

## Performances du système hybride précipitation / microfiltration et de la nanofitration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau

Rahma Fakhfekh Hamdeni

#### ▶ To cite this version:

Rahma Fakhfekh Hamdeni. Performances du système hybride précipitation / microfiltration et de la nanofitration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau. Matériaux. Université de Lyon; Université de Sfax (Tunisie), 2017. Français. NNT: 2017LYSE1100. tel-01810978

### HAL Id: tel-01810978 https://theses.hal.science/tel-01810978

Submitted on 8 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2017LYSE1100

### THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° accréditation Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Discipline : CHIMIE

Soutenue publiquement le 23/06/2017, par :

Rahma FAKHFEKH HAMDENI

## Performances du système hybride précipitation/microfiltration et de la nanofitration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau

Devant le jury composé de :

Mr Mohamed DAMMAK	Professeur à la Faculté des	Président
	Sciences de Sfax	
Mr André DERATANI	Directeur de Recherches CNRS,	Rapporteur
	Montpellier	
Mme Malika TRABELSI	Professeur à la Faculté des	Rapporteur
AYADI	Sciences de Bizerte	
MIle ELODIE CHABANON	Maître de Conférences, IUT,	Invitée
	Université LYON1	
Mme Raja BEN AMAR	Professeur à la Faculté des	Directrice de thèse
	Sciences de Sfax	
Mme Catherine CHARCOSSET	Directrice de Recherches CNRS,	Directrice de thèse
	Villeurbane	
Mr Denis MANGIN	Professeur, IUT, Université	Examinateur
	LYON1	



A mes chers parents

A mon cher mari, compagnon de toute ma vie Anis A ma vie, la fleur de la famille, mon bébé Yahya A ma Soeur

A mes beaux-parents A mon beau-frère A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

*A ceux qui m'ont permis d'en arriver là* ...*je dédie ce travail* 

## **Re**merciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été menés principalement au sein du Laboratoire des Sciences des Matériaux et de l'Environnement à la Faculté des Science de Sfax (FSS) de l'Université de Sfax (Tunisie) et du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (France).

Ces travaux ont été réalisés sous la direction de Madame Raja BEN AMAR, Professeur à la FSS et de Mme Catherine CHARCOSSET, Directrice de Recherches CNRS. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur soutien et leur confiance, en particulier pour l'aide qu'ils n'ont cessé de me prodiguer dans le suivi des travaux réalisés et dans la rédaction de ce mémoire. Je leur exprime également toute ma reconnaissance pour les nombreux services rendus et pour les conditions matérielles et morales très favorables au cours du déroulement de cette thèse. Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Denis MANGIN Professeur à l'Institut Universitaire de Technologie Lyon1 (IUT, Villeurbanne) et à Madame Elodie CHABANON, Maître de Conférences à l'IUT (Villeurbanne) pour l'aide, le suivi et les conseils fournis, notamment au niveau de la réalisation des différents montages expérimentaux nécessaires à l'étude.

Je tiens à associer à mes remerciements à Monsieur Hatem FESSI, Professeur à L'UCBL1, pour m'avoir accepté dans son Laboratoire et Catherine CHARCOSSET pour m'avoir acceptée dans son équipe de recherche.

Je remercie également Mr Semi BOUFI, Directeur du Laboratoire des Sciences des Matériaux et de l'Environnement (MESLab) de la Faculté des Sciences de Sfax pour m'avoir accueilli dans le laboratoire MESLab, et Madame Raja BEN AMAR pour m'avoir accueillie dans son équipe.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur Mohsen CHAFFARI, Directeur de production de la Société Nationale d'Exploitation et de Distribution des Eaux de Sfax « SONEDE » qui n'a cessé de m'accorder sa confiance. Il était toujours à ma disposition pour toutes informations nécessaires. Il m'a accueilli mainte fois au sein de la SONEDE et m'a permis particulièrement d'accéder au laboratoire d'analyse et au site de forage. Qu'il trouve ici toute ma gratitude et mon respect.

Je tiens par ailleurs à remercier toutes les personnes qui ont pris part à l'élaboration de ce travail:

- Géraldine AGUSTI et au personnel du Centre Technologique des Microstructures (Université Lyon 1) pour les analyses de Microscopie Electronique à Balayage, Amel JRAD (CITET) pour les analyses chimiques.

- Madame ARNOUX, technicienne à CPE (Villeurbanne) pour les analyses d'ICP.

- Catherine VERLA, pour les analyses TOC à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA Villeurbanne).

- Monsieur Mehdi GADDECH, ingénieur à la SONEDE, pour sa participation et soutien matériel au niveau des prélèvements des échantillons d'eau de Boumera.

Je n'oublie pas les autres membres des laboratoires LAGEP et MESLab, pour leur aide technique, notamment Nadia CHAPEL, responsable administrative et financière du LAGEP. Je remercie également les agents de la SONEDE qui m'ont fournis les eaux naturelles de forage et ont mis à ma disposition des équipements de Laboratoire pour pouvoir réaliser certaines analyses.

Cette étude n'aurait pas été possible sans le financement du Projet PHC Utique (13G11) qui m'a permis de bénéficier de neuf mois de bourse d'études durant les trois années universitaires.

J'exprime mon plus grand respect et mes remerciements à Mr Mohamad DAMMAK, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et à Mme AYADI Malika, Professeur Emérite à la Faculté des Sciences de Bizerte, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être membre de jury et qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse.

C'est du fond du coeur que je tiens à adresser un vif et chaleureux remerciement à mon cher mari, pour m'avoir apporté son amour et son soutien. Je lui adresse ma profonde reconnaissance pour sa patience, son réconfort dans les moments de doute et de découragement.

Cette thèse n'aurait pas pu se dérouler sans la bénédiction, les encouragements et l'aide de mes chers parents, mes beaux-parents, ma sœur, mon frère ainsi que mon beau-frère. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection. Je vous dédie ce travail, vous représentez plus que tout le reste pour moi. Durant mes multiples absences, vous aviez fait

preuve de courage, de patience et surtout de compréhension pour me permettre de terminer ce travail. Nous célébrons ici la fin d'un travail commun.

Merci également à tous ceux qui m'ont aidée et que j'aurai oublié de nommer (qu'ils me pardonnent).

## **T**able des matières

Introduction générale1
Chapitre1 : Revue Bibliographique
I. Le fer
I. 1. Généralités sur le fer5
I.2. Les différents oxyhydroxydes de fer dans l'environnement7
II. Les procédés membranaires
Historique8
Principe de fonctionnement9
Caractérisation de la membrane 10
II. 3.1. Perméabilité 10
Flux de filtration 11
Taux de rétention12
Taux de conversion12
Techniques de filtration membranaire12
Les membranes14
Classification selon la structure de la membrane14
Classification selon la nature chimique de la membrane15
Classification selon la géométrie de la membrane 16
Caractérisation physico-chimique des membranes 18
Potentiel zêta 18
Techniques microscopiques 18
Phénomènes limitant la filtration membranaire 19

Mécanisme de transport en nanofiltration22
III. Procédés d'élimination du fer23
L'oxydation23
L'adsorption27
Traitement biologique29
La coagulation-floculation30
Procédés membranaires hybrides pour la défrisassion des eaux
Microfiltration ou ultrafiltration et procédés hybrides
Nanofiltration etprocédés hybrides33
IV. Conclusion
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes
Réactifs
Eaux utilisées et échantillonnage37
Caractéristiques des membranes utilisées pour le procédé d'oxydation- microfiltration
Élaboration des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration à base de matériaux locaux naturels
Caractéristiques de la membrane de nanofiltration
Perméabilité à l'eau 43
Dispositif expérimental d'oxydation-microfiltration43
Protocole expérimental d'oxydation-microfiltration45
Dispositif expérimental de nanofiltration46
I.9.1 Protocole expérimental pour la nanofiltration
Rétention dessels individuels48
Rétention des ions contenus dans le mélange49
Régénération des membranes 49

Mesure de la concentration en fer49
I.11. 1. Courbe d'étalonnage et protocole de mesure de la concentration en fer par spectrophotométrie
I.11. 1. 1. Principe
I.11. 1. 2. Courbe d'étalonnage 51
I.11. 1.3. Dosage du fer par spectrophotométrie52
2. Dosage du fer par la méthode ICP53
Autres Méthodes analytiques53
I.12.1 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)53
I.12. 2. Caractérisation de l'eau réelle54
I.12.2.1. Détermination du titre hydrotimétrique (TH)54
3. Détermination du titre hydrotimétrique calcique (THCa)55
Détermination de la concentration en chlorure [Cl-]55
Détermination dela turbidité55
Détermination de la salinité et conductivité56
Détermination du carbone organique total (TOC)56
Détermination de la taille de particules57
Chapitre 3 : Résultats et Discussions
I. Application du procédé hybride : aération / microfiltration59
I.1 Effet de la concentration initiale en fer59
Effet du pH
Effet de la pression transmembranaire64
Application du procédé hybride au traitement de l'eau de forage Boumerra issue de la localité de Gremda
Discussion

Traitement par procédé hybride aération/filtration membranaire sur membranes
en céramique élaborées à la faculté des Sciences de Sfax73
Perméabilité à l'eau des différentes membranes73
Détermination de la qualité physico-chimique de l'eau après traitement $\dots 75$
Flux de filtration pour les différentes membranes77
Évolution de la rétention en fer au cours du temps78
II. Application de la nanofiltration (NF)80
Perméabilité à l'eau osmosée et au NaCl de la membrane NF 2125A80
II. 1.1 Perméabilité à l'eau osmosée80
2. Perméabilité d'une solution de NaCl
II.3. Rétention de NaCl, CaCl $_2$ et MgSO $_4$ par nanofiltration
II. 4. Rétention des ions Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>
Performances de la membrane de nanofiltration pour l'élimination du fer 83
Elimination du fer en fonction de la pression
Elimination du fer en fonction du pH84
Effet de la concentration initiale en fer sur le taux de rétention et le flux de
filtration
Application de la membrane NF 2125A pour le traitement de l'eau Gremda
Boumerra
Évolution du flux de perméat et du taux de rétention au cours du temps 88
Références Bibliographiques91
Chapitre 4 : Conclusion Générale et Perspectives91
Annexe

### Nomenclature et Abréviations

#### Nomenclature

Y	Taux de conversion	%
TR	Taux de rétention de l'espèce à retenir	%
Ci	Concentration de l'espèce à retenir	mg/l
	dans la solution initiale	
Ст	concentration en soluté au voisinage de la membrane	mg/l
Ср	Concentration de l'espèce à retenir dans le perméat	mg/l
Lp	Perméabilité hydraulique de la membrane	l./(hm <sup>2</sup> .bar)
J	Flux de filtration	l/(h.m <sup>2</sup> )
V	Volume du perméat	L
<b>P</b> <sub>TM</sub>	Pression transmembranaire	Pa ou bar

S	Surface de la	m²
	membrane	
Τ	Température	°C
P <sub>A</sub>	Pression d'alimentation	bar
P <sub>R</sub>	Pression du retentât	bar
P <sub>P</sub>	Pression du perméat	bar
Qe	Débit d'alimentation ou à l'entrée	l/h
δ	épaisseur de la couche de polarisation	m
D	coefficient de diffusion des solutés	m <sup>2</sup> /s

#### Abréviations

UF	Ultrafiltration
MF	Microfiltration
OI	Osmose Inverse
NF	Nanofiltration
Fe <sup>2+</sup>	fer ferreux
Fe <sup>3+</sup>	fer ferrique
Fe(OH) <sub>3</sub>	hydroxyde de fer
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hématite
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Fe	Fer
PS	Polysulfone
PES	Polyethersulfone
PZC	Point isoélectrique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
TEM	Microscopie Electronique à Transmission
MES	Matière en suspension
MgSO <sub>4</sub>	Sulfate de magnésium
KMnO <sub>4</sub>	Permanganate de potassium
ClO <sub>2</sub>	dioxyde de chlore
03	ozone

#### **SCF** Filtre à sable

EDTA	Ethylène diamine tétraacétique
NH <sub>2</sub> OH.HCL	Chlorydrate d'hydroxylamine
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O D	ichlorure de fer tétrahydraté
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	Acétate d'ammonium
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
NaOH	Hydroxyde de sodium
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
CaCl <sub>2</sub>	Dichlorure de calcium
NaCl	Chlorure de sodium
СН <sub>3</sub> СООН	Acide acétique
SONEDE	Société Nationale d'Exploitation et de Distribution des Eaux
DT	Dureté totale
тос	Concentration en Carbone Organique Total
CITET	Centre International de Technologies de l'Environnement de Tunis
I CP	Plasma à Couplage Inductif
CaCO <sub>3</sub>	carbonate

# Liste des figures

Figure 1 : Schéma simplifié du principe d'une membrane semi-perméable
Figure 2 : Procédés de filtration membranaire en fonction de la taille des pores [35]
Figure 3 : Polarisation de concentration [42]
Figure 4: Mécanisme d'oxydation-formation de flocs pour la déferrisation [26]27
Figure 5 : Les différentes étapes de préparation d'une membrane céramique par extrusion [74]
Figure 6 : Principe de préparation d'une membrane inorganique tubulaire par le procédé slip-
casting [75,77]41
Figure 7: Membrane de nanofiltration NF 2125A42
Figure 8 : Schéma du montage du procédé d'oxydation- microfiltration (a) : réacteur seul et
(b) : procédé combiné
Figure 9 : (a) Membranes en acétate de cellulose (Sartorius) (b) membranes track- etched
(Whatman)
Figure 10 : Montage utilisé en NF (Ioncep50)47
Figure 11 : Photographie du montage utilisé en NF : Ioncep5047
Figure 12 : Spectromètres utilisés pour la détermination de la concentration en fer après
coloration à la phénantroline 1,10 (a) : Cary 50 (Varian) (b) : GENWAY (Aquanova)50
Figure 13 : Principe de la coloration par la phenanthroline 1-1051
Figure 14 : Turbidimètre utilisé pour la mesure de la turbidité
Figure 15 : Variation de la rétention en fonction de la concentration initiale en fer
$(pH=7, PTM=0,6 \text{ bar et } T=21 \pm 1^{\circ}C)61$
Figure 16 : Variation du flux de filtration en fonction de la concentration initiale en fer (pH=7,
$PTM = 0,6 \text{ bar et } T = 21 \pm 1^{\circ}C)$
Figure 17 : Variation de la concentration en fer en fonction du temps et de la concentration
initiale en fer (pH=7, PTM = $0.6$ bar et T= $21 \pm 1^{\circ}$ C)

Figure 18 : Variation de la rétention en fer en fonction du temps et du pH ( $[Fe^{2+}]0 = 10 \text{ mg/l}$ ,
PTM =0,6 bar et T=21 $\pm$ 1°C) 01264
Figure 19 : Variation du flux de filtration en fonction du temps et du pH ( $[Fe^{2+}]0 = 10 \text{ mg/l}$ ,
PTM =0,6 bar et T=21 $\pm$ 1°C)264
Figure 20: Variation de la rétention en fer en fonction du temps pour différentes pressions
transmembranaires ([Fe <sup>2+</sup> ] $_0$ = 10 mg/l, pH=7 et T=21 ±1°C)
Figure 21 a : Variation du flux de filtration en fonction du temps pour différentes pressions
transmembranaires ([Fe <sup>2+</sup> ]0 = $10 \text{ mg/l}$ , pH=7 et T= $21 \pm 1^{\circ}$ C)
Figure 21 b : Variation du flux de filtration en fonction de la pression ( $[Fe^{2+}]0 = 10 \text{ mg/l}, \text{ pH}=7$
$et T=21 \pm 1^{\circ}C)$
Figure 22 : Variation de la rétention en fer en fonction du temps ( $[Fe^{2+}]0 = 10 \text{ mg/l}, \text{ pH=7},$
$PTM = 0,6 \text{ bar et } T = 21 \pm 1^{\circ}C)$
Figure 23 : Variation du flux de filtration en fonction du temps ( $[Fe^{2+}]0 = 10 \text{ mg/l}, pH=7, PTM$
=0,6 bar et T=21 $\pm$ 1°C)69
Figure 24a : Membrane observée par MEB après filtration de la suspension contenue dans le
réacteur au bout d'1 h d'oxydation d'une solution de chlorure de fer [Fe <sup>2+</sup> ]=10 mg/l,
membrane polycarbonate track-etched 0,2 µm70
Figure 24b : Membrane observée par MEB après filtration de la suspension contenue dans le
réacteur au bout d'1 h d'oxydation d'une solution de chlorure de fer [Fe <sup>2+</sup> ]=10 mg/l,
membrane d'acétate de cellulose 0,2 μm70
Figure 25 : Distribution de taille des particules de Fe(OH3) par instrument Mastersizer 3000
(Malvern)72
Figure 26 : Taux de rétention des différents paramètres de l'eau Boumerra traitée par
différentes membranes (T = $21 \pm 1$ °C, [Fe <sup>2+</sup> ] 0 = $10 \text{ mg/l}$ , PTM = 0,6 bar, TC = $1h$ )
Figure27 : Variation du flux de filtration en fonction du temps pour les différentes membranes
$(pH=7\pm0,3,PTM=0,6 bar, [Fe^{2+}]_0=10 mg/l et T=21\pm1^{\circ}C)$
Figure 28 : Variation de la rétention en fer en fonction du temps pour les différentes
membranes (pH=7; PTM =0,6 bar et T= $21 \pm 1^{\circ}$ C)
Figure 29: Flux de l'eau en fonction de la pression à 21°C pour la membrane NF 2125A.
Figure 30 : Flux de NaCl à 2g/l en fonction de la pression à 21 ±1°C pour la membrane NF

Figure 32 : Rétention de Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO4 <sup>2-</sup> et Cl <sup>-</sup> en fonction de la pression pour la
membrane NF 2125A
Figure 33 : Variation du TR en fer en fonction de la pression pour la membrane NF 2125A.84
Figure 34 : Variation du taux de rétention en fer (TR) en fonction du temps à différents pH pour
la membrane NF 2125A
Figure 35 : Variation de la rétention en fer en fonction de la concentration initiale en fer pour la
membrane NF 2125A
Figure 36 : Variation du flux de filtration en fer en fonction de la concentration initiale en fer
pour la membrane NF 2125A
Figure 37: Variation du flux du perméat de l'eau Boumerra en fonction du temps [Fe <sup>2+</sup> ]0= 10
mg/l, pH=7, T=21 ±1°C, Y=75%, PTM =6 bar, Vi=10 L
Figure 38 : Variation du taux de rétention en fer de l'eau Boumerra en fonction du temps
$[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{pH}=7, \text{T}=21 \pm 1^{\circ}\text{C}, \text{Y}=75\%, \text{PTM}=6 \text{ bar}, \text{Vi}=10\text{L} \dots 90$

### Liste des tableaux

Tableau 1 : Différentes variétés cristallines des oxyhydroxydes [17]  7
Tableau 2 : Représentation de différents modules membranaires selon la géométrie. [38]       17
Tableau 3: Réactions d'oxydation et équilibre stœchiométrique pour l'ion ferreux [22] 26 Tableau
4: Analyse physico-chimique de l'eau de Boumerra et de l'eau reconstituée
Tableau 5 : Caractéristiques des différentes membranes utilisées  39
Tableau 6 : Caractéristiques des différentes membranes préparées au laboratoire40
Tableau 7 : Caractéristiques de la membrane de nanofiltration NF 2125A utilisée
Tableau 8: Détermination des conditions opératoires du procédé d'oxydation- microfiltration
Tableau 9: Conditions opératoires lors de la nanofiltration seule
Tableau 10: Analyse physico-chimique de l'eau de Boumerra et de l'eau reconstituée 68
Tableau 11 : Taux de rétention en fer et concentration en fer obtenus avec la membrane
céramique et les deux membranes polymèriques
Tableau 12: Caractéristiques des membranes élaborées (M1: membrane argile-oxyde
d'aluminium [22], M2: membrane carbone/carbone [78], M3 : membrane oxyde d'aluminium/
oxyde de zirconium, M4: membrane argile-oxyde d'aluminium/oxyde de titanium [22] et MK :
membrane oxyde de titanium-oxyde d'aluminium/ oxyde de zirconium-oxyde de titanium «
Kerasep»)74
Tableau 13: Détermination des caractéristiques physico-chimique principales du
perméat obtenu après traitement par aération/filtration membranaire de l'eau
Boumerra (T = $21 \pm 1^{\circ}$ C, [Fe <sup>2+</sup> ] 0 = $10 \text{ mg/l}$ , PTM = 0,6 bar)
Tableau 14 : Effet de la concentration initiale en fer sur la turbidité, le taux de rétention en fer et
la concentration finale en Fe2+
Tableau 15: Analyse chimique du perméat et taux de rétention des ions obtenus après
traitement par NF de l'eau Boumerra (T = $21 \pm 1$ °C, Y=75 %, [Fe2+] 0= $10 \text{ mg/l}$ , PTM = 6 bar)90

## Introduction générale

Le fer est le quatrième élément de la croûte terrestre, le deuxième métal le plus abondant sur la terre [1], il est présent principalement dans les eaux souterraines mais également dans les eaux superficielles. La présence du fer dans les sources naturelles est attribuable à la décomposition des roches et des minéraux, aux eaux acides des drainages des mines, aux eaux de lessivages des décharges contrôlées, ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer. Une trop grande absorption de fer entrainera une surcharge de l'organisme humain en fer pouvant conduire à une hémochromatose primitive (mauvaise régulation de l'absorption du fer par l'intestin) et même à une cancérisation hépatique (risque de cancer du foie). Ces troubles interviennent généralement lorsque la concentration du fer dans l'eau est supérieure à 10 mg/l [2]. À des concentrations inferieures, les problèmes liés à la présence du fer dans l'eau de boisson sont d'ordre esthétique. En effet, la présence de cet élément en excès engendre la dégradation de la qualité de l'eau, la corrosion et le colmatage des ouvrages de stockage et de canalisation de l'eau [3]. De plus, la précipitation du fer favorise le développement des bactéries qui peuvent provoquer une coloration rougeâtre [4], [5].

En Tunisie et en particulier à Sfax, la plupart des forages exécutés pour l'alimentation en eau potable et l'irrigation, ont des teneurs en fer élevées, conférant à ces eaux, un goût désagréable et une coloration rougeâtre.

Des études sur le développement de méthodes appropriées pour le traitement des ressources contaminées par le fer ont été menées à travers le monde [6], [7], [8], [9]. Les technologies telles que la coagulation-floculation, l'adsorption et l'échange ionique ont été utilisées pour l'élimination du fer de l'eau. Même si ces technologies sont efficaces et peuvent permettre de produire des eaux respectant la norme en vigueur, elles présentent de nombreux inconvénients. Ainsi, les procédés de coagulation-floculation nécessitent l'utilisation de grande quantité de coagulant augmentant considérablement le coût de traitement de l'eau ; tandis que le procédé d'adsorption présente le problème de la régénération des adsorbants utilisés ainsi que celui des ions compétiteurs qui interfèrent et nuisent à l'efficacité du système. Le procédé d'échange ionique, présente, quant à lui, des problèmes d'interférences avec d'autres ions et un coût de mise en œuvre élevé. Enfin, il faut noter que l'ensemble de ces procédés entraine la production de sous-produits de traitement toxiques et dangereux pour l'environnement [10,11].

D'autres procédés de plus en plus employés pour l'élimination du fer des eaux, résident dans l'oxydation chimique par des oxydants plus ou moins forts (chlore, permanganate de potassium, oxygène et ozone) et le traitement biologique qui fait intervenir des microorganismes.

Dans ce cadre, nous avons développé une alternative au traitement actuel, de façon à proposer une technologie moins coûteuse, plus facile à opérer et moins consommatrice en produits chimiques. Le traitement intégré aération – microfiltration conduit à la conversion du fer ferreux soluble en fer ferrique insoluble sous forme d'oxyde, en même temps, ce précipité formé est éliminé par microfiltration pour obtenir une eau claire et limpide, exempt de fer. L'étude concerne précisément la précipitation du fer par bullage d'air dans un réacteur couplé à une microfiltration en utilisant plusieurs membranes (commerciales ou préparées au Laboratoire de Sciences des Matériaux et de l'Environnement (Sfax) à base d'argile, alumine et charbon actif).

Dans un souci de simplification du procédé de traitement, une autre technique d'élimination du fer dissous est étudiée en considérant un traitement membranaire seul qui consiste à utiliser la nanofiltration en utilisant une membrane organique spirale de type NF 2125A (Applied Membranes®, USA).

Ce mémoire de thèse s'articule autour de trois grandes parties. La première partie présente une étude bibliographique des travaux déjà réalisés sur l'élimination du fer contenu dans l'eau par différentes technologies. Dans la seconde partie, sont décrits le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude pour effectuer les essais de déferrisation des eaux (réelles et reconstituées). La troisième partie, quant à elle, présente les résultats et discussions.

Enfin, une conclusion générale présente les principaux résultats obtenus dans cette étude ainsi que les perspectives qui peuvent être proposées à l'issue de ce travail.

# <u>Chapitre1 :</u>

# **Revue Bib**liographique

Le fer est considéré comme étant l'un des éléments les plus répandus dans le monde. Il est non seulement l'un des minéraux principaux de la croute terrestre, mais il se trouve également en abondante quantité dans les réserves d'eau, en particulier en Tunisie. Bien que le fer constitue un élément nécessaire à la santé humaine, il peut générer des problèmes lorsqu'il est présent dans l'eau potable à une concentration élevée supérieure à un certain seuil supérieure à la norme fixée par l'OMS à 0,2 mg/l.

Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique de la chimie du fer, son origine, sa répartition dans l'environnement ainsi que des procédés utilisés pour son élimination dans les eaux.

#### I. Le fer

#### I. 1. Généralités sur lefer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée [12]. Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de l'hématite Fe2O3. L'hématite étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal. En solution, il présente deux valences principales : Fe2+ (le fer ferreux) de couleur verte et Fe3+ (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille.

Le fer est un métal essentiel, qui entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est utilisé dans les machines ainsi que dans les infrastructures du monde moderne. Le fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance. Sa présence dans l'eau peut avoir diverses origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol, rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques), corrosion des canalisations métalliques et existence de dépôts antérieurs.

Par ailleurs, le fer existe en solution dans les eaux privées d'oxygène. Suivant les cas, il peut être présent à l'état colloïdal, c'est-à-dire sous formes de complexes organiques ou minéraux. En effet, l'eau souterraine riche en fer soluble, est claire. Mais lorsqu'elle est exposée à l'air, elle devient trouble par oxydation, suivie d'une précipitation des substances minérales [13].

Le fer est un oligoélément essentiel à la vie. Toute fois, il est considéré à des concentrations supérieures à 0,2 mg/l comme indésirable, il est alors dit organoleptique et modifie certaines caractéristiques des eaux : goût, saveur, coloration. En raison de sa présence dans la roche mère, des problèmes liés à son accumulation peuvent apparaître et conduire à la pollution des eaux souterraines et superficielles. À des concentrations dans lesquelles il est retrouvé généralement dans le milieu naturel, le fer ne présente pas de problèmes de santé particuliers, ni pour l'environnement mais apporte cependant, des désagréments d'ordre esthétique et surtout gustatif.

En effet, le fer donne une coloration de rouille à l'eau qui peut tâcher le linge, les sanitaires ou bien encore les produits issus de l'industrie agro-alimentaire. Le fer donne aussi un goût métallique à l'eau rendant désagréable sa consommation. Il peut également être à l'origine de la corrosion des matériaux et, dissous, il permet le développement de micro-organismes qui rendront l'eau impropre à la consommation.

La concentration en fer peut varier d'un endroit à un autre et en fonction de la profondeur pour une même nappe souterraine. La forme sous laquelle se trouve le fer peut également varier. En effet, lorsque la matière organique colloïdale est présente dans l'eau souterraine, elle peut former avec ce métal des complexes et son élimination devient alors liée à l'élimination de la matière organique. En absence de matière organique, le fer est sous forme d'ions bivalents (Fe<sup>2+</sup>) à cause de l'absence d'oxygène dans l'eau souterraine et du pH qui est proche de la neutralité.

Dans les eaux bien aérées, le potentiel redox du milieu est tel qu'il permet une oxydation du fer ferreux en fer ferrique qui se précipite ensuite sous forme d'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_3$ , permettant une élimination naturelle du fer dissous.

Cependant, les eaux souterraines sont peu aérées. Le fer reste donc en solution et il est nécessaire de l'éliminer afin de respecter les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans l'eau potable (la concentration en fer ne doit pas dépasser 0,2 mg/l) [14].

#### I.2. Les différents oxyhydroxydes de fer dans l'environnement

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer qui interviennent dans de nombreux processus sont très étudiés [15,16] en particulier par les chercheurs de disciplines variées s'intéressant : à la corrosion, la chimie pure, la médecine, l'industrie chimique, la science des sols, l'environnement, etc.... L'appellation oxyhydroxydes de fer regroupe une grande diversité de phases (oxydes, hydroxydes qu'ils soient cristallisés ou amorphes). Ce sont des minéraux de petites tailles, finement dispersés qui ont tendance à recouvrir d'autres particules de plus grandes tailles, en particulier le quartz. On distingue différents types d'oxyhydroxydes de fer regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

	Minéraux	Formules	Réseau	Couleur
	hématite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique	Rouge vif
	maghémite	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tétraédrique	Brun
	magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cubique	Noir
	goethite	α-FeOOH	Orthorhomboédriqu	Jaunâtre
oxyhydroxydes	akaganeïte	β-FeOOH	Orthorhomboédriqu	Brun
de fer	lépidocroci	γ-FeOOH	Orthorhomboédriqu	Orange
	ferrihydrite	mal	Amorphe	Brun

Tableau 1 : Différentes variétés cristallines des oxyhydroxydes [17]

Les oxyhydroxydes de fer sont très répandus dans la nature, sols, lacs, rivières, sédiments et aérosols. Ils peuvent être bénéfiques ou indésirables. Les formes principales dans l'environnement sont représentées par la goethite et l'hématite (toutes deux cristallisées) et la ferrihydrite (amorphe). La goethite et l'hématite sont thermodynamiquement les oxydes de fer les plus stables et les plus répandues dans les sédiments et sols. La goethite est présente dans de nombreux sols et sédiments de surface, tandis que l'hématite est plutôt observée dans des régions tropicales ou subtropicales ou après transformation à haute température.

La goethite précipite directement en solution si les conditions de pH et potentiel sont respectées, par nucléation suivie de la croissance du cristal formé, tandis que l'hématite se forme à partir de la ferrihydrite par un mécanisme de déshydratation/réarrangement. La ferrihydrite peut aussi se transformer en goethite pour des pH élevés. La transformation de la

ferrihydrite est lente à des pH voisins de la neutralité et quasiment nulle en présence d'adsorbats tels les silicates, les phosphates, les composés de l'aluminium. La ferrihydrite qui peut être considérée comme un précurseur d'autres formes cristallisés d'oxyhydroxydes de fer est très présente dans les lacs et les sols hydromorphiques.

#### II. Les procédés membranaires

L'une des méthodes prometteuses pour l'élimination du fer est l'utilisation de membranes. En effet, la filtration membranaire est une méthode intéressante, qui permet d'éliminer une large gamme de polluants de l'eau. Elle permet de produire de l'eau de haute qualité et peut donc être appliquée aux traitements de l'eau pour atteindre une réglementation de plus en plus stricte. Dans cette section, nous présentons les aspects fondamentaux sur les technologies membranaires ainsi qu'une synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du fer de l'eau en utilisant des membranes.

#### Historique

La première étude répertoriée sur l'utilisation de membrane est la découverte du phénomène d'osmose au milieu du 18<sup>ème</sup> siècle, lorsque l'abbé Nollet a remarqué que l'éthanol traversait préférentiellement la vessie de porc quand cette vessie était mise au contact d'un mélange eauéthanol d'un côté et de l'eau pure de l'autre côté [27]. Toutefois, le développement de la technologie membranaire et son utilisation à grande échelle sont relativement récente et datent des années 1960. À cette époque, les membranes n'étaient pas considérées performantes pour certaines applications. La technologie des membranes s'est développée à partir des années 1970-1980. Aujourd'hui, la filtration membranaire a une place unique dans de nombreuses applications de traitement d'eau et d'effluents industriels [27,28].

Les applications commerciales des membranes les plus importantes aujourd'hui sont notamment l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer, l'hémodialyse et l'hémofiltration pour des traitements du sang dans le domaine biomédical [27].

#### Principe de fonctionnement

Par définition, une membrane est une barrière (fine couche de matière) de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force motrice de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare (figure 1).

Le fluide d'alimentation entrant dans la membrane se divise ensuite en deux fluides, le fluide qui traverse la membrane est appelé perméat ou filtrat et le fluide qui ne traverse pas la membrane est connu sous le nom de rétentat ou de concentrât [29,30] (figure 1). La séparation membranaire permet donc de purifier, de concentrer ou de fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective.

La sélectivité ou permsélectivité d'une membrane correspond à l'ensemble des taux de perméabilité des différentes substances contenues dans une solution (figure 1).



Figure 1 : Schéma simplifié du principe d'une membrane semi-perméable

Il existe deux types de fonctionnement des systèmes membranaires (figure 2):

- La filtration frontale (« dead-end filtration ») où la solution d'alimentation traverse perpendiculairement la membrane, ce qui entraîne une formation de gâteau de filtration.
- La filtration tangentielle (« cross-flow filtration ») où la solution d'alimentation circule parallèlement à la membrane, ce qui limite la formation de la couche de dépôt et réduit le colmatage des membranes.



Figure 2: Modes de filtration d'une membrane [31]

#### Caractérisation de la membrane

Dans cette partie, différents aspects relatifs aux membranes sont présentés, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et leur caractérisation. Ensuite, le transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration et colmatage) le flux de perméat en nanofiltration seront détaillés.

#### II. 3.1. Perméabilité

La perméabilité hydraulique  $(L_p)$  est un paramètre important qui caractérise le transport du solvant à travers la membrane. Elle dépend principalement de la taille des pores, de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses ainsi que des propriétés chimiques des membranes.

La perméabilité à l'eau, (L/h.m<sup>2</sup>.bar) est calculée comme suit:

$$Lp = \frac{J}{PTM} = \frac{Vp}{T \times S \times PTM}$$
(2)

Où J représente le flux de filtration (l/hm<sup>2</sup>), Vp (l) le volume de perméat, S la surface de la membrane (m<sup>2</sup>), T le temps nécessaire pour collecter un volume V de perméat (h) et PTM la pression transmembranaire (bar) exprimant la différence entre la pression côté alimentation et la pression côté perméat. Elle s'écrit:

$$PTM = \frac{Pa + \Pr}{2} - Pp \quad (3)$$

Où, Pa et Pr représentent respectivement les pressions d'entrée (alimentation) et de sortie du côté alimentation (retentât). Pp représente la pression côté filtrat (perméat), généralement égale à la pression atmosphérique.

La perméabilité permet de tester la résistance de la membrane à l'eau et de mettre en évidence le changement dans sa structure poreuse. Ainsi, si la variation du flux de l'eau en fonction de la pression s'écarte de la linéarité, la perméabilité à l'eau de la membrane n'est pas constante, ce qui indique des changements dans sa structure [32].

Durant nos essais de filtration, la perméabilité à l'eau est déterminée par la pente de la courbe représentative du flux du perméat en fonction de la pression.

#### <u>Flux de filtration</u>

Selon Cui et al. [33], les procédés de séparation par membrane peuvent être évalués par deux paramètres importants, l'efficacité de rétention et le flux de perméat. Le flux d'une espèce donnée peut être défini comme le volume de cette espèce qui traverse la membrane pendant un temps donné [34]. Dans le cas particulier du traitement de l'eau, le flux d'eau (J exprimé en (l/h.m<sup>2</sup>)) est donné par la relation suivante :

$$J = \frac{Qp}{S} = \frac{Vp}{T \times S} \tag{4}$$

où, J représente le flux de filtration à l'eau,  $Q_p$  représente le débit du perméat et S représente la surface de la membrane (m<sup>2</sup>), Vp (l) volume de perméat, et T le temps nécessaire pour collecter un volume V de perméat (h).

#### Taux de rétention

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rétention d'un soluté (sel, macromolécule ou particule) retenu par la membrane. Le taux de rétention est donné par l'expression suivante :

$$TR(\%) = \left(1 - \left(\frac{Cp}{Ci}\right)\right) \times 100 \qquad (5)$$

Avec :

- Ci : concentration de l'espèce à retenir dans la solution initiale (mg/l).
- C<sub>p</sub> : concentration de la même espèce dans le perméat (mg/l).

#### Taux de conversion

Lors d'une filtration tangentielle, le taux de conversion Y est défini à partir du débit d'alimentation  $Q_0$ , un débit de perméat  $Q_p$  et un débit de concentrat  $Q_c$  par la relation suivante

$$Y = \frac{Qp}{Q0} \tag{6}$$

#### <u>Techniques de filtration membranaire</u>

Il existe quatre principaux procédés membranaires à gradient de pression qui sont utilisés pour produire de l'eau potable : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les différentes membranes se distinguent par leur structure poreuse

et donc par la taille des particules et des molécules qui peuvent être retenues ainsi que par la pression transmembranaire requise.

#### **Microfiltration (MF)**

La MF est principalement utilisée pour la séparation des solides en suspension dans l'eau par tamisage à travers les macropores. Elle est caractérisée par une pression comprise entre 1 et 10 bars et une taille des pores de la membrane variant de 0,1 à 5  $\mu$ m [33].

#### **Ultrafiltration (UF)**

L'UF est principalement utilisée pour la séparation des solutés de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 Daltons tels que les colloïdes (protéines) et les petites molécules. La séparation se fait essentiellement par tamisage à travers les mésopores. La taille de pores des membranes est comprise entre 1 à 100 nm et des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 10 bars sont requises [33].

#### Nanofiltration (NF)

La NF est caractérisée par un seuil de coupure de 100 à 500 Daltons, une taille de pores des membranes comprise entre 0,5 à 10 nm et des pressions transmembranaires atteignant 30 bars [27]. La séparation par cette membrane se fait grâce à la combinaison de différents mécanismes: rejet électrostatique, solubilité-diffusion et tamisage à travers des micropores.

#### **Osmose inverse (OI)**

L'OI est utilisée pour retenir les solutés de poids moléculaires inférieurs à 100 Daltons tels que les sels et les acides aminés. La séparation se fait grâce à la différence de solubilité et au taux de diffusion du solvant et du soluté dans la membrane. La taille de pores de la membrane est inférieure à 0,5 nm et la pression transmembranaire peut atteindre 100 bars [33].

#### Les membranes

Il existe une grande diversité de membranes. À chaque procédé correspond un type de membrane particulier. Les membranes sont classées en différentes familles selon leur nature chimique, leur morphologie et leur géométrie

#### Classification selon la structure de la membrane

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique (structure isotrope): parmi les membranes isotropiques, les membranes denses ou poreuses qui ont la même structure sur toute leur épaisseur sont à distinguer.
- Membranes à structure asymétrique (membranes anisotropes): la structure de la membrane varie d'une couche à une autre. Deux sous-types de membranes asymétriques sont à distinguer: des membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple) et des membranes composites qui sont des membranes constituées principalement de deux couches :
  - Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité.
  - Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

#### Classification selon la nature chimique de la membrane

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et/ou de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [33], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Les dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption. L'acétate de cellulose est le matériau classique généralement utilisé pour produire la peau des membranes. Cependant, il présente de nombreux inconvénients tels qu'une température maximale d'exploitation basse (30 40 °C), une faible résistance chimique avec une étroite gamme de pH (2 8, de préférence 2 6) et une faible tolérance au chlore (moins de 1 mg/L de chlore libre).
- Les polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore).
- Le polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques.

Classiquement, on parle de générations de membranes [37]. Il existe quatre générations:

Membranes de 1ère génération: elles sont de type organique à base d'acétate de cellulose,

Membranes de 2ème génération: de type organique à base de polymère de synthèse, Membranes de 3ème génération : de type minéral en carbone et oxyde d'aluminium,

Membranes de 4ème génération : obtenue par greffage d'une couche organique sur une membrane minérale.

Les membranes sont caractérisées également par leur épaisseur, leur sélectivité, leur porosité et leur diamètre nominal de pores.

Les caractéristiques d'une membrane performante sont :

Une perméabilité importante,

Une bonne stabilité thermique, chimique et mécanique,

Une large plage de pH sur laquelle la membrane peut être utilisée, Une insensibilité totale aux bactéries.

#### Classification selon la géométrie de la membrane

Les membranes peuvent être organiques à base de polymère ou inorganique, essentiellement à base d'oxydes minéraux. Elles peuvent être classées en fonction de la configuration sous laquelle elles sont fabriquées. Les diverses géométries possibles des membranes sont regroupées dans le tableau 2. Nous distinguons : les membranes planes et les membranes cylindriques qui se subdivisent elles même en membranes tubulaires (avec un diamètre interne supérieur à 3 mm) et fibres creuses (avec un diamètre inférieur à 3 mm).

Géométrie	Description	Caractéristiques et
		utilisation
Spirale	Conceptort	- Organique
	Eau brute	- Filtration et traitement
	Perméat	des eaux
	Espaceur alimentation	- Faible coût
	Espaceur perméat Membrane	- Faible volume mort
		- Sensibilité au colmatage
		- Difficulté de nettoyage
		- Compact
Plane		- Organique
		- Inorganique (rare)
		- Peu compact
		- Difficulté de nettoyage
Multicanaux		- Inorganique
	00000	- Bonne compacité
		-Peut supporter de fortes
		pressions (80 bars)
		- Coût élevé
Tubulaire		- Inorganique
		- Organique (rare)
		- Peu compact
		- Facilité du nettoyage
		- Volume mort élevé
		- Peut supporter de fortes
		pressions (80 bars)
		- Coût élevé
Fibres Creuses	Tubes de faible diamètre	- Organique
	(1 à 2 mm)	- Compacité élevée
		- Sensibilité au colmatage
		- Faible volume mort

Tableau 2 : Représentation de différents modules membranaires selon la géométrie. [38]

#### Caractérisation physico-chimique des membranes

#### Potentiel zêta

Le potentiel zêta est le potentiel du plan de cisaillement entre la surface (couche de Stern) et la solution (couche diffuse) où il y a un mouvement relatif entre elles [40]. Le potentiel zêta peut s'annuler à un certain pH appelé point isoélectrique (pie, PCN ou PZC (Point of Zero Charge). Le point isoélectrique correspond au pH pour lequel la charge nette de la membrane est globalement nulle :

Si pH > PZC alors la charge nette est négative Si pH < PZC alors la charge nette est positive.

#### Techniques microscopiques

Les méthodes microscopiques sont utilisées pour la visualisation de la structure de la membrane. Elles peuvent être utilisées pour étudier les caractéristiques de surface de la membrane. Il existe plusieurs méthodes microscopiques dont les plus utilisées pour la caractérisation de la structure et du colmatage des membranes sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET).

#### <u>Phénomènes limitant la filtration membranaire</u>

De nombreux phénomènes limitent la filtration membranaire comme le colmatage, l'adsorption et la polarisation de concentration qui entraînent une diminution du flux de filtration [41].

#### L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de rétention entre les solutés présents dans la solution et le matériau membranaire. On distingue l'adsorption superficielle (engendrant
une diminution du nombre de pores accessibles) et l'adsorption en profondeur (entraînant une diminution du diamètre moyen des pores). Ce phénomène est souvent à l'origine du colmatage des membranes.

#### Le colmatage

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux de surface.

Le colmatage d'une membrane peut être défini comme l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques qui entrainent une perte plus ou moins irréversible des performances de la séparation et conduit à une diminution du flux de perméat au cours du temps (opéré à une pression transmembranaire constante).

En général, le colmatage entraîne également une modification des propriétés de filtration en termes de sélectivité. Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane découlent de l'accumulation d'un dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans les pores de la membrane. Ceci nécessite un nettoyage ou le remplacement de la membrane et ne peut généralement pas être résolu simplement en arrêtant le processus de filtration. La partie du colmatage qui peut être éliminée par simple lavage à l'eau est appelée « colmatage réversible ». Le colmatage qui correspond à la perte « Définitive » d'une partie de la perméabilité est généralement appelé « colmatage irréversible ». À priori, ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane.

Le colmatage peut être lié à différents mécanismes tels que l'adsorption, la formation d'un gâteau à la surface de la membrane et le blocage ou le bouchage des pores par des particules. Selon la nature des éléments colmatant, le colmatage peut être classé en tartre (précipitation des sels solubles), en colmatage colloïdal, en colmatage organique et en bio-colmatage (formation de biofilm) [34]. L'effet net du colmatage est soit la réduction du flux d'eau à PTM constante ou l'augmentation de la PTM pour maintenir un flux d'eau constant. Dans les deux cas, la demande d'énergie pour traiter un volume d'eau donné, peut être augmentée de manière significative.

Il est donc nécessaire d'effectuer un nettoyage approprié de la membrane encrassée afin de retrouver ses caractéristiques initiales. L'élimination des éléments colmatant des membranes

peut se faire par nettoyage physique (ou mécanique) et/ou par l'utilisation d'un nettoyage chimique (alternances de solutions d'acides et de bases).

Un protocole classique de nettoyage est de type acido-basique : rinçage à l'eau distillée, nettoyage acide (par exemple acide acétique 0,2 % pendant 30 min sous une pression de 1 bar et à température égale à 40 °C), puis rinçage à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre en sortie de la membrane suivie d'un nettoyage basique (par exemple soude 0 ,4% pendant 30 min sous une pression de 1 bar et à température égale à 40 °C) et enfin un rinçage à l'eau jusqu'au retour d'un pH neutre en sortie du module membranaire . Pour évaluer l'efficacité du nettoyage, une mesure de la perméabilité à l'eau après lavage est réalisée et comparée à la valeur de la perméabilité à l'eau initiale.

#### La polarisation de concentration

Au cours de la filtration et sous l'effet du gradient de pression transmembranaire, les solutés et le solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Lors de leur passage à travers la membrane, les solutés partiellement ou complètement retenus s'accumulent progressivement à la surface de la membrane, ce qui provoque une surconcentration dans le retentât ainsi qu'à la paroi de la membrane. En effet, la concentration en soluté à proximité de la surface de la membrane est généralement plus élevée que la concentration au cœur de la solution en raison de la rétention des solutés par la membrane.

Cette différence de concentration entraine un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif dû au gradient de pression (figure 3). Ce phénomène réversible est appelé polarisation de concentration.



Figure 3 : Polarisation de concentration [42]

avec

- $\delta$  : épaisseur de la couche de polarisation (m)
- D: coefficient de diffusion des solutés (m<sup>2</sup>/s)

 $J_v$ : flux de filtration (l/hm<sup>2</sup>)

C<sub>p</sub> : concentration du perméat (mg/l)

 $C_{\text{m}}$  : concentration en soluté au voisinage de la membrane (mg/l)

 $C_0$ : concentration en soluté dans la solution initiale (mg/l)

En raison de l'augmentation de la concentration en solutés à surface de la membrane, le phénomène de polarisation de concentration entraine une modification du transfert des particules solubles. Par contre, dans le cas où la suspension contient également des particules plus grosses non soumises à la diffusion, la couche de polarisation qui offre une résistance supplémentaire au transfert est susceptible de limiter le passage de ces particules à travers la membrane. Contrairement au phénomène de colmatage, la polarisation de concentration est un phénomène réversible qui peut être contrôlé en ajustant la conception de l'appareil et les conditions opératoires.

La polarisation de concentration entraîne une diminution du flux de perméat et perturbe la rétention de l'espèce à retenir. Elle affecte essentiellement la microfiltration et l'ultrafiltration car, dans les deux cas le flux est important. Par contre la nanofiltration et l'osmose inverse sont moins affectées car les flux sont plus faibles et les espèces à retenir ont généralement une masse moins importante.

#### <u>Mécanisme de transport en nanofiltration</u>

#### Mécanisme de transport par convection sélective

De nombreuses membranes de nanofiltration peuvent être considérées comme chargées et les mécanismes intervenants sont alors plus complexes que ceux relatifs aux membranes neutres. Les différentes forces auxquelles sont soumises les solutés, et plus particulièrement les sels, sont les forces diélectriques dues aux répulsions entre ions de même signe dans le matériau membranaire et dans la solution ; les forces coulombiennes dues à l'attraction ou à la répulsion entre les ions et les charges de surface du matériau membranaire et les forces d'èveau solvatant les ions et la surface de la membrane.

#### L'effet d'exclusion stérique: Modèle du tamis moléculaire

Le modèle de tamis moléculaire ou modèle de Ferry [43] proposé pour l'ultrafiltration et utilisé dans la microfiltration et l'ultrafiltration, s'applique dans le cas où le transfert est purement par convection/diffusion. Il ne tient pas compte des interactions électrostatiques entre la membrane et le soluté et ne concerne que les solutés neutres ou faiblement chargés mais considérés comme neutres (soluté chargé dont la charge a été écrantée). Le transport à travers une membrane de nanofiltration est considéré comme étant déterminé par un mécanisme d'exclusion stérique. Ce dernier est principalement responsable de la rétention des molécules neutres, et leur transport se fait par convection due à une différence de pression à travers la membrane [43].

#### L'effet de charge : Exclusion électrostatique

L'exclusion électrostatique ou effet Donnan a été définie au début du vingtième siècle par

Donnan (1911) dans le cas des résines échangeuse d'ions. Elle est liée à la charge des solutés en solution et à celle de la résine. Par analogie, on parle de potentiel de Donnan entre la face aval et amont de la membrane [44]. Les membranes de NF sont élaborées par polymérisation interraciale avec des matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables (sulfonique, carboxylique, amine...) suivant le pH. Elles peuvent donc être chargées ou non lorsqu'elles sont en solution. Les ions de même signe que la membrane chargée sont appelés co-ions et ceux de signe contraire sont appelés contre-ions.

Lorsqu'une membrane chargée est mise au contact d'une solution ionique, les co-ions sont repoussés et ne peuvent pas passer à travers la membrane, tandis que les contre-ions sont en principe capables de passer : c'est le phénomène d'exclusion de Donnan. En raison de la charge de la membrane, une différence de concentration entre les ions de la solution et de la membrane est développée, conduisant à une différence de pression osmotique entre la membrane et la solution [44].

## Mécanisme de transport par solubilisation-diffusion

La théorie de solubilisation-diffusion décrit la membrane sous forme d'un film plus ou moins poreux dans lequel l'eau et le soluté se dissolvent. Le soluté se déplace dans la membrane essentiellement par un gradient de concentration, tandis que le transport de l'eau dépend de la différence de pression hydraulique. Le transport du soluté à travers la membrane est dû aux phénomènes de diffusion et de convection [45].

## III. Procédés d'élimination du fer

La potabilisation des eaux naturelles contenant du fer impose un traitement spécifique pour abaisser la teneur en  $Fe^{2+}$  suivant la norme fixée par l'OMS (<0,2 mg/l) [13]. Un certain nombre de technologies a été développé pour l'élimination du fer dans les eaux de consommation humaine. La plupart de ces technologies est basée sur les traitements physico-chimiques. Il existe cinq principales méthodes de déferisation de l'eau : l'oxydation-précipitation, la coagulation-floculation, l'adsorption, le traitement biologique et la filtration membranaire.

Les travaux décrivant ces procédés de déferrisation des eaux souterraines sont résumés cidessous.

## L'oxydation

L'oxydation par l'oxygène a été largement étudiée pour l'élimination du fer présent à une teneur supérieure à la norme dans les eaux potables (par exemple Stumm et Lee [6], El Azher et al [20], Ghosh et al [61], Ellis et al [21], Olsen et Twarddowski [50], Cleasby [18] et Knocke et al [11]).

La cinétique de l'oxydation du fer divalent par l'oxygène dépend de plusieurs facteurs, en particulier : la température, le pH, les teneurs en fer et en oxygène dissous.

La réaction peut s'écrire :

$$4 \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{O}_2 + 8 \operatorname{OH}^- + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \leftrightarrow 4 \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_3$$
(7)

Sa cinétique s'exprime par la relation :

$$-d (Fe)/dt = k (Fe^{2+})(OH^{-})^{2} PO_{2}$$
(8)

où  $P_{O2}$  est la pression partielle d'oxygène et k une constante fonction de la température et du pouvoir tampon de l'eau brute.

L'équation (8) montre que la réaction est d'autant plus rapide que le pH est plus élevé et que l'eau est plus proche de la saturation en oxygène. Le temps d'oxydation déterminé en laboratoire sur une eau synthétique peut se trouver considérablement diminué sur la plupart des installations, grâce à certains effets catalytiques dus principalement aux dépôts antérieurs. Certains phénomènes biologiques, étudiés plus loin, vont dans le même sens. En revanche, la présence d'acides humiques retarde l'oxydation du fer.

Le précipité obtenu est principalement de l'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_3$ , conformément à l'équation (7). Il peut s'y ajouter en proportions variables suivant les conditions locales, des oxyhydroxydes nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'H<sub>2</sub>O dont certains sont de nature cristallines, et parfois de FeCO<sub>3</sub> (eaux à fort TAC)... Il en résulte que les conditions de traitement et les performances de la filtration qui fait suite à l'oxydation peuvent être très différentes d'une station à l'autre [73].

Sung et Morgan [7] ont toutefois montré les faibles performances de certains systèmes d'aération pour l'élimination du fer. La réaction d'oxygénation dépend aussi de l'alcalinité et ceci peut favoriser la précipitation directe des ions ferreux en carbonates [FeCO<sub>3</sub>] plutôt qu'en hydroxydes. Cette conclusion a été reprise par plusieurs auteurs tels que Cleasby [18], Roques [25], Sung [91], Sung et Forbes [92].

D'autre part, Robinson et al. [19] ont montré que l'oxydation du fer (II) en présence de l'oxygène conduit préférentiellement à la formation de  $Fe(OH)_3$  et non pas du carbonate de fer (FeCO<sub>3</sub>), parce que sa cinétique est favorisée face à la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) qui est formée lorsque le pH est inférieur à 9.

D'autres oxydants plus puissants (l'ion hypochlorite, le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>), le dioxyde de chlore (ClO<sub>2</sub>) et l'ozone (O<sub>3</sub>)) peuvent oxyder le fer presque instantanément. Malgré leur coût élevé, il peut être pratique de les utiliser aussi pour l'oxydation du fer (par exemple [10, 11, 25, 53]).

La cinétique d'oxydation du fer dépend donc fortement du pH. L'ion ferreux peut être oxydé très rapidement par O<sub>2</sub> en hydroxyde ferrique si le pH est supérieur à 7,8 tandis qu'il est oxydé quasi-instantanément par les oxydants plus forts. L'utilisation du permanganate de potassium est grandement répandue notamment à cause de sa plus grande rapidité à oxyder le fer en comparaison avec le chlore ou l'oxygène. L'ozone représente aussi une alternative intéressante mais sa production ainsi que son utilisation demandent des coûts plus importants que l'utilisation du permanganate de potassium. Si la concentration en fer ferreux est inférieure aux recommandations de l'OMS, une simple chloration pour assurer la désinfection de l'eau peut s'avérer suffisante. Par exemple, Choo et al. [10] ont utilisé le chlore pour l'oxydation du fer. Le taux de rétention du fer dissous est proche de 100% après un temps de contact de 20 min avec une dose de chlore de 3 mg/l.

Par exemple, Knocke et al. [11] ont considéré l'oxydation du fer par plusieurs oxydants autres que l'oxygène de l'air pour éliminer l'excès de fer dans l'eau. Selon eux, l'ion ferreux est oxydé quasi-instantanément par le KMnO<sub>4</sub>, le dioxyde de chlore et l'ozone à une température supérieure à 2°C et pour un pH supérieur à 5,5. Ils ont montré aussi que l'ion ferreux est oxydé en quelques secondes par le chlore libre à un pH de 6 et à 25°C. Dans ce cas, lorsque la température diminue, la vitesse de la réaction diminue aussi mais le temps requis reste de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

Le tableau 3 montre les différentes réactions d'oxydation de l'ion ferreux selon l'oxydant utilisé ainsi que la stœchiométrie qui lui est associée. L'étude de Knocke et al. [22] montre que la plupart des oxydants ont des cinétiques d'oxydation plus rapides que l'oxygène mais le faible coût de l'oxygène (simple aération) lui confère un avantage indéniable. Néanmoins, l'ajout d'un produit alcalin pour augmenter le pH peut s'avérer nécessaire afin d'accélérer la réaction d'oxydation.

Tableau 3: Réactions d	'oxydation et	équilibre stœc	hiométrique p	oour l'ion fe	rreux [22]

Oxydant	stæchiométrie	Réaction
O <sub>2 (aq)</sub>	0,14 mg O <sub>2</sub> / mg Fe	$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_{3(S)} + 4H^+$
HOCI	0,66 mg NaOCl/ mg Fe	$2\text{Fe}^{2+} + \text{HOCl} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_{3(S)} + \text{Cl}^+ 5\text{H}^+$
$ClO_2 \rightarrow ClO_2^-$	1,20 mg ClO <sub>2</sub> / mg Fe	$2\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{ClO}_2 + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{3(\mathrm{S})} + \mathrm{ClO}_2^{-} + 3\mathrm{H}^+$
$\mathrm{O}_{3}\;(aq) \mathop{\rightarrow} \mathrm{O}_{2}\;(aq)$	0,43 mg O3 / mg Fe	$2Fe^{2+} + O_{3(aq)} + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_{3(S)} + O2(aq) + 4H^+$
KMnO <sub>4</sub>	0,94 mg KMnO4/ mg Fe	$3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_{3(S)} + \text{MnO}_2(s) + 5\text{H}^+$

Tamura et al. [23] ont étudié l'effet du précipité d'hydroxyde ferrique formé sur la réaction d'oxydation du fer. Le taux de rétention en fer est de l'ordre de 100% pour une concentration initiale en fer de 3 mg/l pendant un temps de contact de 11 min et à pH égal à 7. Ils ont noté aussi que l'accélération de l'oxydationdes ions  $Fe^{2+}$  peut être due à l'effet auto-catalytique de l'hydroxyde ferrique formé ou ajouté. Cet effet est négligeable pour des concentrations

initiales en fer ferreux inférieures à 3 mg/l. Ces résultats ont été confirmés par Tufekci et Sarikaya [24] en travaillant en mode continu avec recirculation de l'hydroxyde ferrique formé et cela même pour des concentrations initiales en fer supérieures à 10 mg/l (de 50 à 200 mg/l et pour des temps de contact très supérieurs (de 1 à 10 jours).

Après oxydation, le fer est classiquement éliminé par filtration. Les mécanismes de déferrisation avec ou sans adsorption sont illustrés par les schémas donnés par Sharma et al. [26]. Le premier mécanisme (formation de flocs) implique l'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  par l'oxygène ou un autre oxydant, qui par hydrolyse et agglomération forment des flocs d'hydroxyde ferrique (figure 8). Ces flocs sont ensuite éliminés par filtration, par exemple filtration sur sable. Le deuxième mécanisme (filtration avec adsorption) met en jeu l'adsorption des ions  $Fe^{2+}$  à la surface du milieu filtrant suivie de leur oxydation en présence d'oxygène ou d'un autre oxydant pour former une couche d'oxyde ferrique (figure 4). Cette couche favorise alors l'adsorption et l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$ . La concentration en oxydant et le temps de pré-oxydation doivent être limités afin d'éviter le mécanisme d'oxydation avec formation de flocs.



Figure 4a : Mécanisme d'oxydation-formation de flocs pour la déferrisation [26]



Figure 4b : Mécanisme d'adsorption-oxydation pour la déferrisation [26]

## L'adsorption

L'adsorption d'une substance par un solide désigne sa fixation de façon plus ou moins irréversible avec la surface de ce solide sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant [64]. Il existe deux types d'adsorption:

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

Il s'agit ainsi d'un phénomène de surface qui, dans le cas de la déferrisation, peut être réalisé sur un lit de particules. Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique de fer mais nécessite de maîtriser le pH du milieu. La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant-adsorbat, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale de l'élément à éliminer, de la présence d'interférents (ions compétitifs) ainsi que de la taille des particules des matériaux de fixation.

Les adsorbants utilisés pour la déferrisation des eaux sont l'argile de bentonite, le charbon actif et d'autres matériaux comme le sable [64, 68, 69].

Par exemple, Tahir et Rauf [64] ont utilisé comme matériau adsorbant la bentonite pour l'adsorption de  $Fe^{2+}$  contenu dans les eaux saumâtres d'une usine de fabrication de tuyaux galvanisés situé à Islamabad (Pakistan).. La concentration de l'adsorbant varie de 80 à 200 mg/l, le temps de contact est de 60 min pour une eau qui contient 100 mg/l en  $Fe^{2+}$ . Le meilleur taux de rétention, 98%, est obtenu avec une dose d'adsorbant de 0,5 g et un pH égal à 3. Le procédé d'absorption obéit à la fois aux isothermes de Langmuir et de Freundlich. L'efficacité de l'élimination du  $Fe^{2+}$  a été testée également en utilisant les eaux usées d'une industrie de fabrication de tuyaux galvanisés. Plus de 90% de  $Fe^{2+}$  a été éliminé des eaux usées pour une dose de 2 g de bentonite.

Le charbon actif conduit généralement à de bons résultats en ce qui concerne l'élimination du fer ; la régénération se fait par la soude ou le gaz carbonique. Il présente toutefois des limites, car il ne s'utilise pas en milieu basique et requiert une très grande acidité, ce qui fait qu'il est peu utilisé. Cependant, laméthode peut être coûteuse puisqu'il y a une nécessité d'abaisser dans un premier temps le pH pour ensuite l'augmenter à une valeur de 7 pour les besoins de la consommation.

Elwakeel et al. [68] ont utilisé comme matériau adsorbant le charbon actif pour l'élimination du fer (II) et magnésium à partir d'une eau synthétique riche en fer et magnésium (10 mg/l). Le processus d'adsorption obéit au modèle cinétique pseudo - second ordre des isothermes de Langmuir. La dose d'adsorbant, v pour une eau contenant 10 mg/l en Fe<sup>2+</sup>, varie de 0,01 à 0,15 g, le temps de contact est de 60 min et la température de  $25\pm1$  °C. Le meilleur taux de rétention en fer, 97,3 %, correspond à une dose d'adsorbant de 0,1 g et un pH de 6,5.

Nemade et al. [69] ont traité 40 à 60 l d'eau synthétique riche en fer, en arsenic et en bactéries coliformes par adsorption dans un filtre à sable (CSF : constructed soil filter). La hauteur totale du filtre est de 30 cm avec un diamètre de 28,5 cm. Une élimination totale de fer est obtenue après 10 h de filtration, un temps de contact de 9,92 min, un pH égal à 7 et une

concentration en oxygène dissous de l'ordre de 5 mg/l. La concentration finale en fer dans l'eau traitée est de l'ordre de 0,056 mg/l après passage à travers le filtre CSF.

## Traitement biologique

Les ferrobactéries constituent une partie de la microflore normale des eaux souterraines. La déferrisation biologique, dans son principe, ne diffère pas fondamentalement des procédés d'oxydation (à l'air) et de filtration. Il s'agit d'un phénomène de nature catalytique, qui induit une oxydation du fer permettant de combiner les phases d'oxydation et de filtration dans un seul appareil, même si le pH est inférieur à 7 [62].

Ainsi, de nombreuses bactéries permettent, en milieu aérobie une oxydation biologique du fer. Pour certaines bactéries, l'oxydation de ce métal est indirecte: elle est due à l'augmentation du pH liée à la croissance de ces bactéries. Cette augmentation du pH au voisinage de la bactérie permet l'oxydation du fer par l'oxygène à une vitesse variable.

Par exemple, Gage et al. [62] ont montré que la nature catalytique du procédé biologique entraine une oxydation rapide du fer et conduit à la formation des oxydes de fer hydratés dont la forme est plus compacte que celle obtenue par les procédés physicochimiques. Ils ont observé qu'à pH 7,2, le taux de rétention est total pour une température optimale de 10 à 15°C.

Michalakos et al. [63] ont étudié l'élimination du fer à l'échelle pilote en utilisant un biofiltre et en comparant la performance de ces filtres en présence et absence des bactéries ferriques. Dans un biofiltre (ou lit bactérien ou filtre bactérien), les microorganismes se fixent sur des supports poreux inertes ayant un taux de vide d'environ 50 % (minéraux, plastique, etc) à travers lesquels l'effluent à traiter est filtré. Dans le biofiltre, l'aération n'est pas réalisée par un apport d'air mais naturellement par convection à travers le filtre. Les auteurs montrent en particulier que la présence de bactéries dans le filtre augmente de façon très importante l'élimination du fer. En effet, avec une oxydation biologique, la concentration en fer à la sortie du filtre est de 0,1 mg/l alors qu'elle est supérieure à 0,2 mg/l en absence de bactéries. Les conditions opératoires sont : une température de 28°C, un pH de l'ordre 7 à 7,3, une concentration en oxygène dissous en solution de 8 mg/l et une concentration initiale en fer de 1 à 17 mg/l.

Par ailleurs, Mouchet [3] insiste dans ses travaux sur le fait que les oxydes ferriques, qui sont formés lors de l'oxydation biochimique, sont moins hydratés et plus denses que les oxydes formés par voie chimique, ce qui limiterait le colmatage du milieu filtrant.

## La coagulation-floculation

Les procédés de précipitation basés sur la coagulation/floculation ont été largement étudiés pour l'élimination du fer dans l'eau. Généralement, la coagulation à l'aluminium est utilisée pour l'élimination d'une combinaison de fer et/ou de manganèse avec l'arsenic [58]. Par exemple, Zogo et al. [59] ont traité l'excès de fer et de manganèse dans l'eau de la région du Benin par une oxydation par le permanganate de potassium suivie d'une coagulation floculation utilisant le sulfate d'aluminium comme coagulant. Le taux de rétention en fer augmente avec la dose de coagulant. Pour une concentration en coagulant de 40 mg/l, des concentrations initiales en fer et manganèse respectivement de 9,1 mg/l et 2,9 mg/l, les taux de rétentions en fer et manganèse sont respectivement de l'ordre de 73 % et 24 % sans ajustement de pH et de l'ordre de 75% et 20 % pour un pH égal à 6,5. Le taux de rétention en fer varie de 80 à 99 % pour des concentrations initiales en fer comprises entre 8 à 30 mg/l sous les conditions suivantes : la dose de coagulant est de 40 mg/l, avec ajustement de pH à 6,5 et une pré-oxydation par le permanganate de potassium de concentration initiale de l'ordre de 2,5 mg/l. Une décantation à un pH égal à 8 suivie d'une filtration a été par la suite appliquée à la pré-oxydation coagulation. Ce traitement permet d'éliminer complètement le fer de l'eau pour une dose de permanganate de potassium de 2,5 mg/l.

Knocke et al. [60] ont trouvé un taux de rétention en fer de 63% en appliquant la coagulation et en utilisant des doses de sulfate d'aluminium variant de 40 à 50 mg/l, un pH de 6,3 à 6,5. Leurs concentrations initiales en fer allaient de 0,6 à 2,4 mg/l. Selon ces auteurs, la coagulation avec le sulfate d'aluminium est efficace pour l'élimination du fer de l'eau pour répondre à la réglementation en vigueur en termes de teneur en fer dans l'eau potable. La coagulation est également capable de traiter d'autres contaminants que le fer, comme l'arsenic et la dureté mais également d'autres métaux lourds. Cependant, les inconvénients de cette technique sont la production de boue toxique, une dose importante de coagulant et la nécessité d'une pré-oxydation ainsi qu'un réajustement du pH après traitement.

D'autre part, l'électrocoagulation peut être également citée parmi les techniques d'élimination du fer de l'eau. Dans cette technique, l'utilisation d'électrodes en aluminium permet de générer différents complexes d'hydroxyde d'aluminium dans une solution en Fe<sup>2+</sup> lorsqu'un potentiel est appliqué de part et d'autre des deux électrodes plongées dans la solution. Ghosh et al. [61] ont étudié l'influence de différents paramètres opératoires (intensité du courant appliqué, concentration initiale en fer, temps de contact, pH...) sur l'élimination du fer d'une eau du robinet. Un taux de rétention en fer de 99,2 % est obtenu pour un temps de contact de 35 minutes et une concentration initiale en fer de 25 mg/l. Il a également été montré que le pH joue un rôle important dans l'élimination du fer impliquant un effet auto-catalytique de l'hydroxyde ferrique.

## Procédés membranaires hybrides pour la déferrisation des eaux

## Microfiltration ou ultrafiltration et procédés hybrides

Les procédés de précipitation des ions ferreux sont basés sur la formation de composés insolubles à base de fer qui sont ensuite éliminés par décantation ou par filtration. Ces techniques constituent un procédé hybride membranaire : une filtration membranaire (microfiltration, ultrafiltration ou nanofiltration) est associée à une technique physicochimique ayant pour objectif d'augmenter la taille des espèces à retenir par filtration membranaire. Pour l'élimination du fer, la filtration peut être ainsi couplée à une oxydation par aération [46,55], un ajout de chlore [10], ou une fixation polymérique [53].

Korchef et al. [46] ont traité des solutions aqueuses riches en fer par oxydation- précipitation couplée à l'ultrafiltration pour avoir une eau avec des concentrations en fer dans les limites recommandées. La cinétique d'oxydation et de précipitation du fer durant l'ultrafiltration en présence ou non d'ion sulfate et de l'éthylène diamine tetraacétique (l'EDTA) a été étudiée. L'objectif de l'étude est de mettre en évidence la présence de substances se liant avec le fer sur sa rétention. Ces auteurs ont montré que la présence de l'ion sulfate en solution ralentit de façon significative la cinétique d'oxydation- précipitation de fer en raison de la formation de complexes fer-sulfate. Dans le cas de l'EDTA, des complexes fer- EDTA sont formés. Un colmatage de la membrane est observé dû au bouchage des pores de la membrane par les complexes formés. Les données expérimentales montrent que la concentration en fer dissous

diminue de 2,8 à 0,1 mg/l après 30 min, à un pH égal à 7,3, en présence de sulfate de sodium pour une vitesse d'agitation de 500 rpm et un flux d'air de 150 l/h.

Choo et al. [10] ont utilisé l'oxydation du fer par une quantité plus importante de chlore suivie de l'ultrafiltration. Ces auteurs ont étudié l'effet des doses de chlore sur la déferrisation. Le taux de rétention du fer dissous est proche de 100% après un temps de contact de 20 min avec une dose de chlore de 3 mg/l. La turbidité augmente de 0,2 à 90 NTU pour ces doses de chlore.

Kenari et al. [48] ont étudié les performances de l'oxydation du fer suivie d'une ultrafiltration en utilisant une membrane céramique tubulaire et une membrane polymérique de fibres creuses. L'oxydation est réalisée dans une colonne avec un temps de résidence de 11 min avec l'injection en entrée de la colonne de permanganate de potassium pour l'oxydation du manganèse dissous et l'injection de sodium hypochlorite pour l'oxydation du fer dissous. L'ultrafiltration est réalisée en mode frontale, à la suite de l'oxydation. Ces auteurs étudient plus spécifiquement le colmatage des membranes d'ultrafiltration (caractérisation des gâteaux de filtration, modèles du colmatage, influence des caractéristiques de l'eau telles que le pH, la force ionique et la dureté).

Côté et al. [55] décrivent la mise en place d'une usine de traitement de l'eau de 2270 m<sup>3</sup>/jour dans la ville de Rothesay au Nouveau-Brunswick (Canada). Les membranes utilisées sont des membranes immergées ayant une taille moyenne de pores 0,1 µm. L'oxydation du fer est assurée par aération et celle du manganèse par le permanganate de potassium. La pression transmembranaire est inférieure à la pression atmosphérique, la température de l'eau est à peu près constante à 10°C et la perméabilité varie de 0,04 à 0,2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h.bar. Des rétro-lavages de 30 s toutes les 15 min permettent de récupérer jusqu'à 95% de la perméabilité initiale tout en conservant une qualité d'eau traitée élevée. Les lavages chimiques au chlore n'ont lieu que tous les trois mois et demandent peu de manipulations. Les résultats montrent la concentration en manganèse dans l'eau traitée, toutefois, aucun résultat n'est présenté sur la concentration en fer.

Ellis et al. [21] ont utilisé l'oxygène comme oxydant suivie d'une microfiltration pour l'élimination du fer et du manganèse contenus dans des eaux artificielles et naturelles.

Ces auteurs ont confirmé les résultats de Stumm et Lee [6]. En effet, l'oxydation du fer est totale après quelques minutes à un pH égal à 8 et à une température de 8 °C avec les deux types d'eaux. Ils ont expliqué que le taux d'élimination relativement élevé de  $Mn^{2+}$  est dû à l'adsorption de ce dernier sur l'hydroxyde de fer formé et/ou par un effet catalytique des oxydes de fer et de manganèse entraînant une co- précipitation de Fe<sup>2+</sup> et  $Mn^{2+}$ .

Volchek et al. [53] couplent la microfiltration ou l'ultrafiltration pour l'élimination des ions métalliques des eaux souterraines à une fixation polymérique pour l'élimination de plusieurs ions métalliques (Fe, Mn, Ca). Les agents de fixation utilisés sont l'acide polyacrylique, un sel de sodium polyacrylique ou l'acide polystyrène sulfonique. Volchek et al. [53] montrent que la rétention des espèces considérées augmente de la manière suivante Ca< Mn< Fe et avec le pH. Pour un pH supérieur à 6,5, la rétention en fer est presque totale. Les limites du procédé sont liées à son coût ; toutefois les auteurs montrent qu'il est possible de régénérer l'agent de fixation polymérique.

Un certain nombre d'études existe sur l'utilisation de systèmes hybrides membranaires pour le traitement des eaux et l'élimination d'espèces autres que le fer. Par exemple, avec un procédé hybride d'aération combiné à un contacteur membranaire, Stylianou et al. [47] ont traité des eaux souterraines par ozonation couplés à une membrane céramique de microfiltration pour l'élimination des micropolluants : l'endosulfane, le méthyl tert-butyl éther (MTBE) et l'atrazine, dans les eaux souterraines [47]. Les données expérimentales montrent que les concentrations d'ozone dissous supérieures à 3,8 mg/l ont été obtenues avec le procédé hybride aération -contacteur à membrane céramique à de faible vitesse d'écoulement d'environ 0.05 m/s. L'élimination de l'atrazine est beaucoup plus lente que celle de l'endosulfane. En effet, une élimination presque complète de l'endosulfane a été obtenue à l'aide du contacteur à membrane céramique après un temps de contact de 30 min, alors que l'élimination de l'atrazine n'a pas atteint 50 % après 60 min de temps de contact. L'ozonation de l'eau contenant du méthyl tert-butyl éther (MTBE) n'a pas entraînée une élimination significative ; alors que la combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène  $O_3/H_2O_2$  conduit à une élimination des polluants beaucoup plus élevée due à la production de radicaux hydroxyles. Ces auteurs ont concluent que l'utilisation d'un contacteur à membrane pour l'aération augmente le coût du procédé, mais réduit significativement le coût de fonctionnement en limitant la perte d'ozone. D'autres recherches sont nécessaires afin d'améliorer les caractéristiques de la membrane sélective pour cette application et d'optimiser le

fonctionnement du contacteur à membrane.

## Nanofiltration et procédés hybrides

La déferrisation par nanofiltration a été relativement peu abordée. Comme en ultrafiltration ou microfiltration, la nanofiltration seule ne permet pas de retenir de façon suffisante les ions

 $Fe^{2+}$  et doit être associée à un prétraitement pour obtenir des espèces de taille supérieures à celle des ions ferriques, qui seront alors retenus par effet stérique par la membrane.

Afin d'augmenter la taille des espèces ferriques à éliminer, préalablement à la nanofiltration, différentes méthodes peuvent être mises en œuvre, comme la chélation [56] ou la coagulation-floculation [57].

La chélation est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand (chélatant) et un cation (ou atome) métallique, alors complexé, dit chélate. Par exemple, Lastra et al. [56] utilisent le pentasodium diéthylène triamine- penta acétique (DTPP) comme chélatant pour former des complexes métalliques avec les ions métalliques présents en solution (principalement le fer et le manganèse). Dans cette étude, différentes membranes ont été testées : des membranes tubulaires (AFC30 et NX4505) en polyamide / polysulfane et une membrane multitube en céramique, de surface membranaire 0,9, 0,2 et 0,125 m<sup>2</sup> respectivement fournie par PCI Membrane Systems (AFC30), Stork Friesland (NX4505) et Rhodia Orelis (céramique). La concentration initiale en fer est de 0,75 mg/l. Le taux de rétention finale est de 100% pour les membranes en polyamide utilisées avec une vitesse d'écoulement de 3 m/s et il est seulement de 70% pour la membrane en céramique. Le flux diminue après 60 min de 30% pour la membrane AFC30, seulement 15% pour la membrane NX4505 et 80% pour la membrane céramique.

Préalablement à la nanofiltration, la coagulation-floculation- sédimentation est utilisée pour augmenter le taux de rétention en fer et magnésium [57]. Par exemple, Chéry Leal et al. [57] ont montré que le pH est un paramètre important, l'augmentation du pH entrainant l'augmentation de la rétention du fer. En effet, ces auteurs ont observé que le taux de rétention du fer (II) avec une membrane SELROMPF-36 (Koch Membranes Systems) augmente de 74 à 90 % avec une augmentation du pH de 7,4 à 8,1. Selon ces auteurs, ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que l'ion Fe<sup>2+</sup> est l'espèce dominante dans la gamme de pH supérieur à

7. En effet, les ions divalents sont retenus de façon efficace par les membranes de NF. D'autre part, ces auteurs ont mis en évidence l'augmentation de la rétention du fer avec l'augmentation de la pression. Ils ont observé une augmentation du taux de rétention en fer de 65 à 85 % lorsque la pression varie de 2 à 10 bars avec la membrane de nanofiltration. Ce phénomène peut être dû à l'effet de dilution. En effet, lorsque la pression opératoire augmente le flux de perméat à travers la membrane augmente aussi, tandis que le flux de soluté reste inchangé. Il en résulte une baisse de la concentration du fer dans le perméat et donc une amélioration de la rétention. Ils ont montré aussi que l'élimination du fer au cours du temps entraîne la clarification de l'eau qui se traduit par des valeurs de plus en plus faibles de la turbidité. Cette clarification a pour effet une amélioration des caractéristiques organoleptiques (goût et couleur) de l'eau.

## **IV. Conclusion**

Cette étude bibliographique permet de dégager certaines pistes pour mener à bien ces travaux, notamment concernant le choix des paramètres opératoires et des technologies membranaires qui pourraient être employées pour l'élimination du fer contenu dans l'eau afin d'atteindre la réglementation en vigueur. Ces technologies, notamment la nanofiltration et microfiltration, sont capables d'éliminer le fer dissous de l'eau en procédé hybride. Elles permettent d'atteindre des taux d'élimination de plus de 90% du fer total. Cependant, la plupart des études réalisées jusqu'à présent concernent principalement des eaux synthétiques (eaux reconstituées en laboratoire) qui ont une composition physico-chimique parfois très éloignée de celle des eaux brutes naturelles. L'évaluation de l'efficacité réelle d'un système de traitement membranaire sur une eau brute naturelle riche en fer est donc très intéressante. Par ailleurs, la majorité des études concernant le procédé de déferrisation-oxydation microfiltration place ces deux étapes l'une à la suite de l'autre. Très peu de travaux concernent un procédé couplant l'oxydation et la microfiltration en une seule étape.

Le prochain chapitre expose le matériel qui a été utilisé et la méthodologie qui a été suivie dans la suite de ces travaux.



# Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, les méthodes et les appareils d'analyse des eaux de forage sont présentées, ainsi que la démarche méthodologique adoptée pour le développement d'un procédé membranaire pour la potabilisation d'une eau brute naturellement contaminée en fer collectée dans la région Sud de la Tunisie et une eau reconstituée.

## Réactifs

Le dichlorure de fer tétrahydraté (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, pureté 99 %), le chlorydrate d'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH.HCL, pureté 99%), l'acétate d'ammonium (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pureté 97-98%), l'hydroxyde de sodium (NaOH, pureté  $\geq$  99%), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) le dichlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>, pureté  $\geq$  93%), le chlorure de sodium (NaCl, pureté  $\geq$  99 %), le sulfate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>, pureté  $\geq$  97%) et l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH, pureté  $\geq$  99,8% ) ont été fournis par Sigma Aldrich. La phénanthroline 1-10 (pureté  $\geq$  99,5% (qualité spectroscopique)) a été fourni par Fluka.

Les solutions de fer utilisées pour les expériences ont été préparées par dilution d'une solution mère de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (100 mg/l).

## Eaux utilisées et échantillonnage

L'étude a été menée d'une part sur des eaux synthétiques et d'autre part sur des eaux réelles. L'eau synthétique a été préparée au laboratoire par dissolution dans de l'eau déionisée à pH 6,8 de dichlorure de fer tétrahydraté (FeCl<sub>2.</sub>4H<sub>2</sub>O).

L'eau réelle est prélevée à partir d'une source localisée dans la région de Sfax (Gremda Boumerra Pica 10, fournie par la SONEDE (Société Nationale d'Exploitation et de Distribution des Eaux), Sud de la Tunisie, est caractérisée par une concentration élevée en fer (de l'ordre de 10 mg/l). Après prélèvement et sous l'effet de l'oxygène de l'air, une grande partie du fer ferreux se transforme en fer ferrique, ce qui explique la valeur de 0,83 mg/l obtenue. Dans les essais, et pour s'approcher de l'eau réelle de la SONEDE, le dichlorure de fer tétrahydraté a été ajouté pour un réajustement de la concentration à une valeur de 10 mg/l.

Le prélèvement d'eau brute est réalisé directement à la source et collecté dans un flacon de polyéthylène de 20 L et transporté au laboratoire. L'eau réelle et l'eau reconstituée sont caractérisées par différents paramètres (pH, dureté totale (DT), concentration en carbone organique total (TOC), turbidité et concentration en différents ions (Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>et Na<sup>+</sup>). Les méthodes d'analyses utilisées sont décrites ultérieurement. Le tableau 4 montre les caractéristiques physico-chimiques des eaux considérées.

Paramètres	Eau naturelle Gremda	Eau reconstituée
	Boumerra	
Ph	7,3	7,28
DT(°F)	84	82
$Ca^{2+}$ (°F)	48	48,3
Mg <sup>2+</sup> (°F)	36	33,7
Cl <sup>-</sup> (g/l)	1,42	1,4
$SO_4^{2-}$ (mg/l)	648	-
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	0,83	9,87
TOC (mg/l)	5,3	-
Turbidité (NTU)	0,234	2,629
Na <sup>+</sup> (mg/l)	837	-
Couleur	Incolore	Incolore

Tableau 4: Analyse physico-chimique de l'eau de Boumerra et de l'eau reconstituée.

\* Degré Français : 1°F correspond à 4 mg/l en  $Ca^{2+}$ , 2,43 mg/l en  $Mg^{2+}$  et 12,2 mg/l en HCO<sub>3</sub>.

# Caractéristiques des membranes utilisées pour le procédé d'oxydationmicrofiltration

Plusieurs membranes ont été testées pour l'élimination du fer, à savoir une membrane en argile-oxyde d'aluminium (M1), une membrane en carbone/carbone (M2), une membrane en oxyde d'aluminium/ oxyde de zirconium (M3), une membrane en argile-oxyde d'aluminium/ oxyde de titanium (M4) et une membrane commerciale Kerasep (MK). Les caractéristiques de ces différentes membranes sont résumées dans le tableau 5.

					MK
Doromàtros	M1	MO	M2	M4	Membrane
1 drametres	1011	1012	1013	1717	Kerasep
					commerciale
Perméabilité à l'eau pure (l/hm <sup>2</sup> ) (P=1 bar, T=25°C)	962	259	232	117	884
Matériau membranaire	argile-oxyde d'aluminium	Carbone/carbone	Oxyde d'alumine/oxyde de zirconium	Argile-oxyde d'aluminium/oxyde de titanium	(oxyde de titanium- oxyde d'aluminium/ oxyde de zirconium- oxyde de titanium
Surface (m <sup>2</sup> )	2,2 10 -3	2,5 10 <sup>-3</sup>	$2,2\ 10^{-3}$	2,2 10 <sup>-3</sup>	7,54 10 <sup>-3</sup>
Diamètre intérieur (mm)	7	7	7	7	6
Longueur (cm)	10	11,4	10	10	40
Diamètre de pore (µm)	1,1	9	0,05	0,05	0,2
Pression de travail maximale (bar)	9	7	9	-	-
Gamme de pH	2-12	0-14	0-14	0-14	0-14

 Tableau 5 : Caractéristiques des différentes membranes utilisées

Élaboration des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration à base de matériaux locaux naturels

Différentes membranes élaborées par l'équipe de la faculté des sciences de Sfax ont été testées pour le procédé hybride à base de précipitation/filtration.

Ces membranes sont de nature céramique à structure composite formée par la déposition d'une couche active sur un support macroporeux.

Dans un premier temps, le support tubulaire est élaboré selon un protocole bien déterminé [74, 75, 76,77, 78, 79, 80]. La forme tubulaire est obtenue par extrusion. Un traitement thermique selon un programme de montée en température bien déterminé permet de consolider la structure céramique et de conditionner à la fois leur résistance mécanique et leur texture poreuse (figure 10). Le dépôt de la couche active a été effectué pour toutes les membranes par "slip-casting" ou coulage de barbotine dans laquelle la force motrice du dépôt de matière est la succion capillaire du support. Elle est déposée sur la face interne du support. Le frittage lui confère ses caractéristiques poreuses [74, 75, 76,78, 79, 80] (figure 11).

Les caractéristiques d'élaboration des différentes membranes sont résumées dans le tableau 6.

Température d'élaboration du support (°C)	Température d'élaboration de la couche active (°C)	Diamètre des pores (µm)
700	-	0,75
700	700	0,2
1600	1400	0,05
700	750	0,05
	Température d'élaboration du support (°C)7007001600700	Température d'élaboration du support (°C)Température d'élaboration de la couche active (°C)700-70070016001400700750

**Tableau 6 :** Caractéristiques des différentes membranes préparées au laboratoire



Figure 5 : Les différentes étapes de préparation d'une membrane céramique par extrusion

[74]



**Figure 6 :** Principe de préparation d'une membrane inorganique tubulaire par le procédé slip-casting [75,77].

## Caractéristiques de la membrane de nanofiltration

Une membrane organique NF 2125A de type spirale, fournie par la société Applied Membranes® (USA), a été utilisée (figure 7). Les caractéristiques de cette membrane sont résumées dans le tableau 7.



**Figure 7:** Membrane de nanofiltration NF 2125A

**Tableau 7 :** Caractéristiques de la membrane de nanofiltration NF 2125A utilisée

Perméabilité à l'eau pure (l/hm <sup>2</sup> )	7,966
(P=10 bars, T=25°C)	
Matériel	
Surface (m <sup>2</sup> )	
Pression maximale de travail (bar)	fin film composite en polyamide
Taux de rejet des ions monovalents (%)	1,2
Taux de rejet des ions bivalents (%)	20
Gamme de pH de l'eau	004
Température maximale (°C)	90
	>97 <sup>a</sup>
	2-12
	45

<sup>a</sup> Spécification des performances pour 2000 mg/l de magnésium, MgSO<sub>4</sub>, pression appliquée (10 bars), température de l'eau d'alimentation (25°C) (source Applied Membrane, USA).

## Perméabilité à l'eau

La perméabilité à l'eau  $(L_p)$  de chaque membrane est déterminée à partir de la pente de la représentation graphique du flux du perméat (J) en fonction de la pression transmembranaire (PTM) (loi de Darcy). Pour ce faire, l'eau déionisée est utilisée comme solution d'alimentation. La pression opératoire est modifiée de 2 à 8 bars pour la membrane de nanofiltration et de 0,5 à 2 bars pour les membranes de microfiltration utilisées à l'Université de Lyon 1 ou de Sfax. Il est à rappeler que la perméabilité et le flux de filtration sont donnés par l'équation (2):

$$Lp = \frac{J}{PTM} = \frac{Vp}{T \times S \times PTM}$$
(2)

Où, J représente le flux de perméat (l/hm<sup>2</sup>), PTM la pression transmembranaire (bar), S la surface de la membrane (m<sup>2</sup>), T le temps d'écoulement (h) et  $L_p$  la perméabilité (l/h.m<sup>2</sup>.bar).

La perméabilité à l'eau est un paramètre important pour définir les performances d'une membrane. La valeur de perméabilité (Lp) des membranes de microfiltration élaborées à l'Université de Sfax est déterminée en utilisant de l'eau osmosée. La membrane testée est conditionnée dans l'eau osmosée pendant les 24 h qui précédent la filtration pour une stabilisation rapide du flux de perméat.

## Dispositif expérimental d'oxydation-microfiltration

Le dispositif expérimental utilisé dans le procédé hybride d'oxydation filtration membranaire pour le traitement de potabilisation d'une eau de forage riche en fer et une eau synthétique est décrit ci-dessous (figure 8).

Des montages similaires ont été utilisés à l'Université de Lyon 1 et à l'Université de Sfax. À l'Université de Lyon 1, le montage est le suivant : depuis un bécher de 5 l, l'eau à traiter est envoyée à l'aide d'une pompe à membrane (Quattra Flow 150S, Pall, France) dans le réacteur d'alimentation d'un volume de 3 l. La suspension d'hydroxyde ferrique contenue dans le réacteur, circule dans le module de filtration à l'aide d'une pompe (Quattra Flow 1000S, Pall, France). La pression transmembranaire est ajustée grâce à une vanne de régulation située en sortie du module. Les manomètres situés en entrée et sortie du module permettent d'indiquer respectivement les pressions d'entrée (pression d'alimentation, PA), de sortie (pression du retentat, Pr). La pression transmembranaire (PTM) est alors calculée à partir de la relation suivante :

$$PTM = \frac{Pa + \Pr}{2} - Pp \quad (3)$$

où Pp est la pression au niveau du perméat ou filtrat qui est égale à la pression ambiante (soit 1 bar).



Figure 8 : Schéma du montage du procédé d'oxydation- microfiltration (a) : réacteur seul et (b) : procédé combiné

Le dispositif expérimental fonctionne en mode recirculation c'est-à-dire que le retentât retourne dans la cuve d'alimentation. Le débit d'alimentation en eau à traiter est égal au débit de filtration, afin de maintenir un volume constant dans le réacteur. Le mode de filtration est de type tangentiel avec une vitesse tangentielle de 3,2 m/s. Après chaque test, la membrane est lavée par le protocole détaillé ci-dessous. La perméabilité à l'eau est régulièrement mesurée afin de s'assurer qu'il n'y a pas de colmatage de la membrane tout au long de notre étude. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 8.

Le pilote de filtration utilisé à l'Université de Sfax est identique à celui utilisé à l'Université de Lyon1 et fonctionne en mode recirculation. La circulation de la solution est assurée à partir d'un bécher de 5 l à l'aide d'une pompe à membrane (Wasterflex L/S, easy load II, model 77200-50) qui permet d'envoyer la solution dans le réacteur d'alimentation de volume 3 l. Depuis le réacteur, la suspension circule dans le module de filtration à l'aide de la pompe (VEMAT de type VMB 71 B, Italy). Le contrôle de la pression est assuré par deux

manomètres placés en amont et en aval de la membrane. Au cours de la filtration, la température de la suspension est maintenue constante par refroidissement continu du bac d'alimentation.

Température (°C)	Ambiante (≈20-22°C)
Pression d'air comprimé (psi / bar)	10 / 0,69
Vitesse d'agitation (rpm)	400
Vitesse tangentielle (m.s <sup>-1</sup> )	3,2
Concentration initiale en Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	5-10-15
pH (-)	6,8 -7 -7,2
PTM (bar)	0,6 - 3

<b>Tableau 8:</b> Détermination des conditions opératoires du procédé d'oxydation-
microfiltration

## Protocole expérimental d'oxydation-microfiltration

Le réacteur est alimenté par une solution synthétique de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O de concentration initiale de 10 mg/l ou par l'eau réelle de Boumerra. Le bullage d'air comprimé est réalisé par un tube circulaire percé à intervalles réguliers, placé au fond du réacteur, et relié à l'alimentation d'air comprimé du laboratoire. L'ajout continu de la solution de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O diminue le pH d'environ 1 unité. Pour maintenir le pH constant au cours de l'expérience (7±0,3), une solution de NaOH (1M) est ajoutée gouttes à gouttes dans le réacteur. Au début de l'expérience, il faut environ 5 à 10 min pour avoir un pH stable à 7. Des échantillons de perméat et du réacteur sont ensuite prélevés toutes les 2 min pendant les 10 premières minutes puis toutes les 5 min pendant 1 h.

Le flux de perméat est évacué par un orifice latéral et mesuré au cours du temps. Le flux de perméat, déterminé à partir du temps nécessaire pour recueillir un volume donné de perméat, est calculé par unité de surface membranaire utile (le flux est exprimé en  $l/h.m^2$ ).

Par ailleurs, des expériences ont été réalisées en filtrant les échantillons prélevés dans le réacteur par filtration frontale. Le montage expérimental est alors représenté par la figure 13b. Ces expériences permettent de visualiser les dépôts formés à la surface de la membrane par microscopie électronique à balayage et également de mesurer la concentration en fer dans le perméat pour d'autres matériaux membranaires.



Figure9 : (a) Membranes en acétate de cellulose (Sartorius) (b) membranes track-etched (Whatman)

Ainsi, des échantillons de 10 ml ont été prélevés dans le réacteur aéré toutes les 10 min et filtrés à l'aide d'un module de filtration Swinnex 47 (Merck Millipore) avec un diamètre de 47 mm et une surface de filtration de 13,8 cm<sup>2</sup>. Les conditions opératoires dans le réacteur aéré sont : une concentration initiale en fer de 10 mg/l, pH égal à 7, vitesse d'agitation de 400 rpm et une température comprise entre 20 et 22°C.

Deux types de membranes ont été utilisés avec une taille moyenne de pores de  $0,2 \ \mu m$ : les membranes polycarbonate Nucléopore track-etched (Whatman) et les membranes en acétate de cellulose (Sartorius Stedim). Une nouvelle membrane est utilisée pour chaque filtration.

## Dispositif expérimental de nanofiltration

Pour les essais de NF, un banc d'essai à l'échelle laboratoire (Ioncep50) fourni par PTE (Purification et Traitement des Eaux) a été utilisé (figure 10 et 11). Il est équipé d'une membrane de type spirale. Une cuve de 30 l est utilisée pour l'alimentation. Le contrôle de la pression est assuré par deux manomètres placés en amont et en aval de la membrane. La circulation de la solution est assurée au moyen d'une pompe de circulation (VEMAT de type VMB 71 B, Italie) qui permet d'aspirer et de faire circuler la solution.

Au cours des différents essais, la concentration en fer dans la solution d'alimentation est maintenue constante en recyclant le perméat dans le bac d'alimentation.

Lors de la nanofiltration, le taux de conversion Y, défini à partir de la relation (6) est fixé à 75%.



Figure 10 : Montage utilisé en NF (Ioncep50)



Figure 11 : Photographie du montage utilisé en NF : Ioncep50

Température (°C)	Ambiante (≈20-22°C)
Vitesse d'agitation (rpm)	400
Débit d'alimentation (l.h <sup>-1</sup> )	66
Concentration initiale en Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	5-10-15
pH (-)	6 -7- 8
PTM (bar)	6

**Tableau 9:** Conditions opératoires lors de la nanofiltration seule.

## **I.9.1** Protocole expérimental pour la nanofiltration

En nanofiltration, l'influence de la concentration initiale en fer sur la rétention en fer dans le perméat a été également suivi afin d'étudier la possibilité de recercler le retentât et réduire ainsi le volume d'eau à rejeter. Pour ce faire, le mode concentration a été utilisé, c'est-à-dire que le rétentat a été renvoyé dans la cuve d'alimentation alors que le perméat a été recueilli.

Des échantillons d'alimentation et perméat ont été collectés pour analyse. Le flux d'eau a été mesuré pour chaque valeur de concentration.

## Rétention des sels individuels

Un volume de 8 l de solution d'alimentation est préparé successivement à partir de NaCl, de  $CaCl_2$  ou de  $MgSO_4$  à une concentration de 2 g/l. Le test de filtration est réalisé en mode recirculation avec un débit d'alimentation de 66 l/h. La pression appliquée varie de 2 à 8 bars. Le pH n'a pas été ajusté. Le flux de perméat et le taux de rétention de chaque sel ont été obtenus respectivement à partir des relations (4) et (5).

$$J = \frac{Vp}{T \times S} \tag{4}$$

Où, V représente le volume du perméat (l), T le temps d'écoulement (h) et S la surface de la membrane  $(m^2)$  et J le flux de perméat  $(l/h.m^2)$ .

L'efficacité, quant à elle, est définie par le taux de rétention Ri d'un soluté i.

#### $R_i = 100 \times (1 - (C_{Pi} / C_{Ai}))$ (5)

Avec,  $C_{Pi}$  la concentration du soluté i dans le perméat et  $C_{Ai}$  la concentration du soluté i dans l'alimentation ; les concentrations sont exprimées en mg/l.

#### Rétention des ions contenus dans le mélange

Le test de rétention des ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CI^-$  et  $SO_4^{2-}$  est conduit pour un mélange de solution de  $CaCl_2$  et  $MgSO_4$  à 1 g/l chacune. Les pressions opératoires sont identiques à celles du test de rétention des sels individuels (section II.4 dans la partie résultats et discussion). Le pH du mélange est de 6,7. Les méthodes de détermination de la concentration des ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CI^-$  dans l'alimentation et le perméat sont données dans les sections I.12.2, I.12.3 et I.12.4 .respectivement. La concentration de l'ion  $SO_4^{2-}$  est déterminée par la méthode de chromatographie ionique qui a été réalisée au Centre International de Technologies de l'Environnement de Tunis (CITET). A partir de la mesure de ces concentrations, le taux de rétention de chaque ion est déterminé.

#### Régénération des membranes

A l'issu de chaque cycle de filtration, que ce soit la nanofiltration ou la microfiltration, la membrane est nettoyée selon le protocole préconisé par le fournisseur : nettoyage acide, rinçage à l'eau, nettoyage basique et rinçage à l'eau jusqu'à la neutralisation.

Le protocole utilisé est le suivant:

Nettoyage par une solution d'acide acétique glacial (CH<sub>3</sub>COOH 2ml/l) à une pression de 3 bars et à une température de 40°C pendant 30 min.

Rinçage avec l'eau osmosée (à Sfax) ou déminéralisée (à Lyon) jusqu'à neutralité.

Nettoyage par une solution de soude (NaOH 4g/l)) à une pression de 3 bars et à une température de 40°C pendant 30 min.

Rinçage avec l'eau osmosée (à Sfax) ou déminéralisée (à Lyon) jusqu'à neutralité.

## Mesure de la concentration en fer

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la concentration en fer dans l'eau. Les méthodes communément utilisées sont : la spectrométrie, le plasma à couplage inductif (ICP) et la chromatographie.

Dans cette étude, le dosage du fer en solution a été déterminé par deux méthodes. La première méthode est la spectrométrie ; deux spectrophotomètres distincts sont utilisés : un spectrophotomètre GENWAY (Aquanova) à l'université de Sfax et un spectrophotomètre Cary 50 (Varian, France) à l'Université de Lyon 1 (figure 13). La méthode de la coloration à la phénantroline-1,10 (norme Afnor NF90\_017), dont le protocole est détaillé ci-dessous, est utilisée pour doser l'ion Fe<sup>2+</sup>.

La deuxième méthode est l'ICP, réalisée à l'Ecole Supérieure de Chimie, Physique et Electronique de Lyon (CPE Lyon, France).



**Figure 13 :** Spectromètres utilisés pour la détermination de la concentration en fer après coloration à la phénantroline 1,10 (a) : Cary 50 (Varian) (b) : GENWAY (Aquanova)

## I.11. 1. Courbe d'étalonnage et protocole de mesure de la concentration en fer par spectrophotométrie

## I.11. 1. 1. Principe

L'ion ferreux ( $Fe^{2+}$ ) forme avec la phénanthroline-1,10 lun complexe rouge orangé qui est utilisé pour la détermination des concentrations en fer comprises entre 0,01 et 5 mg/l. Tout d'abord, le  $Fe^{3+}$  est réduit en  $Fe^{2+}$  par l'addition de chlorhydrate d'hydroxylamine:

$$4 \operatorname{Fe}^{3+} + 2 \operatorname{NH}_2 \operatorname{OH} \rightarrow 4 \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{N}_2 \operatorname{O} + 4 \operatorname{H}^+ + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(6)

La phénanthroline réagit ensuite avec l'ion  $Fe^{2+}$  pour former un complexe rouge orangé:



Figure 14 : Principe de la coloration par la phenanthroline 1-10.

La coloration se développe en quelques minutes et est stable pendant une longue période (une semaine). Il est toutefois important de préparer les solutions d'une même série simultanément

afin que le temps de réaction soit identique pour chacune des solutions. L'acétate d'ammonium-acide acétique est ajouté pour tamponner le milieu.

#### I.11. 1. 2. Courbe d'étalonnage

L'étalonnage de la mesure en fer a été réalisé avec des solutions étalons dont les concentrations en fer sont de 0, 0,5, 1, 2,3, 4 et 5 mg/l. Ces solutions étalons sont préparées par dilution d'une solution mère de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O à 100 mg/l. L'échantillon de concentration 0 mg/l (blanc) est constitué d'eau distillée seule à l'Université Lyon 1 et d'eau osmosée à l'Université de Sfax.

Le dosage en fer s'effectue comme détaillé ci-dessous :

- À une prise d'essai de 50 ml, 2 ml de solution d'acétate d'ammonium- acide acétique (préparé à partir de dissolution de 40 g d'acétate d'ammonium dans 50 ml d'acide acétique cristallisable ( $\rho =1,06$  g/ml)) et 1 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (d'une solution à 100 g/l) sont respectivement ajouté sous agitation et sous contrôle du pH (qui doit être compris entre 3,5 et 5,5 de préférence voisin de 4,5).
- À chacune de ces solutions, 2 ml d'une solution de phénanthroline-1,10 (fourni par Fluka, pureté ≥99,5% (qualité spectroscopique)) à 5g/l sont ajoutés.

Les solutions sont ensuite conservées 15 min à l'obscurité.

L'absorbance de ces solutions est enfin mesurée par spectrométrie à une longueur d'onde de 510 nm.

La courbe d'étalonnage est alors obtenue à partir de la mesure de l'absorbance de chaque solution étalon (figure 15). La concentration en fer correspondante est calculée à partir de la relation suivante :


 $[Fe^{2+}] = Abs / 0,187$  (7)

Figure 15 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance de la solution en fonction de la concentration en  $Fe^{2+}$ .

#### I.11. 1.3. Dosage du fer par spectrophotométrie

Le même protocole de prise d'essai, d'acidification et de coloration a été suivi pour les prélèvements réalisés dans le perméat obtenu par nanofiltration et microfiltration.

Afin de se trouver dans la gamme d'étalonnage,  $[Fe^{2+}]_0 < 5 \text{ mg/l}$ , 100 µl d'acide sulfurique d'une solution à 4,5 mol/l sont ajoutés à une prise d'échantillon de 10 ml non filtré afin de l'acidifier à pH=1. L'échantillon acidifié est ensuite dilué deux fois.

À 5 ml d'échantillon acidifié dilué, 200  $\mu$ l d'acétate d'ammonium-acide acétique (déjà préparée voir section **I.11. 1. 2** (à partir de dissolution de 40 g d'acétate d'ammonium dans 50 ml d'acide acétique cristallisable ( $\rho = 1,06$  g/ml)) puis 100  $\mu$ l de chlorhydrate d'hydroxylamine d'une solution à 100 g/l sont ajoutés.

La coloration de l'échantillon est ensuite obtenue par ajout de 200  $\mu$ l de phénantroline 1,10 (d'une solution mère à 5 g/l). La solution obtenue est enfin conservée à l'obscurité pendant

15 min, puis l'absorbance à la longueur d'onde de 510 nm est mesurée grâce à l'un des deux spectrophotomètres.

La concentration de l'échantillon prélevé est calculée en multipliant par 2 la concentration obtenue ci-dessus (pour tenir compte du facteur de dilution de 2).

#### 2. Dosage du fer par la méthode ICP

En plus du dosage du fer par spectrométrie suivant la méthode à la phénanthroline1-10, la méthode de dosage par ICP est utilisée pour mesurer la concentration totale du fer dans les échantillons de perméat. Les mesures ICP sont réalisées sur un instrument ACTIVA-M (HORIBA, France) à la longueur d'onde de 238,207 nm. Avant chaque mesure, les échantillons sont acidifiés avec de l'acide nitrique ultra pure (Sigma Aldrich) à 5% v / v. La méthode de 1,10-phénanthroline a une limite de détection de 0,01 mg/l (c'est-à-dire 10  $\mu$ g/l) alors que pour la méthode ICP, cette limite est de 0,2  $\mu$ g/l.

#### Autres Méthodes analytiques

#### I.12.1 Analyse par Microscopie électronique à balavage (MEB)

#### Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie utilisant les diverses interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. Un détecteur capte les interactions faisceau-matériau et fait correspondre à chaque pixel d'un écran le signal qu'il obtient pour un point donné de l'échantillon. Sur l'écran apparaît donc une «carte» d'informations pour un paramètre de l'échantillon.

#### Appareil

Le microscope électronique à balayage (FEI Quanta 250 FEG, Philips, France) du Centre Technologique des Microstructures (CTµ) à l'Université de Lyon 1 a été utilisé pour enregistrer les images de MEB. L'énergie du faisceau d'électrons a été fixée à 15 keV. La MEB a permis l'observation du dépôt d'oxyde ferrique à la surface des membranes planes utilisées pour la méthode d'oxydation-filtration frontale.

#### I.12. 2. Caractérisation de l'eau réelle

L'eau réelle a été caractérisée par la mesure de différents paramètres tels que la concentration en magnésium, calcium, chlore. Les différentes méthodes de dosage sont détaillées cidessous.

La dureté de l'eau est principalement conditionnée par sa teneur en sels de calcium et de magnésium. La dureté des eaux naturelles dépend largement de la nature du sol dont elles proviennent. La détermination de la dureté d'une eau ou sa hydrotimétrique correspond à 0,01 g de CaCO<sub>3</sub> par litre de solution.

Par convention, la teneur en sels de calcium et de magnésium est calculée, en supposant que tous les sels se trouvent sous forme de carbonate de calcium : ce qui permet de définir la dureté totale de l'eau (DT). Si seuls les ions Ca<sup>2+</sup>sont concernés, il s'agit de la dureté calcique (DC).

#### I.12. 2.1. Détermination du titre hydrotimétrique (TH)

Dans un bécher, 25 ml d'eau à analyser sont introduit auxquels 25 ml d'une solution de tampon ammoniacal (pH = 9) et quelques gouttes d'indicateur coloré (NET : le noir d'ériochrome T, fourni par Sigma Aldrich) sont ajoutés. Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA ( $10^{-2}$  mol/l) jusqu'au virage de l'indicateur coloré NET du rose au bleu. Soit V<sub>1</sub> le volume d'équivalence. La complexation des ions Ca<sup>2+</sup>et Mg<sup>2+</sup>se fait selon l'équation :

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-} + MgY^{2-}$$
 (8)

 $TH = [Ca^{2+}, Mg^{2+}] = (C_{EDTA} \times V_{EDTA}) / V_{eau} \quad (mol/l)$ (9)

Or  $TH = 0.01 \text{ g/l de CaCO}_3$  (10)

$\mathbf{D}^{2}$	'où	DT=	TH /	0,01
------------------	-----	-----	------	------

(11)

#### 3. Détermination du titre hydrotimétrique calcique (THCa)

Dans un bécher, 25 ml d'eau à analyser sont introduits auxquels 15 ml d'une solution de soude (1 mol/l) et une faible quantité d'indicateur coloré (Réactif de Patton et Reeder, fourni par Sigma Aldrich) sont ajouté. Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA

 $(10^{-2}$ mol /l) jusqu'au virage de l'indicateur coloré Patton et Raeder du rose au bleu. La complexation des ions Ca<sup>2+</sup> se fait selon l'équation :

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}$$
 (12)

Les ions  $Mg^{2+}$  vont précipiter sous forme d'hydroxyde de magnésium selon l'équation:  $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg (OH)_{2}$  (13) DC (°F) = (C<sub>EDTA</sub> × V<sub>EDTA</sub>) / (V<sub>eau</sub>×0, 01) (14)

La différence entre la dureté totale et calcique permet de calculer la dureté magnésienne.

#### Détermination de la concentration en chlorure [CI]

Dans un bécher, 15 ml d'eau à analyser sont introduits auxquels 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré  $K_2Cr_2O_7$  (bichromate de potassium) sont ajoutés. Cette solution est ensuite dosée par une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-1</sup> mol/l, fourni par Fluka) jusqu'au virage à l'orangé avec un précipité blanc

$$[Cl-] (g/l) = (C_{AgNO} \times V_{AgNO3} \times 35,5) / V_{eau}$$
(15)

#### Détermination de la turbidité

La mesure de la turbidité s'effectue à l'aide d'un turbidimètre modèle N2100 (Hach, États-Unis) (figure 16).



Figure 16 : Turbidimètre utilisé pour la mesure de la turbidité.

#### Détermination de la salinité et conductivité

Un conductimètre con510 (Eutech Instruments, Thermo Fisher Scientifique, États-Unis) est utilisé à l'Université de Sfax tandis qu'un conductimètre CDM 210 (Radiometeranalytical, France) est utilisé à l'Université de Lyon 1 pour mesurer la conductivité ainsi que la salinité des échantillons. Les deux appareils disposent d'une mesure parallèle de la température ce qui permet d'obtenir une compensation automatique liée au changement de conductivité dû à la température. Une électrode est plongée dans la solution à caractériser et la valeur est directement lue sur l'afficheur.

#### Détermination du carbone organique total (TOC)

L'analyse du carbone organique total est réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, Lyon) par un analyseur TOC modèle 5050A (SHIMADZU, Japon). La détermination du carbone organique total s'effectue en deux étapes :

Dans la première étape, la concentration du carbone total (CT) de l'échantillon est déterminée. Pour cela, la combustion d'un prélèvement de la solution à analyser est réalisée sous courant d'oxygène ultra-pur et par passage sur un catalyseur de platine porté à 680 °C. Le dioxyde de carbone formé est quantifié dans une cellule infrarouge. Dans la deuxième étape, la concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon est déterminée. Un nouveau prélèvement de la solution à analyser est injecté dans un vase, à température ambiante, contenant de l'acide phosphorique à 25%. Les carbonates présents dans la solution sont transformés en dioxyde de carbone puis quantifiés dans la cellule infrarouge.

La concentration en carbone organique total est obtenue par différence entre la concentration en carbone total et la concentration en carbone inorganique.

#### Détermination de la taille de particules

Pour chaque procédé, hybride et réacteur seul, des échantillons de 10 ml ont été prélevés soit dans le réacteur aéré et/ou dans le perméat toutes les 10 min sans ou avec filtration à l'aide d'un module de filtration Swinnex 47 (Merck Millipore). L'objectif est d'effectuer par la suite une mesure de la taille des particules de Fe(OH)<sub>3</sub>. Les conditions opératoires sont les suivantes : concentration initiale en fer de 10 mg/l, pH égal à 7, vitesse d'agitation de 400 tpm et une température entre 20et 22°C.

La mesure de la taille des particules d'hydroxyde ferrique se fait à l'aide de l'appareil (Malvern 3000, Malvern instruments, Royaume-Uni).

# <u>Chapitre 3:</u>

## **Ré**sultats et **Di**scussions

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. Ils concernent l'application des procédés suivants : la microfiltration couplée à l'aération en procédé hybride et la nanofiltration seule. Deux types d'eaux ont été étudiés : une eau synthétique préparée au laboratoire ayant une certaine concentration en fer dissous et une eau réelle riche en fer provenant d'un forage de la région de Sfax.

#### I. Application du procédé hybride : aération / microfiltration

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus avec une membrane céramique commerciale (Kerasep). L'influence des paramètres suivants a été étudiée : concentration initiale en fer, pH et pression transmembranaire. Le procédé a été également évalué pour le traitement de l'eau de forage de la région de Sfax. Enfin, nous présentons des résultats obtenus avec différentes membranes en filtration frontale qui permettent de mieux comprendre le procédé hybride d'aération/MF.

#### I.1 Effet de la concentration initiale en fer

L'influence de la concentration initiale en fer dans la solution synthétique d'alimentation sur les performances du procédé hybride aération /MF a été étudiée en termes de flux de filtration et rétention en fer pour différentes concentrations en fer de 5, 10 et 15 mg/l. Les essais ont été réalisés à pH 7, une pression opératoire de 0,6 bar et une température de  $21 \pm 1^{\circ}$ C.

Les figures 17et 18 mettent en évidence l'influence de la concentration initiale en fer, respectivement sur le taux de rétention et le flux de filtration.

La figure 17 montre que pour une concentration initiale de 5 mg/l, une augmentation instantanée de la rétention en fer, jusqu'à 90%, est observée dès les premières minutes, ensuite, cette augmentation devient progressive pour atteindre plus de 99% au bout de 40 min.

Pour des concentrations supérieures, de 10 et 15 mg/l, l'élimination du fer est de l'ordre de 100%, obtenue presque dès les premières minutes de filtration. Ce résultat peut être attribué à l'effet auto catalytique de l'hydroxyde ferrique sur la cinétique de la réaction d'oxydation. Ainsi, aux concentrations élevées, la formation d'hydroxyde ferrique est plus accentuée ; ce qui augmente par la suite la cinétique de la réaction d'oxydation.

Il est suggéré que le mécanisme d'élimination du fer est principalement lié au rejet stérique des particules d'hydroxyde ferrique formées. Le taux de rétention élevé en fer peut être attribué à la cinétique rapide de l'oxydation du fer à pH 7 et à l'effet autocatalytique des particules d'hydroxyde ferrique sur la cinétique d'oxydation du fer ferreux (dans le réacteur aéré présenté sur la figure 8b). Un effet supplémentaire attribué aux interactions des particules de Fe(OH)3 avec la surface membranaire pourrait également jouer un rôle. Ceci est suggéré par les travaux de Hlavay et al. [81] qui ont préparé un nouvel adsorbant par précipitation in situ d'hydroxyde de fer sur la surface d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) activée en tant que matériau support.

L'effet auto catalytique de l'hydroxyde ferrique est mentionné par plusieurs auteurs. Par exemple, El Azhar et al. [20] ont étudié l'élimination du fer dans l'eau potable en utilisant l'oxydation dans un réacteur air lift. Les données expérimentales confirment que le comportement auto catalytique joue un rôle important pour des valeurs élevées de concentration initiale en fer ferreux, à savoir des concentrations supérieures à 5 mg/l. Tufekci et al. [24] ont montré que l'effet auto catalytique de l'hydroxyde ferrique augmente au cours du temps, à savoir de 0 à 10 jours.

L'élimination importante du fer est en accord avec les résultats mentionnés dans la littérature pour les procédés hybrides. Ainsi, Choo et al. [10] ont étudié l'effet de la préchloration combinée à une ultrafiltration tangentielle sur des membranes fibres creuses en acétate de cellulose de 100 kDa (Aquasource, France). Le taux de rétention du fer est de 92% et 66%, avec et sans préchloration pour une durée allant respectivement de 45 à 46 jours et de 41 à 43 jours. Il apparait également que le taux de rétention du fer dépend légèrement de la concentration initiale en fer. Le taux de rétention relativement élevé en fer sans préchloration a été attribué à l'oxydation du fer ferreux (Fe2+) en fer ferrique (Fe3+)par l'oxygène dissous et la formation de précipité d'hydroxyde ferrique éliminé par UF. Une rétention en fer quasicomplète est obtenue à partir de 40 jours, en mode frontal avec et sans préchloration. L'effet de la préchloration a peu d'influence sur la rétention en fer mais permet d'améliorer la cinétique d'oxydation. Dans ce cas, les expériences de filtration ont été effectuées en utilisant une cuve agitée avec une surface membranaire de 28,7 cm<sup>2</sup>.

Zogo et al. [59] ont également mentionné une élimination complète du fer dans l'eau de surface par un procédé combinant une pré-oxydation en présence de permanganate de potassium suivie d'une filtration en utilisant une membrane plane (Whatman) de taille des

pores de 0,22 µm.



Figure 17 : Variation de la rétention en fonction de la concentration initiale en fer (pH=7, P<sub>TM</sub> =0,6 bar et T=  $21 \pm 1^{\circ}$ C)



Figure 18 : Variation du flux de filtration en fonction de la concentration initiale en fer (pH=7,  $P_{TM}=0.6$  bar et T=21 ±1°C)

Par ailleurs, la figure 19 montre que le procédé hybride aération/ MF permet d'éliminer l'excès du fer dans l'eau pour avoir des eaux avec des concentrations en fer dissous respectant les limites tolérées par la norme en vigueur de l'eau potable à savoir 0,2 mg/l, ceci quelle que soit la concentration initiale en fer (5, 10 et 15 mg/l dans le cas de notre étude).

La concentration initiale en fer diminue de 0,5 mg/l à 0,1 mg/l au bout de 12 min pour une concentration initiale en fer de l'ordre de 5 mg/l. Pour des valeurs supérieures, la concentration en fer diminue instantanément pour atteindre une valeur proche de zéro.



**Figure19 :** Variation de la concentration en fer en fonction du temps et de la concentration initiale en fer (pH=7,  $P_{TM} = 0.6$  bar et T=21 ±1°C).

La figure 18 montre que le flux de filtration reste constant quelle que soit la valeur initiale de la concentration en fer, à l'exception d'une faible diminution pour une concentration en fer de 15 mg/l. La stabilisation du flux de filtration en fonction du temps indique que le colmatage de la membrane dû au dépôt formé lors de la rétention des particules de fer ferrique est faible. Ce comportement est attribué à l'application d'une pression transmembranaire relativement faible de 1 bar qui serait inférieure à la pression critique pour laquelle le flux reste quasiment constant [82].

La stabilité du flux de filtration en fonction du temps est obtenue grâce au balayage des particules d'hydroxyde ferrique à la surface de la membrane par l'écoulement tangentiel. Lin et al. [83] ont appliqué la MF en utilisant une membrane en polypropylène en mode frontal pour l'élimination des particules d'hydroxydes ferriques obtenus par chloration de fer en

utilisant NaOCl. Ils ont constaté une forte diminution du flux de perméat attribuée principalement à la formation d'une couche de gâteau par les particules d'hydroxyde ferrique. Dans notre cas, la filtration tangentielle joue probablement un grand rôle dans la limitation du colmatage de la membrane.

La faible décroissance du flux de filtration en présence de l'hydroxyde ferrique formé a été également observée par Lee et al. [82] qui ont étudié l'élimination des matières organiques naturelles (NOM) d'une eau potable eaux en appliquant le procédé hybride adsorption/ UF et en utilisant comme adsorbant l'hydroxyde ferrique (faible colmatage de la membrane même pour des concentrations élevées d'hydroxyde de fer de l'ordre de 500 mg/l). Ceci est attribué à l'élimination de la matière organique par adsorption sur l'hydroxyde ferrique ce qui réduit le colmatage de la membrane lors de la filtration.

#### Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres importants qui modifie les performances de la filtration. Des essais ont été réalisés avec une concentration initiale en fer de 10 mg/l, une pression opératoire de 0,6 bar et une température entre 20 et 22 °C pour des valeurs de pH variant de 6,8 à 7,2. Ces dernières valeurs ont été retenues parce qu'elles correspondent à celles des eaux de forage étudiées.

Les figures 20 et 21 montrent que le pH dans le domaine étudié n'affecte pas le taux de rétention et que le flux de filtration est constant, de l'ordre de 300 l/(h.m<sup>2</sup>). La rétention en fer est presque totale dépassant les 98 % dès les premières instants de la filtration. Par ailleurs, il a été établi par plusieurs auteurs qu'à pH élevé (supérieur aux valeurs étudiées), la cinétique d'oxydation du fer ferreux augmente [7,20,23]. Par conséquent, les résultats obtenus avec le procédé hybride suggèrent que, malgré l'augmentation de la concentration d'hydroxyde ferrique aux pH étudiés, l'efficacité du procédé hybride reste très élevée et toutes les particules d'hydroxyde ferrique sont retenues par la membrane.

La figure 21 montre que le flux de filtration reste à peu près constant au cours du temps dans le domaine de pH étudié. L'absence de diminution de flux en fonction du temps suggère que le colmatage de la membrane est faible. De plus, il est constaté que la courbe correspondant au pH 6,8 (J=  $300 \text{ l/(h.m}^2)$ ) reste légèrement supérieure à celle obtenue aux pH 7 et 7,2 (280

 $l/(h.m^2)$ ). Ce résultat suggère qu'une plus grande quantité de particules d'hydroxyde ferrique formée, aux pH élevés (7 et 7,2) conduit à une légère diminution du flux de filtration.



**Figure 20 :** Variation de la rétention en fer en fonction du temps et du pH ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$ ,

PTM =0,6 bar et T=21  $\pm$ 1°C)



Figure 21 : Variation du flux de filtration en fonction du temps et du pH ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$ , PTM =0,6 bar et T=21 ±1°C)

#### Effet de la pression transmembranaire

La pression transmembranaire est un des paramètres qui influe sur les performances de la microfiltration en termes de rétention en fer et flux de filtration. Des essais ont été réalisés avec une concentration initiale en fer de 10 mg/l, une température entre 20 et 22°C, un pH de 7 et des pressions variant de 0,6 à 3 bar.

Les expériences ont été conduites en utilisant le procédé hybride d'aération/ MF. Pour cela, le rétentat est renvoyé dans le réacteur aéré et le perméat est récupéré. La figure 20 montre que l'élimination du fer est indépendante de la pression. La rétention est presque totale dès les premières minutes de traitement pour les trois pressions appliquées. En outre, la figure 22a montre que le flux de perméat augmente en fonction de la pression. La figure 22b montre que cette augmentation est linéaire aux faibles pressions jusqu'à une valeur de 1 bar puis la courbe s'incurve pour continuer à augmenter progressivement pour les valeurs plus élevées de pression: c'est la polarisation de concentration due à l'accumulation des particules d'oxyde ferrique au niveau de la membrane sous l'effet de la rétention. Ce résultat confirme bien que la pression de 1 bar représente la pression critique conduisant à un faible colmatage de la membrane.

Ceci suggère que le traitement de grands volumes d'eau potable à flux élevé serait possible. D'une manière générale, la conduite des opérations de MF se déroule à une pression transmembranaire dont la valeur est fixée au-dessous d'une valeur critique pour éviter le colmatage de la membrane [84].

Par ailleurs, pour le procédé hybride d'oxydation/ MF, Ellis et al. [21] ont montré que plus la pression est élevée, plus le flux de perméat diminue rapidement. Un flux de filtration relativement élevé et constant est obtenu à une pression inférieure à 0,1 bar (10 kPa). En dessous de cette faible pression, le flux de filtration est comparable au flux d'une filtration sur sable mais avec une épaisseur du média filtrant beaucoup plus faible. Ces auteurs soulignent l'avantage du système hybride d'oxydation/ MF qui permet d'être plus compact qu'un système de filtration sur sable.



**Figure 20:** Variation de la rétention en fer en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{pH=7 et T=}21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )



**Figure 22 a :** Variation du flux de filtration en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{pH=7 et T=}21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )



Figure 22 b : Variation du flux de filtration en fonction de la pression ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$ , pH=7 et T=21 ±1°C)

### Application du procédé hybride au traitement de l'eau de forage Boumerra issue de la localité de Gremda

Une eau souterraine naturelle issue d'un forage de la région de Gremda (Sfax, Tunisie) a été traitée par le procédé hybride. L'eau souterraine naturelle contient une concentration en fer de 10 mg/l. Après prélèvement et sous l'effet de l'oxygène de l'air, une grande partie du fer ferreux se transforme en fer ferrique, ce qui explique la valeur de 0,83 mg/l obtenue, mais qui reste toujours légèrement supérieur à la limite fixée par l'OMS (0,2 mg/l). Dans le cadre de nos essais et pour s'approcher des conditions réelles de mise en œuvre du procédé hybride considéré, le déchlorure de fer tetrahydraté a été ajouté pour un réajustement de la concentration en fer à une valeur de 10 mg/l.

Le tableau 4 montre une comparaison des résultats d'analyse obtenus pour les eaux de Boumerra et des eaux synthétiques utilisées. On constate que l'eau naturelle contient principalement du calcium, du fer, et des carbonates (CaCO<sub>3</sub>).

Paramètres	Eau naturelle Gremda	Eau reconstituée	
	Boumerra		
рН	7,3	7,28	
DT(°F)	84	82	
$Ca^{2+}$ (°F)	48	48,3	
Mg <sup>2+</sup> (°F)	36	33,7	
Cl <sup>-</sup> (g/l)	1,42	1,4	
$SO_4^{2-}$ (mg/l)	648	-	
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	0,83	9,87	
TOC (mg/l)	5,3	-	
Turbidité (NTU)	0,234	2,629	
Na <sup>+</sup> (mg/l)	837	-	
Couleur	incolore	Incolore	

Tableau 10: Analyse physico-chimique de l'eau de Boumerra et de l'eau reconstituée.

Les figures 23 et 24 montrent que l'eau synthétique et l'eau souterraine naturelle ont un comportement similaire vis-à-vis du traitement hybride en termes de flux de filtration et taux de rétention en fer dissous qui montre une élimination quasi totale du fer.

En particulier, le fait que le flux de filtration reste relativement constant au cours du temps en présence de l'eau naturelle suggère que la présence de la matière organique n'a pas d'effet significatif sur le colmatage de la membrane ni sur la rétention du fer dissous, dans les conditions de l'étude.

Par conséquent, ces résultats indiquent que l'eau reconstituée peut être utilisée pour réaliser des expériences à l'échelle de laboratoire pour simuler les eaux de forage naturelles. Cela a déjà été démontré par Ellis et al. [21] en appliquant un procédé hybride oxydation/MF pour l'élimination du fer et du manganèse des eaux naturelles et synthétiques. L'eau souterraine Boumerra traitée dans cette étude possède une faible quantité de matière organique (COT= 5,3 mg/l). Par conséquent, d'autres expériences doivent être menées afin de mieux comprendre l'effet de la matière organique sur l'élimination du fer et du flux de perméat. Il est généralement rapporté que la matière organique dissoute a un effet important sur le traitement

des eaux souterraines et que les particules d'hydroxyde ferrique peuvent être un adsorbant efficace pour l'élimination de la matière organique dissoute (COT) [82,85].



**Figure 23 :** Variation de la rétention en fer en fonction du temps ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{pH=7}, P_{TM} = 0,6 \text{ bar et } T=21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )



**Figure 24:** Variation du flux de filtration en fonction du temps ( $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{pH=7}, P_{TM} = 0,6 \text{ bar et } T=21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )

#### Discussion

Pour expliquer les résultats obtenus en appliquant le procédé hybride d'aération/MF, des observations MEB sur différents échantillons ont été conduites. Les échantillons considérés correspondent au dépôt retenu par la membrane lors de la filtration d'une eau riche en fer prélevée dans le réacteur aéré en utilisant soit une membrane en polycarbonate, soit une membrane en acétate de cellulose supporté par le porte-filtre Swinnex (figures 25a et 25b). Des particules d'hydroxyde ferrique de très petites tailles (de l'ordre de 50 à 100 nm de

diamètre) déposées sur la surface de la membrane et des agglomérats de différentes tailles ont été décelés.





Figure 25a : Membrane observée par MEB après filtration de la suspension contenue dans le réacteur au bout d'1 h d'oxydation d'une solution de chlorure de fer [Fe<sup>2+</sup>]=10 mg/l, membrane polycarbonate track-etched 0,2 μm



Figure 25b : Membrane observée par MEB après filtration de la suspension contenue dans le réacteur au bout d'1 h d'oxydation d'une solution de chlorure de fer [Fe<sup>2+</sup>]=10 mg/l, membrane d'acétate de cellulose 0,2 μm.

D'autre part, afin de caractériser la taille moyenne des particules à base de fer ferrique, des échantillons ont été prélevés dans le réacteur aéré après 1 h et la taille des particules a été mesurée à l'aide d'un granulométrie Mastersizer 3000 (Malvern) (figure 26). Le spectre

obtenu montre que la taille des particules varie de quelques microns à 100  $\mu$ m, la taille moyenne (d<sub>50</sub>) a été observée à environ 20  $\mu$ m, tandis que d<sub>10</sub> et d<sub>90</sub> sont respectivement obtenues à 7  $\mu$ m et à 40  $\mu$ m. Les paramètres d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> et d<sub>90</sub> correspondent respectivement à une densité volumique exprimée en %, égale à 10, 50 et 90%. Ellis et al. [21], ont trouvé une taille de particules d'hydroxyde ferrique comprise entre 1,5 et 50  $\mu$ m. Les plus petites particules observées ici correspondent à une taille comprise entre 2 et 15  $\mu$ m, ces valeurs ont été également observées par Huang et al. [83]. Certains auteurs ont également constaté que les particules (agglomérats) cessent de croître après quelques minutes [21,83].

Par ailleurs, la concentration en fer totale dans le perméat a été mesurée par ICP-OES (tableau 10). La concentration en fer dans le perméat devient constante après 10 min de filtration. Le tableau 10 présente la moyenne de 6 mesures entre 10 min et la fin de l'expérience (1 h). Avec la membrane en polycarbonate track-etch 0,2 µm (Whatman) à pores homogènes, le filtrat obtenu reste trouble tandis qu'en présence de la membrane en acétate de cellulose, le filtrat est limpide. Il en résulte que la nature de la membrane joue un rôle dans la rétention de la suspension à base de fer. Avec l'eau synthétique, la concentration en fer dissous dans le filtrat dépend de la membrane. En effet, la concentration en fer déterminée dans le filtrat par ICP est de 8,91 mg/l avec celle en polycarbonate track-etch (a) et de 0,38 mg/l avec la membrane en acétate de cellulose (b). Les concentrations en fer sont plus élevées que celles obtenues avec le procédé hybride oxydation/ MF en présence de la membrane céramique, quel que soit le type d'eau. La membrane céramique est utilisée en mode de filtration tangentielle, et donc l'effet auto-catalytique de l'hydroxyde ferrique se manifeste dans le réacteur, dans la boucle de circulation et aussi à la surface de la membrane, ce qui peut expliquer le taux de rétention en fer très élevé. L'effet auto catalytique est beaucoup moins important en filtration frontale en raison du faible volume utilisé en un seul passage; en effet seulement 10 ml de la suspension d'hydroxyde ferrique a été utilisé pour chaque cas.

La membrane en acétate étant plus hydrophile que la membrane en polysulphone, les particules d'hydroxyde ferrique tendent à s'adsorber sur la surface de la membrane ce qui

favorise la rétention par la membrane en acétate. Un effet similaire a été observé par Setyadhi et al. [85] en comparant les performances d'une membrane hydrophile composite en ester/cellulose et une membrane hydrophobe en PVDF. Ils ont constaté que la membrane hydrophobe conduit à un flux plus important que celui obtenu en présence de la membrane hydrophile, alors que la rétention des particules de l'hydroxyde ferrique est légèrement plus importante dans le cas de l'utilisation de la membrane hydrophile. Ces deux phénomènes peuvent être expliqués par la formation d'une couche de dépôt plus épaisse sur la membrane hydrophile en ester/ cellulose.

Dans le procédé hybride oxydation/ MF par filtration tangentielle, un flux constant de filtration a été obtenu suggérant un faible colmatage. Cela pourrait être dû à l'importance de la taille des agrégats confirmée par les images MEB et mesurée par l'instrument Malvern. En effet, il est généralement admis qu'en MF tangentielle les petites particules se fixent préférentiellement au niveau de la couche laminaire établie à la surface de la membrane par rapport aux grosses particules [86]. Ceci est dû à l'équilibre entre la force de poussée et la force de traînée de l'écoulement qui détermine le transport des particules vers la couche déposée au niveau de la membrane.

	Eau syn	thétique	Eau naturelle Boumerra		
	TR en Fe (%)	[Fe <sup>2+</sup> ]	TR en Fe (%)	[Fe <sup>2+</sup> ]	
Membrane					
Céramique	99,3	0,07	99,5	0,05	
Kerasep					
Membrane					
Acetatede	96,2	0,38	97,5	0,25	
Cellulose					
Membrane					
Polycarbonate	10,9	8,91	10,7	8,93	
Nuclepore					

 Tableau 11 : Taux de rétention en fer et concentration en fer obtenus avec la membrane céramique et les deux membranes polymériques



Figure 26 : Distribution de taille des particules de Fe(OH<sub>3</sub>) par instrument Mastersizer 3000 (Malvern)

### Traitement par procédé hybride aération/ filtration membranaire sur membranes en céramique élaborées à la faculté des Sciences de Sfax

Notre choix a porté sur l'utilisation des membranes en céramique pour la réalisation du procédé hybride aération/MF. Ce choix est justifié par le fait que ces membranes sont plus résistantes d'un point de vue mécanique, chimique et thermique par rapport aux membranes organiques et montrent également des flux de filtration très élevés à l'échelle industrielle. Cependant, le coût de ces membranes reste important par rapport à celui des membranes organiques (environ de 10 fois supérieur) [88]. C'est pour cette raison que le laboratoire des Sciences des Matériaux et de l'Environnement (MES Lab) à la faculté des Sciences de Sfax, s'intéresse au développement de membranes en céramique à base de produits naturels locaux peu coûteux plutôt que d'oxydes minéraux purs (oxyde d'alumine, oxyde de zirconium...) pour les membranes en céramique commerciales [87,89,90].

Dans ce travail, quelques membranes préparées au (MES Lab) ont été testées pour le traitement des eaux de forage issues de la localité de « Gremda Boumerra ». Elles ont été préalablement caractérisées notamment du point de vue de la taille des pores, mesurée par porosimétrie à mercure et de leur perméabilité à l'eau. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 6.

Lors de l'utilisation de ces membranes avec le procédé hybride en continu aération / MF, les performances ont été déterminées en termes de flux de filtration et taux de rétention en fer. Par ailleurs, les caractéristiques physico-chimiques des eaux obtenues après traitement ont également été mesurées.

#### Perméabilité à l'eau des différentes membranes

La perméabilité à l'eau dépend du matériau membranaire ainsi que de la taille des pores. La membrane M1, formée uniquement par le support constitué de matériaux hybrides en argileoxyde d'aluminium de 1,1 µm de taille des pores, montre la perméabilité à l'eau la plus élevée, de 962 l/(h.m<sup>2</sup>.bar). L'ajout d'une couche active en oxyde de titane pour conduire à la membrane d'ultrafiltration M4 entraine une diminution de la perméabilité à 117 l/hm<sup>2</sup>bar. Les membranes M3 (oxyde d'aluminium/ oxyde de zirconium) et M4 (argile-oxyde d'aluminium/

oxyde de titanium) ayant un diamètre de pores identique de 0,05  $\mu$ m possèdent des valeurs de perméabilité à l'eau différentes en raison de la différence du matériau membranaire constituant la structure et les propriétés de surface (hydrophilicité, rugosité..). Ceci est confirmé par les membranes M2 (carbone/carbone) et M3 qui possèdent des perméabilités similaires malgré que M2 représente le support d'une membrane de MF de taille moyenne de pores de 9  $\mu$ m (J= 259 l/(h.m<sup>2</sup>.bar)) et M3 est une membrane d'UF de taille moyenne de pores de 0,05  $\mu$ m (J=232 l/(h.m<sup>2</sup>.bar)). La différence de performance est due à une hydrophobicité importante pour la membrane M2 en comparaison avec la membrane M3 [78]. La membrane MF commerciale MK« Kerasep » utilisée est formée d'un support à base d'oxyde de titanium-oxyde d'aluminium sur lequel est déposée une couche en oxyde de zirconium-oxyde de titanium. La détermination de la perméabilité à l'eau conduit à une valeur de 884 l/hm<sup>2</sup>bar. Cette valeur est proche de celle du support M1 (argile-oxyde d'aluminium) malgré que la taille des pores de MK (0,2  $\mu$ m) soit plus faible que celle de M1 (1,1  $\mu$ m). Ceci confirme que les propriétés du matériau membranaire, en particulier l'hydrophilicité/ hydrophobicité, jouent un rôle important dans la valeur de la perméabilité à l'eau [87].

Tableau 12: Caractéristiques des membranes élaborées (M1: membrane argile-oxyde d'aluminium [22], M2: membrane carbone/carbone [78], M3 : membrane oxyde d'aluminium/ oxyde de zirconium, M4: membrane argile-oxyde d'aluminium/oxyde de titanium [22] et MK : membrane oxyde de titanium-oxyde d'aluminium/ oxyde de zirconium-oxyde de titanium-oxyde de titanium/ oxyde de

Paramètres	M1	M2	M3	M4	МК
					Membrane
					Kerasep
					commerciale
Perméabilité à	962	259	232	117	884
l'eau pure					
(l/hm <sup>2</sup> )					
(P=1 bar,					
T=25°C)					
Matériau	argile-oxyde	Carbone/carbone	Oxyde	Argile-oxyde	(oxyde de
membranaire	d'aluminium		d'alumine/oxyde	d'aluminium/oxyde	titanium-oxyde
			de zirconium	de titanium	d'aluminium/
					oxyde de
					zirconium-
					oxyde de
					titanium)
Surface (m <sup>2</sup> )	2,2 10 -3	2,5 10 <sup>-3</sup>	2,2 10-3	2,2 10-3	7,54 10 <sup>-3</sup>
Diamètre	7	7	7	7	6
intérieur (mm)					
Longueur (cm)	10	11,4	10	10	40
Diamètre de	1,1	9	0,05	0,05	0,2
pore (µm)					

#### Détermination de la qualité physico-chimique de l'eau après traitement

Une étude comparative en termes de qualité de perméat a été effectuée entre les différentes membranes élaborées à l'Université de Sfax et une membrane commerciale Kerasep MK, en respectant les mêmes conditions opératoires.

Pour cela, les paramètres suivants : salinité, conductivité, concentration en chlorure, calcium et magnésium ainsi que turbidité et pH ont été déterminés (Tableau 11). La figure 27 illustre le taux de rétention des différents paramètres dans le cas de l'eau Boumerra traitée par les différentes membranes. Ces données sont obtenues après 1h de filtration. Les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes : une concentration initiale en fer de 10 mg/l, une pression transmembranaire de 0,6 bar et une température comprise entre 20 et 22°C. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 11.

**Tableau 13:** Détermination des caractéristiques physico-chimique principales du perméat obtenu après traitement par aération/filtration membranaire de l'eau Boumerra (T = 21  $\pm 1^{\circ}$ C, [Fe<sup>2+</sup>]  $_{0}$  =10 mg/l, PTM = 0,6 bar)

Paramètres	Eau brute	Eau traitée par M1	Eau traitée par M2	Eau traitée par M3	Eau traitée par M4	Eau traitée par MK	Norme OMS [13]
TDS (g/l)	3,42	3,14	3,2	3,23	3,22	-	Pas de valeur guide
Conductivité (mS/cm)	5,34	4,79	4,99	5,05	4,38	3,25	250 µS/cm
$[Fe^{2+}]$ (mg/l)	10	2,84	0,02	0,05	0,02	0,005	<0,2 mg/l
[Mg <sup>2+</sup> ] (mg/l)	48	35,5	43	39,63	31,4	42	Pas de valeur guide
[Cl <sup>-</sup> ] (mg/l)	1420	946	730	900	910	943	250 mg/l
[Ca <sup>2+</sup> ] (mg/l)	36	31	33	26,31	25,6	25,2	<200 mg/l
TR en Fe <sup>2+</sup> (%)	-	68,2	99,7	98	99,7	100	-
pH (-)	7,3	7,7	7,8	7,7	7,85	7,95	6,5-8,5
Turbidité (NTU)	3,73	0,117	0,19	0,1	0,09	0,12	< 5 NTU

Le tableau 11 montre une diminution des valeurs des paramètres physico-chimiques en utilisant les différentes membranes pour atteindre des valeurs conformes aux normes de l'OMS et à la norme Tunisienne NT 09-14 (voir annexe). Par exemple, la concentration en  $Fe^{2+}$  passe de 10 mg/l dans le cas de l'eau brute à des valeurs nettement inférieures à 0,2 mg/l, valeur tolérée selon la norme de l'OMS en vigueur. Une diminution de la teneur en

chlorure est également observée, en particulier avec la membrane M2 qui conduit à une valeur de 730 mg/l ; cependant, cette dernière reste supérieure à la valeur limite tolérée qui est de 250 mg/l.



**Figure 27 :** Taux de rétention des différents paramètres de l'eau Boumerra traitée par différentes membranes (T =  $21\pm1$  °C, [Fe<sup>2+</sup>]  $_0$  =10 mg/l, PTM = 0,6 bar, TC= 1h)

La figure 27 montre une rétention plus au moins importante, qui dépasse 26% pour tous les paramètres avec les différentes membranes à l'exception de la TDS et de la conductivité. La TDS présente les valeurs 8,18%, 6,43%, 5,5% et 7% respectivement pour les membranes M1, M2, M3 et M4 tandis que la conductivité présente les valeurs de 10,29%, 6,55%, 5,43% et 12,58% respectivement pour les membranes M1, M2, M3 et M4. Ce résultat montre une rétention plus importante dans le cas du support à base d'argile utilisé seul ou couvert par une couche d'UF en oxyde de titane ; cela est expliqué par l'effet des ions OH<sup>-</sup> présents au niveau de la surface qui interagissent avec les cations présents en solution. L'abattement de la turbidité est de l'ordre de 98% pour les différentes membranes, ce qui montre une rétention

quasi-totale de la matière en suspension quelque soit la taille des pores.

Par ailleurs, il est à noter que les taux de rétention en calcium et magnésium sont plus faibles en présence des membranes M2 et MK ce qui montre que les membranes à base d'argile, M1 et M4, semblent convenir à la rétention partielle de ces ions. En raison de la taille de pores relativement élevée de ces membranes par rapport à l'encombrement stérique des ions calcium et magnésium, cette rétention ne peut être due qu'aux interactions électrostatiques entre la membrane et la solution.

En présence de la membrane M2 en carbone, la rétention par la membrane peut être expliquée par l'adsorption des minéraux à la surface de la membrane suite aux interactions ioniques et hydrophobiques. Ainsi, l'effet de la charge de la surface peut expliquer la faible valeur de rétention en TDS. En effet, il existe une différence entre la charge de la membrane (point isoélectrique 6,9) et la solution à traiter qui possède un pH d'environ 7,7. Rappelons que le point isoélectrique d'une surface est défini comme étant le pH de la solution dans laquelle existe cette surface sous un potentiel électrique neutre. Par conséquence, la membrane de microfiltration M2 sera chargée négativement lors des différents essais [25].

Ces résultats montrent que la rétention par les membranes de MF et UF n'est pas due uniquement à l'encombrement stérique mais également aux interactions électrostatiques entre le matériau membranaire et les ions présents dans l'eau et à la taille des substances à retenir (précipité d'hydroxyde ferrique plus au moins aggloméré). En effet, la rétention en fer est quasi totale pour toutes les membranes quelque soit la taille des pores excepté pour la membrane M1 qui montre une rétention de l'ordre de 68,2 %. Pour le support M2 qui présente des macrospores de 9µm de taille moyenne, la rétention la plus importante obtenue est due à l'adsorption du fer par le matériau carboné qui forme le support.

#### Flux de filtration pour les différentes membranes

La figure 28 traduit l'évolution du flux de filtration en fonction du temps pour les différentes membranes utilisées. Les membranes M1 et MK montrent un flux quasi-stabilisé, alors que les membranes M3, M2 et M4 présentent une légère diminution du flux de filtration en fonction du temps.

Le flux de filtration le plus élevé est obtenu pour le support M1 qui possède une taille moyenne de pores de 1,1 $\mu$ m. Pour le support M2, malgré une taille moyenne de pores très élevée de 9  $\mu$ m, les performances en termes de flux obtenu sont très limitées. La valeur stabilisée est voisine de 200 l/(h.m<sup>2</sup>) contre 900 l/(h.m<sup>2</sup>) pour le support M1. Cette différence de flux est due au caractère hydrophobe de la membrane (les angles de contact respectifs sont de l'ordre de 40° [87] et 96,1° [78]).

Le choix d'une faible pression transmembranaire de 0,6 bar permet de limiter le colmatage. Ceci est en accord avec les travaux d'Ellis et al. [21] et Field et al. [33] qui ont montré que le flux de filtration reste contant au-dessous d'une valeur de pression critique relativement faible. Par ailleurs, la stabilisation du flux obtenu est attribué à la stabilisation du gâteau de filtration à la surface de la membrane due à l'accumulation des agrégats de précipité formés ayant une taille largement supérieure à celle des pores des membranes étudiées.

La légère diminution du flux obtenue au cours du temps pour la membrane M4 de 0,05µm peut s'expliquer par un colmatage progressif des pores de la membrane par les particules d'hydroxyde ferrique de même taille et de taille inférieure à celle des pores [10]. Ce colmatage reste cependant peu important après une heure de filtration

D'après la littérature, Choo et al. [10] ont montré que sur une membrane d'UF en acétate de cellulose de 100 kDa (10 nm) que l'oxyde ferrique est beaucoup moins colmatant que l'oxyde de manganèse en raison de l'oxydation moins rapide du manganèse.



**Figure 28 :** Variation du flux de filtration en fonction du temps pour les différentes membranes (pH=7± 0,3, PTM =0,6 bar,  $[Fe^{2+}]_0=10$  mg/l et T=21±1°C)

#### Évolution de la rétention en fer au cours du temps

L'évolution du taux de rétention en fer au cours du temps a été mesurée pour les différentes membranes étudiées (figure 29).

Il apparait que toutes les membranes peuvent être utilisées puisqu'elles présentent une rétention quasi-totale en fer au bout de 60 min sauf M1 qui permet une rétention de 52,6% seulement, celle-ci est due à la taille des pores relativement élevée du support M1 (1,1 $\mu$ m) qui laisse passer librement les ions Fe<sup>2+</sup> en solution.

Pour la membrane MK, la rétention en fer est très importante dès le début de la filtration de 77,67%. Cette rétention augmente pour se stabiliser au bout d'une dizaine de minutes à 95,14%.

Les membranes MK, M3 et M4 ont des comportements similaires en terme de taux de rétention en fer, la seule différence réside dans les valeurs initiales en taux de rétention en  $Fe^{2+}$  qui varie selon la séquence suivante : TR(MK) = 77,67% > TR(M3) = 55,45% > TR(M4)= 38%. Ceci est expliqué par le matériau de base qui est formé d'oxyde métallique et d'argile qui confèrent à la membrane des proprietés d'hydrophilicité relativement importante. La membrane M1, représentée par le support présente une macroporosité importante en plus de l'hydrophilicité ce qui conduit au passage des ions  $Fe^{2+}$ .

Pour la membrane hydrophobe M2, le taux de rétention en fer augmente d'une façon continue au cours du temps pour tendre vers une stabilisation à 99,69% au bout de 60 min de filtration. Ceci est expliqué par l'adsorption progressive du  $Fe^{2+}$  jusqu'à l'établissement de l'équilibre d'adsorption.



Figure 29 : Variation de la rétention en fer en fonction du temps pour les différentes membranes (pH=7 ;  $P_{TM}$  =0,6 bar et T=21 ±1°C)

À partir des résultats obtenus sur le flux de filtration et le taux de rétention en fer, l'efficacité des membranes pour l'élimination du fer par aération /filtration est dans l'ordre suivant : MK > M3 > M2 > M4 > M1.

#### II. Application de la nanofiltration (NF)

Perméabilité à l'eau osmosée et au NaCl de la membrane NF 2125A

#### II. 1.1 Perméabilité à l'eau osmosée

La figure 30 montre la variation du flux de filtration de l'eau osmosée en fonction de la pression transmembranaire. Il apparaît que le flux augmente linéairement quand la pression transmembranaire augmente. Cette évolution linéaire obéit à la loi de Darcy. Par conséquent, la perméabilité à l'eau osmosée (Lp) de la membrane NF2125A est déterminée comme étant la pente de la représentation graphique du flux de perméat à travers la membrane en fonction de la pression opératoire. La perméabilité de l'eau est de l'ordre de 8 l/(h.m<sup>2</sup>.bar).

Afin d'optimiser les conditions opératoires, les essais de déferrisation par NF se déroulent avec recyclage du concentrât et du perméat dans le bac d'alimentation, ce qui permet de travailler à concentration constante.





#### 2. Perméabilité d'une solution de NaCl

La figure 31 montre l'évolution du flux de perméat de la membrane NF 2125A en fonction de la pression en présence d'une solution NaCl à 2 g/l. Cette évolution est linéaire et conduit à une perméabilité (Lp'), obtenue à partir de l'équation 3, de 4,9 l/(h.m<sup>2</sup>.bar). La perméabilité à l'eau osmosée, de 8 l/h.m<sup>2</sup>.bar est donc supérieure à celle obtenue avec la solution saline. Ce comportement est dû à la présence de solutés sous forme de NaCl. En effet selon Huang et al. [1], la présence de solutés rend la surface des membranes plus compacte en raison de la contraction des pores, ce qui entraine une baisse de la perméabilité. En outre, la polarisation de concentration à la surface de la membrane peut aussi avoir un impact sur le flux d'eau transféré [2].



**Figure 31 :** Flux de NaCl à 2g/l en fonction de la pression à 21 ±1°C pour la membrane NF 2125A.

#### II. 3. Rétention de NaCl, CaCl<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub> par nanofiltration

La figure 32 présente les performances de la membrane de NF par rapport aux solutions salines individuelles de NaCl, CaCl<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub> à 2 g/l. La rétention de NaCl, CaCl<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub> augmente avec la pression. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du débit du solvant avec la pression, le soluté est alors présent dans un volume de solvant plus important ce qui fait que le perméat est moins concentré et la rétention plus importante. Les taux de rétention de NaCl et de CaCl<sub>2</sub> sont de l'ordre de 80% à une pression de 8 bar. Selon les données du fabriquant (tableau 3), la rétention de CaCl<sub>2</sub> et NaCl par la membrane NF 2125A est de 90 % pour une pression de 10 bar. La rétention de MgSO<sub>4</sub> quant à elle varie de 97,8 à 100 % pour des pressions allant de 2 à 8 bar, celle-ci est en accord avec les données du fournisseur qui indique une rétention de MgSO<sub>4</sub> supérieure à 97% pour une pression de 10 bar. L'ordre de rétention

l'exclusion due à l'effet des charges (effet Donnan) : La forte rétention de MgSO<sub>4</sub> est attribuée à la forte exclusion électrostatique de l'anion divalent  $SO_4^{2-}$ , tandis que la faible rétention de CaCl<sub>2</sub> par rapport au NaCl serait due à la faible rétention du cation bivalent Ca<sup>2+</sup> par rapport au monovalent Na<sup>+</sup>. Cet ordre de rejet est similaire à celui obtenu par Peters et al. [3] pour les membranes de NF négativement chargées.



Figure 32 : Rétention en sel en fonction de la pression pour la membrane NF 2125A.

#### II. 4. Rétention des ions $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Cl^-$ et $SO_4^{-2-}$

La rétention des ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  dans une solution mixte à 1 g/l de  $CaCl_2$  et 1g/l de MgSO<sub>4</sub> par la membrane NF2125A est représentée sur la figure 38. Le taux de rétention de  $Ca^{2+}$  varie de 93 à 98 %, celui de  $Mg^{2+}$  varie 95 à 99 %, de  $Cl^-$  varie de 93 à 96 % et de  $SO_4^{2-}$  varie de 98,94 à 99,8%. L'ordre de rétention par NF 2125A observé ( $SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Cl^-$ ) peut s'expliquer par l'effet Donnan. La forte rétention de l'anion divalent  $SO_4^{2-}$  est attribuée à la forte répulsion électrostatique entre la charge de la membrane et la charge négative de l'ion  $SO_4^{2-}$ . Le fait que les cations  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ , qui en principe devaient être moins retenus que le  $Cl^-$ , se trouvent au contraire plus retenus s'expliquerait par le respect de l'électro neutralité des solutions de part et d'autre de la membrane. En effet,  $SO_4^{2-}$  de charge négative fortement retenu va attirer les cations  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  de charge positive plus élevée. Ils seront donc plus retenus pour créer la neutralité du côté retentât d'où leur taux rétention élevé

par rapport à celui de Cl<sup>-</sup>. Cela peut aussi s'expliquer par le fait que Cl<sup>-</sup> a un coefficient de diffusion plus élevé que  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ .



**Figure 33 :** Rétention de Ca<sup>2+</sup>,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  et Cl<sup>-</sup> en fonction de la pression pour la membrane NF 2125A.

# Performances de la membrane de nanofiltration pour l'élimination du fer

La production d'une eau dont la concentration en fer respectant la norme (<0,2 mg/l) dépend des conditions opératoires du procédé. L'objectif de cette partie est d'évaluer l'efficacité de la membrane NF 2125A vis-à-vis de la rétention en fer dans une eau synthétique en fonction de différentes conditions opératoires.

Les paramètres d'évaluation de performance considérés sont le flux de perméat et le taux de rétention en fer en tenant compte de la présence des autres ions majeurs monovalents et bivalents ainsi que de la turbidité.

#### II.5.1. Elimination du fer en fonction de la pression

La figure 34 montre l'évolution du taux de rétention (TR) en fer dans le perméat à différentes pressions opératoires en présence d'une eau synthétique pour une concentration initiale en fer de 10 mg/l. Cette forte concentration en fer a été considérée en tenant compte des résultats d'analyse sur une eau brute d'un forage de la localité de Boumerra (région de Sfax). Une variation de la rétention de 55 à 99 % pour des pressions allant de 1 à 8 bar a été

observée. Les valeurs de concentrations en fer sont dans les limites admissibles pour les eaux potables à partir d'une pression de 6 bar, les concentrations en fer obtenues sont de  $1,98.10^{-2}$  mg/l et 5,0  $10^{-3}$  mg/l respectivement pour les pressions 6 et 8 bar. Ces valeurs sont bien inférieures à la valeur de 0,2 mg/l fixée par l'OMS. Une diminution de la concentration en fer dans le perméat avec l'augmentation de la pression est observée. Cette diminution de la concentration, peut s'expliquer par une dilution du perméat due au passage à travers la membrane d'un débit de solvant de plus en plus important avec la pression, comme observé pour la rétention des sels. La pression de 6 bar est donc la pression optimale qui sera retenue pour la suite des essais puisque la valeur obtenue (1,98  $10^{-2}$ mg/l) est légèrement inférieure à celle de l'OMS).



Figure 34 : Variation du TR en fer en fonction de la pression pour la membrane NF 2125A.

#### <u>Elimination du fer en fonction du pH</u>

L'influence du pH sur la rétention en fer, en présence d'une solution synthétique a été obtenue grâce à des essais réalisés à une pression de 6 bar, une concentration initiale en fer de 10 mg/l, une température de  $21 \pm 1^{\circ}$ C et un taux de conversion Y égale à 75%.

La figure 35 montre que le taux de rétention en fer augmente progressivement au cours du temps de 40 à 70 % au bout de 90 min pour un pH de 6 alors que cette évolution est

quasistationnaire pour les pH de 7 et 8 pour lesquels une rétention supérieure à 90 % est obtenue durant la même période. Il est à noter que pour un pH de 7, une évolution de la rétention 70 à 90 % est observée durant les 40 premières minutes.



Figure 35 : Variation du taux de rétention en fer (TR) en fonction du temps à différents pH pour la membrane NF 2125A.

Il est à mentionner que le pH isoélectrique de la membrane est de 4,3 [21], par conséquent dans la gamme de pH étudié, la membrane est chargée négativement. Il en résulte une attraction des ions ferreux par la membrane. Cela montre que la variation de la rétention en Fe<sup>2+</sup> pour les pH étudiés est expliquée par les interactions électrostatiques et donc par l'effet de charge. Leal et al. [20] ont aussi observé une augmentation progressive de la rétention du fer avec l'augmentation du pH pour les membranes de nanofiltration NF30 et NF90 de 74 à 90% pour un pH compris entre 7,4 et 8,8, attribuée aux effets de charge électrostatique entre

la membrane et la solution. La membrane utilisée est une membrane commerciale Filmtec qui a une couche active en polyamide, présentant des fonctions acides dues à la présence de l'acide carboxylique. Lorsque le pH augmente, la densité de charges négatives de surface de cette membrane devient de plus en plus importante par le phénomène de déprotonation de la fonction carboxylique. Le flux de filtration est stable de l'ordre de 60 l/(h.m<sup>2</sup>) pour les différentes valeurs de pH étudiées.
Pour la suite de l'étude un pH égal à 7 sera fixé. Cette valeur est sensiblement égale au pH de l'eau de forage de Boumerra.

# Effet de la concentration initiale en fer sur le taux de rétention et le flux de filtration

L'influence de la concentration initiale en fer dans la solution d'alimentation sur les performances de la nanofiltration a été étudiée avec des concentrations de 5, 10 et 15 mg/l. Les essais ont été conduits à pH 7, une pression opératoire de 6 bar avec un taux de conversion Y égal à 75% et une température de  $21 \pm 1^{\circ}$ C.

Les figures 36 et 37 mettent en évidence l'influence de la concentration initiale en fer sur le taux de rétention en fer et le flux de filtration.



Figure 36 : Variation de la rétention en fer en fonction de la concentration initiale en fer pour la membrane NF 2125A.

Pour cette étude, nous avons considéré une solution synthétique riche en fer à différentes concentrations variant de 5 à 15 mg/l. Nous constatons que la rétention des ions ferreux augmente au cours du temps et avec la concentration initiale en fer. En effet, la rétention du fer augmente de 70 à 100 % après 40 min pour une concentration initiale en fer de 10 mg/l.

Lorsque la concentration initiale en fer est de 15 mg/l, le taux de rétention est total dès les premières minutes de filtration ; alors que pour des concentrations inférieures, de l'ordre de 5 mg/l, le taux de rétention augmente faiblement de 10 à 60 % après 80 min. Cette même tendance a été mise en évidence dans la littérature par Leal et al.[57] en utilisant la membrane NF30 et Lastra et al.[56] avec différentes membranes tubulaires de NF en polymère ou céramique.



Figure 37 : Variation du flux de filtration en fer en fonction de la concentration initiale en fer pour la membrane NF 2125A.

Ces auteurs ont montré que les performances en termes de flux de filtration et taux de rétention dépendent de plus du matériau membranaire et des paramètres hydrodynamiques.

Avec la membrane NF 2521A, les teneurs en fer dans le perméat obtenues après 90 min de filtration pour des concentrations initiales en fer de 10 et 15 mg/l, restent inférieures à la teneur limite fixée par l'OMS (0,2 mg/l) ; elles sont respectivement de 0,03 mg/l et 0,01 mg/l, alors que pour une concentration inférieure de 5 mg/l, la concentration en fer finale dans le perméat est de 4,1 mg/l. À cette concentration, la rétention en fer reste relativement faible de l'ordre de 60% au maximum tandis que la teneur en fer dans le perméat demeure élevée et supérieure à la norme en vigueur.

La rétention en fer augmente donc avec la concentration initiale en fer, surtout pour les valeurs supérieures à 10 mg/l. Cette rétention est due aux interactions électrostatiques entre la membrane chargée négativement et la solution. Cela montre le rôle primordial de l'exclusion

électrostatique dans l'élimination du fer par rapport à la diffusion qui devrait augmenter avec la concentration initiale en fer.

En revanche, le flux de filtration obtenu à une faible concentration en fer de 5 mg/l reste relativement important et quasi-stabilisé, puisque au bout de 120 min de filtration, les flux stabilisés sont de 80, 55,7 et 31,87  $l/(h.m^2)$  pour une concentration initiale en fer respectivement de 5, 10 et 15 mg/l. Il est à mentionner également que le colmatage pour une concentration de 5 mg/l en fer reste très faible. Cependant, aux concentrations de 10 et 15

mg/l, une diminution progressive du flux de filtration est observée, respectivement de 27,7 et 42,8%, puis une stabilisation est atteinte au bout de 110 min de filtration. Ce comportement est attribué à la rétention importante de la matière en suspension en termes de turbidité. La décroissance progressive du flux au cours du temps peut être due au colmatage progressif des pores de la membrane.

**Tableau 14 :** Effet de la concentration initiale en fer sur la turbidité, le taux de rétention enfer et la concentration finale en Fe2+

$[\text{Fe}^{2+}]_0 (\text{mg/l})$	Turbidité (NTU)	TR (%)	$[\text{Fe}^{2+}]_{90 \text{ min}}(\text{mg/l})$
5	0,168	58,91	4,1
10	0,079	99,69	0,03
15	0,064	99,89	0,01

En conclusion de cette étude, la NF ne peut être appliquée que pour des concentrations initiales en fer relativement élevées supérieures à 10 mg/l.

## Application de la membrane NF 2125A pour le traitement de l'eau Gremda Boumerra

L'objectif de cette étude est de ramener les teneurs des éléments indésirables aux limites respectant les réglementations en vigueur.

### II.6.1. Évolution du flux de perméat et du taux de rétention au cours du temps

La figure 43 met en évidence l'évolution du flux de perméation de l'eau de Boumera au cours du temps. Au cours des essais de filtration, le retentât et le perméat sont ramenés dans la cuve d'alimentation afin de maintenir la composition de l'eau constante.



**Figure 38:** Variation du flux du perméat de l'eau Boumera en fonction du temps [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>= 10 mg/l, pH=7, T=21 ±1°C, Y=75%, PTM=6 bar, Vi=10 L.

La figure 38 montre que le flux de filtration demeure quasi-constant durant la première heure de filtration à 66 l/(h.m<sup>2</sup>) puis décroit d'une manière progressive pour atteindre 48 l/(h.m<sup>2</sup>) après 2 h de filtration. Parallèlement, le taux de rétention en Fe<sup>2+</sup>, varie de 70 à 100% au bout d'une heure de filtration (figure 39). Ceci confirme l'interprétation précédente en présence d'une eau synthétique à 10 mg/l en Fe<sup>2+</sup>. L'interaction entre la membrane et l'eau chargée en fer est instantanée, ce qui explique l'établissement d'un plateau de filtration. La légère décroissance du flux de filtration est due au colmatage interne des pores de la membrane.

Le comportement du flux de filtration est similaire à celui obtenu en présence de l'eau synthétique ( $[Fe^{2+}]= 10 \text{ mg/l}$ ). Cependant, la valeur du flux stabilisée reste légèrement inférieure à 47,61 l/(h.m<sup>2</sup>), contre 55,7 l/(h.m<sup>2</sup>), ce qui est dû à l'effet des autres sels qui interagissent avec le fer. La décroissance de la turbidité observée permet de confirmer cette hypothèse.

Le tableau 13 illustre les valeurs des paramètres physico-chimiques avant et après filtration. Il est à noter que l'ion le plus hydraté (R : le rayon ionique hydraté R :(Na<sup>+</sup>)= 0,365 nm,  $R(Ca^{2+})= 0,349$  nm, puis R(CI)= 0,347 nm) traverse difficilement la membrane et par conséquent est mieux retenu [93].



**Figure 39 :** Variation du taux de rétention en fer de l'eau Boumerra en fonction du temps  $[Fe^{2+}]_0= 10 \text{ mg/l}, \text{pH=7}, \text{T}= 21 \pm 1^{\circ}\text{C}, \text{Y}=75\%, \text{P}_{\text{TM}}=6 \text{ bar}, \text{Vi}=10\text{L}.$ 

**Tableau 15:** Analyse chimique du perméat et taux de rétention des ions obtenus aprèstraitement par NF de l'eau Boumerra (T =  $21 \pm 1$  °C, Y=75 %, [Fe2+] 0=10 mg/l, PTM = 6 bar)

Paramètres	Eau d'al	imentation	Perméat		TR (%)	
	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau
	Boumerra	synthétique	Boumerra	synthétique	Boumerra	synthétique
pH(-)	7,3	7,28	6,76	6,5	-	-
DT(°F)	84	85	29,2	30,7	-	-
Ca <sup>2+</sup> (°F)	48	48,3	8,8	8,7	65,23	81,98
Mg <sup>2+</sup> (°F)	36	36,7	20,4	22	43,33	40,05
Cl <sup>-</sup> (g/l)	1,42	1,4	1,1	1,2	22,53	14,28
$SO_4^{2-}$ (mg/l)	-	-	-	-	-	-
F (mg/l)	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	10	9,87	0,15	0,05	98,5	99,49
TOC (mg/l)	5,3	-	-	-	-	-
Turbidité (NTU)	3,23	2,629	0,0645	0,0629	98	97,60
Salinité (ppm)	3,25	2,98	1,82	1,67	44	43,95

Il apparait donc que la qualité de l'eau obtenue, après filtration en termes de caractérisation physico-chimique, est conforme à la norme de potabilisation puisque les valeurs des paramètres physico-chimiques obtenues respectent les valeurs guides de l'eau potable recommandées par l'OMS. Par ailleurs, le pH de l'eau traitée est acide (6,76 et 6,5 respectivement pour l'eau réelle et l'eau synthétique). Cette baisse du pH peut être liée aux ions hydrogénocarbonates. Il faut noter que la concentration de fer est inférieure à la concentration maximale admissible (0,2 mg/l). Cela signifie que la membrane NF 2125A peut être utilisée pour traiter les eaux de forage riches en fer.

**Ré**férences **Bi**bliographiques

[1] U. Schwetmann and R.M. Taylor, The transformation of lepidocrocite to goethite, 1972, Clays and Clays Minerals, vol. 20, pp 151–158.

[2] K. Fernand, G.D. Lanciné and A.J. Touchard, Elimination du fer et du manganèse par aération-filtration des eaux de forrage en zone rurale dans les pays en développement : cas de la région de Tissalé (sud de la côte d Ivoire), 2008, European Journal of Scientific Research, vol. 19, no. 3, pp 558–567.

[3] P. Mouchet, Elimination du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines : problèmes classiques, progrès récents, 1985, Water Supply, vol. 3, pp. 137–149.

[4] L.D. Benefield, J.F. Judkins and B.L. Weand: Process chemistry for water and wastewater treatment, 1982, Prentice-Hall, NewJersey.

[5] B.J. Ahmad, W.H. Cheng, W.M.Low and M.J. Megat Mohd Noor, Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, 2005, Desalination, vol.182, pp 347-353.

[6] W. Stumm and G.F Lee, Oxygenation of ferrous iron, 1961, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 53, pp 143–146.

[7] Sung, W. and Morgan, J.J, Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems, 1980, Environmental Science and Technology, Vol. 14, pp 561-568.

[8] S. Azzaoui, E.M. Hanbali and M. Leblanc, Cuivre, plomb, fer et manganèse dans le bassin versant de Sebou: sources d'apport et impact sur la qualité des eaux de surface, Water Quality Research Journal of Canada, vol.37, no.34, pp 773-784.

[9] V.A. Pacini, A. Ingallinella and G. Sanguinetti, Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology, 2005, Water Research, vol. 39, pp 4463–4475. [10] Choo K.H., Lee H., Choi S.J., Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, 2005, Journal of Membrane Science, vol.267, pp 18-26.

[11] Knocke W.R., Conley L., Van Benschoten J.E., Impact of dissolved organic carbon on the removal of iron during water treatment, 1992, Water Research, vol.26 (1) pp 515-1522.

[12] G. Nodberg , B. Fowler, M. Nodberf, Lars Friberg, Handbook on the toxicology of metals, 3eme edition, , 2007Academic press, pp 1024.

[13] Université du Maine, Faculté des sciences, courbe de POURBAIX de fer. (Online access: http://ressources.univ-

lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM204B/pdf/fer7.pdf)

[14] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, Health criteria and other supporting information, 1996, 2nd edition, vol 2, WHO, Geneva.

[15] Walter M., Arnold T., Reich T., Bernhard G., Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters, 2003, Environmental Science and Technology, vol.37, pp 2898-2904.

[16] Y. Deng, Formation of iron (III) hydroxides from homogeneous solutions, 1997, Water Research Vol.31, N°6, pp 1347-1354.

[17] D. Baize, Guide des analyses en pédologie, 2000, 2nd edition, Technology and Engineering.

[18] Cleasby J.L., Iron and manganese removal – A case study, 1975, Journal of the American Water Works Association, vol.67, pp 147 – 149.

[19] Robinson R.B., Demirel T. and Baumann E.R., Identity and character of iron precipitates, 1981, Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, Vol.107, pp 1211-2227.

[20] N. El Azher, B. Gourich, C.Vial, M. Belhaj Soulami, M. Ziad, Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor, 2008, Chemical Engineering and Processing, vol.47, pp 1877-1886.

[21] Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, 2000, Desalination vol.130, pp 255-264.

[22] D. Ellis, Enlèvement du fer et du manganèse de l'eau souterraine par oxydation et par microfiltration, p13, Mémoire, Université Laval.

[23] H. Tamura, K. Goto, M. Nagayama, The effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in natural solutions, 1976, Journal of Corrosion Science, vol.16, pp 197-207.

[24] N. Tufekci and H.Z Sarikaya, Influence of ageing on the catalytic activity of ferric sludge for oxidation of Fe(III), 1998, Journal of Water Science and Technology, vol.38, pp 129-137.

[25] Roques H., Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Technique et Documentation-Lavoisier, 1990, France, pp 243-283.

[26] Sharma S.K., Branislav Petrusevki., Jan C.S, Biological iron removal from groundwater: a review,2005. Journal of water Supply Research and Technology-AQUA. vol. 54.4.

[27] Strathmann H., Giorno L. and Drioli E., Introduction to membrane science and technology, 2011, Wiley VCH Verlag and Company.

[28] Muralidhara H.S, Challenges of membrane technology in the XXI century in membrane technology: A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing, 2013, pp 19-32.

[29] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, M. Abu Arabi, A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy, 2004, Desalination, 170, pp 281-308.

[30] Towler G. and Sinnott R., Chapter 16 - Separation of fluids, Chemical Engineering Design (Second Edition), 2013. Boston, Butterworth - Heinemann, pp753–806.

[31] R.V. Reis, A. Zydney, Bioprocess membrane technology, 2007, Journal of Membrane Science, 297, pp 16-50.

[32] Košutić K., Dolar D., and Kunst B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes active layer, 2006, Journal of Membrane Science, pp 109–114.

[33] Cui, Z. F., Jiang, Y., and Field, R. W., Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, 2010, Butterworth–Heinemann, Elsevier, UK, pp 1-18.

[34] Fane, A.G., Tang, C., and Wang, R, Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis, 2011, Treatise on Water Science, pp 301-335.

[35] M. Heryan, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing, 1998, p 552.

[36] Mémento technique de l'eau, Tome 2, 10ème Edition. Rueil-Malmaison: Degrémont, France, 2005, pp 787-1718.

[37] M. Pinard, S. Pannuzzo, l'Eau, L'Industrie, les Nuisances, octobre 1999, 225, pp 43-48.

[38] J.M. Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, 2002. (http://www.fndae.fr/documentation/numero\_14.htm, 2002).

[39] P. Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul, Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, 1997, Separation and Purification Technology, vol 12, pp 175-181.

[40] Elimelech, M., Chen, W. H., & Waypa, J. J. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, 1994, Desalination, vol 95 (3), p 269–286.

[41] P. Aptel, P. Moulin, F. Quemeneur, Les cahiers du CFM, n° 2, 2002, Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes, Traitement des eaux et effluents.

[42] J. J. Bimbenet, A. Duquenoy, G. Trystram, Génie des procédés alimentaires (des bases aux applications), Dunod, Paris, 2002, pp 194-214.

[43] E. Nagy, Nanofiltration *in* Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer, 2012, Elsevier, p 249–266.

[44] Peeters, J.M.M., Mulder, M.H.V. and Strathmann, H., Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 150(1), pp 247–259.

[45] Yacubowicz, H. and Yacubowicz, J, Nanofiltration: properties and uses, 2005, Filtration and Separation, 42(7), p 16–21.

- [46] Korchef A., Kerkeni I., Ben Amor M., Galland S., Persin F., Iron removal from aqueous solution by oxidation, precipitation and ultrafiltration, Desalination and Water Treatment, 2009vol.9, p 1-8.
- [47] S.K. Stylianou, K.Szymanska, I.A. Katsoyiannis, and A.I. Zouboulis, Novel water treatment processes based on hybrid membrane-ozonation systems: A novel ceramic membrane contactor for bubbleless ozonation of emerging micropollutants, 2015, Journal of Chemistry.

[48] Kenari, S.L.D., Barbeau, B., Understanding ultrafiltration fouling of ceramic and polymeric membranes caused by oxidized iron and manganese in water treatment, 2016, Journal of Membrane Science 516, p 1-12.

[49] Missimer, T.M., Groundwater as a Feedwater Source for Membrane Treatment Plants: Hydrogeologic Controls on Water Quality Variation with Time, 1994, Desalination, Vol. 9, pp 451-457.

[50] Olson L.L. and C.J.Jr. Twardowski, FeCO<sub>3</sub> vs Fe(OH<sub>3</sub>) Precipitation in water treatment plants, 1975, Journal of the American water works association, vol. 67, pp.150-153.

[52] Bourdon F., Bourbigot M.-M and Faivre M, Microfiltration tangentielle des eaux souterraines d'origine karstique, l'eau, l'industrie, les nuisances, 1988; No. 121, vol.1, pp 35-41.

[53] Volchek K., Keller L., Velicogna D. and Whittaker, H, Selective removal of metal ions from ground water by polymeric binding and microfiltration, 1993, Desalination, vol. 89, pp 247-262.

[54] Mourato, D. and Smith, C., Treatment of drinking water supplies using membrane technology, Compte-rendu, 6e atelier sur l'eau potable, AQTE, Montréal, 1994, pp 705-716.

[55] Côté, P., Mourato, D., Gungerich, C., Russell, J. and Houghton, E, Immersed membrane filtration for the production of drinking water: case studies, 1998, Desalination, vol.117 pp 181-188.

[68] P.D. Nemade, A.M. Kadam, H.S. Shankar, Removal of iron, arsenic and coliform bacteria from water by novel constructed soil filter system, 2009, Ecol. Eng. 35, pp 1152–1157.

[72] Mouchet P., From conventional to biological removal of iron and manganese in France April 1992, Journal of American Water Works Association.

[73] Memento technique de l'eau, tome 2, Degrémont Suer, p 1489-1501.

[74] G.C. Sahoo, R. Halder, I. Jedidi, A. Oun, H. Nasri, P. Roychoudhurry, S. Majumdar, S. Bandyopadhyay, R. Ben Amar, Preparation and characterization of microfiltration apatite membrane over low cost clay-alumina support for decolorization of dye solution, 2016, Desalination and Water Treatment, pp 1-10.

[75] I. Jedidi, S. Khemakhem, A. Larbot, R. Ben Amar, Elaboration and characterization of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, 2009, Ceramics International vol 35, pp 2747–2753.

[76] I. Jedidi, S. Saïdi, S. Khemakhem, A. Larbot, N. Elloumi-Ammar, A. Fourati, A. Charfi,A. Ben Salah, R. Ben Amar, Elaboration of new ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash applied to waste water treatment, 2009, Journal of Hazardous Materials, vol 172, pp 152–158.

[77] S. Khemakhem, A. Larbot, R. Ben Amar, New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment, 2009, Journal of Ceramics International, vol 35, pp 55-61. [78] N. Tahri, I. Jedidi, S. Cerneau, M. Cretin and R. Ben Amar, Preparation of an asymmetric microporous carbon membrane for ultrafiltration separation: Application to the treatment of industrial dyeing effluent, 2016, Desalination and Water Treatment.

[79] M. Khemakhem, S. Khemakhem, S. Ayedi, R. Ben Amar, Study of ceramic ultrafiltration membrane support based on phosphate industry subproduct : Application for the cuttlefish conditioning effluents treatment, 2011, Ceramic International, vol.37, pp 3617-3625.

[80] S. Ayadi, I. Jedidi, M. Cretin, S. Cerneau and R. Ben Amar. Preparation and characterization of carbon microfiltration membrane applied to the treatment of textile industry effluents, 2016, Separation Science and Technology pp 1022-1029.

[81] J. Hlavay, K. Polyak, Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water, 2005, Journal of Colloid Interface Sciences, vol 284, p71–77.

[82] K.W Lee, K.H. Choo, S.J. Choi, K. Yamamoto., Development of an integrated iron oxide adsorption/membrane separation system for water treatment, 2015.

[83] J.-L Lin, C. Huang, J.R. Pan, Y.-S Wang, Fouling mitigation of a dead-end microfiltration by mixing-enhanced preoxidation for Fe and Mn removal from groundwater, 2013, Colloids and Surfaces Physicochemical Engineering Aspects, vol 41, p 87–93.

[84] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, 1995, Journal of Membrane Science, p 259–272.

[85] L. Setyadhi, J.C. Liu, Oxidation–microfiltration removal of Fe(II) from water,2013, Desalination and Water Treatment, vol 51, p 374–383.

[86] J. Altmann, S. Ripperger, Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration, 1997, Journal of Membrane Science, vol 12, p 119–128.

[87] M. Khemakhem, S. Khemakhem and R.Ben Amar, Surface modification of microfiltration ceramic membrane by fluoroalkylsilane, 2014, Desalination and Water Treatment, vol 52, pp 1786-1791.

[88] S. Khemakhem and R. Ben Amar, Purification of cuttlefish effluent by microfiltration and ultrafiltration using ceramic membranes: comparative study between commercial and elaborated Tunisian clay membranes, 2012, Desalination and Water Treatment, 39, pp 182-189.

[89] I. Khouni, B. Marrot, P. Moulin, R. Ben Amar, Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration process, 2011, Desalination, 268, pp 27-37.

[90] S. Khemakhem and R. Ben Amar, Grafting of ftuoroalkylsilanes on microfiltration Tunisian clay membrane, 2011, Ceramic international, 37, pp 3323-3328.

[91] Sung, W., Discussion on identity and character of iron precipitates by R. B. Robinson, T, Demirel and E. R. Bauman, 1983, Journal of the Environmental Engineering Division, ASC, Vol 109, pp. 269-274.

[92] Sung W. and Forbes E.J, Some considerations on iron removal, 1984, Journal of the Environmental Engineering Division A SC, Vol 110, pp 1048-1061.

[93] L. Antropov, 1975, Electrochimie Theorique, Mir, Moscow.

Chapitre 4:

# Conclusion Générale et Perspectives

Les eaux souterraines sont les principales sources d'approvisionnement en eau en Tunisie. Cependant, elles contiennent souvent des quantités élevées en minéraux comme le fer, principalement libérés par les roches.

La présence du fer dans l'eau à des concentrations élevées engendre de nombreux problèmes comme la dégradation de la qualité de l'eau, le mauvais goût, la couleur désagréable ainsi que la corrosion et le colmatage des canalisations. De plus, la précipitation du fer favorise le développement des bactéries qui peuvent provoquer une coloration rougeâtre.

Notre travail a pour objectif d'intensifier les procédés de déferrisation de l'eau en se basant sur les performances énergétiques en plus des performances de qualité.

L'application d'un système hybride intégrant la précipitation du fer par bullage d'air dans un réacteur couplé à une microfiltration a montré des performances prometteuses en utilisant plusieurs types de membranes en céramique non seulement commercialisées (Kerasep) mais également préparées au Laboratoire des Sciences des Matériaux et de l'Environnement (MES Lab) par notre équipe Technologie Propre et Procédés Membranaires Appliqués à l'Environnement de la Faculté des Sciences de Sfax, à base de matériaux naturels disponibles comme l'argile, l'apatite et le charbon.

L'étude a tout d'abord été réalisée avec une eau synthétique reconstituée, elle a permis de montrer que les performances, en termes de flux de filtration et taux de rétention dépendent de la concentration initiale en fer. Le procédé a ensuite été appliqué à une eau réelle, riche en fer, provenant d'un forage de la région de Sfax et fournie par la SONEDE (Société Nationale d'Exploitation et de Distribution des Eaux de Sfax (Tunisie) confirmant ce résultat.

En ce qui concerne l'influence des conditions opératoires : le pH et la pression transmembranaire (PTM) montrent peu d'effet sur le taux d'élimination du fer ainsi que sur le flux de filtration.

L'élimination du fer est quasi totale pour les différentes membranes utilisées, à l'exception du support M1 en argile-oxyde d'aluminium qui montre une rétention de l'ordre de 68,2 %. Cependant la concentration en fer dans le perméat obtenu reste inférieure à la limite fixée par l'OMS (0,2 mg/l). Par ailleurs, le flux de filtration est quasi-constant pendant toute la durée de

traitement suggérant un faible colmatage des membranes utilisées. Des résultats similaires ont été obtenus avec l'eau réelle issue d'un forage de la zone de Gremda (Sfax).

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la rétention élevée du fer et le faible colmatage des membranes obtenus avec ce procédé hybride: l'effet autocatalytique de l'hydroxyde ferrique pendant l'oxydation du fer ferreux, la formation d'agglomérats d'hydroxyde ferrique qui sont facilement retenus ainsi que la nature du matériau membranaire et l'hydrophilicité/ hydrophibicité de la membrane.

Le deuxième procédé appliqué consiste en un traitement membranaire de nanofiltration en utilisant une membrane organique spirale de type NF 2125A. L'influence des paramètres suivants a été étudiée : concentration initiale en fer, pH et pression transmembranaire.

Les résultats obtenus sont prometteurs en termes de flux de filtration, de rétention en fer et qualité du perméat conforme aux recommandations de l'OMS. D'un point de vue efficacité, le procédé hybride d'aération/ MF donne un flux de perméat plus important que celui issu de la NF.

Il est à noter que les deux procédés à base de séparation membranaire permettent un traitement en continu avec possibilité d'automatisation, ce qui est un avantage pour la mise en œuvre à grande échelle. Des études plus approfondies sur cette démarche sont en cours de réalisation.

En conclusion, ces deux procédés peuvent s'avérer être des alternatives avantageuses à un procédé classique d'aération suivi d'une filtration sur sable.

Annexe

Norme INNORPI Enregistrée	NT 09.14(2013)
	Edition avril 2013
	Numéro d'enregistrement : 20192 Date d'enregistrement : 30/04/2013
Eaux destinées des eaux conditi	à la consommation humaine à l'exclusion ionnées
	122.5
Édité et diffusé par l'Institut Nationa Rue de l'assistance nº 8 par la rue Alain Tél. :+216 71 80 Adresse électronique : innorp	al de la Normalisation et de la Propriété Industrielle 1 Savary, BP 57 - Cité El Khadra - 1003 Tunis - Tunisie 6.758 - Téléfax +216 71 807.071 pi@planet.tn Site Web: http://www.innorpi.tn

Les références de qualités sont des valeurs réglementaires fixées pour des paramètres indicateurs de qualité établies à des fins de suivi des installations de production et de distribution d'eau et d'évaluation de risque pour la santé du consommateur.

Tableau I : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

#### I.A. Paramètres microbiologiques

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITE
Escherichia coli (E. coli)	0	UFC/100 mL
Entérocoques intestinaux	0	UFC/100 mL

 Tableau I.A.1 : Classement des réseaux d'eau de boisson en fonction de leur conformité avec les objectifs de performance et de salubrité

Qualité du réseau	Proportion (en ½) d'échantillons négatifs pour <i>E. coli</i> et Entérocoques intestinaux selon la taille de la population				
.d'eaux	<5000 habitants	5000 - 100.000 habitants	>100.000 habitants		
Excellent	90	95	99		
Bonne	80	80	95		
Correcte	70	85	90		
Médiocre	60 .	80	85		

### I. B. Paramètres chimiques et organoleptiques

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITE	NOTES
Acrylamide	0,50	µg/L	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle er monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau,
Antimoine	20	μg/L	
Arsenic	10	μg/L	
Baryum	0,70	mg/l	
Benzène	10	μg/L	
Bore	2,4	mg/L	
Bromates	10	μg/L	

		é ca . La ence p	na official official and the source of the s
· 1.	B. Paramètres chimiqu	ies et organolepti	iques (Suite)
PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITE	NOTES
Cadmium		μg/L	
Chlorure de vinyle	0,30	μg/L	La limite de qualité se réfère également à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondent en contact avec l'eau
Chrome	50	. μg/L	
Cuivre	2,0	mg/L	
Cyanures totaux	70	μg/L	
Florures	-1,50	. mg/L .	
Benzo[a]pyrène	0,7	mg/L	· Pas de valeur guide
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	0,7	μg/L	
Mercure	1,0	μg/L	
Nicket ·	70	μg/L	•
Nitrates (NO <sub>3</sub> )	45	mg/L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 45 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure à 1.
Nitrites (NO <sub>2</sub> )	3 0,2	• mg/L	Exposition à court terme
Total pesticides	0,50	μg/L	Par « total pesticides », on entend la somme de tous les pesticides
Plomb	25	µg/L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette valeur doit être
Sélénium	10	μg/L	1300
Tétrachloroéthylène	40	μg/L	
Trichloroéthylène.	20	μg/L	
Trihalométhanes (THM)			
Chloroforme Bromoforme Dibromochlorométhane Bromodichlorométhane	300 100 100 60	μg/L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette valeur doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection.
Turbidité	3	NTU	En sortie des installations de traitement, la concentration de référence est égale à 1 NTU

1				2017 UBIARIE U ORUSE COME AL MISE DE L'ALLE.
•		I.C. Paramètres ind	licateurs de rad	ioactivité
e E î	PARAMÈTRES	LIMITE DE QUALITÉ	UNITE	NOTES
	Activité a globale	0,5	Bq/L	En cas de valeur supérieure à 0,50 Bq/L, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques
	. Activité β globale résiduelle	1	Bq/L .	En cas de valeur supérieure à 1,0 Bq/L, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques
•	f - jos Dura kasi i			•
	Tableau II : Réfé	érences de qualité des	eaux destinées	à la consommation humaine
		II.A. Paramèt	res microbiolog	giques
	PARAMÈTRES	REFERENCES DE	UNITE	NOTES
		QUALITE		En cas de la présence de coliformes de façon répétitive dans deux échantillons
	Coliformes	0	UFC/100ml	successifs une enquête doit être menée pour s'assurer qu'il n'y a pas de risque
			, «	d'autres organismes
	Spores de micro-organismes anaérobies sulfito-réducteurs ( <i>clostridia</i> )	0	UFC/100 mL	Ce paramètre doit être mesuré lorsque l'eau est d'origine superficielle ou influencée par une eau d'origine superficielle. En cas de non-respect de cette valeur, une enquête doit être menée sur la distribution d'eau pour s'assurer qu'il n'y a aucun danger potentiel pour la santé humaine résultant de la présence de micro-organismes pathogènes, par exemple <i>Cryptosporidium et Giardia</i>
	Numération de germes aérobies revivifiables à 22 °C à 36 °C	100 20	UFC/mL	Variation dans un rapport de 10 par rapport à la valeur habituelle
		II.B. Paramètres chin	niques et organ	oleptiques
	PARAMÈTRES	REFERENCES DE QUALITÉ	UNITE	NOTES
	Aluminium total	200	µg/L	A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude pour lesquelles la valeur de 500 µg /L (Al) ne doit pas être dépassée.
	Ammoņium (NH4)	0,10	mg/L	S'il est démontré que l'ammonium a une origine naturelle, la valeur à respecter est de 0,50 mg/L pour les eaux souterraines.
				. 5

	an and a state of the		<ul> <li>L cence pour utilisate</li> </ul>	ur velçus, copis ar odra al respe
				· · · · ·
		50 M		a (a)
	I.B. I	Paramètres chimiques et	t organoleptiques (	Suite)
	•			
	0.1			
	(COT).	2,0 et aucun changement anormal	mg/L	
C	Dxydabilité au permanganate	5.0		
	de potassium mesurée après	and the second	mg/L O2	
-	10 minutes en milieu acide		*	la valeur la plus faible
				possible inférieure à cette
4	Chlore libre	0,2-0,6	mg/L	limite doit être visée sans
				compromettre la désinfection
-	Chloritia	0.20		Sans compromettre la
	cinornes .	. 0,20	mg/L ·	faible possible doif être visée.
	Chlorures	500	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.
	Conductivité	>300 et <2500	μS/cm à 25 °C	
		Acceptable pour les		
	· Combour ·	consommateurs et aucun		
100	Couleur	notamment rne couleur	mg/L (Pt)	
	*	inférieure ou égale à 15		
	Equilibre estesemborious	Les eaux doivent être		
	Equinore carcocarboinque	ou légèrement incrustantes		
	Fer	200	μg/L	
	Manganèse	50	μg/L .	
		Acceptable pour les		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
		consommateurs et aucun	The second descent	manuferra Lance run
	Odeur	notamment pas d'odeur		·
		détectée pour un taux de		
		dilution de 3 à 25 °C		
<u> </u>	. pH	>6,5 et <8,5	<u> </u>	
		consommateurs et aucun		
	Causin	changement anormal,		
	Saveur	notamment pas de saveur		
		détectée pour un taux de		
F	Sodium	200	mg/I	
-	C 10	500		Les eaux ne doivent pas être
_	Sulfates	500	mg/L	corrosives
				La référence de qualité est
	Turbidité	2.0	NTU	en distribution. la valeur la
			8.1	plus faible possible inférieur
-	Calcium	200	mg/L	a cette valeur doit etre visée
	Magnésium	100	mg/L	
	Dureté totale	90	°F	
-	Résidu sec	>200 et <2000	mg/L	
-	Composées phénoliques	10	μg/L	
-	Linc	0.05	mg/L mg/I	
L	Sundre	0,05	ing/L	

. (

·

### II.C. Paramètres indicateurs de radioactivité

PARAMÈTRES	REFERENCES DE QUALITÉ	UNITE	NOTE
Tritium	- 100	Bq/L	A rechercher en cas de dépassement des valeurs
Radan	100-1000	Bq/L	limites activité alpha et béta globale

#### 4- Types d'analyse et Programmes:

Le contrôle de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine est assuré conformément aux programmes de prélèvement et types d'analyses définis au chapitre 4.

#### 4.1- Types d'analyse

. . Le tableau 1 fixe le contenu des analyses types à effectuer sur les échantillons d'eau prélevés soit :

- au niveau de la ressource (eau brute);

..

- au niveau de l'unité de production à l'entrée et à la sortie installation de traitement
- au niveau de mise en distribution : la qualité de l'eau est considérée comme représentative de la qualité de l'eau sur le réseau de distribution d'une zone géographique déterminée, à l'intérieur de laquelle elle peut être considérée comme homogène; que les eaux proviennent d'une ou de plusieurs sources, d'origine souterraine ou superficielle : ce point est alors appelé « unité de distribution ».
- aux robinets normalement utilisés par le consommateur.

Les analyses sont de type RP, RS, RSadd, P1, P2, D1 ou D2 avec :

- RP correspondant au programme d'analyses de routine effectué à la ressource, pour les eaux d'origine souterraine ;
- RS correspondant au programme d'analyses de routine effectué à la ressource, pour les eaux d'origine superficielle;
- RSadd correspondant au programme d'analyses supplémentaire par rapport à RS effectué à la ressource, pour les eaux d'origine superficielle.

Tous les paramètres des analyses de type RSadd sont recherchés sur une année civile, tous les six ans. Dés lors que l'un des paramètres est détecté au cours d'une année, sa recherche est reconduite l'année suivante.

. 7

# **Publications**

Ce travail a donné lieu à une publication dans une revue internationale impactée (Removal of iron using an oxidation and ceramic microfiltration hybrid process for drinking water treatment, Rahma Fakhfekh, Elodie Chabanon, Denis Mangin, Raja Ben Amar, Catherine Charcosset, Desalination and Water Treatment, 2017) et deux communications orales dans des congrès internationaux (AMSC I et EUROMEMBRANE) et un poster dans un congrès international également (FPS).