L_p) of the PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10 are shown in Fig. 8B. L_p values were calculated 24.36, 9.89, 6.56 L/(m².h.bar) for PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10, respectively. L_p value decreased by 3.7 fold when nanomagnetite concentration increased from 10 to 30 % w/w. The decrease of permeate flux could be explained by the plugging of membrane pores due to increasing of nanomagnetite concentration and forming of nanoparticle cluster, which caused to decrease of pore size

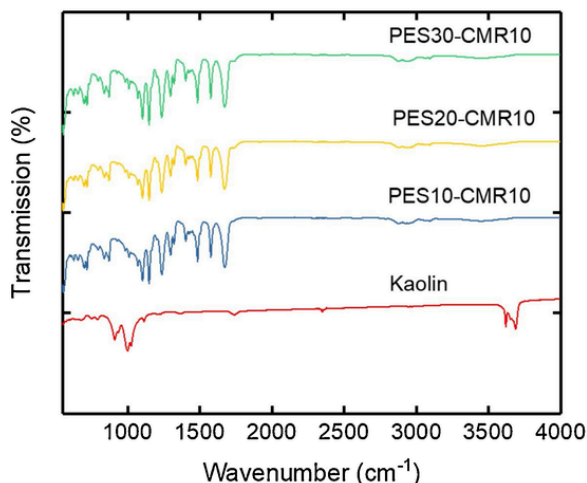


Fig. 6. The FT-IR spectra of kaolin powder and PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10.

Table 4
Comparative peak positions of infrared spectra (in cm^{-1}) with possible assignments.

Kaolin	PES10-CMR10	PES20-CMR10	PES30-CMR10	Assignments [48,49,50]
3688	-	-	-	OH stretch, non-hydrogen bonded (from H_2O residue)
3620	-	-	-	OH stretch, slightly hydrogen bonded
-	1678	1677	1677	C = O vibration
-	1578	1575	1575	benzene ring stretching
-	1482	1485	1487	C-C bond stretching
-	1400	1400	1400	secondary aromatic amines
-	1285	1285	1291	secondary aromatic amines
-	1234	1236	1240	aromatic ether stretching
--	1150	1150	1150	asymmetrical stretching vibrations of sulfonic acid groups
-	1100	1103	1105	C-O bond stretching
-	1025	1025	1025	aromatic SO_3H symmetric stretching
1010	1010	1010	1010	strong Si-O-Si
908	869	869	869	Si-OH
731	721	721	721	Al-O

3.3. The effect of nanomagnetite concentration and pressure on permeate flux and Cr(VI) reduction

The first tests were performed with investigation of the effect of magnetite concentration and applied pressure for catalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) using CMR in model solution containing 10 mg/L of Cr(VI) without any pH adjustment. Catalytic reduction experiments were initially performed by CMR prepared with different concentrations of nanomagnetite from 10 to 30 % w/w for reduction of Cr(VI). Results in Fig. 9 indicated that increasing nanomagnetite concentration in CMR decreased permeate flux and cumulative volume. The decrease of permeate flux could be explained by the plugging of membrane pores due to increasing of nanomagnetite and forming of nanoparticle cluster. However, permeate flux and cumulative volume increased with increasing of applied pressure. The steady-state permeate flux increased from 25.9 to 67.3 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ (LMH) (Fig. 9A), from 15.0 to 35.1 LMH (Fig. 9C) and from 7.2 to 23.6 LMH (Fig. 9E) for CMR10, CMR20, and CMR30, respectively, when applied pressure increased from 1 to 3 bar for 120 min. Besides, the cumulative volumes

increased from 37.7 to 98.0 mL (Fig. 9B), from 21.4 to 51.0 mL (Fig. 9D) and from 10.9 to 35.3 mL (Fig. 9F) for CMR10, CMR20, and CMR30, respectively, when applied pressure increased from 1 to 3 bar for 120 min.

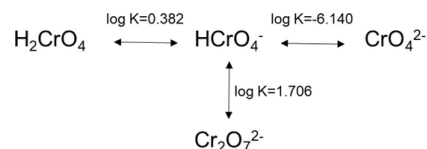
3.4. The effect of solution pH on permeate flux and Cr(VI) reduction

The performance of CMR20 was evaluated by measurement of the permeate flux as a function of solution pH (3, 5, 7, 9) at 1 bar operating pressure. The results showed that when solution pH increased from 3 to 7, permeate flux as well as cumulative volume increased. The steady-state permeate flux increased from 12.3 to 15.0 LMH when solution pH increased from 3 to 7 for CMR20 (Fig. 10A). Moreover, the cumulative volumes increased from 18.7 to 21.4 mL when solution pH increased from 3 to 7 for CMR20 (Fig. 10B).

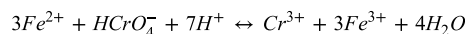
The effect of nanomagnetite concentration, applied pressure, and solution pH were also investigated on permeate flux and Cr(VI) reduction efficiency. The results clearly showed that applied pressure had an important effect on reduction and the maximum Cr(VI) reduction efficiency was obtained at low pressure. Cr(VI) reduction efficiency decreased from 39.7% to 14.0%, from 52.7% to 19.7%, and from 54.1% to 21.1% for CMR10, CMR20, and CMR30, respectively, when applied pressure increased from 1 to 3 bar for 120 min (Fig. 11A). The decrease of Cr(VI) reduction efficiency with increasing pressure might be due to the decreased contact time and hydraulic retention time of the chromium molecules with nanomagnetite. Therefore, increased pressure caused acceleration of solution transition throughout the CMR.

The effect of pH on the reduction of Cr(VI) ions in CMR can be attributed to the two main phenomena, adsorption and catalytic-reduction of Cr(VI) ions on nanomagnetite. It was observed that solution pH affected Cr(VI) especially at acidic conditions ($\text{pH} = 3$). Cr(VI) reduction efficiency decreased from 95.5% to 39.7%, from 95.8% to 52.7%, and from 96.2% to 54.1% for CMR10, CMR20, and CMR30, respectively, when solution pH increased from 3 to 7 for 120 min (Fig. 11B). This is likely because decrease of solution pH promoted the oxidation of iron in PES membrane and ceramic membrane support and hence the reduction of Cr(VI) as well as the adsorption of Cr(VI) onto membrane surface [51]. In addition, more acidic conditions cause more protonation of nanomagnetite, which are more favorable for adsorption of negatively charged $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [52]. The reason of reduces Cr(VI) adsorption can be explained when solution pH increased, the competition of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with OH^- ions increased for adsorption on PES membrane surfaces [53].

The distribution of the Cr(VI) species in solution depends on pH and Cr(VI) concentration in the following form [54,55].



The dichromate and acid chromate ion species were predominant in solution at low pH values according to the above reaction. In acid conditions ($\text{pH} < 7.0$), the reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Fe(II) could be described as follow reaction [56].



In neutral or alkaline conditions ($\text{pH} > 7.0$), the reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Fe(II) or $\text{Fe}(\text{OH})^+$ could be described as follow reaction [57].

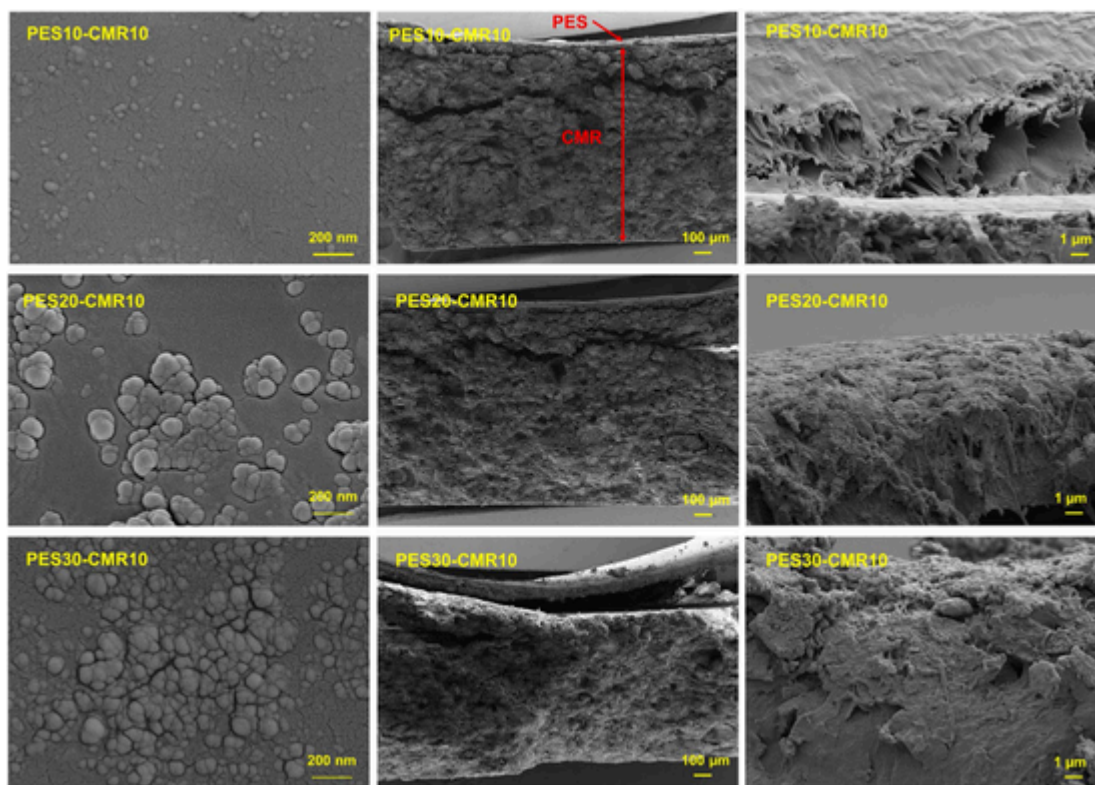


Fig. 7. SEM images of top surface (on the left), cross-section (in the middle), and cross-section (on the right) of PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR.

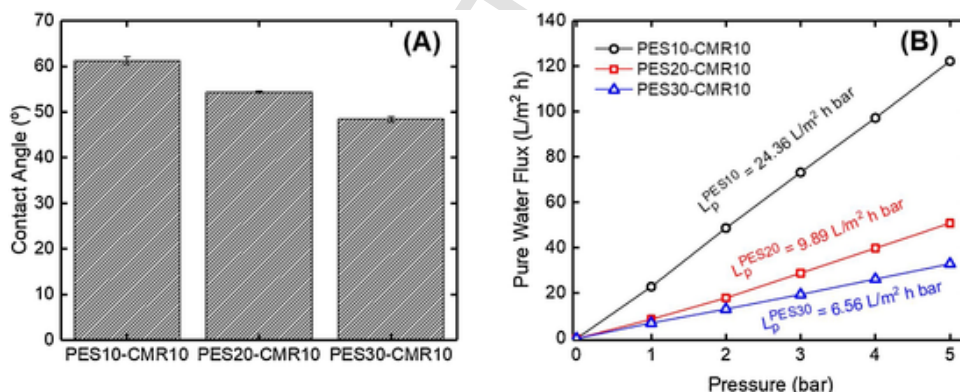
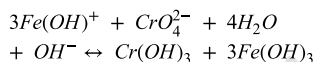
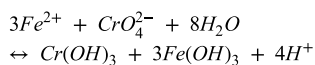


Fig. 8. (A) Average contact angle values and (B) comparison of deionized water hydraulic permeability of catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane reactors.



In this experiment, the efficiency of catalytic CMR was tested by using the reduction of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) as the model compound. The absorbance peaks of $K_2Cr_2O_7$ are found at 285 nm and 375 nm without a catalyst. The maximum Cr(VI) reduction was obtained with 1 bar pressure and the absorbance intensity decreased when pressure decreased from 3 to 1 bar (Fig. 11C). The same behaviour was obtained when solution pH decreased from 7 to 3 (Fig. 11D).

The catalytic properties of the PES20-CMR10 was investigated by measurement of Cr(VI) concentration versus time in the permeate. The results showed that Cr(VI) concentration measured in permeate increased with increasing of applied pressure. Cr(VI) concentration

reached up to from 2.9 to 4.7 mg/L in the permeate when applied pressure increased from 1 to 3 bar after 120 min filtration time (Fig. 12A). Cr(VI) reduction efficiency decreased from 71 to 53 % when applied pressure increased from 1 to 3 bar (Fig. 12B). However, Cr(VI) concentration measured in permeate decreased with decreasing of solution pH. Cr(VI) concentration decreased from 2.9 to 0.45 mg/L in the permeate when solution pH decreased from 7 to 3 after 120 min filtration time (Fig. 12C). Cr(VI) reduction efficiency increased from 71 to 95.8 % when solution pH decreased from 7 to 3 after 120 min filtration time (Fig. 12D).

Fig. 13 shows the synergic effect of PES20 and CMR10 membranes. When PES20 membrane was used with nanomagnetite free CMR, which did not contain nanomagnetite, Cr(VI) concentration reached up to 5.4 mg/L in the permeate after 120 min filtration time. If CMR10 membrane was used with nanomagnetite free PES, Cr(VI) concentration reached up to 4.5 mg/L in the permeate after 120 min filtration time.

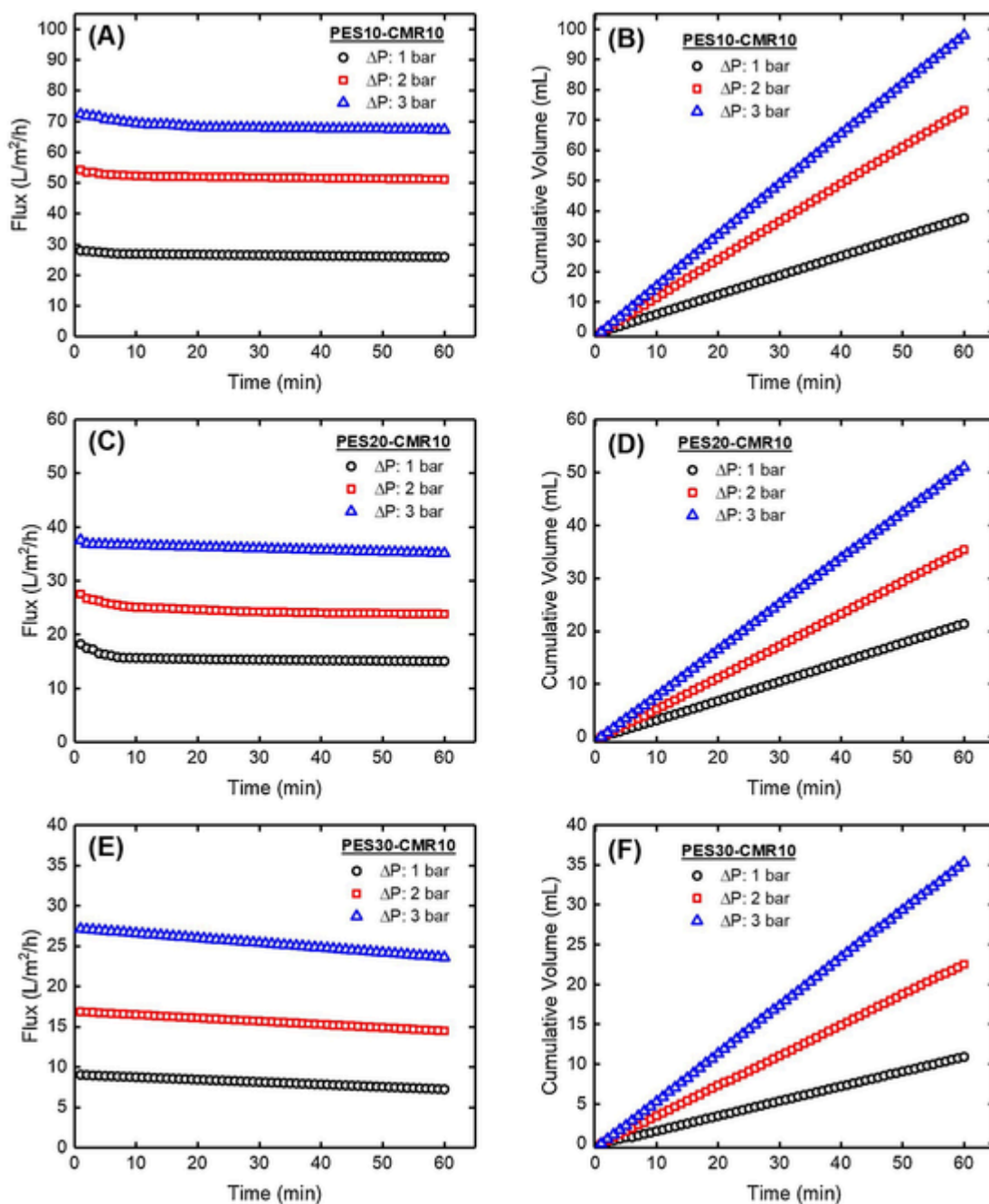


Fig. 9. The effect of nanomagnetite concentration and applied pressure on (A, C, E) permeate flux and (B, D, F) cumulative volume for PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10 (pH = 6.9).

Besides, Cr(VI) concentration reached up to 0.45 mg/L in the permeate when PES20-CMR10 was used together.

3.5. Stability and reusability of the catalytic PES20-CMR10 membrane

It is well known that the reuse of the catalyst is an important parameter in evaluating its potential for commercial applications [58]. In the present work, we also tested the reusability of catalytic PES20-CMR10 membrane under obtained optimal conditions for five runs. As shown in Fig. 14, the catalytic activity of PES20-CMR10 membrane decreased after four consecutive runs. It can be seen from the Figure that the reduction percentage of Cr(VI) decreased from 95.8 % (the first run) to 74.2 % (the fourth run). This loss of activity is related to

the decay of active catalytic sites which are caused by low amount of leached iron from the membrane surface [58].

The catalytic membrane was activated and reused after four repetitions. The oxidation of magnetite nanoparticles was carried out using 0.07 M nitric acid (HNO_3). A certain volume of HNO_3 (100 mL) was filled into the dead-end filtration system and it was filtrated with 15 min. After activation of nanomagnetite, the catalytic membrane was reused under optimum conditions. Cr(VI) reduction efficiency increased from 74.2 % (the fourth run) to 92.4 % (the last run). As shown in Fig. 14, the catalytic activity of PES20-CMR10 membrane improved after HNO_3 activation. It can be assumed that an oxidation of nanoparticles from the surface to the core where Fe^{2+} ions are oxidized from the surface to the core. After that, Fe^{2+} ions are migrating from core to surface [59].

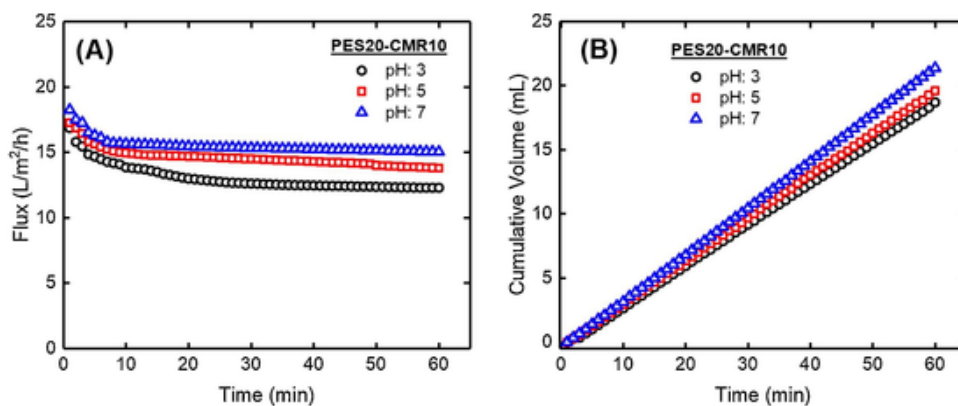


Fig. 10. The effect of solution pH on (A) permeate flux and (B) cumulative volume for PES20-CMR10 ($\Delta P = 1$ bar).

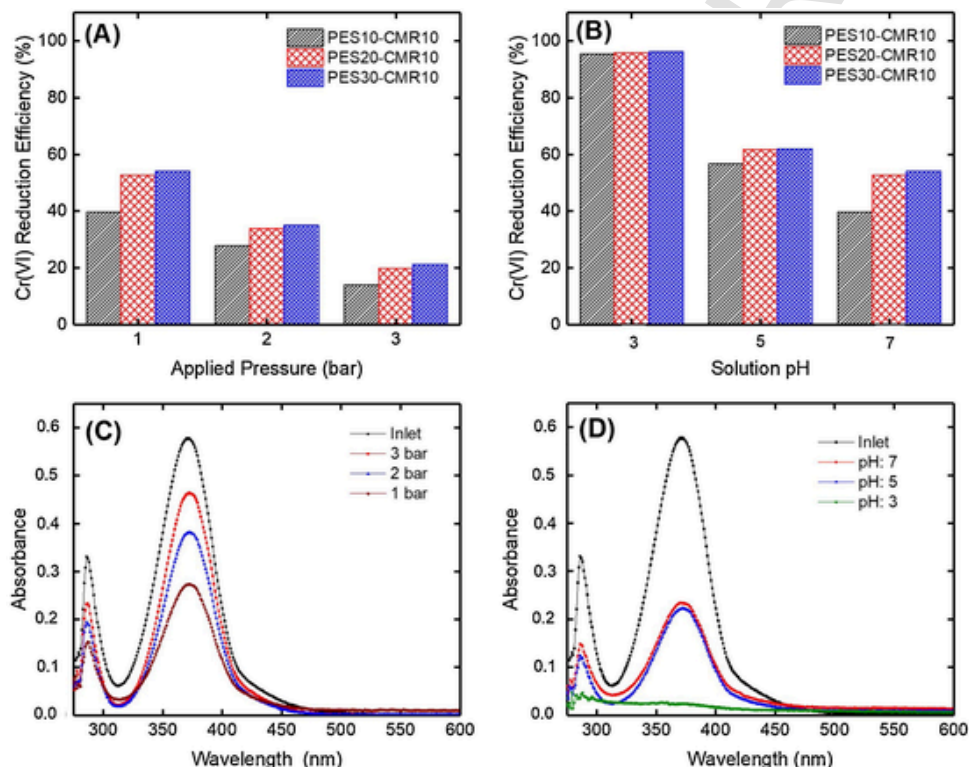


Fig. 11. The effect of (A) applied pressure (pH: 7) and (B) solution pH (ΔP : 1 bar) on the reduction of Cr(VI) ions for PES10-CMR10, PES20-CMR10, PES30-CMR10. The absorbance intensity $K_2Cr_2O_7$ with (C) applied pressure (pH: 7) and (D) solution pH (ΔP : 1 bar) for PES20-CMR10.

The Fe ions concentration in the permeate for five reaction runs was analyzed to investigate the release of Fe ions from the catalytic PES20-CMR10 membrane. The results showed that the concentrations of dissolved Fe ions in the permeate for all studied runs were negligible and found to be less than 0.15 mg/L. This indicates that leaching of iron from catalytic PES20-CMR10 membrane might not cause further metal pollution in the water, even under acidic conditions. The negligible leaching of Fe ions also demonstrated that the Fe ion is bonded strongly within the PES20-CMR10 membrane structure, making its performance quite stable in the reaction. Therefore, we concluded that catalytic PES20-CMR10 membrane indicates acceptable catalytic stability and durability to remove Cr(VI) from aqueous solution.

4. Conclusion

This study proves an effective method for catalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in aqueous medium using catalytic polyether sulfone

coated ceramic membrane reactors. The characterization of PES-CMR demonstrated that nanomagnetite was loaded successfully in the CMR. Initial concentration of 10 mg/L Cr(VI) was reduced maximum 96.2 % under optimum conditions which are mentioned in the following: pH: 3.0, ΔP : 1 bar in 120 min reaction. The results showed that blending of nanomagnetite into PES membrane which coated on ceramic membrane improved the catalytic efficiency of the CMR. The prepared PES20-CMR10 showed activity loss after the fourth use. HNO_3 was used for activation of catalytic membrane and Cr(VI) reduction improved after activation of nanomagnetite. We also found that the nanomagnetite was bonded strongly within the PES-CMR structure, making its performance quite stable in the reaction. Hence, using this catalytic membrane which has high stability and reusability can result in a significant reduction of the operational cost. The process can be easily adopted in full-scale commercial catalytic ceramic membrane applications.

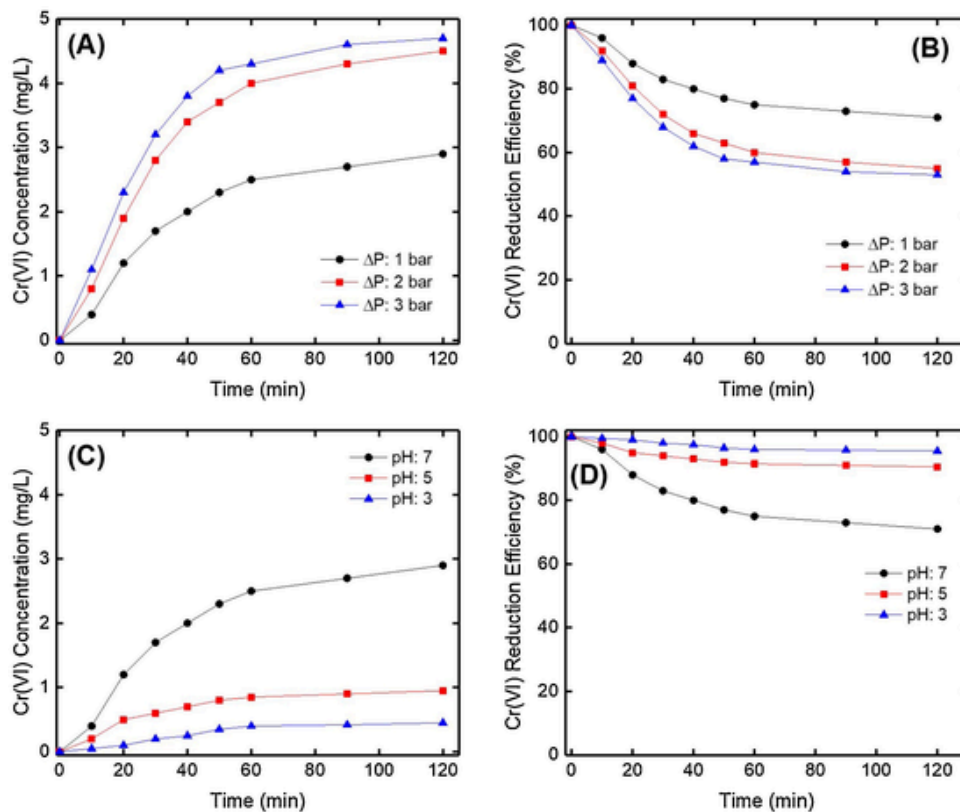


Fig. 12. The effect of applied pressure on (A) Cr(VI) concentration measured in permeate versus time and (B) Cr(VI) reduction efficiency (pH:7). The effect of solution pH on (C) Cr(VI) concentration measured in permeate versus time and (B) Cr(VI) reduction efficiency (ΔP :1 bar).

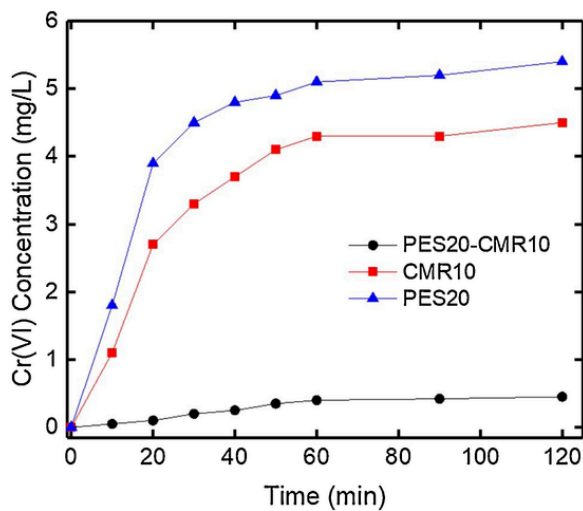


Fig. 13. Cr(VI) concentration measured in permeate versus time using PES20-CMR10, CMR10, and PES20 catalytic membranes (Initial Cr(VI) concentration: 10 mg/L; pH:3.0; ΔP :1 bar; T:25 \pm 1 $^{\circ}$ C).

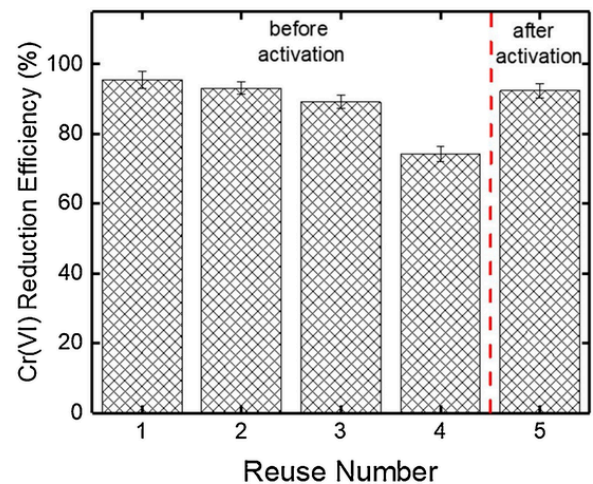


Fig. 14. Cr(VI) reduction over 5 catalytic cycles under optimal conditions (Initial Cr(VI) concentration: 10 mg/L; pH:3.0; ΔP :1 bar; t: 120 min; and T:25 \pm 1 $^{\circ}$ C).

Declaration of Competing Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Y. Wu, J. Zhang, Y. Tong, X. Xu, Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-stabilized Fe⁰ nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1640–1645, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.045.
- [2] Y. Sun, Q. Yue, Y. Mao, B. Gao, Y. Gao, L. Huang, Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H₃PO₄ mixed with Fe/Al/Mn activation, *J. Hazard. Mater.* 265 (2014) 191–200, doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.057.
- [3] X. Li, L. Ai, J. Jiang, Nanoscale zerovalent iron decorated on graphene nanosheets for Cr(VI) removal from aqueous solution: surface corrosion retard induced the enhanced performance, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 789–797, doi:10.1016/j.cej.2015.12.022.

- [4] M.K. Dinker, P.S. Kulkarni, Recent advances in silica-based materials for the removal of hexavalent chromium: a review, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 2521–2540, doi:10.1021/acs.jced.5b00292.
- [5] J. Barnhart, Occurrences, Uses, and Properties of Chromium, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26 (1997) S3–S7, doi:10.1006/rtrp.1997.1132.
- [6] D.A. Vander Griend, J.S. Golden, C.A. Arrington, Kinetics and mechanism of chromate reduction with hydrogen peroxide in base, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 7042–7048, doi:10.1021/ic0257975.
- [7] M. Vainshtein, P. Kuschik, J. Mattusch, A. Vatsourina, A. Wiessner, Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater, *Water Res.* 37 (2003) 1401–1405, doi:10.1016/S0043-1354(02)00455-4.
- [8] M. Costa, C.B. Klein, Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans, *Crit. Rev. Toxicol.* 36 (2006) 155–163, doi:10.1080/10408440500534032.
- [9] A. Zhitkovich, Chromium in drinking water: sources, metabolism, and Cancer risks, *Chem. Res. Toxicol.* 24 (2011) 1617–1629, doi:10.1021/tx200251t.
- [10] J. Balmer, Hexavalent chromium, *Workplace Health Saf.* 66 (2018) 564–564, doi:10.1177/2165079918805775.
- [11] P. Sharma, V. Bihari, S.K. Agarwal, V. Verma, C.N. Kesavachandran, B.S. Pangtey, N. Mathur, K.P. Singh, M. Srivastava, S.K. Goel, Groundwater contaminated with hexavalent chromium [Cr (VI)]: a health survey and clinical examination of community inhabitants (Kanpur, India), *PLoS One* 7 (2012) e47877, doi:10.1371/journal.pone.0047877.
- [12] F.A. Cotton, Chromium compounds, *ChemInform* 38 (2007), doi:10.1002/chin.200708222.
- [13] J.P. Gustafsson, I. Persson, A.G. Oromieh, J.W.J. van Schaik, C. Sjöstedt, D.B. Kleja, Chromium(III) complexation to natural organic matter: mechanisms and modeling, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1753–1761, doi:10.1021/es404557e.
- [14] G. Moussavi, B. Barikbin, Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 893–900, doi:10.1016/j.cej.2010.06.032.
- [15] K.S. Padmavathy, G. Madhu, P.V. Haseena, A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles, *Proc. Technol.* (2016), doi:10.1016/j.protcy.2016.05.127.
- [16] N.N. Thinh, P.T.B. Hanh, L.T.T. Ha, L.N. Anh, T.V. Hoang, V.D. Hoang, L.H. Dang, N. Van Khoi, T.D. Lam, Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 1214–1218, doi:10.1016/j.msec.2012.12.013.
- [17] K. Dermentzis, A. Christoforidis, E. Valsamidou, A. Lazaridou, N. Kokkinos, Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by electrocoagulation with iron electrodes, *Glob. NEST J.* 13 (2013) 412–418, doi:10.30955/gnj.000770.
- [18] C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, *J. Hazard. Mater.* 223–224 (2012) 1–12, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.054.
- [19] F. Fu, J. Ma, L. Xie, B. Tang, W. Han, S. Lin, Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron, *J. Environ. Manage.* 128 (2013) 822–827, doi:10.1016/j.jenvman.2013.06.044.
- [20] S. Edeballi, E. Pehlivan, Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1 × 8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 161–166, doi:10.1016/j.cej.2010.04.059.
- [21] Y. Chen, G. Gu, Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1713–1721, doi:10.1016/j.biortech.2004.12.024.
- [22] A.S. Stasinakis, N.S. Thomaidis, D. Mamais, M. Karivali, T.D. Lekkas, Chromium species behaviour in the activated sludge process, *Chemosphere.* 52 (2003) 1059–1067, doi:10.1016/S0045-6535(03)00309-6.
- [23] J. Qian, J. Zhou, L. Wang, L. Wei, Q. Li, D. Wang, Q. Wang, Direct Cr (VI) bio-reduction with organics as electron donor by anaerobic sludge, *Chem. Eng. J.* 309 (2017) 330–338, doi:10.1016/j.cej.2016.10.077.
- [24] G. Lytras, C. Lytras, D. Argyropoulou, N. Dimopoulos, G. Malavetas, G. Lyberatos, A novel two-phase bioreactor for microbial hexavalent chromium removal from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 336 (2017) 41–51, doi:10.1016/j.jhazmat.2017.04.049.
- [25] X. Ren, C. Zhao, S. Du, T. Wang, Z. Luan, J. Wang, D. Hou, Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(VI) removal, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 1335–1341, doi:10.1016/S1001-0742(09)60259-X.
- [26] Y.S. Dzyazko, A. Mahmoud, F. Lapique, V.N. Belyakov, Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 209–217, doi:10.1007/s10800-006-9243-7.
- [27] A.K. Basumatary, R.V. Kumar, A.K. Ghoshal, G. Pugazhenthii, Cross flow ultrafiltration of Cr (VI) using MCM-41, MCM-48 and Faujasite (FAU) zeolite-ceramic composite membranes, *Chemosphere.* 153 (2016) 436–446, doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.077.
- [28] H. Abdallah, A review on catalytic membranes production and applications, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 12 (2017) 136, doi:10.9767/bcrec.12.2.462.136-156.
- [29] A. Alpatova, M. Meshref, K.N. McPhedran, M. Gamal El-Din, Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe₂O₃ nanoparticles and multivalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants, *J. Memb. Sci.* 490 (2015) 227–235, doi:10.1016/j.memsci.2015.05.001.
- [30] M. Gui, V. Smuleac, L.E. Ormsbee, D.L. Sedlak, D. Bhattacharyya, Iron oxide nanoparticle synthesis in aqueous and membrane systems for oxidative degradation of trichloroethylene from water, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 861, doi:10.1007/s11051-012-0861-1.
- [31] H. Wu, X. Xu, L. Shi, Y. Yin, L.-C. Zhang, Z. Wu, X. Duan, S. Wang, H. Sun, Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals, *Water Res.* 167 (2019) 115110, doi:10.1016/j.watres.2019.115110.
- [32] M. Lee, Z. Wu, K. Li, Advances in ceramic membranes for water treatment, *Adv. Membr. Technol. Water Treat.* Elsevier, 2015, pp. 43–82, doi:10.1016/B978-1-78242-121-4.00002-2.
- [33] Z. Hu, Y. Yang, Q. Chang, F. Liu, Y. Wang, J. Rao, Preparation of a high-performance porous ceramic membrane by a two-step coating method and one-step sintering, *Appl. Sci. Basel (Basel)* 9 (2018) 52, doi:10.3390/app9010052.
- [34] Z. Bilici, Z. Işık, Y. Aktaş, H.C. Yatmaz, N. Dizge, Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions, *J. Water Process Eng.* 31 (2019) 100826, doi:10.1016/j.jwpe.2019.100826.
- [35] S. Wang, L. Zhang, L. Zhang, K. Brinkman, F. Chen, Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics, *Electrochim. Acta.* 87 (2013) 194–200, doi:10.1016/j.electacta.2012.09.007.
- [36] N.J. Löh, L. Simão, J. Jiusti, A. De Noni Jr., O.R.K. Montedo, Effect of temperature and holding time on the densification of alumina obtained by two-step sintering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8269–8275, doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.159.
- [37] Z. Bilici, Z. Işık, Y. Aktaş, H.C. Yatmaz, N. Dizge, Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions, *J. Water Process Eng.* (2019), doi:10.1016/j.jwpe.2019.100826.
- [38] D. Kołodziejka, M. Geça, I.V. Pylypchuk, Z. Hubicki, Development of new effective sorbents based on nanomagnetite, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 152, doi:10.1186/s11671-016-1371-3.
- [39] T.A. Dontsova, E.I. Yanushevskaya, S.V. Nahiriak, O.V. Makarchuk, A.I. Ivanets, M.Y. Roshchina, A.S. Kutuzova, L.M. Kulikov, Directional control of the structural adsorption properties of clays by magnetite modification, *J. Nanomater.* (2018), doi:10.1155/2018/6573016.
- [40] H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh, Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and Tunisian natural clay, *Appl. Clay Sci.* (2017), doi:10.1016/j.clay.2017.01.018.
- [41] M. Boussemghoune, M. Chikhi, Y. Ozay, P. Guler, B. Ozbey Unal, N. Dizge, The investigation of organic binder effect on morphological structure of ceramic membrane support, *Symmetry (Basel)*. 12 (2020) 770, doi:10.3390/sym12050770.
- [42] M.E. Compeán-Jasso, F. Ruiz, J.R. Martínez, A. Herrera-Gómez, Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4248–4250, doi:10.1016/j.matlet.2008.06.053.
- [43] A. Ruiz-Baltazar, R. Esparza, G. Rosas, R. Pérez, Effect of the surfactant on the growth and oxidation of iron nanoparticles, *J. Nanomater* 2015 (2015) 1–8, doi:10.1155/2015/240948.
- [44] Z. Xu, T. Wu, J. Shi, K. Teng, W. Wang, M. Ma, J. Li, X. Qian, C. Li, J. Fan, Photocatalytic antifouling PVDF ultrafiltration membranes based on synergy of graphene oxide and TiO₂ for water treatment, *J. Memb. Sci.* 520 (2016) 281–293, doi:10.1016/j.memsci.2016.07.060.
- [45] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, Effect of reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 140 (2015) 32–42, doi:10.1016/j.seppur.2014.11.010.
- [46] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced graphene Oxide/ Titanium dioxide (TiO₂) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13370–13382, doi:10.1021/ie502407g.
- [47] W.Y. Pang, A.L. Ahmad, N.D. Zaulkiflee, Antifouling and antibacterial evaluation of ZnO/MWCNT dual nanofiller polyethersulfone mixed matrix membrane, *J. Environ. Manage.* 249 (2019) 109358, doi:10.1016/j.jenvman.2019.109358.
- [48] S. Zhu, M. Shi, S. Zhao, Z. Wang, J. Wang, S. Wang, Preparation and characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane, *RSC Adv.* 5 (2015) 27211–27223, doi:10.1039/C4RA16951D.
- [49] K. Noel Jacob, S. Senthil Kumar, A. Thanigaivelan, M. Tarun, D. Mohan, Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 114–122, doi:10.1007/s10853-013-7682-1.
- [50] L.E. Koloti, N.P. Gule, O.A. Arotiba, S.P. Malinga, Lacase-immobilized dendritic nanofibrous membranes as a novel approach towards the removal of bisphenol A, *Environ. Technol.* 39 (2018) 392–404, doi:10.1080/09593330.2017.1301570.
- [51] Y. Yin, C. Shen, X. Bi, T. Li, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by fabricating novel heteroaggregates of montmorillonite microparticles with nanoscale zero-valent iron, *Sci. Rep.* 10 (2020) 12137, doi:10.1038/s41598-020-69244-z.
- [52] S.K. Prabhakaran, K. Vijayaraghavan, R. Balasubramanian, Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: reduction to Cr(III) and biosorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2113–2117, doi:10.1021/ie801380h.
- [53] A. Solimanzadeh, M. Fekri, The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr(VI): effect of relative parameters and soil experiments, *Microporous Mesoporous Mater.* 239 (2017) 60–69, doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.050.
- [54] G. Cimino, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Res.* 34 (2000) 2955–2962, doi:10.1016/S0043-1354(00)00048-8.
- [55] X.S. Wang, Z.Z. Li, S.R. Tao, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 721–729, doi:10.1016/j.jenvman.2008.01.011.
- [56] I.J. Buerge, S.J. Hug, Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by Iron(II), *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1426–1432, doi:10.1021/es960672i.
- [57] S.E. Fendorf, G. Li, Kinetics of chromate reduction by ferrous iron, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1614–1617, doi:10.1021/es950618m.
- [58] N. Jaafarzadeh, B. Kakavandi, A. Takdastan, R.R. Kalantary, M. Azizi, S. Jorfi, Powder activated carbon/Fe₃O₄ hybrid composite as a highly efficient

heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic, RSC Adv. 5 (2015) 84718–84728, doi:10.1039/C5RA17953J.

[59] S.P. Schwaminger, D. Bauer, P. Fraga-García, F.E. Wagner, S. Berensmeier, Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties, CrystEngComm. 19 (2017) 246–255, doi:10.1039/C6CE02421A.

UNCORRECTED PROOF



Nom et Prénom : Mohamed BOUSSEMGHOUNE
Titre : Procédés Membranaires et Traitement des Eaux
Thèse en Vue de l'Obtention du Diplôme
de Doctorat en Sciences en Génie des Procédés

Résumé

Dans ce travail, on a étudié la préparation d'une membrane minérale par la méthode de coulée à base de kaolin et d'oxyde de zirconium (ZrO_2). Le support de la membrane est réalisé à partir d'un mélange de poudres d'argile (kaolin) et de carbonate de calcium (calcite) par traitement thermique (frittage). La caractérisation de ce support membranaire a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), fluorescence X (FRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. La membrane minérale préparée a été testée pour traiter les eaux de la station de oued Al Athmania (eau brute, coagulée, décantée et biofiltrée). Le flux de perméat, la turbidité, les coliformes totaux, etc... sont les paramètres suivis dans cette étude. Les résultats ont montré que la membrane minérale est composée de SiO_2 et d' Al_2O_3 ; et la surface externe (support) est plus poreuse que la surface interne (membrane). Le flux de perméat de l'eau brute diminue avec le temps de filtration, traduisant la rétention de polluants contenus dans l'eau brute. De plus, l'absence de coliformes totaux dans le filtrat et l'augmentation de la concentration dans le concentrât indiquent que la membrane minérale préparée peut être utilisée pour le traitement des eaux.

L'effet de différents liants organiques sur la structure morphologique du support de la membrane céramique a été étudié, l'argile brute naturelle (kaolin) a été utilisée pour la préparation du support membranaire. Les propriétés physiques et chimiques de la poudre de kaolin et des supports ont été identifiées par fluorescence X (FRX), diffraction aux rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Brunauer – Emmett–Teller (BET), ATG, microscopie électronique à balayage (MEB), granulométrie et distribution du potentiel zêta. Sur la base du test FRX, la composition principale de la poudre de kaolin est de 47,41% (SiO_2) et de 38,91% (Al_2O_3). Les spectres FTIR ont montré les groupes fonctionnels de Si-O et Al-O. Le DRX de la poudre d'argile brute naturelle identifie la kaolinite et l'acrite en phase minérale principale, et pour le support membranaire il a été montré que l'anorthite et la gehlénite sont les principales phases minérales pour l'éthylène glycol (EG), la gélatine, le méthocel et le polyéthylène glycol (PEG). Selon la BET, les largeurs maximale et minimale de pores ont été obtenues pour le PEG et la gélatine respectivement.

La membrane céramique polyélectrolytes multicouches a été préparée en utilisant la méthode d'auto-assemblage, et ses performances ont été testées pour la désinfection de l'eau. L'impact du nombre de bicouches polyélectrolytiques (2, 4, 6) sur la rétention d'E. Coli a été systématiquement étudié. Les résultats de la perméabilité à l'eau (L_p) ont montré que ces dernières sont de l'ordre de 69,5 ; 28,3 et 50,1 $L/m^2.h.bar$ pour les membranes céramiques à 2 bicouches (MC2), 4 bicouches (MC4) et 6 bicouches (MC6), respectivement. Une rétention complète d'E. Coli a été observée par la membrane céramique polyélectrolyte avec 4 bicouches. La morphologie de surface de la membrane céramique polyélectrolyte multicouche a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Un support céramique supporté par polyéther sulfone catalytique a été préparé pour la rétention et la réduction du chrome (VI) en chrome (III), ce support membranaire a été caractérisé par DRX, FTIR, BET, microscopie à force atomique (AFM), MEB et l'angle de contact. Le support céramique à base de kaolin a été préparé par addition de 10% (p/p) de nanomagnétites ; ensuite, le polyéther sulfone (PES) à trois concentrations différentes de nanomagnétites (10, 20, 30% p/p) a été enduit sur le support céramique en utilisant le procédé d'inversion de phase. Une réduction maximale du chrome (VI) (96,2%) a été obtenue à une pression de 1 bar et à un pH= 3 pour la membrane PES30-RMC10.

La simulation numérique d'une filtration tangentielle a été étudiée utilisant le logiciel Comsol Multiphysics, qui permet de prédire la variation de flux de perméat et la concentration de carbone organique total (COT) à différentes parties du module tubulaire, ainsi que les vitesses de circulation de l'eau brute dans différentes parties du module tubulaire pour plusieurs valeurs du nombre de Reynolds, le système d'équations obtenus est résolu par la méthode des éléments finis ; les résultats obtenus montrent que pour une vitesse de circulation élevée d'eau brute (correspondant à la valeur la plus élevée du nombre de Reynolds) le soluté (COT) est loin d'être déposé à la surface de la membrane, évitant ainsi son encrassement rapide.

Mots Clés : Kaolin, Membrane, Support, Turbidité, COT, E.coli, Simulation, Comsol Multiphysics.

Directeur de Thèse : Mustapha CHIKHI – Université Salah Boubnider Constantine 3

Année Universitaire : 2020/2021