



HAL
open science

Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer

Omar Samhari

► **To cite this version:**

Omar Samhari. Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer. Génie chimique. Université Rennes 1; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2021. Français. NNT : 2021REN1S037. tel-03421544

HAL Id: tel-03421544

<https://theses.hal.science/tel-03421544v1>

Submitted on 9 Nov 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1, FRANCE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière Molécules et Matériaux

Spécialité : « *Chimie : Procédés et Environnement* »

Et de

L'UNIVERSITE HASSAN II, MAROC

ECOLE DOCTORALE

Sciences, Techniques, Ingénierie et Développement Durable

Spécialité : « *Chimie des Matériaux et procédés de l'environnement* »

Par : **Omar SAMHARI**

« Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer »

Thèse présentée et soutenue à Mohammedia, le 09/09/2021

Unités de recherche :

« Institut des Sciences Chimiques de Rennes » UMR CNRS 6226, Equipe Chimie Ingénierie des Procédés &
« Laboratoire des Matériaux, Membranes et Environnement, FST Mohammedia »

Thèse N° :

Composition du Jury :

Philippe Moulin, Professeur, Univ. Aix Marseille, Rapporteur
Mohamed Taky, Professeur, Univ. Ibn Tofail, Kenitra, Président

Mama El Razhi, Professeure, Univ. Hassan II, Casablanca, Examinatrice
Mohamed Bouhria, Professeur, Univ. Hassan II, Casablanca, Examineur
Anthony Szymczyk, Professeur, Univ. Rennes 1, ISCR, Examineur

Patrick Loulergue, Maître de Conférences, Univ. Rennes 1, co-encadrant

Saad Alami-Younssi, Professeur, Univ. Hassan II, Casablanca, Directeur de thèse
Murielle Rabiller-Baudry, Professeure, Univ. Rennes 1, Directrice de thèse

Cette thèse en co-tutelle a été financée par une bourse du programme CEDOC (coopération France-Maroc) et Campus France.

Elle s'est déroulée au sein deux deux laboratoires :

Le Laboratoire des matériaux, membranes et environnement de la FST de Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca, Maroc

&

L'institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, équipe Chimie et Ingénierie des Procédés, Université de Rennes 1, France

Remerciement

Je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé pendant l'élaboration de ma thèse et notamment ma directrice de thèse Pr. Murielle Rabiller-Baudry, pour son engagement et son soutien, sa grande disponibilité, ses nombreux conseils et la générosité de ses efforts tout au long de mes années de thèse. Mon directeur de thèse Pr. Saad Alami Younssi pour m'avoir aidé à trouver le sujet de thèse, les financements et pour ses conseils professionnels comme personnels. Mon co-encadrant de thèse Dr. Patrick Loulergue pour ces encadrements tout au long de ma thèse, ses conseils et critiques constructives, tu me disais la thèse c'est avant tout une expérience personnelle, et je pense que j'étais chanceux de tomber dans une équipe avec des gens formidables qui m'ont permis de franchir un cap dans ma vie professionnelle comme personnelle.

Je remercie également très chaleureusement Pr. Philippe Moulin et Pr. Mohamed Taky d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et les membres du jury de thèse Pr. Mama El Rhazi , Pr Anthony Szymczyk, Pr. Mohamed Bouhria qui ont accepté de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres des deux équipes, celle de Rennes, groupe membrane, Chimie et Ingénierie des Procédés de ISCR et celle de Mohammedia, Laboratoire des matériaux, Membranes et Environnement. Les professeurs, docteurs, doctorants, personnels, et stagiaires pour leurs générosités, leurs sens du partage, et pour tous les moments merveilleux qu'on a partagés ensemble. Merci de m'avoir soutenu durant les moments difficiles et d'avoir partagé avec moi des moments inoubliables.

Je tiens également à remercier :

Pr. Anthony Szymczyk, le responsable de l'équipe CIP pour son aide et ses conseils dans les mesures de potentiel d'écoulement, mais aussi pour tout ses conseils et sa bienveillance durant toute mes périodes de thèse en France.

Monsieur Francis Gouttefangeas de l'équipe de microscopie CMEBA du ScanMAT UMS de « l'Université de Rennes 1 » (<https://scanmat.univ-rennes1.fr/la-plate-forme-cmeba>) pour les images SEM et les analyses EDX.

Madame Nathalie Herbert pour les analyses BET et Dr Ronan Lebullenger pour les analyses DTA et TGA à Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, équipe verre et céramique).

Dr Benoit Teychene pour ses analyses AFM à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers.

Enfin je souhaite remercier ma famille : mon père, ma mère, ma sœur Rim et mon frère Yasser ainsi que sa famille. Sans oublier ma famille que j'ai moi-même choisi : Elise, Dymtro, Kalvin, Maxime, François, Sana, Théo, Camille, Lucie, Hiba, Chafik, Aziz, Imad, Housni, Hicham, Ougouamou, Walid, Khalid, Sofiane, Boubker, Mehdi³, Yassine, Youssef.

Table des matières

Introduction générale	17
Chapitre 1 : Bibliographie.	23
1.1 Les ressources en eau sur terre.	23
1.1.1 La pénurie de l'eau dans le monde.	23
1.1.2 Disponibilité en eau	25
1.2 Le dessalement, une des solutions à la pénurie d'eau.	27
1.2.1 Technologies pour le dessalement de l'eau de mer.	27
1.2.2 Unité de dessalement utilisant l'OI.	29
1.2.3 Aspect énergétique du dessalement.	34
1.2.4 Avantage et inconvénient du dessalement de l'eau de mer par osmose inverse.	34
1.2.5 Coût et faisabilité des usines de dessalement.	35
1.2.6 Limites du dessalement et solutions alternatives.	36
1.3 Procédé et matériaux membranaires.	37
1.3.1 Procédés membranaires	37
1.3.2 Membrane organique et inorganique.	39
1.4 Membranes céramiques.	41
1.4.1 Généralité sur les membranes céramiques.	41
1.4.2 Matériau Kaolin.	43
1.4.2.1 Composition chimique du Kaolin.	44
1.4.2.2 Analyse thermique du Kaolin.	44
1.4.3 L'élaboration de membrane céramique.	44
1.4.3.1 Elaboration de membrane microfiltration par voie sèche.	46
1.4.3.2 Dépôt de la couche de filtration.	48
1.5 Membranes polymères.	48
1.5.1 Polymères utilisés pour la fabrication de membranes	48
1.5.2. Fabrication des membranes polymères par inversion de phase	51
1.5.3. PES vs PA pour la fabrication de membranes de NF ou d'OI ?	57
1.5.4. Diagrammes ternaires dans le système PES/NMP/eau	60
1.5.5. Conclusion sur le système PES/NMP/eau	63
1.6 Membranes à matrice mixte (MMM)	65
1.6.1 Intérêt des MMMs en osmose inverse	65
1.6.2 Nanomatériaux utilisés dans les MMMs	66
1.6.3 Impacts généraux des NPs sur les propriétés des MMMs.	77
1.6.3.1. Hydrophilie	77
1.6.3.2. Colmatage	77
1.6.3.3. La résistance mécanique et thermique	77
1.6.3.4. Porosité, taille des pores et rétentions	78
1.6.3.5. Propriétés anti-bactérienne/anti-microbiennes	78
1.6.3.6. Une difficulté commune : la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère	79
1.6.3.7. Association de NPs	79

1.6.4. Membranes composites alumino-silicate /polymère	79
1.6.4.1. Les argiles	79
1.6.4.2. Les zéolithes	80
1.6.5 Membranes composites à base de nanotubes de carbone (CNT ou MWCNT) facilitant le transport d'eau	80
1.6.5.1. MWCNTs	81
1.6.5.2. CNTs et CNTs fonctionnalisés (f-CNTs)	81
1.6.5.3 Metal-organic framework (MOF) membranes.	82
1.6.6. Conclusion sur les MMMs	86
1.7. Oxyde de graphène : matériau pour améliorer la performance des membranes.	87
1.7.1 Généralités sur le graphène et ses dérivés	87
1.7.2. Oxyde de graphène.	88
1.7.2.1. Structure du GO	88
1.7.2.2. Synthèse de l'oxyde de graphène et analyse	88
1.7.2.3. GO et transport d'eau	91
1.7.3. Modification des membranes céramiques	92
1.7.3.1. Perméance et hydrophilie.	92
1.7.3.2. Sélectivité, charges et taille de pores des membranes.	92
1.7.3.3. Propriétés anti-colmatantes.	93
1.7.3.4. Stabilité chimique et adhésion du GO	93
1.7.4. Modification de membranes polymères par l'oxyde de graphène	94
1.7.4.1. Membrane de NF & RO en Polyamide (polymères plutôt hydrophiles)	95
1.7.4.2. Membrane d'UF en PVDF et d'UF/NF en PSf (Polymères très hydrophobes)	98
1.7.4.3. Membrane d'UF (et NF ?) en PES (polymère moyennement hydrophobe)	104
1.7.5. Conclusion sur la modification des membranes par GO	105
1.8. Conclusion générale de la bibliographie, objectifs et stratégie de la thèse	106
Références du Chapitre 1:	108
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes.	128
2.1. Elaboration de membranes.	128
2.1.1 Membrane microfiltration à base d'argile et géomatériaux.	128
2.1.1.1 Matières premières	128
2.1.1.2 Préparation de la membrane de kaolinite	128
2.1.1.3 Préparation de la membrane d'ultrafiltration à base d'oxyde de graphène.	129
2.1.2 Membranes GO/PES	130
2.1.2.1. Matières premières	130
2.1.2.2. Fabrication des membranes auto-supportées	130
2.1.2.3. Fabrication des membranes supportées	132
2.1.2.4. Mesure de l'épaisseur des membranes humides	132
2.1.2.5. Vieillessement des membranes auto-supportées dans NaOCl	132
2.2 Caractérisation physico-chimiques des membranes.	133
2.2.1 MEB et EDX.	133
2.2.2 ATR-FTIR	133
2.2.3 Angle de contact avec l'eau.	134
2.2.4 Le potentiel d'écoulement.	134
2.2.5 La porosité à l'eau	135
2.2.6 Résistance à la flexion	135

2.2.7 Analyse thermique.	136
2.2.8 AFM (Atomic Force microscope).	136
2.3 Caractérisation par filtration	137
2.3.1 Grandeurs de filtration	137
2.3.1.1. Flux, perméabilité, Rmn avec incertitudes.	137
2.3.1.2. Rétention	137
2.3.1.3. Phénomènes limitant le transfert de matière à travers la membrane	138
2.3.1.4. Notions sur les mécanismes de transfert	140
2.3.2 Pilote de filtration	143
2.3.2.1. MF	143
2.3.2.2. UF	143
2.3.2.3. NF et OI.	144
2.3.3 Essais de filtration	144
2.3.3.1. Membrane commerciale.	144
2.3.3.2. Eau	145
2.3.3.3. Sel : NaCl, Na ₂ SO ₄ ,	145
2.3.3.4. Solutés organiques	145
2.3.3.5. Milieux complexes	147
2.3.3.6. Autres solutions	150
2.3.4 Analyses des solutés- Détermination des rétentions.	150
2.3.4.1. UV	150
2.3.4.2. Turbidité	152
2.3.4.3 Conductivité	152
2.3.4.4. pH	152
2.3.4.5. FTIR-ATR (lactose/lait)	152
Références du chapitre 2	153

Chapitre 3: Elaboration of porotype GO membrane deposited on low-cost microfiltration membrane, prepared from natural Moroccan kaolinite.	156
3.1 Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane made from natural kaolinite. Application of pretreatment of seawater desalination and wastewater	157
3.1.1. Introduction	157
3.1.2. Experimental	158
3.1.2.1. Raw materials	158
3.1.2.2. Preparation of kaolinite membrane	159
3.1.2.3 Membrane characterization	160
3.1.2.4. Filtration tests	161
3.1.3. Results and discussion	162
3.1.3.1. Thermal analysis of kaolinite	162
3.1.3.2. Characterization of kaolinite membrane	163
3.1.3.3. Filtration experiment	169
3.1.4. Conclusion	170
3.2 Elaboration des membranes d'ultrafiltration en oxyde de graphène sur supports à base d'argile marocaine, kaolinite.	171
3.2.1 Introduction	171
3.2.2 Oxyde de graphène.	171
3.2.3 Caractérisation de l'oxyde de graphène	172
3.2.4 Greffage de l'oxyde de graphène sur la membrane MF en kaolinite.	172
3.2.5 Elaboration de la membrane d'UF en oxyde de graphène.	173

3.2.6 Test de filtration sur les membranes prototypes d'UF en oxide de graphène préparées.	174
3.2.6.1. Description du pilote d'ultrafiltration.	174
3.2.6.2. Mesure de la perméabilité à l'eau.	174
3.2.6.3. Essais de filtration avec l'orange de méthylène.	175
3.2.7 Conclusion	177
References du chapitre 3	178
Chapitre 4 : graphene oxide/Polyethersulfone (GO/PES) mixed matrix membranes.	184
4.1. Introduction	184
4.2. Essais préliminaires : fabrication des membranes PES & GO/PES	185
4.2.1. Selection de la teneur en PES dans le collodion	185
4.2.2 Temps d'évaporation avant immersion dans le non-solvant	186
4.2.3. Composition des collodions / nomenclature des membranes	186
4.2.4. Evidencing of GO on self-supported PES membrane by ATR-FTIR	190
4.3. Resultats et discussion	193
4.3.1 Impact du temps d'évaporation de la NMP avant immersion dans l'eau	193
4.3.1.1 Perméance	193
4.3.1.2 Morphologie	195
4.3.1.3 Perméabilité	196
4.3.2 Impact du temps d'immersion dans le non-solvant (après évaporation 15 min)	201
4.3.3 Analyse approfondie des membranes élaborées avec 15 min d'évaporation et #15 min dans le non-solvant	206
4.3.3.1 SEM-EDX was not able to evidence GO in GO/PES membranes	206
4.3.3.2. Thermal stability was increased by GO addition	206
4.3.3.3. Zeta potential analyses: GO increased the membrane negative charge.	208
4.3.3.4. AFM analyses: GO increased both hydrophilicity & rugosity	208
4.3.3.5 WCA and deionized water permeation confirmed the GO/PES membrane hydrophilicity	210
4.3.3.6 ATR-FTIR allowed to evidence GO in GO/PES membranes	214
4.3.3.7 Membrane auto-supportée vs membrane supportée	217
4.3.4. Rétention de solutés dans la gamme 10-30 bar	218
4.3.4.1 NaCl and Na ₂ SO ₄ in single solution at 2 g.L ⁻¹ and neutral pH	219
4.3.4.2. Synthetic seawater filtration.	221
4.3.4.3 Tropaeolin O (divalent anionic azo dye at pH= 6.8)	222
4.3.5. Antifouling performances and cleanability of the elaborated membranes	224
4.3.5.1. Overall fouling	225
4.3.5.3. irreversible fouling and cleanability by alkaline detergent	227
4.3.6. Rejections in dairy model effluent and pore size estimation	228
4.3.6.1. Rejections were not significantly modified by GO	228
4.3.6.2. Pore size estimation	229
4.3.7 Vieillesse accéléré des membranes GO/PES au chlore	231
4.4. Conclusion	234
References du chapitre 4	235

Chapitre 5: Transmission of small charged and uncharged organic pollutants in reverse osmosis of salty & sea waters	245
5.1. Introduction.	245
5.2. Results and discussion.	247
5.2.1 Zeta potential of the TFC-HR membrane	247
5.2.2 NaCl vs synthetic seawater.	247
5.2.2.1. Flux	248
5.2.2.2. Rejections.	249
5.2.3 RO of charged organic molecules.	251
5.2.3.1 Tropaeolin O	251
5.2.3.2 Thiamine	256
5.3. Conclusion.	258
References du chapitre 5	259
Conclusion générale	263

Liste des travaux publiés

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

Omar. Samhari, Saad Alami Younssi, Murielle Rabiller-Baudry, Patrick Louergue, Mohamed Bouhria, Brahim Achiou, Mohamed Ouammou, Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane from natural kaolinite for seawater pretreatment for desalination and wastewater clarification, *Desalination and Water Treatment*. (2020) 194:59–68 (accepté)

Omar Samhari, Fatima Zohra Charik, Aissa Belouatek, Saad Alami-Younssi, Murielle Rabiller-Baudry, Transmission of small charged and uncharged organic pollutants in reverse osmosis of salty & sea waters, *Desalination and water treatment* 2021, (TDWT-2021-0585) (soumis)

Omar Samhari, Patrick Louergue, Saad Alami Younssi, Murielle Rabiller-Baudry, Evaluation of Graphene Oxide/Polyethersulfone (GO/PES) mixed matrix membranes for desalination and model effluents treatment, *Desalination and Water Treatment*, (à soumettre en juin 2021)

Communications orales.

Samhari Omar, Rabiller-Baudry Murielle, Louergue Patrick, Alami-Younssi Saad, Comparison of the impact of NaCl and seawater on the rejection of small charged organic molecules in reverse osmosis, AMARE 2019 (International conference on Applications of Multi-Scale Approaches in Environmental chemistry) 23-25 April 2019 -Rennes, France.

Samhari Omar, Rabiller-Baudry Murielle, Louergue Patrick, Alami-Younssi Saad, Comparaison de l'impact de NaCl et de l'eau de mer sur la rétention des petites molécules organiques chargées par osmose inverse, Séminaire 4 " Sciences et Technologies à Membranes", 19 Décembre 2019 Meknès, Maroc.

Communications par Poster.

Samhari Omar, Louergue Patrick, Alami-Younssi Saad, Rabiller-Baudry Murielle, Graphene oxide embedded in PES layers deposited on a UF PES/PVP membrane to enhance its performances in desalination ; Euromembrane, Juillet 2018, Valence- Spain

Samhari Omar, Alami-Younssi Saad, Rabiller-Baudry Murielle, Bouhria Mohamed, Louergue Patrick, Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan Kaolinite. Application for pretreatment of Seawater desalination; Euromembrane, Juillet 2018, Valence- Spain

Samhari Omar, Louergue Patrick, Alami-Younssi Saad, Rabiller-Baudry Murielle, Bouhria Mohamed, Graphene Oxide/Polyethersulfone (GO/PES) mixed matrix membranes for water treatment; First International Symposium on Nanomaterials and Membrane Science for Health, Water, Energy and Environment - October 11th and 12th, 2018 - Marrakech, Morocco.

Communications dans le cadre de l'Ecole Doctorale, FST et 3M (ISCR).

Par poster :

Samhari Omar, Alami-Younssi Saad, Rabiller-Baudry Murielle, Mohamed Bouhria, Préparation et caractérisation d'un support membranaire plan à base d'argile kaolinite, Séminaire Sciences et Technologies à Membranes, Faculté des Sciences techniques de Mohammedia, Novembre 2017,

Samhari Omar, Rabiller-Baudry Murielle, Alami-Younssi Saad, Loulergue Patrick, Ahmed Albizane, Elaboration d'une membrane céramique plane de microfiltration pour le prétraitement de l'eau de mer. Journée Doctorale Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia 2018.

Samhari Omar, Loulergue Patrick, Alami-Younssi Saad, Rabiller-Baudry Murielle, Graphene Oxide/Polyethersulfone (GO/PES) mixed matrix membranes, Journée des doctorants de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Juin 2018

Samhari Omar, Alami-Younssi Saad, Bouhria Mohamed, Loulergue Patrick, Rabiller-Baudry Murielle, Graphene Oxide/Polyethersulfone (GO/PES) mixed matrix membranes for water treatment, Journée Doctorale Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Avril 2019.

Introducción general

|

Introduction générale

« L'eau n'est pas nécessaire à la vie, l'eau est la vie » Antoine de Saint-Exupéry. La disponibilité des ressources en eau douce est essentielle à notre vie quotidienne. Bien que seulement 10% des ressources en eau douce soient exploitées dans le monde, de nombreux pays et régions souffrent actuellement de la pénurie d'eau. De plus la pression sur l'eau douce devrait encore s'aggraver dans les années à venir, à cause des développements socioéconomiques et aussi à cause du changement climatique. L'Organisation Mondiale de la Santé prévoit qu'au milieu du 21ème siècle, quatre milliards d'entre nous, soit près des deux tiers de la population mondiale actuelle seront confrontés à de graves pénuries d'eau douce. Les conséquences de la pénurie d'eau sont multiples : pénuries alimentaires, famines, mauvaises récoltes, dérèglement des activités commerciales sans oublier l'effet négatif sur la nature : dégradation des écosystèmes aquatiques et terrestres. L'utilisation de l'eau actuellement n'est pas adaptée à la réalité sévère de la pénurie, beaucoup de mesures doivent être prises pour la préservation et la réutilisation de l'eau douce. En 2020, l'eau est exportée des pays pauvres en eau vers les pays riches en eau sous forme d'eau virtuelle (l'eau utilisée par l'industrie agricole et textile). Dans de nombreuses régions dans le monde, les systèmes fluviaux sont menacés par la pollution et la surexploitation ; de plus l'introduction des puissants systèmes de pompes, qui peuvent pomper l'eau depuis les profondeurs souterraines a épuisé les nappes phréatiques bien au-delà des niveaux de récupération durable. Face à ce problème vital qui n'en finit pas d'accroître il est essentiel et stratégique de développer des solutions pour faire face à la pénurie d'eau. Les solutions à ce problème se trouvent dans la bonne utilisation des ressources en eau, la lutte contre la pollution de l'eau mais aussi dans le fait de trouver des solutions alternatives pour se fournir en eau douce. L'une des solutions alternatives peut être le dessalement de l'eau de mer. On estime que 39 % de la population mondiale vit à moins de 100 km de la mer. Le dessalement est devenu une nouvelle source majeure d'eau douce. Il est particulièrement utile lorsque la conservation et la réutilisation de l'eau rencontrent des problèmes ou ont un potentiel limité. En effet, le dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres constitue une des réponses possibles pour faire face aux crises et pénuries d'eau.

Au fil des ans, avec les progrès de la technologie membranaire, dans le cas de l'eau de mer, l'osmose inverse qui utilise des membranes polymères denses s'est imposée comme la technique de dessalement la plus rentable énergétiquement par rapport aux procédés thermiques (distillation) même si ces derniers ont fait des progrès très significatifs.

Les membranes de RO souffrent du même problème que toutes les membranes : elles sont sensibles au colmatage, et ce d'autant plus qu'elles sont peu nettoyées à l'échelle industrielle. Ce choix est spécifique de ce secteur pour limiter le coût global du dessalement, car les membranes sont sensibles

à la désinfection oxydante, mais il est opéré sans prendre de risque sanitaire dans la mesure où c'est le perméat qui a franchi la membrane qui est ensuite valorisé.

Les colmatants des membranes d'osmose inverse (RO) peuvent être minéraux, organiques ou biologiques. Les stratégies développées pour éviter le colmatage des membranes d'OI sont différentes selon les colmatants ciblés et des prétraitements spécifiques sont mis en œuvre pour y répondre. Il s'agit classiquement d'une combinaison de traitements physico-chimiques et de filtrations membranaires : microfiltration (MF) et/ou ultrafiltration (UF) voire de nanofiltration (NF) pour protéger la membrane d'OI. Cependant, les membranes de MF et d'UF peuvent éliminer la turbidité, les particules colloïdales et les matières organiques insolubles, ainsi que les polymères naturellement présents dans l'eau à traiter mais sont inefficaces vis-à-vis des petits solutés minéraux et organiques. Ainsi, actuellement, les pre-traitements physico-chimiques sont mis en œuvre essentiellement pour éliminer les composés inorganiques qui pourraient précipiter sur/dans la membrane de RO et des espoirs de limitation du recours à ces produits chimiques résident dans les performances du pre-traitement par membrane de NF.

A côté de cette problématique opérationnelle de la RO, il y a également celle de la détérioration de la source d'eau qui sera captée pour la préparation d'eau potable. Face à la pollution engendrée par les industries et les activités humaines et selon les législations des différents pays du globe, les effluents sont plus ou moins traités avant d'être relargués dans l'environnement. La qualité de l'eau traitée dépend forcément de la qualité de la ressource. Ainsi la problématique du dessalement qui visait à l'élimination des sels se déplace progressivement vers le nécessaire élimination des micro-polluants, en particulier organiques, présents dans la ressource. Les eaux saumâtres et l'eau de mer sont évidemment concernées dans certaines parties du globe et une recherche fondamentale est encore nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes de rétention des petites molécules organiques ($200-300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par les membranes de RO.

Objectifs de la thèse.

La maîtrise du colmatage des membranes de RO par les composés organiques est un problème majeur pour l'industrie du dessalement. L'une des solutions communément développées est de sélectionner des polymères aussi hydrophiles que possibles (polyamide) et lisses et, pour encore les améliorer, de les doper avec des additifs hydrophiles. En hydrophilisant une membrane polymère, on peut augmenter son flux. Grâce à une meilleure compatibilité avec l'eau la membrane oppose une résistance plus faible au transfert vers le perméat. En outre, une surface hydrophile peut adsorber des molécules d'eau et former une couche d'eau, ce qui retarde l'adsorption de molécules organiques qui

permet ensuite l'ancrage d'un colmatage plus important. L'hydrophilisation peut s'accompagner de variation de charge de surface ce qui influe également sur la sélectivité et les rétentions.

Les nanotubes de carbones (CNTs et MWCNTs) ainsi que l'oxyde de graphène (GO, moins onéreux) et ses dérivés font partis des matériaux au cœur des avancées actuelles dans la fabrication de membranes à matrice mixte (Polyamides (PA) et autres polymères). La littérature analysée a montré que GO permet effectivement de limiter le colmatage des membranes polymères par des molécules organiques mais les relations à la perméance et aux rétentions ne sont pas clairement comprises à l'heure actuelle.

L'oxyde de graphène a beaucoup été utilisé dans la modification des membranes polyamide d'osmose inverse et moins pour celle de membranes en PES, PSf et PVDF, qui étaient généralement dans le domaine de l'UF. Ces trois matériaux présentent l'avantage d'être plus résistants au chlore que les polyamides ce qui est un atout si l'on veut mettre en œuvre des désinfections par le chlore pour bloquer le développement des biofilms par exemple. Parmi ces 3 polymères la PES est le moins hydrophobe et donc le meilleur candidat à sélectionner si l'on cherche une alternative au PA (beaucoup plus hydrophile). A notre connaissance, il existe des membranes commerciales de NF en PES (contenant de la PVP) mais aucune membrane de RO et nous ne savons pas si cela est dû à une impossibilité ou non de la PES à former des films suffisamment denses. La mise au point d'une membrane PES exempt de PVP (son point faible actuel vis-à-vis de la désinfection oxydante) et suffisamment dense pour être utilisée en NF voire en RO pourrait être un atout en cas de succès.

La stratégie développée au cours de cette thèse a été de tenter de développer différentes sortes de membranes en couvrant la gamme d'intérêt pour le traitement d'eau de mer de la MF à l'OI avec pour dénominateur commun l'incorporation de GO sur ou dans différentes matrices.

Annnonce du plan de la thèse.

La recherche a été menée en différentes étapes et a couvert un certain nombre de tâches dans le procédé de dessalement, comme indiqué dans les différents chapitres et sections de cette thèse. Le mémoire de thèse comprend 5 chapitres. Un bref aperçu de ceux-ci est donné ci-dessous :

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui donne les informations générales nécessaires à l'étude. Il décrit la problématique et les solutions alternatives proposées. La méthodologie de recherche a été présentée en détaillant les méthodes utilisées pour atteindre les buts et objectifs de la recherche. Il décrit la nouveauté de la recherche et les avantages et impacts potentiels présentés par la technologie. Le chapitre se termine par une analyse qui replace notre travail dans son contexte.

Le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes utilisés au cours de la thèse. Dans ce chapitre on trouve les différents produits utilisés dans l'élaboration des membranes, les solutés, les processus qui ont été employés pour l'élaboration des membranes. La description des pilotes de filtration et les techniques d'analyses utilisées.

Le troisième chapitre décrit élaboration d'une couche d'ultrafiltration par greffage GO sur une membrane de MF élaborée à partir d'argile naturelle marocaine « low cost ». L'élaboration de la membrane prototype de graphène passe par deux étapes : (i) l'élaboration d'un support adapté et (ii) la réalisation du dépôt en graphène. Le support adapté sera un support en argile naturelle, pour diminuer les coûts et valoriser les ressources naturelles, ce support devrait également trouver une valorisation dans l'étape du prétraitement comme membrane de microfiltration. Ensuite, l'oxyde de graphène a été synthétisé et analysé par DRX. Ensuite le greffage de GO a été fait avec trois concentration (0.5 ; 1.0 et 1.5 g.L⁻¹). Les membranes ont été utilisé pour ultrafiltration de colorant chargé négativement de masse proche de 300 g.mol⁻¹.

Le quatrième chapitre parle de l'élaboration de membranes auto-supportées en PES avec de faibles teneurs en GO (0.001 et 0.002 wt%) et sans PVP. Elles ont été caractérisées en microscopie électronique à balayage, EDX, ATR-FTIR, AFM, et utilisées en filtration de solutions modèles de NaCl (15-35 g.L⁻¹), d'eau de mer reconstituée mais aussi de lait écrémé dilué (effluent modèle) et de petites molécules organiques de masse proches de 270 g.mol⁻¹ pour apprécier les rétentions et le pouvoir anti-colmatant. Notre choix a été de tester les membranes GO/PES et PES uniquement dans la gamme de pression de NF/OI applicable à l'eau de mer. En outre la résistance au chlore a été spécifiquement étudiée pour combler un des manques soulignés par l'analyse de la littérature.

Le cinquième chapitre décrit l'impact de NaCl et de l'eau de mer sur le rejet de petites molécules organiques chargées en osmose inverse. Ayant conscience que quel que soit le prétraitement, il y aura toujours une possibilité d'avoir des composés organiques dans la solution d'alimentation de la RO, et pour contribuer à la réflexion collective sur la rétention des polluants organiques solubles présents dans l'eau de mer, nous avons sélectionnés 2 molécules organiques modèles (un colorant anionique et une vitamine cationique) sensiblement de même masse molaires (# 270 g.mol⁻¹) et d'hydrophobie proches et avons étudiés leurs rétentions par une membrane de RO commerciale en polyamide, en présence de NaCl (15- 35 g.L⁻¹) et d'eau de mer reconstituée à partir de sels commerciaux pour aquarium d'eau de mer.

Chapitre 1

«Bibliographie»

Chapitre 1 : Bibliographie.

1.1 Les ressources en eau sur terre.

L'accès à l'eau est un besoin fondamental de l'existence humaine. Elle est un constituant vital pour le développement de la société et des écosystèmes. Le droit à l'eau est considéré par plusieurs auteurs et organisations comme une condition préalable à la réalisation de tous les autres droits fondamentaux, tels que la nourriture, le logement, la santé et le niveau de vie [1]. Environ 70% de la surface de la terre est recouverte d'eau. Cependant, 97% de cette eau est salée, car elle provient des mers et des océans. Seulement 3% de l'eau de la terre est de l'eau douce. L'eau douce est une eau contenant moins d'un gramme par litre de sels, de métaux et d'éléments nutritifs. Sa majeure partie provient de sources souterraines et des glaciers : 0,3 % provient des eaux de surface telles que les rivières, les lacs et les tourbières alors que 0,9 % provient des précipitations sous forme de pluie ou de neige [2]. La répartition de l'eau sur la terre est illustrée dans la **figure 1-1**.

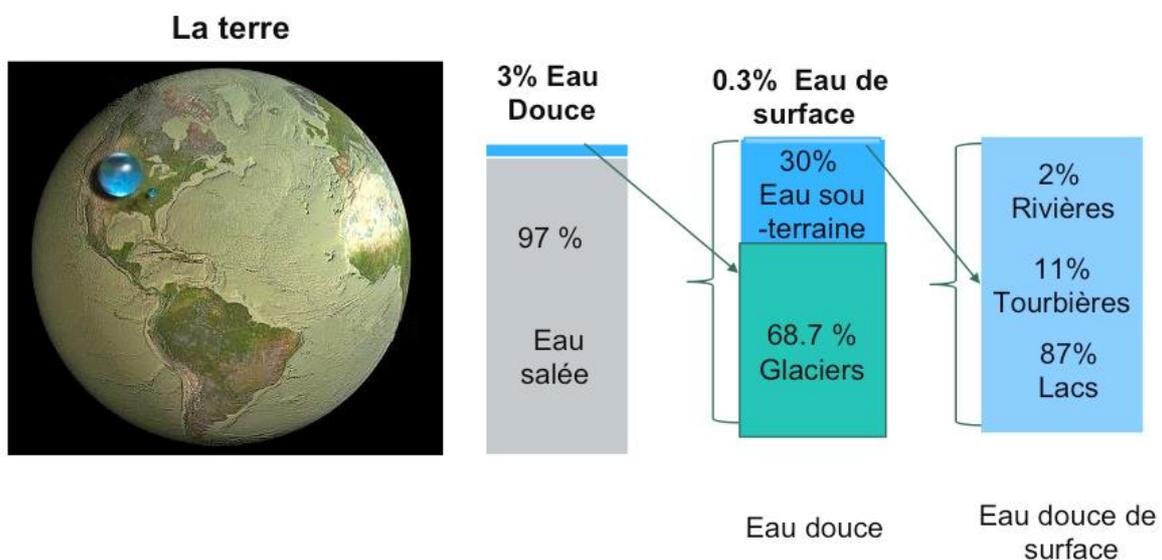


Figure 1-1: Répartition de l'eau sur la terre, modifié depuis [3].

1.1.1 La pénurie de l'eau dans le monde.

Dans un rapport publié en 2017, l'organisation mondiale de la santé (OMS) indique que 2,1 milliard de personnes n'ont pas accès à l'eau potable à domicile, alors que 4,4 milliards de personnes ne disposent pas de moyens d'assainissement satisfaisants [4].

Le terme « pénurie d'eau » désigne généralement l'inadéquation entre la demande et l'offre de ressources en eau douce, étant donné un horizon temporel et une échelle spatiale prédéterminés [5,6]. Bien que les termes pénurie d'eau et sécheresse soient souvent utilisés d'une manière liée, elles se réfèrent à des phénomènes très différents [7]. D'une part, la sécheresse est un phénomène naturel qui indique un écart négatif temporaire par rapport aux valeurs hydrologiques moyennes (précipitations, humidité du sol, ruissellement) dans un temps et espace donné. D'autre part la pénurie d'eau est considérée comme une construction d'origine humaine, faisant référence à un déséquilibre récurrent des ressources en eau douce qui résulte d'une surutilisation de l'eau par rapport à la quantité d'eau disponible [7]. Les sécheresses peuvent évidemment agir comme déclencheur de pénurie d'eau, mais elles ne sont pas en soi une condition préalable. Cependant, même en absence de sécheresse, une surutilisation des ressources en eau douce peut entraîner une pénurie d'eau. Les régions pauvres en eau ne sont pas nécessairement situées dans des zones sèches mais sont des zones dans lesquelles le

niveau d'exploitation de l'eau représente une part importante de la base de ressources. Cette situation conduit alors au risque de déséquilibres entre la demande et l'approvisionnement naturel en eau. Les pénuries en eau touchent une grande partie de l'Afrique du nord, du Moyen-orient, certaines parties de l'Europe du Sud, les États-Unis, ainsi que certains pays d'Asie comme la Chine et l'Inde [8]. Ainsi selon les données de L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), 45 pays dans le monde souffrent de pénurie d'eau selon les seuils définis par les Nations Unies (**figure 1-2**). Les problèmes de pénurie en eau ont d'abord été induits par la surutilisation des eaux de surface [9]. Ainsi, les prélèvements mondiaux en eau au cours du 20^{ème} siècle ont augmenté de 600 à 3900 km³ par an, en raison d'une croissance de la population mondiale mais aussi en raison d'une gouvernance maladroite de l'eau dans certaines régions et pays [10]. Par la suite, le problème de l'eau s'est aggravé avec l'épuisement des ressources en eaux souterraines [11]. Entre 1960 et 2010, les extractions des eaux souterraines ont fortement augmenté, passant de 372 à 952 km³ par an [12]. L'une des conséquences de cette surutilisation des ressources en eau naturelles a été le déclin de la biodiversité des écosystèmes aquatiques. De plus, à l'avenir, le changement climatique va affecter davantage la disponibilité de l'eau et ceci de manière inégale sur les différents continents du monde, renforçant ainsi les inégalités spéciales [13].

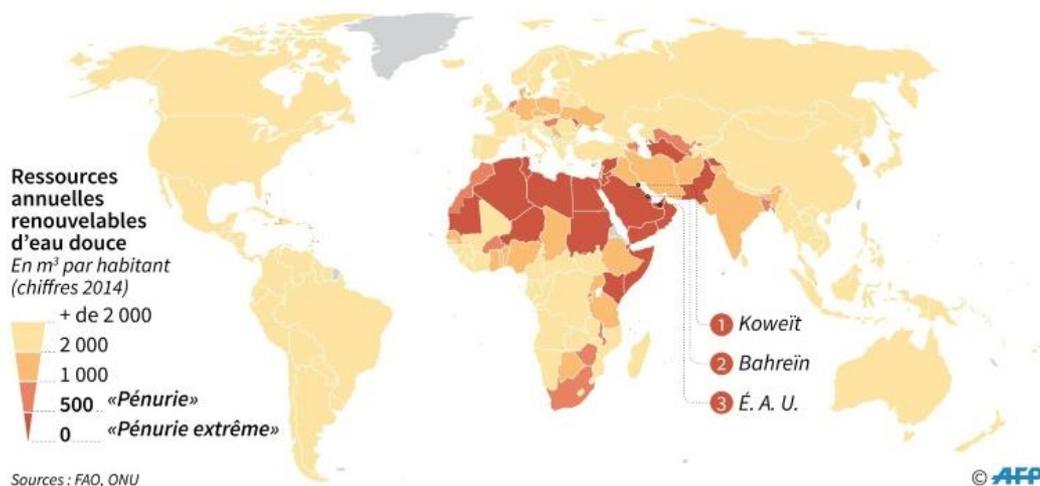


Figure 1-2 : Pénurie d'eau dans le monde, données de la FAO (2014) [14].

L'utilisation efficace et durable des ressources en eau est la base du maintien du développement social et économique et une des clés d'une bonne gestion environnementale. L'industrie agricole utilise la plus grande quantité d'eau. Ainsi, la production agricole représente plus de 80% des prélèvements mondiaux d'eau [15]. De plus, Yang et al. [16], à partir d'une analyse de la disponibilité en eau, des importations et de la sécurité alimentaire, ont conclu qu'il existe un seuil d'environ 1500 m³ d'eau par habitant et par an en dessous duquel il devient plus économique pour les pays d'importer leurs céréales pour combler le déficit national. Les pays d'Afrique et d'Asie qui seront inférieurs à ce seuil en 2030 sont indiqués dans le **tableau 1-1**. Ces pays sont principalement dans la région Afrique du nord et moyen Orient, mais aussi Afrique subsaharienne et Asie de l'ouest. La plupart des pays dont les ressources en eau étaient inférieures au seuil étaient riches en pétrole et / ou avaient un PIB supérieur au niveau de faible revenu. Par conséquent, la capacité, pour ces pays à acheter des produits alimentaires sur le marché international leur avait permis de compenser leur déficit hydrique et ainsi de satisfaire la demande intérieure. Cependant, dans le futur, la situation risque de devenir de plus en plus incertaine. En effet, beaucoup de pays qui sont tombés sous ce seuil n'ont pas forcément les moyens d'acheter des céréales.

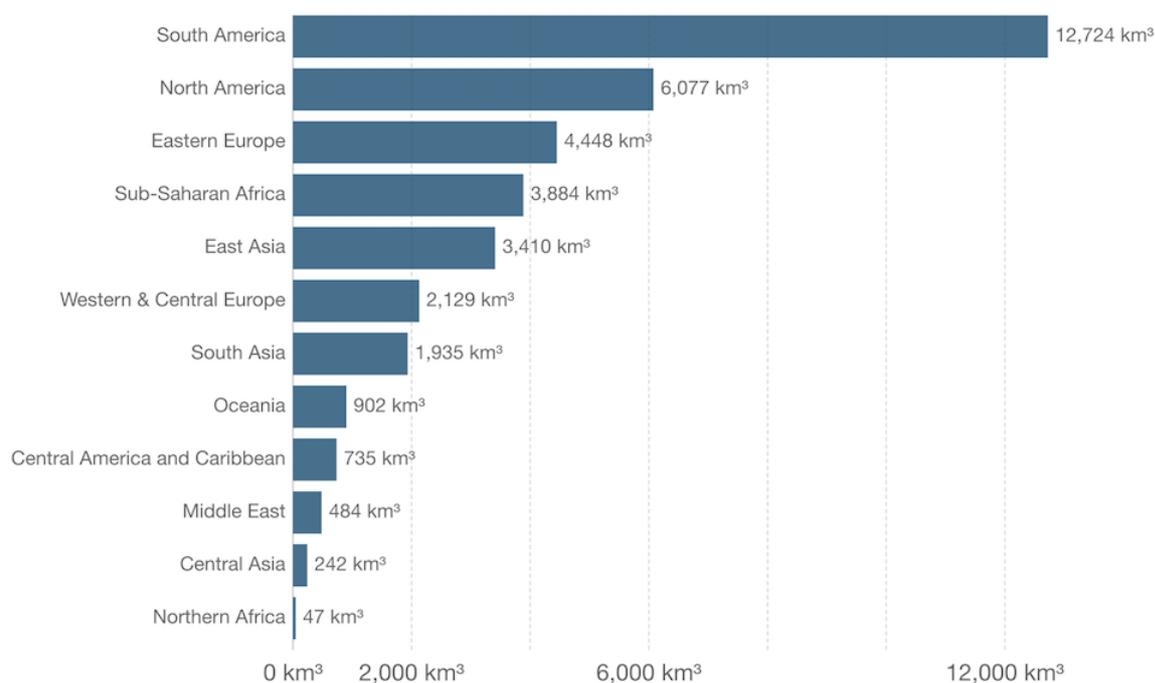
Tableau 1-1 : La liste des pays d’Afrique et d’Asie disposant de ressources en eau douce renouvelables en dessous du seuil calculé de 1500 m³/ année par habitant, source [16].

Afghanistan	Egypt	Kenya	Niger	Tanzania
Algeria	Eritrea	Korea Republic	Nigeria	Togo
Burkina Faso	Ethiopia	Lebanon	Pakistan	Tunisia
Burundi	India	Libya	Rwanda	Uganda
Cape Verde	Iran	Malawi	Saudi Arabia	Emirates
Comoros	Israel	Maldives	Somalia	Yemen

1.1.2 Disponibilité en eau

Malgré l’importance du problème de la pénurie en eau, il n’y a pas de consensus sur la manière de définir la pénurie d’eau ou de la mesurer. Ainsi, dans différents rapports la pénurie en eau peut-être quantifier de différentes manières, même si le même terme est utilisé. Cependant, l’une des mesures les plus couramment utilisées, et dont le concept est accepté par de grandes organisations telles que les Nations Unies, est l’indicateur de Falkenmark [17] (indice de stress hydrique). Cette méthode définit la pénurie d’eau en termes de ressources en eau totales disponibles pour la population d’une région. Cet indicateur quantifie la quantité d’eau douce renouvelable disponible pour chaque personne chaque année dans un pays ou une région donnée. Si la quantité d’eau renouvelable dans un pays est inférieure à 1 700 m³ par personne et par an, ce pays serait soumis à un stress hydrique. En dessous de 1 000 m³, on dit qu’il connaît une pénurie d’eau et, en dessous de 500 m³, c’est la rareté absolue de l’eau. Cependant, cette méthode ne tient compte que de l’eau renouvelable provenant des précipitations ou de la neige. L’approximation peut donc être généreuse compte-tenu de l’épuisement des nappes phréatique et du dessèchement des rivières dans de nombreux endroits du monde. Cette méthode est cependant intéressante car les données nécessaires pour calculer l’indicateur de Falkenmark sont largement disponibles.

Le stress hydrique est défini en fonction des prélèvements d’eau douce par rapport aux ressources renouvelables d’eau douce disponibles. Il donne une indication de la mesure dans laquelle un pays pourrait être proche de dépasser les ressources renouvelables d’un bassin hydrologique et donc être dans une situation de pénurie en eau. Si l’utilisation d’eau dépasse les ressources disponibles, un pays extrait alors au-delà du taux auquel les aquifères peuvent être reconstitués. La **figure 1-3** montre les ressources en eau douce internes renouvelables se référant à la quantité d’eau douce interne provenant des bassins versants et recharge des nappes phréatiques pour différentes régions. D’après cette figure on peut voir que, par exemple, l’Afrique du nord qui est une région avec 247 millions d’habitants à 270 fois moins de ressources en eau douce internes renouvelable que l’Amérique du sud, qui quant à elle a 422 millions d’habitants.



Source: Water resources by continent - FAO AQUASTAT

OurWorldInData.org/water-access-resources-sanitation/ • CC BY

Figure 1-3 : les ressources en eau douce internes renouvelable par région, données de la FAO [18].

La **figure 1-4** fournit une mesure des niveaux de stress hydrique, par pays, à travers le monde. Celui-ci est mesuré sur la base des prélèvements d'eau douce en proportion des ressources renouvelables. Le World Resources Institute catégorise le stress hydrique en 5 catégories [19] :

- Un prélèvement de moins de 10% des ressources : un stress hydrique faible.
- Un prélèvement entre 10 à 20% des ressources : un stress faible à moyen.
- Un prélèvement entre 20 à 40 % des ressources : un stress moyen à élevé.
- Un prélèvement entre 40 à 80 % des ressources : un stress élevé.
- Un prélèvement de plus de 80 % des ressources : un stress extrêmement élevé.

Comme indiqué dans la **figure 1-4** plusieurs pays d'Afrique du Nord, du Moyen-Orient, et d'Asie du Sud connaissent des niveaux de stress hydrique extrêmement élevés. Les pays qui ont un taux de prélèvement supérieurs à 100 % sont la Libye, la Syrie, l'Égypte, le Pakistan, l'Arabie Saoudite et les Émirats Arabes-Unis. Ces pays extraient alors de manière non durable des sources aquifères existantes ou produisent une grande partie de l'eau à partir du dessalement d'eau de mer ou saumâtre.

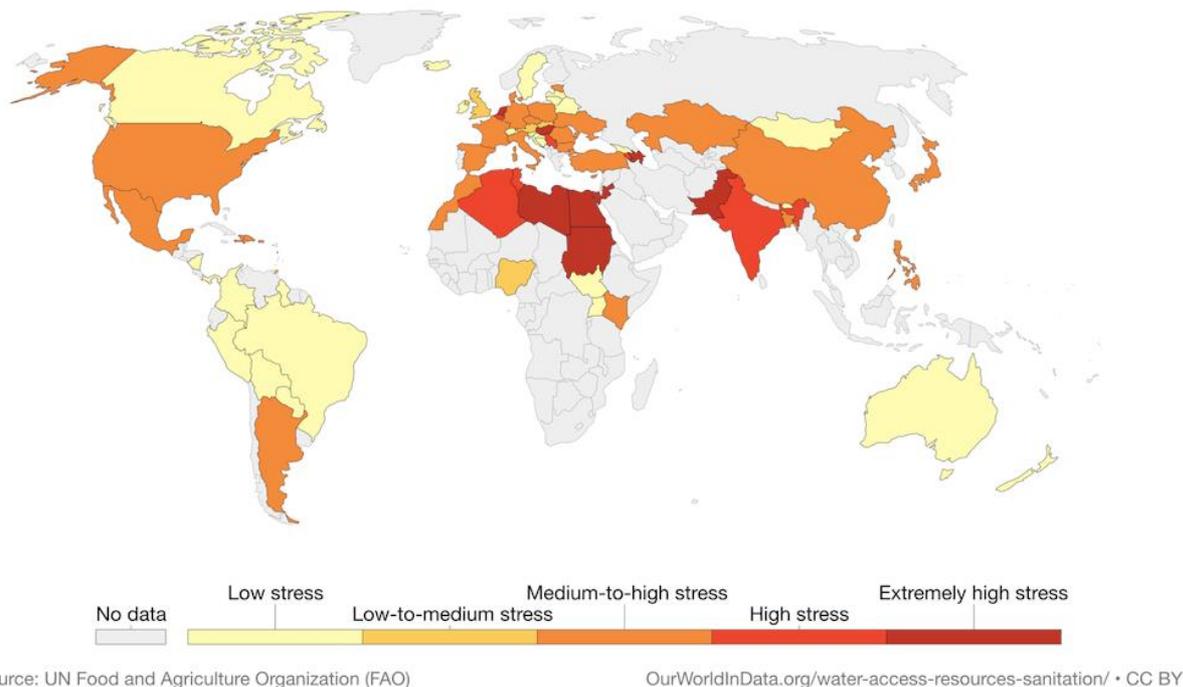


Figure 1-4 : Mesure des niveaux de stress hydrique par pays à travers le monde [20].

Le stress hydrique risque de s'aggraver dans le futur. En effet, la population mondiale devrait augmenter chaque année durant les prochaines années et décennies [21] et la demande en eau augmentera donc également. De plus, d'autres causes sont déjà en train d'aggraver la situation tel que le changement climatique, la pollution ou encore la mauvaise gestion de l'eau.

1.2 Le dessalement, une des solutions à la pénurie d'eau.

L'une des solutions à la pénurie d'eau peut être le dessalement. Le dessalement est le processus d'élimination des sels dissous de l'eau, créant ainsi de l'eau douce à partir d'eau de mer ou saumâtre. Le dessalement est utilisé depuis des milliers d'années. Ainsi, les marins grecs faisaient bouillir de l'eau pour évaporer l'eau douce du sel [22]. Aujourd'hui, il y a environ 17 000 usines de dessalement dans plus de 150 pays à travers le monde, desservant plus de 300 millions de personnes [23].

1.2.1 Technologies pour le dessalement de l'eau de mer.

Historiquement, les méthodes de dessalement thermiques, mettant en œuvre des processus de changement de phase, ont été les premiers à être utilisés pour produire de l'eau douce à partir d'eau salée [22]. Le processus thermique est basé sur des processus de distillation : l'eau de mer est chauffée pour en vaporiser une partie, et est ensuite condensée pour obtenir de l'eau douce. Les sels n'étant pas volatiles, l'eau est ainsi dessalée. Les principales technologies industrielles thermiques sont la distillation à multiple-effets (multiple-effect distillation, MED) et la distillation flash multi-étages (multi-stage flash distillation, MSF) [24]. Le processus MED se compose de plusieurs étapes ou étages (**figure -1-5**). Dans chaque étape, l'eau d'alimentation est chauffée par de la vapeur dans des tubes, généralement en y pulvérisant l'eau saline. Une partie de l'eau s'évapore, et cette vapeur s'écoule alors dans les tubes de l'étape suivante, chauffant et évaporant plus d'eau. La vapeur primaire est utilisée pour générer une vapeur secondaire à une pression inférieure qui alimente les effets suivants où le processus est répété. Pour la MSF, (**figure 1-6**) l'eau de mer est évaporée en réduisant la pression de l'eau chauffée. La récupération de chaleur est établie en utilisant cette eau distillée comme source de chauffage pour l'alimentation entrante et le chauffage régénératif sont utilisés pour pousser l'eau

de mer à l'intérieur de chaque chambre flash. Ces processus thermiques utilisent principalement les combustibles fossiles comme énergie thermique [25,26], ce qui constitue, malheureusement, une énergie relativement polluante. En moyenne, la production de 1000 m³ d'eau douce par la technologie de dessalement thermique consomme environ 5 tonnes de pétrole brut et produit environ 10 tonnes de dioxyde de carbone ou environ 5000 m³ de gaz à effet de serre [27].

Cependant, en raison de leur haute efficacité énergétique et avec les progrès des technologies membranaires ces dernières décennies, qui permettent de produire une eau douce de qualité, avec une bonne durabilité et aussi une adaptation aux énergies récupérables, les procédés membranaires sont désormais considérés comme étant la technique de référence pour le dessalement [24]. De nombreux procédés à base de membranes comme l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF) ont été utilisés pour le traitement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre. De plus, la distillation membranaire (DM) a été largement étudiée à l'échelle du laboratoire pour la production d'eau douce et récupération des cristaux de la solution de saumure concentrée et devient une technologie très prometteuse dans le dessalement à l'échelle industrielle, notamment pour le traitement des concentrats d'OI [28]. Les principaux avantages et inconvénients de ces différents procédés de dessalement sont présentés dans le **Tableau 1-3**.

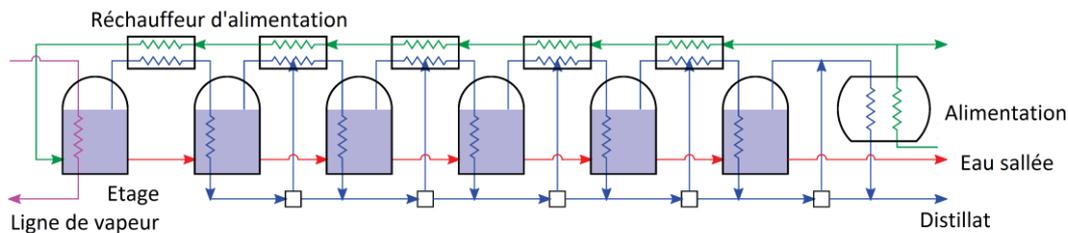


Figure 5 : Schéma représentatif de multiple-effect distillation, modifié depuis [29]

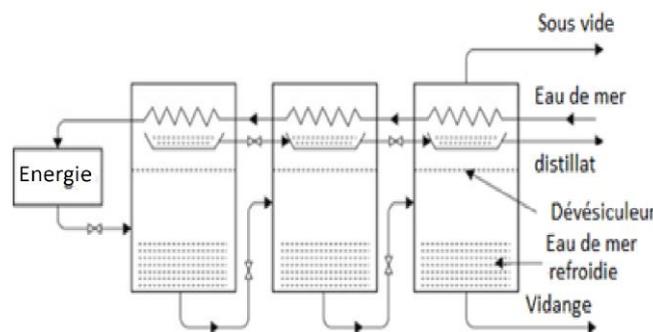


Figure 1-6 : Schéma représentatif de multi-stage flash distillation, modifié depuis [30]

Tableau 1-3 : Les principaux avantages et inconvénients de MED, MSF, OI/NF, MD.

	Avantages	Inconvénient
MED	<ul style="list-style-type: none"> → Peut fonctionner entre 0% et 100% de la capacité total. → Peut être combiné avec des sources d'énergie renouvelable qui fournissent de l'énergie intermittente. → Ne nécessite pas de prétraitement de l'eau de mer et tolère les variations de composition de l'eau de mer 	<ul style="list-style-type: none"> → Incompatible avec des sources de chaleur à température plus élevée que 70°C en raison de problèmes d'entartrage lors de l'évaporation du spray.
MSF	<ul style="list-style-type: none"> → Peut traiter de l'eau salée jusqu'à 70 000 mg.L⁻¹. 	<ul style="list-style-type: none"> → Ne peut pas fonctionner à moins de 60% de sa capacité. → Ne convient pas pour combiner avec des énergies renouvelables qui ont des approvisionnements énergétiques intermittents. → Forte consommation énergétique.
OI/NF	<ul style="list-style-type: none"> → S'adapte facilement aux conditions locales. → La taille de l'usine est modulaire → Le coût est 25% plus faible que les options thermiques 	<ul style="list-style-type: none"> → Nécessite des prétraitements complets. → Colmatage des membranes.
MD	<ul style="list-style-type: none"> → Récupération de chaleur perdue et/ou couplage avec énergie solaire → Taux de rejet théorique de 100 % → Pas besoin de produits chimique 	<ul style="list-style-type: none"> → Coût initial élevé → Colmatage des membranes, risque de mouillage

La technologie de l'osmose inverse domine actuellement le marché du dessalement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre. Plus de la moitié de la capacité totale de dessalement installée dans le monde est basée sur cette technologie [31]. La majorité de la capacité de dessalement par voie thermique ou membranaire est située au Moyen-Orient où l'eau de mer est abondante et l'eau douce est rare. Cependant le dessalement est régulièrement effectué dans le monde entier avec une croissance importante, au cours de la dernière décennie, en Méditerranée, en Asie et en Amérique [32].

1.2.2 Unité de dessalement utilisant l'OI.

L'unité de dessalement typique (**figure 1-7**) est composée d'un prétraitement visant à limiter le pouvoir colmatant de l'eau à traiter, d'une séparation membranaire par OI, et d'un post-traitement afin de rendre l'eau agréable au goût et non corrosive ainsi que pour répondre aux exigences sanitaires.

Enfin, elle comprend également une unité de distribution de l'eau produite (généralement gérée par la société locale de l'eau) et un système de décharge du concentrat produit par l'OI [49].

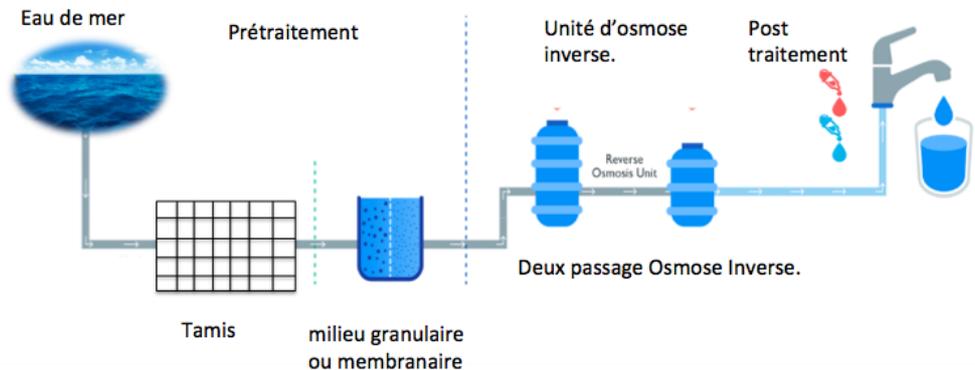


Figure 1-7 : Unité de dessalement OI, adapté de [50].

1. Prétraitement :

L'objectif principal du système de prétraitement est d'éliminer les contaminants colloïdaux, organiques, minéraux et microbiologiques contenus dans l'eau de mer afin d'empêcher leur accumulation à la surface des membranes d'OI et ainsi entraîner leur colmatage. La quantité et la nature des colmatants contenus dans l'eau à traiter dépendent du lieu et du type de prélèvement de l'eau. Le colmatage des membranes entraîne une diminution de leur productivité augmentant ainsi la fréquence des nettoyages et donc diminuant la durée de vie des membranes. Cela augmente donc le coût total de production de l'eau à cause du remplacement du module membranaire [51]. La sélection de la technologie de prétraitement la plus appropriée, pour une usine donnée, doit être basée sur une analyse complète des performances et du coût du cycle de vie. Le prétraitement est effectué soit par filtration dans sur media filtrant dite prétraitement conventionnel ou par technologie membranaire qui est un plus récent.

a) Prétraitement sur media filtrant.

Pour le prétraitement sur media filtrant (**figure 1-8**) l'eau d'alimentation est dans premier temps chlorée puis préfiltrée. Le pH est ensuite ajusté, et viennent ensuite les étapes de coagulation, floculation, flottation, sédimentation et enfin la filtration granulaire unique/multimédia et les étapes de filtration par cartouche [52].

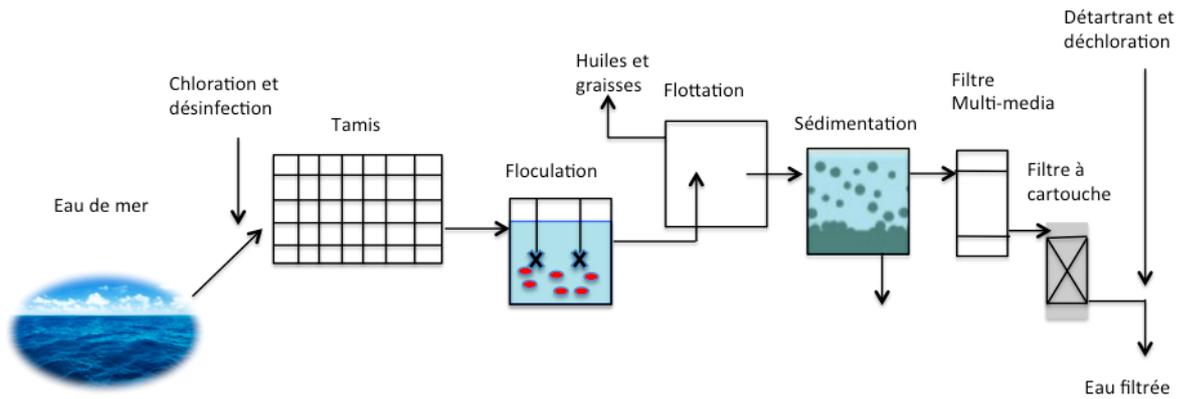


Figure 1-8 : Prétraitement sur media filtrant, adapté de [52].

Chloration, Tamis.

La chloration est une étape nécessaire pour empêcher la croissance de biofilm, responsable du colmatage des membranes. L'addition du chlore à l'eau de mer se fait au moyen d'hypochlorite de sodium ou de chlore gazeux [24]. Pour éliminer les particules abrasives présentes dans l'eau de mer et qui peuvent endommager les membranes, un tamis d'ouverture moyenne de 200 μm est utilisé, le tamis est maintenu en inclinaison pour éviter qu'il soit colmaté rapidement. Les plus grosses particules et les algues sont arrêtés au niveau des grilles et sont raclés automatiquement par un râteau mécanique [47]. Cependant, il est nécessaire de mettre en place un processus de déchloration en amont de l'étape d'OI. En effet, la présence de chlore résiduel dans l'eau à filtrer entraîne des réactions d'oxydation et d'hydrolyse des matériaux membranaires conduisant ainsi à leur dégradation.

Coagulation-floculation et ajustement du pH

Les étapes de coagulation et de floculation permettent d'éliminer les impuretés colloïdales, les particules en suspension et certaines bactéries de l'eau de mer [53]. En raison de la présence de petites particules en suspension, la turbidité de l'eau de mer peut être supérieure à 30 NTU [52]. Un coagulant est ajouté pour neutraliser les particules chargées négativement présentes dans l'eau de mer. Les coagulants les plus couramment utilisés sont les sels de fer comme le sulfate de fer et le chlorure de fer [54]. Selon la solubilité des coagulants dans l'eau de mer, de l'acide sulfurique est ajouté pour maintenir le pH à 5.5–6 et ainsi optimiser la formation de floccs [55]. En effet, les performances des membranes OI sont meilleures à faible pH (moins de risque de colmatage par formation précipitation des sels). Le coagulant (polymères anioniques en général) neutralise les particules chargées et leur permet ainsi de se rapprocher et donc de former de gros agrégats. L'eau passe ensuite à travers le bassin de floculation où les agrégats s'agglomèrent afin de former des floccs éliminés par sédimentation. Il est néanmoins important d'optimiser la dose de coagulant utilisée. En effet, le surdosage des coagulants utilisés pour le prétraitement de l'eau de mer est l'une des causes les plus fréquentes du colmatage des membranes OI. En cas de surdosage, le coagulant s'accumule sur les installations en aval et peut provoquer un colmatage rapide des membranes [56].

Flottation.

Le processus de flottation peut être utilisé en cas de perturbations de la qualité de l'eau de mer brute (pics de turbidité, prolifération d'algues (« bloom algaux ») ou contamination par les hydrocarbures).

Le processus de flottation conventionnellement utilisé est la flottation à air dissous. Durant la flottation, des bulles d'air sont créées au fond du réacteur [57]. Ces bulles d'air transportent avec elles les particules légères et les substances organiques jusqu'à la surface de l'eau qui est ensuite raclée. La matière flottante à la surface du réservoir est ainsi éliminée et l'eau à faible turbidité est recueillie au fond du réservoir.

Sédimentation

La sédimentation est un processus de traitement dans lequel l'eau pénètre dans le bassin de sédimentation et le traverse à une vitesse réduite pour provoquer la sédimentation des particules en suspension par gravité. L'étape de sédimentation est généralement placée après les réacteurs de coagulation et floculation afin que les floccs formés au cours du processus soient déposés au fond du bassin de sédimentation après un temps de rétention optimal [52]. Si l'eau de mer source à une forte turbidité, les bassins de sédimentation conventionnels sont couplés à des plaques à lamelles (décanteurs lamellaires) permettant ainsi d'augmenter la surface de sédimentation et ainsi de produire de l'eau ayant un niveau de turbidité souhaité. Les décanteurs lamellaires sont constitués de plaques inclinées sur lesquelles les floccs se déposent et dérivent vers la partie inférieure du bassin de sédimentation. L'eau clarifiée est récupérée en surface au moyen de déversoirs.

Média filtrant

Les lits de filtrations sont généralement constitués de deux couches de média filtrant. La première couche est une couche de 0,4 à 0,8 m d'anthracite superposée à une seconde couche de 1,0 à 2,0 m de sable [56]. Les unités de filtration granulaires à deux étages sont utilisées lorsque l'eau de mer contient des niveaux élevés de matière organique, de teneur en algues et de matières en suspension. La première étape est conçue pour éliminer les solides et les matières organiques de taille importante tandis que la deuxième étape consiste à retenir les solides de plus petite taille, le limon. Les matières organiques solubles sont éliminées par biofiltration, pour éviter le colmatage du media filtrant.

b) Prétraitement par filtration membranaire.

Le procédé de prétraitement conventionnel a été largement utilisé pour le dessalement de l'eau de mer. Cependant, les colloïdes et les particules en suspension résiduelles après le prétraitement conventionnel contribuent au colmatage des membranes d'OI [58]. Par conséquent, l'utilisation de membranes de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) pour le prétraitement de l'eau de mer a progressivement gagné en attention durant ces 20 dernières années [59]. Ainsi, la mise en œuvre efficace de plusieurs procédés de prétraitement par UF, depuis le début du 21^{ème} siècle, a conduit à la construction de nombreuses usines de dessalement avec prétraitement par UF notamment en Espagne, Chine, à Singapour, aux Émirats arabes unis, en Arabie Saoudite... [60]. Une usine de dessalement d'eau de mer avec prétraitement membranaire **figure 1-9** comprend des tamis gros et fins de 2mm, des micro-tamis de 100 µm pour éliminer les particules fines et des systèmes de membranes UF ou MF [61]. Les systèmes membranaires peuvent être catégorisés en deux types. Pour le premier, la différence de pression transmembranaire est créée par une pompe alors que, pour le second, elle est créée par gravité. Lorsqu'une pompe est utilisée une pression entre 0,2 à 2,5 bar est appliquée [62]. Les systèmes entraînés par gravité utilisent des modules membranaires immergés dans les réservoirs subissant une légère pression allant de 0,2 à 0,5 bar [61]. La MF et l'UF se sont révélés très efficaces pour l'élimination de la turbidité ainsi que pour l'élimination des matières organiques non solubles et colloïdales contenues dans l'eau de mer source. La turbidité peut être diminuée de manière constante en dessous de 0.1 NTU et les niveaux SDI (Slit Density Index, indice permettant

d'évaluer le pouvoir colmatant d'une eau à traiter par OI) atteints sont généralement inférieurs à 3 (un SDI inférieur à 2 indique qu'aucun prétraitement de filtration supplémentaire n'est nécessaire). L'efficacité des processus de microfiltration et ultrafiltration sont quantifiés par la valeur du flux de de perméat ainsi que sa qualité (turbidité et valeurs de SDI) [63].

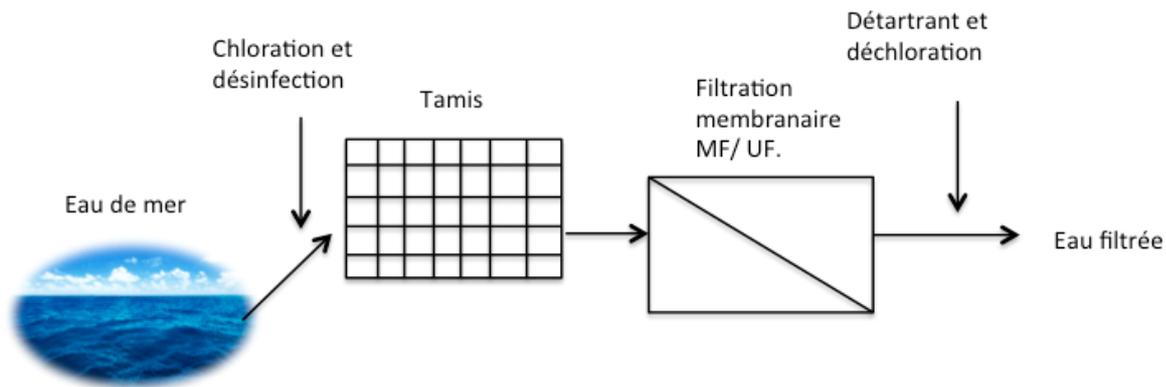


Figure 1-9 : Une usine de dessalement d'eau de mer avec prétraitement membranaire.

2. Osmose inverse :

Les usines d'osmose inverse d'eau de mer peuvent fonctionner avec une ou deux passes d'OI, voir plus dans certaines usines. Les premières usines de dessalement d'eau de mer étaient conçues avec deux passes d'OI. Le choix entre une ou deux passes d'OI dépend de plusieurs facteurs : les caractéristiques de l'eau d'alimentation (température, composition et de la teneur totale en sels), le coût énergétique et les spécifications de l'eau à produire. La conception la plus simple d'un système OI pour le dessalement de l'eau de mer consiste en un système à deux passes, la première passe est un réseau de membranes RO à eau de mer haute pression et la deuxième passe est une étape de (polissage) RO à basse pression (membranes de type « eaux saumâtres»). La première passe permet alors généralement un taux de récupération de l'ordre de 35 à 45%, tandis que la deuxième passe fonctionne à des taux de récupération proches de 90% [64]. Pour l'eau saumâtre aussi, la conception la plus simple est un système à deux passes, chaque passe ayant une récupération de 50 à 60%, atteignant une récupération totale du système de 70 à 85% [64].

3. Post traitement :

Le perméat des membranes d'OI est légèrement acides, avec un faible pouvoir tampon et très peu concentré en calcium et magnésium. Ces composants minéraux, qui sont éliminés par les membranes d'OI, sont nécessaires pour l'eau potable. L'eau dessalée est corrosive en raison de son faible pH. Ainsi, l'eau dessalée doit subir un processus de post-traitement afin de résoudre cette carence en minéraux et ajuster légèrement son pH pour la rendre plus alcaline. L'alcalinité aide à stabiliser le pH de l'eau pendant la distribution et l'utilisation. Si le TDS (total dissolved solids) est trop faible l'eau dessalée peut-être mélangée avec une eau naturelle pour augmenter la salinité [65]. Augmenter la concentration en calcium et magnésium est nécessaire pour obtenir le goût typique de l'eau potable et aussi pour prévenir la corrosion. Le perméat est également désinfecté au moyen d'hypochlorite de sodium ou de chloramines [64].

1.2.3 Aspect énergétique du dessalement.

L'OI est largement considérée pour les applications avec les énergies renouvelables en raison de sa faible consommation d'énergie comparativement à d'autres techniques de dessalement [24]. L'énergie requise pour le processus de dessalement par OI peut être décomposée en deux éléments. Premièrement, l'énergie requise pour le processus d'OI à proprement parler. Cette énergie dépend de l'efficacité des pompes et des membranes, de la qualité de l'eau, et du dispositif de récupération d'énergie utilisée. Elle peut varier de 1.7 à 2.5 kWh.m³. Deuxièmement, l'énergie requise pour le processus de prétraitement et les processus secondaires (services électriques de la station de dessalement, pompage de l'eau d'alimentation) [64]. L'énergie électrique pour faire fonctionner l'usine d'OI, peut être générée directement à partir des énergies renouvelables par des convertisseurs d'énergie solaire, éolienne ou marémotrice dans certain cas. L'énergie éolienne et marémotrice peut être utilisée directement pour produire un mouvement mécanique pour entraîner la pompe haute pression. Cependant, l'énergie éolienne ne peut pas être utilisé directement pour l'osmose inverse, elle a besoin d'une source d'énergie électrique pour piloter le système de contrôle en raison de la haute pression osmotique [65]. La consommation d'énergie dans un système OI est liée à la puissance requise pour pomper l'eau. L'eau de mer est fortement concentrée en sel et plus la concentration en sel est élevée, plus la pression et la puissance de pompage nécessaires pour produire le flux de perméat souhaité sont élevées ; la pression pour pomper l'eau de mer peut monter jusqu'à 70 bar. Cependant, il existe des systèmes de récupération d'énergie, si par exemple 40% de l'eau de mer passe à travers la membrane d'OI, l'énergie des 60% qui ne traversent pas la membrane peut être récupérée par un système de récupération d'énergie, ce système de récupération d'énergie a pour but d'économiser la dépense énergétique, ce qui peut faire baisser le coût énergétique totale [66].

La prédominance de l'osmose inverse dans le dessalement de l'eau de mer, est en grande partie liée de son efficacité énergétique. Les usines d'OI fonctionnent à faible consommation d'énergie spécifique allant de 2 à 4 kWh.m⁻³, pas loin de la limite thermodynamique d'environ 1 kWh.m⁻³ pour l'eau de mer [67]. Par conséquent, les émissions de CO₂ des usines d'OI d'eau de mer sont les plus faibles par rapport aux autres procédés de dessalement, allant de 1.7 à 2.8 kgCO₂ .m⁻³ [68]. Les émissions de CO₂ pour le dessalement flash multi-étapes (MSF) vont de 15,6 à 25 kgCO₂.m⁻³ et de 7 à 17.6 kgCO₂.m⁻³ pour la distillation multi-effets (MED) [68].

Dans la seconde moitié des années 1990, un module membranaire d'osmose inverse type (100-cm (8-inch) avait une productivité standard de 18 à 22 m³/jour et un rejet de sel de 99.6%. En 2003, plusieurs fabricants de membranes ont introduit des membranes d'eau de mer à haute productivité capables de produire 28 m³/jour avec un rejet de sel de 99.75%. Un an plus tard, des membranes d'eau de mer à productivité encore plus élevée 34 m³/jour et 99.7% ont été commercialisé. Au cours des 10 dernières années, des membranes ont été commercialisé combinant une productivité de 55 m³/jour et un rejet supérieur à 99.7 % [69].

L'un des facteurs clé qui a contribué à la diminution de la consommation d'énergie de dessalement de l'eau de mer au cours des 10 dernières années est l'avancement de la technologie des membranes en osmose inverse [49]. Les membranes en 2020 ont une perméabilité et une rétention améliorée. Aujourd'hui les membranes sont assemblées d'une manière optimiser de telle sorte à avoir le plus de surface de filtration dans le moins d'espace possible.

1.2.4 Avantage et inconvénient du dessalement de l'eau de mer par osmose inverse.

Pour réduire la pression sur les approvisionnements en eau douce, l'utilisation de la plus grande ressource en eau du monde, l'eau de mer, semble être une solution gagnante. Alléger le fardeau des

approvisionnement en eau douce tels que les rivières, les aquifères, les eaux de pluie et les lacs souterrains bénéficiera, non seulement à l'approvisionnement en eau potable, mais libérera également une partie de cette eau à des fins agricoles. Néanmoins, il existe encore certaines limitations.

Comme mentionné précédemment, les membranes d'OI se sont nettement améliorées en termes de rejet de sel et de perméabilité [69]. Néanmoins, le colmatage des membranes d'OI est toujours un défi majeur inévitable pour une performance fiable dans le dessalement de l'eau de mer. Le colmatage implique des phénomènes tels que l'adsorption, l'accumulation ou la précipitation de constituants organiques et inorganiques, se produisant à la surface de la membrane par différents mécanismes [70]. Les membranes d'OI sont sujettes au colmatage biologique, organique et l'entartrage inorganique. Les impacts négatifs du colmatage de ces membranes sont énormes. En effet, le colmatage des membranes peut réduire considérablement la perméabilité de la membrane ce qui entraîne une augmentation de la pression appliquée. Ainsi, le colmatage des membranes d'OI est l'un des plus grands désavantages pour ne pas dire le plus grand de la technologie d'OI. En effet, il entraîne une augmentation des coûts en raison de l'augmentation de la pression de travail mais également des frais liés au nettoyage des membranes qui devient plus fréquent. Par ailleurs, ceci conduit à une réduction de la durée de vie des membranes [71]. Par exemple, le coût du colmatage biologique à lui seul a été estimée à plus de 15 milliards USD par an dans le monde dans l'industrie du dessalement [72]. Afin d'atténuer le problème de colmatage dans les membranes d'OI, de nombreuses approches ont été établies et publiées dans la littérature. L'une des solutions pour réduire le colmatage est la modification de surface ou le développement de nouvelles membranes composites contenant des nanoparticules hydrophiles qui ont pour but d'hydrophiliser la membrane et la rendre plus lisse pour réduire les risques de colmatage.

1.2.5 Coût et faisabilité des usines de dessalement.

Le choix de la méthode de dessalement affecte de manière significative le coût du dessalement de l'eau. Au début, les méthodes thermiques ont été principalement utilisées dans les systèmes de moyenne et grande taille, tandis que les méthodes membranaires, principalement l'OI, étaient utilisées pour les systèmes de capacité moyenne et faible [73]. Cependant, à l'heure actuelle, l'osmose inverse domine le marché mondial du dessalement depuis 2015 sur la base de la capacité installée, et l'OI devient aussi utilisée dans les systèmes de grande tailles [74]. Ainsi, l'osmose inverse a dépassé les technologies thermiques (MSF et MED) qui étaient courantes au Moyen-Orient-Afrique du Nord. L'OI est considérée comme rentable en raison de la baisse constante des coûts de production de l'eau [75]. Pour les usines d'OI, avec une capacité de production supérieure à 40 000 m³/jour, les coûts allaient de 0.8 à 1.2 USD / m³ en 2017 et devraient encore diminuer de 60% pour atteindre 0.3 à 0.5 USD/m³ au cours des 20 prochaines années [64].

Le coût total du dessalement de l'eau de mer dépend de la capacité de l'usine. Ainsi, en général, plus la capacité de l'usine est grande, moindre sera le coût. Les grands systèmes de dessalement dans de nombreux pays comme la Chine ou ceux du Moyen-Orient, qui peuvent atteindre une production quotidienne de 500 000 m³, utilisent principalement des méthodes de dessalement thermique. Néanmoins, la plus grande usine de dessalement par technologie OI se actuellement trouve à Sorek, en Israël, depuis 2013. L'usine a une production de 624 000 m³/jour. L'usine vend l'eau aux autorités pour le prix de 0,58 USD/ m³ [76]. Selon l'Agence de presse Emirates [77], la société Abu Dhabi Power Corporation a signé un contrat avec l'entreprise australienne ACWA Power pour réaliser la plus grande usine de dessalement à Taweelah, l'usine utilisera la technologie d'osmose inverse pour une production quotidienne de plus de 900 000 m³/j.

D'après une revue parue en 2008 [73], pour les systèmes de taille moyenne (entre 12 000 à 60 000 m³/jour), les coûts de dessalement présentent une variabilité élevée, entre 0.35 euro/m³ et 1.30 euro/m³. Pour les plus petites unités de dessalement (entre 1 000 à 5 000 m³/jour), l'OI est la méthode dominante, en particulier pour les installations les plus récentes et le coût du dessalement de l'eau de mer est compris entre 0.56 euro/m³ et 3.15 euro/m³. Pour les unités de dessalement d'eau de mer d'une capacité de quelques mètres cubes à 1000 m³, le coût est encore plus élevé (1.78–15.20 euro/m³) [73]. Une usine de dessalement à grande échelle produit environ 100 000 m³/jour. Le coût d'installation des usines de dessalement est d'environ 1 million de dollars pour 1 000 m³/j de capacité installée. Par conséquent, une usine de dessalement à grande échelle coûte environ 100 millions de dollars sans prendre en compte les coûts des infrastructures de distribution d'eau [78].

1.2.6 Limites du dessalement et solutions alternatives.

Le prétraitement a été largement utilisé dans les systèmes d'OI et il a l'avantage d'améliorer considérablement la qualité de l'eau d'alimentation en entrée d'OI pour garantir un fonctionnement fiable des membranes et prolonger leur durée de vie. Les méthodes de prétraitement sont sélectionnées sur la base de l'analyse de la composition de la source d'eau. Le prétraitement par UF / MF pourrait être plus économique pour un fonctionnement à long terme des membranes OI, en réduisant ainsi la consommation d'énergie, l'utilisation de produits de nettoyage chimique, la fréquence de nettoyage et augmentant ainsi la durée de vie des membranes d'OI [71]. Le coût relatif d'un système de prétraitement dépend directement de la qualité de l'eau source et du nombre de processus de l'unité de prétraitement requis pour fournir une qualité d'eau appropriée au système de dessalement, mais il dépend également du coût des membranes de prétraitement, de leur durée de vie, de leur consommation d'énergie etc. Par exemple, une membrane de prétraitement coûteuse à cause du prix élevé du matériau qui la constitue, ou le coût énergétique de sa fabrication peut facilement faire grimper le coût global du prétraitement. Cependant si le coût de la membrane de prétraitement est élevé mais qu'elle présente des performances intéressantes à long terme : diminution du coût énergétique du prétraitement, augmentation de la durée de vie, diminution de colmatage et par conséquent moins de nettoyage à prévoir cela pourrait être intéressant pour réduire les coûts du procédé.

Généralement, les membranes céramiques sont fabriquées à partir d'oxydes industriels tels que l'alumine et la silice qui sont sévèrement limités en raison de leur coût élevé. De plus, ils ont très souvent besoin d'une température de frittage élevée, ce qui augmente la consommation d'énergie. D'autre part, les matières premières à bas prix sont très intéressantes dans la fabrication des membranes céramiques. Les géomatériaux, matériaux d'origine géologique, sont abondants dans la nature. En effet, ils peuvent, par exemple, être utilisés comme une alternative pour les matières premières. Outre leur faible coût, les géomatériaux sont des matériaux qui ont besoin d'une température de frittage moindre comparativement aux oxydes métalliques. En effet, la température de frittage des oxydes métalliques est d'environ 1500 °C alors que la température de frittage des géomatériaux est inférieure à 1000 °C [80–82]. Une solution pour réduire le coût du prétraitement sera alors d'utiliser les géomatériaux comme matériaux de base pour la préparation de membrane MF/UF.

Une autre alternative, qui pourrait contribuer à réduire le coût du prétraitement, est d'élaborer des membranes polymères de nouvelle génération telles que les MMM (membranes à matrice mixte). Les MMM sont des membranes composites dont le constituant principal est un polymère dans lequel sont dispersés des composés inorganiques synthétiques ou naturels afin d'améliorer les propriétés

chimiques et physiques de la membrane ou de réduire les coûts. Dans ce contexte, le polymère est appelé matrice. Si l'additif est de l'ordre du nanomètre, le composite est appelé nanocomposite. Ces nanocomposites sont une classe relativement nouvelle de composites Ils possèdent des propriétés uniques qui ne sont généralement pas partagées par leurs homologues macroscopiques plus conventionnels [83]. Par exemple, une membrane à matrice mixte peut avoir une meilleure perméabilité, une plus grande sélectivité et une haute résistance au colmatage [84–86]. La modification des membranes polymères de prétraitement, dans le but de produire de nouvelles membranes moins sujettes au colmatage, peut permettre améliorer les performances du prétraitement et réduire son coût global à long terme [67,87].

1.3 Procédé et matériaux membranaires.

Une membrane est définie d'après l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) comme « une structure, ayant des dimensions latérales bien supérieures à son épaisseur, à travers laquelle un transfert de masse peut se produire sous l'action d'une variété de forces motrices » [34]. En principe, les membranes peuvent effectuer la plupart des processus de séparation et peuvent compléter ou former une alternative aux procédés de séparation traditionnels tels que la distillation, l'extraction, ou encore l'adsorption [52]. La force motrice de la technologie membranaire peut être de nature thermique, osmotique, électrique ou encore une différence de pression. Dans cette thèse, seuls les procédés baromembranaires, pour lesquels la force motrice du transfert est une différence de pression, seront considérés.

Dans la partie suivantes, les différents types de procédés baromembranaires seront détaillés, et enfin les deux grands types de matériaux membranaires organique et inorganique seront présentés.

1.3.1 Procédés membranaires

Il existe 4 types de procédés baromembranaires. La principale différence entre eux est la taille des pores des membranes et leur capacité de rétentions de différents composés. Les capacités de rétention d'une membrane est généralement indiquée, par les fabricants de membranes, au moyen de son seuil de coupure qui est généralement exprimé en Dalton ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$). Le seuil de coupure est défini comme la masse molaire du plus petit composant qui sera retenu par la membrane avec une rétention d'au moins 90%. Elle dépend donc notamment de la taille des pores de la membrane. Les procédés baromembranaires sont la Microfiltration (MF), l'Ultrafiltration (UF), la Nanofiltration (NF) et l'Osmose inverse (OI). Les membranes de MF, UF, NF ont des structures poreuses alors que les membranes OI ont une structure dense à travers lequel le perméat est transféré par diffusion. Le **tableau 1-4** indique la taille des pores ainsi que la différence de pression transmembranaire à appliquer pour ces 4 techniques.

Tableau 1-4 : Spécificité des 4 procédés membranaire [53].

Procédé	Taille de pores	Pression appliquée	Type de membrane
Microfiltration	0.1- 10 μm	0.01 – 2 bar	Poreuse
Ultrafiltration	2 – 100 nm	1 – 10 bar	Poreuse
Nanofiltration	0.5 – 2 nm	4 – 20 bar	Poreuse
Osmose inverse	Dense	20 – 80 bar	Dense

a) Microfiltration

La MF est l'une des plus anciennes applications industrielles des procédés baromembranaires [54]. Les membranes de MF ont des diamètres de pores compris entre 0.1 et 10 μm . La MF est capable d'éliminer les composés de taille micrométrique, telles que les particules en suspension, les agents pathogènes de taille de supérieure à 100 nm, les grosses bactéries, les protéines et les cellules de levure sur la base du principe de l'exclusion stérique. La capacité de rejeter une gamme de contaminants à grande échelle fait de la MF un procédé de membrane polyvalent. Les particules de diamètre supérieur à 0.1 μm sont généralement séparées par une structure membranaire assez ouverte. La résistance hydrodynamique étant faible, de telles membranes nécessitent de faibles pressions hydrostatiques pour atteindre un rejet élevé des contaminants et un perméat de qualité satisfaisante [55]. Néanmoins, la large gamme de tailles de pores permet à la MF de trouver des applications dans de nombreux domaines tels que le traitement de l'eau (eaux usées, prétraitement en dessalement) et les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires ou encore dans le secteur des biotechnologies [56].

b) Ultrafiltration

Les membranes d'ultrafiltration retiennent les mêmes composés que les membranes de microfiltration mais également les particules fines, les matières colloïdales, les bactéries, les virus et certains autres agents pathogènes [57]. L'UF nécessite une différence de pression transmembranaire légèrement plus élevée que la MF généralement, entre 1 et 10 bar. Ce procédé de séparation est utilisé à l'échelle laboratoire et dans l'industrie pour purifier et concentrer des solutions de macromolécules (10^3 - 10^6 Da), en particulier les protéines. Les applications commerciales de l'ultrafiltration sont nombreuses et se retrouvent dans de différents domaines tels que la récupération des produits et le contrôle de la pollution dans les industries chimique, agroalimentaires et biotechnologiques. L'UF est aussi utilisée dans les filières de traitement des eau (potabilisation, prétraitement pour la production d'eau ultrapure pour les industries électronique et pharmaceutique [58]). L'UF est généralement mise en œuvre en configuration tangentielle, c'est-à-dire, en présence d'un flux de rétentat circulant parallèlement à la membrane afin d'empêcher l'accumulation excessive de contaminants à sa surface et ainsi de contrôler le taux de colmatage.

c) Nanofiltration

La taille de pore des membranes de NF est typiquement de l'ordre de 1 nm correspondant à un seuil de coupure (MWCO) de l'ordre de 100 à 5 000 Da [59]. Les membranes de nanofiltration possèdent une charge de surface en raison de la dissociation des groupes fonctionnels de surface ou de l'adsorption de solutés chargés. Par exemple, les membranes polymères de NF peuvent contenir des groupes ionisables tels que des groupes acides carboxylique et sulfonique qui conduisent à des surfaces chargées en présence d'une solution d'alimentation aqueuse. Les membranes de nanofiltration ont généralement des taux de rejets élevés, supérieurs à 50 % et peuvent atteindre les 99% dans certains cas de sels inorganiques multivalents et de petites molécules organiques à des pressions appliquées entre 4 et 20 bar [60]. La NF a trouvé une large application dans un certain nombre de secteurs industriels, y compris le traitement de l'eau et des eaux usées, les procédés pharmaceutiques et biotechnologiques ainsi que l'industrie agroalimentaire.

d) Osmose inverse

L'OI est utilisée dans les industries de dessalement pour produire de l'eau convenant à la consommation, à l'agriculture et aux industries, en éliminant les sels de l'eau d'alimentation. Dans le processus d'osmose naturel, une différence de concentration en soluté entre deux

compartiment séparés par une paroi semi-perméable (membrane) génère une différence de pression osmotique (Figure 10). Le solvant se déplace alors du compartiment de faible concentration en soluté vers celui de concentration élevée permettant ainsi de tendre à équilibrer la concentration en soluté de part et d'autre de la paroi (phénomène d'osmose utilisé en osmose directe). En OI, une pression est appliquée sur le compartiment concentré en soluté afin d'inverser le sens d'écoulement du solvant. Lorsque la pression appliquée devient supérieure à la pression osmotique ($\Delta p > \Delta \pi$), l'eau d'alimentation passe à travers la membrane (**figure 1-10**), le soluté étant retenu par la membrane, permettant l'obtention d'eau purifiée. Les deux paramètres régissant les performances de la membrane RO sont le flux d'eau et la sélectivité.

La sélectivité de la membrane est la capacité de la membrane à séparer sélectivement un soluté A d'un soluté B [37]. Le flux de perméat de la membrane est défini par l'équation (1-1).

$$J = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (\text{eq.1-1})$$

J est le flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), Δp est la différence de pression transmembranaire (PTM) (en bar), $\Delta \pi$ est la différence de pression osmotique entre le compartiment d'alimentation et celui de perméat (bar), et A est un coefficient de perméabilité à l'eau intrinsèque qui décrit la membrane [61].

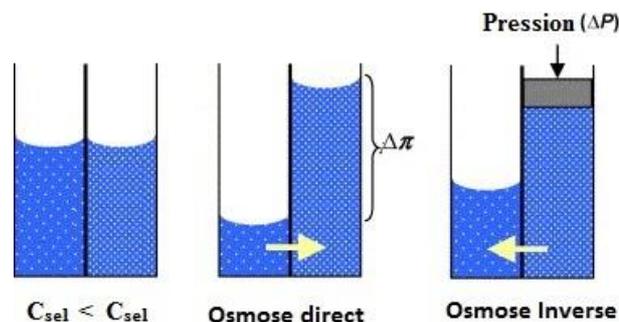


Figure 1-10 : Schéma de l'osmose directe et osmose inverse.

1.3.2 Membrane organique et inorganique.

De par la nature des matériaux, il existe deux types de membranes : les membranes organiques et les membranes inorganiques. Les deux présentent des avantages et inconvénients récapitulés dans le **tableau 1-5**. Généralement, les membranes céramiques sont utilisées lorsque les conditions sont trop agressives (températures élevées et conditions chimiques agressives) pour les membranes polymères. Les membranes polymères présentent, quant à elles, des avantages économiques puisqu'elles sont moins coûteuses que les membranes céramiques.

Tableau 1-5 : Comparatif entre les membranes organiques et les membranes inorganiques.

	Membranes organiques	Membranes inorganiques
Avantages	Faible coût, mise en forme aisée, , résistance mécanique	Résiste au nettoyage chimique agressif, capacité à être stérilisées et autoclavées, haute température (jusqu'à 500 ° C), longue durée de vie, bonne résistance chimique
inconvénient	Colmatage, résistance chimique, gamme de température et pression de fonctionnement limitées, faible durée de vie	fragilité mécanique, coût élevé

a) Membrane organique :

Les membranes organiques sont les membranes élaborées à partir de polymères. Les membranes en polyamide sont les plus utilisées pour la nanofiltration et l'osmose inverse. Le polyvinylidène fluorure (PVDF) est largement utilisée en microfiltration (MF) et ultrafiltration (UF). Le polyacrylonitriles (PAN), la polyethersulfone (PES), la polysulfone (PS) ou encore l'acétate de cellulose sont également utilisés pour fabriquer des membranes de NF, UF, MF (et OI dans le cas de la cellulose). Ces matériaux sont plus résistants à l'oxydation et à des forts pH et fortes températures comparativement aux membranes en polyamide. Les procédés de fabrication principaux des membranes organiques sont la polymérisation interfaciale (pour les membranes en polyamide) et l'inversion de phase.

Ainsi, la polymérisation interfaciale est largement utilisée pour la fabrication de membranes OI et NF composites à couche mince sur un support microporeux. La polymérisation interfaciale est une réaction de polycondensation entre deux monomères hautement réactifs et qui sont dissous dans deux liquides non miscibles, un monomère amine, comme le m-phénylènediamine (MPD) ou le piperazine (PIP), et un monomère chlorure d'acyle, comme le chlorure de trimésyle (TMC) [62]. Le MPD est utilisé essentiellement pour les membranes d'OI alors que le PIP est utilisé essentiellement pour les membranes NF.

Par ailleurs, l'inversion de phase est une méthode utilisée pour la fabrication des membranes poreuses de NF/UF/MF. Le polymère est tout d'abord dissous dans un solvant (en présence d'éventuels additifs) pour former une solution concentrée qui est ensuite étalé sur un support macroporeux (membrane composite) ou sur une plaque de verre (membrane autosupporté). Par la suite, la membrane est formée par induction d'une inversion de phase par modification de la composition du mélange par apport d'un contre-solvant ou par évaporation ou encore en modifiant la température. [63].

Plus de détails concernant les méthodes de fabrication des membranes seront détaillés plus loin dans ce chapitre.

b) Membrane inorganique :

Les membranes inorganiques contiennent des oxydes, des métaux ou du carbone élémentaire. Les membranes minérales les plus utilisées sont celles en Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ou encore carbure de

silicium. Elles sont généralement plus résistantes que les membranes organiques aux conditions extrêmes de pH et température, mais sont plus coûteuses. La fabrication des membranes inorganique se fait généralement en deux temps : l'élaboration du support céramique et le dépôt de la couche de filtration.

L'élaboration du support peut se faire par voie sèche ou voie humide. La voie sèche est largement utilisée dans l'élaboration des membranes à échelle laboratoire. Le procédé consiste à presser la poudre de céramique mise dans un moule avant introduction dans un four pour frittage. Les supports sont alors sous forme de disque. D'autre part, l'élaboration de supports par voie humide se fait par extrusion. L'extrusion est le processus d'écoulement de la pâte à membrane céramique grâce au compactage et aux formes dues à la sortie par un piston. Les supports peuvent être sous forme tubulaire ou plane. L'extrusion est suivie par le frittage pour consolider le support céramique.

Le dépôt de la couche de filtration peut se faire de plusieurs manières. La plus classique reste la méthode sol-gel, cette méthode est utilisée pour la préparation des membranes d'UF et de NF. Le procédé sol-gel consiste à préparer une solution colloïdale de revêtement, cette solution est utilisé pour revêtir le support. La solution est ensuite séchée puis frittée.

L'enduction centrifuge (ou spin-coating) est aussi une technique très utilisée pour la fabrication des membranes céramiques. Elle consiste à déposer le collodion sur un support tournant sur lui-même. Ainsi, sous l'effet de la force centrifuge, un mince et homogène film liquide se forme à la surface du support l'excès de collodion est rejeté vers l'extérieur.

Les membranes céramiques peuvent aussi être fabriquées par trempage-retrait (dip-coating). Cette méthode consiste à immerger le support céramique dans une cuve contenant le collodion et le support est ensuite extrait du collodion. La pièce enrobée est ensuite séchée et frittée.

1.4 Membranes céramiques.

Au début des années 1960, la membrane en céramique a été inventée pour la filtration de la bière et la récupération d'extrait et la séparation de gaz [84]. Ces deux applications ont été réalisées en utilisant des membranes céramiques poreuses. En général, une membrane en céramique peut être divisée en deux types : une membrane céramique poreuse et dense. La membrane en céramique poreuse a fait l'objet d'une attention particulière, en particulier pour le traitement de l'eau et pour être utilisée comme matériau de support. Habituellement, la membrane céramique a une structure multicouche d'un ou plusieurs matériaux céramiques différents, appelée structure asymétrique [85]. Ils ont généralement un support macroporeux qui fournit un support mécanique, une ou deux couches intermédiaires mésoporeuses et une couche microporeuse où la séparation réelle à lieu. Par conséquent, plusieurs étapes sont impliquées pour fabriquer ce type de structure membranaire, qui sera discuté plus tard plus en détail. Les membranes en céramique sont généralement fabriquées à partir de matériaux d'oxyde métallique et les matériaux céramiques les plus couramment utilisés sont Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 [85] ... dans certain cas on peut avoir un mix de deux ou plusieurs oxydes métalliques. Cela est dû à leurs excellentes stabilités structurelles, chimiques et thermiques.

1.4.1 Généralité sur les membranes céramiques.

Les matériaux céramiques utilisés pour la fabrication des membranes sont essentiels pour déterminer la fonction et les performances de la membrane. La sélection des matériaux céramiques pour les membranes dans le traitement de l'eau et des eaux usées n'est pas aléatoire, mais en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques, telles que la microstructure (porosité et taille des pores), l'hydrophilie, les stabilités chimique et thermique, la résistance mécanique et d'autres caractéristiques nécessaire pour le traitement de l'eau. En plus, la rentabilité est également un facteur à prendre en

compte [86]. L'alumine, la zircone, l'oxyde de titane, la silice et la zéolite sont cinq candidats courants employés dans la production de membranes céramiques commerciales pour le traitement de l'eau et des eaux usées :

- **Membrane d'alumine** : L'alumine (Al_2O_3) est l'un des matériaux céramiques les plus couramment utilisés pour fabriquer des membranes. L'alumine α (corindon) est sa phase thermodynamiquement stable, ainsi que d'autres phases existantes, telles que γ , η et θ . L'alumine γ et l'alumine α sont deux candidats principaux de la membrane céramique pour le traitement de l'eau et des eaux usées [87]. En raison de son traitement facile et de ses propriétés intrinsèques de haute résistance et de bonne stabilité chimique et thermique, l'alumine peut être utilisée comme substrat, couche intermédiaire et couche active dans une membrane en céramique. Les membranes d'alumine sont désormais disponibles dans le commerce auprès d'un certain nombre de fournisseurs avec des formes et des tailles de pores variables et dans diverses configurations de modules [88]. Selon la gamme de tailles de pores, des membranes d'alumine ont été appliquées dans le MF, l'UF et le NF de l'eau et des eaux usées.
- **Membrane de titane** : Titane (TiO_2) possède trois minéraux bien connus : le rutile, l'anatase et la brookite. Parmi les matériaux céramiques pour membranes, l'oxyde de titane possède la meilleure résistance chimique [89]. Les membranes de titane peuvent offrir une filtration et une oxydation photocatalytique simultanées, car elles ont une fonction de minéralisation des composés organiques sous irradiation UV. Dans le traitement de l'eau et des eaux usées, l'oxyde de titane a été utilisé comme support, couche intermédiaire et couche active pour l'UF et la NF, à cause de leurs fonctions photocatalytiques ajoutées [90].
- **Membrane de zircone** : (ZrO_2) est également un matériau céramique courant dans la fabrication de membranes pour le traitement de l'eau et des eaux usées. À température ambiante, la zircone possède une structure cristalline monoclinique et à des températures plus élevées, elle se transforme en phases tétraogonales et cubiques. Le mécanisme bien connu de durcissement par transformation améliore la ténacité à la rupture de la zircone stabilisée, qui peut être utilisée comme substrat [86]. La zircone est très hydrophile et possède une grande résistance thermique [91]. En général, une hydrophilie élevée conduit à un flux élevé et à un faible colmatage pendant le traitement de l'eau, et une stabilité thermique élevée rend les membranes plus adaptées aux applications en phase liquide dans des conditions difficiles [89]. Avec les avantages indiqués, les membranes en zircone sont largement utilisées comme couche active supérieure dans les MF, UF et NF de l'eau et des eaux usées.
- **Membrane de silice** : Les membranes en silice (SiO_2) ont été développées pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Cependant, l'utilisation de membranes de silice n'était pas aussi importante que celles en alumine, zircone ou titane [86]. Les membranes de silice peuvent être contrôlées pour la taille des pores dans la plage de 3 à 5 Å, qui se situe dans la plage de diamètre entre la molécule d'eau et les ions de sel hydratés [92]. En conséquence, les membranes de silice peuvent purifier l'eau par dessalement. L'un des inconvénients de la membrane de silice est sa structure instable au contact de l'eau en raison de sa forte affinité, et pour cela son hydrostabilité est souvent améliorée [92].
- **Membrane zéolite** : Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et hydratés avec des cations dans les groupes I et II. Pour la membrane de zéolite, son rapport Si sur Al a une fonction remarquable dans la détermination des propriétés, telles que la mouillabilité et la charge de surface. Les membranes de zéolite ont des structures de pores contenant deux types de pores : des pores zéolithiques sous-nanométriques uniformes et des micropores inter-

cristallins avec une certaine distribution de taille [93]. Les membranes en zéolite peuvent être utilisées pour le traitement de l'eau et des eaux usées et le dessalement via les procédés MF, UF, RO et la pervaporation [93].

Comparées aux membranes polymères, les membranes céramiques courantes présentent des avantages apparents de stabilité élevée, de longue durée de vie, de flux élevé et de résistance au colmatage. L'un des grands problèmes des membranes à base de céramique réside dans leur coût de fabrication relativement élevé par rapport aux membranes polymères. Par conséquent, des études complètes et approfondies conduisant à de meilleures performances et à une longue durée de vie constitueront certainement une orientation future pour compenser le coût élevé. D'autre part, d'autres approches sur la réduction du coût de fabrication des membranes céramiques devraient être adoptées. Elle peut être réalisée à partir des aspects de la sélection des matières premières. La sélection des matières premières comprend l'utilisation de matériaux bon marché et aussi de matériaux qui nécessitent une plus basse température de frittage. Les membranes céramiques en alumine, titane ou zirconium présentent un inconvénient à cause de leurs températures de frittage élevé qui peut dépasser les 1500 °C ce qui augmente le coût de production sans compter le prix des oxydes métalliques qui est relativement coûteux. L'utilisation de la membrane céramique en application industrielle n'est possible que lorsque le prix de la membrane se situe dans une fourchette de 500 \$/m² à 1000\$/m² [94].

Par conséquent, l'accent a été mis sur la préparation de membranes céramiques en utilisant de l'argile comme matériau de membrane pour diminuer les coûts. Il existe de nombreux types d'argiles sur terre tels que le kaolin, l'argile réfractaire, l'argile fléchissante et la bentonite [95]. La bauxite et la diaspore sont également classées comme différents types d'argile mais à haute teneur en alumine. Toutes ces argiles ont des compositions différentes en fonction de la différence des conditions géologiques, par exemple une argile kaolinite marocaine n'aura pas la même composition qu'une Argile kaolinite chinoise. Le kaolin est une argile primaire formée par l'altération, de granulométrie grossière et non plastique par rapport aux autres argiles. L'argile à billes est plus riche en fer, plus plastique et plus fine en particules que le kaolin. La bentonite est une argile d'origine volcanique avec plus de matières colloïdales et est toujours utilisée pour augmenter la plasticité dans les corps céramiques. Parmi tous les types d'argile, le kaolin a reçu l'attention la plus importante en raison de ses propriétés physiques uniques, c'est-à-dire que le kaolin fournit une faible plasticité et des propriétés réfractaires élevées dans le processus de fabrication de la membrane [96]. De plus, le kaolin présente un comportement hydrophile [97], ce qui est extrêmement souhaitable pour préparer des membranes pour la filtration de l'eau. Ainsi, la membrane de kaolin à faible coût offre un nouvel aperçu de diverses applications de la séparation [98]. Le kaolin est une matière première préférée pour les membranes céramiques poreuses en raison de son ordre cristallin, de sa composition chimique et de ses propriétés minéralogiques. Ces excellentes propriétés du kaolin ont favorisé la recherche pour développer des membranes céramiques à bas prix à partir du kaolin.

1.4.2 Matériau Kaolin.

Le kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) est une argile formée naturellement dans la terre. Il est étiqueté comme une argile molle, de couleur blanche, terreuse et formée par la décomposition minérale du silicate par altération chimique, comme le feldspath [99]. L'origine du mot kaolin est dérivée du terme chinois « kauling », nommé d'après une colline près de Jauchau Fu, en Chine. Le terme kaolin a été utilisé pour la première fois en 1867 par Johnson et Blake [100]. Il a fallu attendre jusqu'en 1921 pour que le kaolin soit utilisé dans la recherche pour étudier son comportement thermique [101]. Dans cette

étude, le kaolin a été chauffé durant 4h à une température allant de 110 à 1400 °C ; une modification de la structure kaolinite a été constaté en raison de la chaleur appliquée, le kaolin a changé de structure à une température supérieure à 900 °C. Après cette étude, plusieurs études sont alors apparues pour étudier la transformation thermique du kaolin, les études de transformation de phase des argiles sont très importantes car elles fournissent des informations sur le changement structurel au cours du processus de frittage.

1.4.2.1 Composition chimique du Kaolin.

Le kaolin est principalement constitué de SiO₂, Al₂O₃ et H₂O ; le pourcentage de ces 3 constituants diffère d'une argile kaolin à une autre, cela dépend de son origine. Le **tableau 1-6** répertorie les informations sur la composition de kaolin obtenues par divers chercheurs.

Tableau 1-6 : Analyse de différentes poudres de kaolin.

Kaolin composition (wt.%)	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	MgO	CaO	Na₂O	K₂O
1 [102]	48.40	37.00	0.25	0.002	0.05	0.31	0.13	0.46
2 [103]	66.56	25.71	-	-	0.6	0.27	0.13	6.72
3 [104]	80	12.1	1	1.2	0.06	1.2	0.5	3.7
4 [105]	51.52	36.9	0.96	-	0.08	0.58	-	-
5 [106]	48.21	33.68	0.72	0.41	0.14	0.25	0.09	0.88

Sur la base du **tableau 1-6**, les compositions d'argiles ne sont pas les mêmes. En effet, les propriétés du kaolin sont différentes selon l'origine et la source du kaolin collecté. Le kaolin est abondamment disponible dans de nombreux pays comme le Maroc, la France, les États-Unis, la chine...

1.4.2.2 Analyse thermique du Kaolin.

L'une des propriétés les plus intéressantes du kaolin c'est qu'il peut être moulé dans n'importe quelle forme et peut être un produit durable. Pour étudier la structure cristalline du kaolin et sa transformation de phase en métakaolin, spinelle et enfin mullite, une analyse ATD-ATG est nécessaire ; car pendant le processus de frittage plusieurs plateau de température doivent être respecté pour éviter les défauts de fabrication et assurer l'homogénéité de la pièce. Selon la littérature, durant le traitement thermique du kaolin, une désorption de l'eau se situe entre 100 et 110°C. Cette désorption est nécessaire pour éviter la formation de fissures pendant le processus de frittage, en d'autres termes la membrane céramique doit être séchée à une température entre 100 et 110 °C avant que la température ne soit encore augmentée [107]. Ensuite, entre la température 400 et 600 ° une perte de poids et un pic endothermique sont observés. Cela est dû à la perte d'eau et à la déshydroxylation du réseau de silicate dans le kaolin [108], transformant le kaolin cristallin en métakaolin amorphe **équation (1-2)**. Enfin un pic exothermique dans les températures avoisinant les 1000 °C est observé, ce pic représente la cristallisation du spinelle. La formation de mullite se produit à des températures allant jusqu'à 1200 ° C.



1.4.3 L'élaboration de membrane céramique.

Les membranes sont généralement composées de deux ou plusieurs couches. La couche intérieure est le support poreux qui fournit une résistance mécanique élevée à la membrane fabriquée. La couche supérieure est une couche d'ultrafiltration ou de microfiltration à laquelle la séparation a lieu. Pour

la membrane d'ultrafiltration, il y'a une couche intermédiaire qui est généralement une couche de microfiltration. Cette couche intermédiaire agit comme un pont entre le support et la couche supérieur. Généralement, la préparation d'un support céramique poreux comprend principalement trois étapes : le conditionnement des matières premières, la mise en forme du support soit par procédé à voie sec ou humide et enfin le traitement thermique final du support :

-Le conditionnement des matières premières : Le choix du matériau céramique est très important, car l'élaboration du support macroporeux nécessite un conditionnement adapté au choix du matériau céramique et aussi au procédé de mise en forme. Dans le cas d'une mise en forme par voie sec, un agent de porosité peut être ajouté à la poudre céramique pour augmenter la porosité du matériau final. Cependant, pour un procédé d'élaboration par voie humide, on utilise un solvant pour rendre la pâte fluide, des additifs organiques (dispersant, liant, plastifiant, lubrifiant) et on peut aussi ajouter un agent de porosité comme pour le procédé par voie sec.

- Mise en forme du support : Les procédés de mise en forme sont scindé en deux, par voie sec et par voie humide. Pour le procédé par voie sec, il y'a la méthode par pressage uniaxial où la poudre séché est mise dans un moule puis compactée par pression isostatique. Alors que pour le procédé par voie humide, on trouve plusieurs méthodes dont les plus utilisées sont : coulage en bande (tape casting), coulage de barbotine (slip casting), extrusion.

-Traitement thermique : Après avoir façonné le support céramique, il est mit au four suivant un programme thermique adapté au support élaboré. En général le programme thermique est composé de plusieurs pallier de température. Le premier pallier correspond au départ de l'eau physisorbée, un deuxième pallier peut-être considérer pour l'élimination des additifs et le dernier pallier est généralement pour la consolidation finale du matériau. La température de la consolidation du matériau est très importante et doit correspondre aux produits utiliser pour éviter les défauts du matériau final, une température très haute peut induire au phénomène de la densification du matériau céramique ce qui provoque la fermeture complète des pores [109]. Alors qu'une température de frittage très basse peut induire à un support non consolidé avec une très faible résistance mécanique. La mise en forme du support influe sur le conditionnement des matières premières et sur le traitement thermique. Le traitement thermique de support par voie humide est différent du traitement thermique par voie sèche. Les 3 méthodes de mise en forme du support les plus utilisées sont :

Coulage de bande (tape casting) :

Le coulage de bande est une technique de mise en forme standard utilisée pour produire des feuilles de céramique plates avec une plage d'épaisseur variant entre 10 μm et 1 mm [110]. Le processus a été initialement développé par Glenn Howatt dans les années 40 pour fabriquer des diélectriques pour condensateurs, ce qui reste l'une des applications les plus importantes de la coulée sur bande [111]. Cette méthode consiste en un procédé de mise en forme par voie humide basé sur la coulée d'une bande à partir d'une suspension à caractère pseudoplastique. La suspension est composée d'une poudre inorganique dispersée dans un liquide (eau ou organique), qui agit comme solvant pour les additifs organiques (dispersants, plastifiants et liants) et comme milieu de dispersion pour les particules de céramique. La fonction des principaux composants est :

Le liquide (également appelé solvant dans la littérature) contrôle la viscosité de la suspension, ce qui permet de l'étaler sur le film support (généralement un polymère) et fournit un véhicule pour distribuer de manière homogène les additifs et disperser la poudre de céramique.

Les dispersants (également appelés défloculants) évitent la sédimentation des particules de poudre.

Les liants retiennent les particules de céramique ensemble après la mise en forme jusqu'à ce que le

ruban soit fritté et doivent être retirés par traitement thermique.

Les plastifiants augmentent la flexibilité.

Une suspension de coulée de bande doit être ajustée afin de produire des bandes qui satisfont à certains critères de qualité, tels que (i) aucun défaut pendant le séchage ; (ii) la cohésion pour permettre la manipulation des feuilles séchées ; (iii) l'homogénéité microstructurale ; (iv) bonne capacité de thermopression (laminage); (iv) pyrolyse facile ; et (v) une résistance mécanique élevée après frittage [112]. Cela nécessite une sélection rigoureuse des additifs de suspension, ainsi qu'un contrôle précis de nombreux paramètres de traitement, ce qui fait de la préparation de la suspension une étape critique.

Coulage par barbotine (Slip casting) :

Le coulage par barbotine est utile pour créer une forme complexe non concentrique et irrégulière telle que la poterie. La solution ou le mélange utilisé dans le coulage par barbotine est souvent appelé suspension ou barbotine. Habituellement, c'est un mélange de céramique et d'eau. Dans le cas de l'élaboration d'une membrane céramique, le coulage barbotine consiste à déposer sur le support poreux une couche fine qui sera la couche active. La cohésion entre le support poreux et la couche est impérative. Pour le coulage par barbotine, une suspension est préparée comme pour le coulage de bande composé de poudre, solvant, dispersant, liant plastifiant. Après avoir préparé la barbotine qui est composé de 40 à 60 % de matière sèche ; cette barbotine est coulée sur le support poreux pour un temps donné, ce temps est appelé temps d'engobage, il est responsable de l'épaisseur de la couche. Après avoir déposé la barbotine sur le support, la membrane est séché dans une température ambiante, après la membrane subit un traitement thermique, pour fritter la membrane et éliminer les additifs.

Extrusion :

La mise en forme de produits par extrusion est un procédé largement répandu dans de nombreux domaines industriels. Le procès par extrusion nécessite la fabrication d'une pâte céramique homogène plastique avec une forte viscosité. Cette pâte va être dégazée pour éviter la formation des bulles d'air dans la membrane finale. Après, cette pâte va être poussé à travers une filière, cette filière doit avoir la taille et la forme adaptées à la géométrie du produit fini. La pression du filage doit être raisonnable pour que le liquide ne migre pas à l'extérieur de la pâte.

1.4.3.1 Elaboration de membrane microfiltration par voie sèche.

Généralement l'élaboration d'une membrane microfiltration passe par la fabrication du support ensuite le dépôt de la couche de filtration. Cependant, la méthode par pressage uniaxial permet d'obtenir un support de microfiltration sans passer par le dépôt de la couche [113,114].

La méthode de pressage est une méthode bien connue utilisée dans l'industrie céramique. C'est l'un des processus de fabrication le plus simple pour un produit à base de céramique car aucune préparation de suspension n'est nécessaire. La poudre sélectionnée avec un poids calculé est déchargée dans l'acier non flexible ou le carbure de tungstène, ainsi pressée à la pression souhaitée. En 1971, Hirata et Higashiyama ont préparé l'une des premières membrane kaolinite par voie sèche, des membranes céramiques d'un diamètre de 15 mm et d'une épaisseur de 2 à 3 mm, en mélangeant le sulfure de plomb, d'argent et de cuivre (I) avec du kaolin et en pressant à une pression de 0.1 MPa. Le **tableau 1-7** regroupe une partie des membranes céramiques à base de kaolin préparée par pressage trouvé dans la littérature.

Tableau 1-7 : Membranes céramiques à base de kaolin élaborées par pressage.

Année	Matériaux utilisés	Pression appliquée (MPa)	Température de frittage (°C)	Porosité (%)
1999 [115]	Kaolin, CMC, Alumine	2.75	1400	-
2016 [116]	Kaolin, lignite, alumine	23	1200	36
2020 [106]	Kaolin, cendre, dolomite	-	900	46.3
2005 [117]	Kaolin, dolomite, CaCO ₃	25 – 75	1100-1300	50-55
2010 [118]	Kaolin, argile	-	1000	38

Pour élaborer une membrane céramique de microfiltration, de nombreux procédés peuvent être utilisés. Cependant, le pressage à sec est une méthode plus facile et plus rapide pour élaborer des membranes céramiques, en plus le pressage à sec est écologique car le processus ne nécessite pas d'eau. En plus, le pressage uniaxial de la poudre densifie la structure de la membrane [119] et augmente le contact des grains, ce qui contribue à la diminution de la température du frittage [107], ce qui rend la membrane économique comparé à l'élaboration par voie humide. Il existe deux types de pressage :

Pressage uniaxial : Une pression uniaxiale est appliquée sur un moule rempli d'un volume de poudre céramique. Un seul piston est déplacé pour l'exécution du pressage. La pression uniforme assure la densité de la pastille.

Pressage isostatique : Le moule est rempli par la poudre céramique et placé dans une cuve remplie de liquide ou gaz. Une pression hydrostatique est appliquée ensuite le produit final est démoulé. Le pressage isostatique est utilisé pour la fabrication de produit avec une densification uniforme, une même pression est appliquée sur toutes les surfaces.

Le pressage uniaxial de la poudre se compose en 4 grandes étapes :

Remplissage du moule : Le remplissage du moule est la première étape, une quantité prédéfinie de la poudre est versée sur le moule (la quantité influe sur l'épaisseur de la membrane). Pour éviter une pièce non conforme, la poudre doit être étalée d'une manière homogène sur le moule.

Le pressage : Un pressage uniaxial est appliqué sur le moule durant un temps donné. Durant ce processus la poudre est donc comprimée, durant ce processus les particules se consolident. Le pressage a pour effet de diminuer la porosité et la formation de liaison entre les particules, et aussi les particules de la poudre auront tendance à se rapprocher pour créer des liaisons faibles (liaison intermoléculaires) et des liaisons fortes (pont solides) induit par l'augmentation de la température dû au frottement des particules.

La décompression : Après une période de pressage donnée, le retrait du poinçon correspond à la décompression. Durant la décompression, l'énergie élastique va être rétablie par la poudre ce qui peut entraîner l'accroissement de la pastille, et donc un problème de clivage. Cette inconformité peut être évitée en ajoutant un plastifiant.

L'éjection : Une force négative à la force de pressage est appliquée pour extraire la pastille, la relation de la pastille peut induire à une force d'adhésion entre cette dernière et le compact.

1.4.3.2 Dépôt de la couche de filtration.

Le dépôt de la couche de filtration de la membrane se fait sur le support poreux ou macroporeux. Il existe plusieurs techniques pour le dépôt de la couche de filtration. Les techniques les plus utilisés sont le trempage (dip-coating), centrifugation (spin-coating) :

Centrifugation (spin coating) :

Dans le procédé de revêtement par rotation, la membrane est placée dans le support de la centrifugeuse, et un volume précis de la suspension est déposé sur la surface de la membrane. Après que la membrane soit centrifugée pendant une période donnée, la membrane est séchée et ensuite traité thermiquement.

Dip-coating (trempage) :

La méthode de revêtement par trempage pour la préparation de la membrane céramique est l'une des méthodes les plus importantes pour la préparation de la membrane céramique. Cette méthode consiste à immerger le substrat dans le sol et à après le retirer dans des conditions contrôlées. Le processus de séchage démarre simultanément lorsque le substrat est en contact avec une atmosphère avec une humidité relative inférieure à 100%. La matière première est une poudre plus interactive que les matériaux utilisés pour le support et la porosité est régie par le choix de la température de frittage. La viscosité de la suspension de particules et la vitesse ou le temps d'enrobage sont les facteurs critiques dans le processus de revêtement par immersion.

1.5 Membranes polymères.

La majeure partie du marché des membranes est portée par les membranes polymères en raison à la fois de leur coût de production qui est environ 10 fois inférieur à celui des membranes céramiques [116] et parce qu'elles couvrent toute la gamme des procédés membranaires contrairement aux membranes céramiques commerciales qui ne couvrent que la MF et l'UF, voire la haute NF (MWCO = 1000 g.mol⁻¹).

1.5.1 Polymères utilisés pour la fabrication de membranes

Les polymères les plus utilisés dans la fabrication des membranes commerciales actuelles sont (**Figure 1-11**) :

- L'acétate de cellulose (ou triacétate de cellulose, CTA) et la cellulose régénérée (RC) plus hydrophile et résistante à de nombreux solvants, utilisées essentiellement en UF pour le traitement d'eau potable.
- Le polyacrylonitrile (PAN) en UF
- Les « polysulfones », telles que la polysulfone (PSf) et la polyethersulfone (PES) essentiellement en UF. La PES est moins hydrophobe que la PSf. Il existe des membranes commerciales de NF à base de PES mais pas de PSf à notre connaissance. De même que nous ne connaissons pas de membranes d'osmose inverse en PES ni PSf.

- Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) qui devient progressivement le polymère de base pour les membranes de MF et UF en traitement d'eau en raison de sa forte résistance chimique
- Les polyamides (PA) qu'elles soient totalement aromatique ou seulement semi-aromatique comme la polypipérazine amide sont utilisées pour la fabrication des membranes de NF et d'OI.

Le **Tableau 1-8** regroupe les avantages et inconvénients de certains de ces polymères organiques.

Dans la pratique, à l'exception des membranes à base de cellulose (CR ou TAC) tous ces polymères présentent une hydrophobie intrinsèque non négligeable qui a pour conséquence : (i) d'une part de limiter les flux dans l'eau et (ii) d'autre part de favoriser le colmatage par des molécules organiques. Les membranes à base de PA sont cependant beaucoup moins hydrophobes que les PES et PSf et surtout que le PVDF mais sont moins résistantes au plan chimique (pH, température, résistance face aux oxydants pour réaliser des désinfections).

Pour des utilisations en milieu aqueux il est courant d'hydrophiliser les « polysulfones ». Ceci est possible en greffant chimiquement des sulfonates ($\sim\text{SO}_3\text{H}$) sur les groupements phényle par exemple (PES sulfonée, PSf sulfonée, **Figure 1-11**).

Cependant, de nos jours la pratique la plus courante consiste à déposer une couche d'un polymère hydrophile sur la surface de la membrane (par exemple de l'alcool polyvinylique PVA, en NF et OI) ou de fabriquer des membranes à base d'un mélange physique de deux polymères, l'un étant majoritaire et hydrophobe (PES, PVDF) et l'autre hydrophile (polyvinylpyrrolidone PVP, par exemple).

La **Figure 1-12** montre des polymères hydrophiles entrant pour une partie minoritaire dans la composition de membranes polymères commerciales.

Tableau 1-8 : Avantages et inconvénients de quelques polymères organiques [41].

Polymères	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Hydrophilie élevée Flexibilité de fabrication Bas prix	Mauvaise résistance au chlore Mauvaise résistance chimique Mauvaise résistance thermique (<30 ° C)
PES	Résistance thermique élevée (jusqu'à 75 ° C) Stable sur une large plage de pH (1–13) Résistance élevée au chlore Flexibilité de fabrication Propriétés mécaniques élevées	Hydrophobie importante
PVDF	Propriétés mécaniques élevées Résistance chimique élevée stabilité thermique élevée (jusqu'à 75 ° C)	Hydrophobie importante
Polyamide	Propriétés mécaniques élevées Large plage de pH 4-10 Bonne stabilité thermique (5°C-50°C)	Mauvaise résistance au chlore

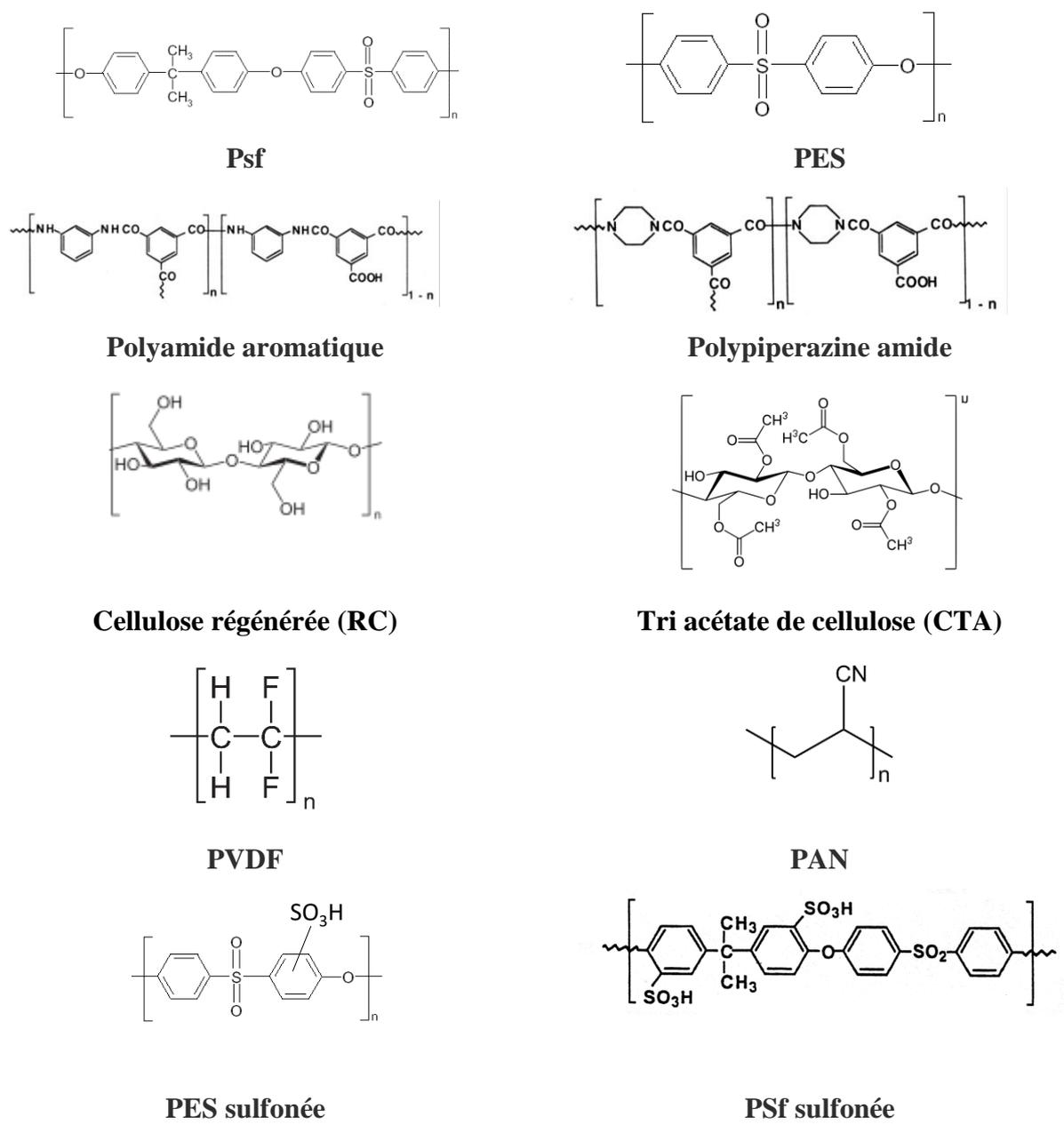
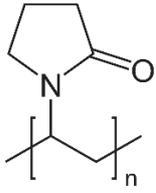
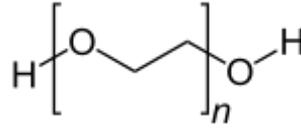


Figure 1-11 : Formule des principaux polymères utilisés dans la fabrication des membranes et polymères sulfonés

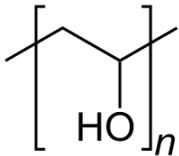


PVP



PEG (MW < 20 000 g.mol⁻¹)

POE (MW > 20 000 g.mol⁻¹)



PVA

Figure 1-12 : Exemple de polymères hydrophiles minoritaires entrant dans la composition des membranes polymères commerciales

1.5.2. Fabrication des membranes polymères par inversion de phase

La technique la plus largement utilisée pour fabriquer des membranes polymères, symétriques ou asymétriques, est l'inversion de phase qui consiste à provoquer la précipitation (ou coagulation) du polymère (ou mélange de polymères) préalablement solubilisé dans un solvant pour lequel il a une affinité suffisante (bon solvant). Un tel mélange est généralement visqueux en raison de la concentration en polymère(s) et est appelé collodion.

La précipitation peut être induite de différentes manières :

- La diminution de température qui diminue la solubilité.
- La précipitation par immersion dans un non-solvant du polymère (non-solvent induced phase separation, NIPS) qui sera souvent de l'eau et que nous détaillerons plus loin.
- La précipitation par évaporation du (des) solvant(s). Pour contrôler la structure finale de la membrane, le polymère est solubilisé dans un solvant à haute volatilité qui contient un non-solvant à faible volatilité. Au cours de l'évaporation, le rapport non-solvant / solvant augmente et provoque la séparation de phases et la précipitation du polymère.
- La précipitation induite par la vapeur d'un non-solvant du polymère présent dans l'air ambiant dont la température et la saturation en non-solvant (généralement la vapeur d'eau) doivent être contrôlées (vapor induced phase separation, VIPS).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous attachons à décrire plus spécifiquement la méthode NIPS car c'est elle qui a été choisie pour préparer des membranes pendant cette thèse, sachant que les membranes à base de PES (qui est le polymère que nous avons sélectionné en raison de sa stabilité chimique élevée) sont généralement fabriquées par cette technique.

Dans un système polymère/solvant/non-solvant donné, la fabrication d'une membrane est le fruit de la combinaison de facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Sur le plan thermodynamique, la théorie de Flory- Huggins [120] apporte un support théorique à l'étude des mélanges dans le système ternaire utilisé pour la préparation de la membrane.

Le système considéré est représenté par un diagramme ternaire qui est un triangle équilatéral dont les sommets sont : le polymère, le solvant et le non-solvant (**Figure 1-13**) purs. Les axes sont généralement gradués en fraction massique et chaque côté du triangle correspond à un mélange binaire : polymère/solvant, polymère/non-solvant et solvant/non-solvant.

Le diagramme présente 3 grandes zones :

- Une zone dite « zone de gel » (« glassy region ») pour les compositions aux fortes concentrations en polymère. Dans cette zone, la concentration en polymère est plus élevée que dans le collodion préparé
- Une zone homogène dans laquelle le système est liquide
- Une zone hétérogène, aussi appelée zone de non-miscibilité (« miscibility gap »)

Pour une température donnée, les dimensions de la zone de non-miscibilité dépendent de nombreux paramètres, dont :

- La nature du polymère et des deux solvants et la qualité de leurs interactions (paramètres d'affinité de Flory)
- La masse molaire du polymère et sa dispersité

La présence d'additifs supplémentaires a également un impact sur le diagramme ternaire (voir plus loin). Toute variation de température qui est un paramètre majeur, induit des modifications du diagramme ternaire.

Les autres éléments majeurs du diagramme sont :

- La courbe binodale
- Le point critique
- Les droites de conjugaison (« tie lines »).

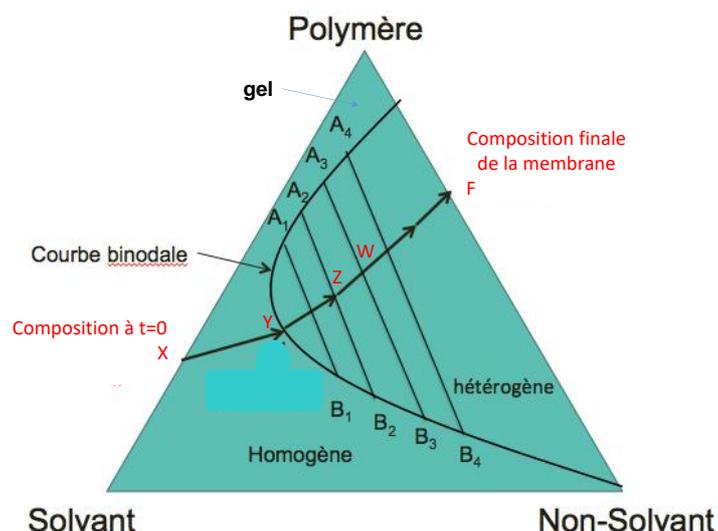


Figure 1-13 : Représentation schématique d'un système ternaire à l'équilibre et à température constante. Seules certaines lignes de répartition A_iB_i sont représentées pour alléger le diagramme.

La courbe binodale délimite principalement deux zones du diagramme : la zone liquide homogène et la zone de non-miscibilité. La courbe binodale représente les mélanges de compositions thermodynamiquement stables dont certaines sont riches en polymères (points A1, A2...A4) et donneront naissance à la membrane car ils sont suffisamment riches en polymère pour pouvoir être considérés presque comme des « solides » [121] et d'autres riches en liquide (points B1, B2, ...B4) qui conduiront à la création de pores dans le cas d'une membrane poreuse.

La courbe binodale est déterminée expérimentalement à partir de l'apparition de ce trouble et est également appelée « cloud curve ». Le sommet de la courbe binodale est appelé point critique et correspond à un milieu monophasique où se rejoignent les points Ai et Bi.

Les lignes qui rejoignent les compositions thermodynamiquement stables et en équilibre dans la zone hétérogène sont appelées les droites de conjugaison (exemple : A1B1, A2B2, etc.) et permettent de déterminer les proportions relatives de ce qui deviendra le « polymère solide » et de liquide pour une composition donnée.

La fabrication d'une membrane plane se déroule en plusieurs étapes :

1- La préparation du collodion

Le collodion se compose de polymère en solution dans le solvant sélectionné (dans lequel peuvent être dissous des additifs s'il y en a). Une concentration classique du polymère est de l'ordre de 10-30 wt% [122]. En règle générale, pour un polymère donné, plus le pourcentage de polymère est important plus les pores de la membrane devraient être petits. Pour préparer une membrane de NF voire d'OI il faut donc privilégier des concentrations élevées. Enfin il est important de dégazer le collodion pour éviter la formation de bulles qui génèreraient des défauts sous forme de trous dans la future membrane.

2- L'étalement du collodion sur un support

Idéalement, le collodion est étalé à une vitesse donnée sous la forme d'un film d'épaisseur contrôlée sur un support plat lui-même à température contrôlée. Cette opération doit être réalisée dans une atmosphère dont la température et l'humidité sont connues et si possible contrôlées également.

Dans le cas d'une membrane auto-supportée (« self-supported » ou « integrally skinned ») il peut s'agir d'une plaque en verre ou constituée d'un autre matériau comme le téflon par exemple. Le choix du matériau peut orienter la configuration du polymère lors de son adsorption en fonction de l'affinité du polymère pour ce support ce qui aura vraisemblablement un impact sur la membrane fabriquée ultérieurement. La littérature montre qu'à l'échelle laboratoire, les plaques en verre sont les plus couramment utilisées. Elles doivent être parfaitement nettoyées, toujours avec le même protocole, afin d'éviter la présence d'aspérités et d'impuretés qui modifieraient l'adsorption du polymère lors de la coulée du collodion et pourraient soit créer des trous soit modifier la structure de la membrane. La majorité des membranes préparées au cours de cette thèse sont des membranes auto-supportées.

Dans le cas d'une membrane composite, l'étalement du collodion (qui générera la peau active de la membrane) est réalisé sur un support macroporeux qui peut être lui-même sur une plaque en verre pour assurer la planéité. La nature chimique du support macroporeux ainsi que sa porosité conditionnent la bonne adhésion du polymère sur le support. Le choix de celui-ci est donc très important pour éviter que la peau active de la membrane ne se délamine ultérieurement. Il n'est pas possible d'obtenir une membrane de NF ou d'OI en réalisant un dépôt de collodion directement sur un support non-tissé (en polyester par exemple) et il faudra réduire progressivement la taille des pores

depuis le support non-tissé avant de pouvoir obtenir une peau active possédant de très petits pores (NF) voir une peau active dense (OI). Par conséquent, une membrane d'UF de préférence serrée devra être préparée en amont puis elle servira de support lors de l'étalement du collodion. La préparation d'une membrane plane d'UF sera elle-même réalisée par le procédé d'inversion de phases répété plusieurs fois et conduisant à une structure multi-couches : support macroporeux/couches intermédiaires de porosité décroissantes/peau active d'UF. Dans un premier temps, une solution pratique consiste à utiliser une membrane commerciale d'UF comme support, ce que nous ferons ponctuellement au cours de cette thèse.

3- L'évaporation contrôlée du solvant du collodion

Dès que le collodion est étalé (quelque soit le support choisi) le solvant commence à s'évaporer, plus ou moins rapidement selon la température ambiante et la volatilité du solvant. Ainsi la concentration en polymère peut augmenter de façon plus ou moins significative avant de procéder à l'inversion de phase par immersion dans le bain de non-solvant.

A une température ambiante donnée, plus le temps d'évaporation sera long plus la concentration en polymère dans le collodion étalé va augmenter et plus on devrait densifier la membrane finale. La cinétique d'évaporation est donc un paramètre important pour préparer une membrane dense. Sans évaporation préalable d'une fraction du solvant, la couche formée peut présenter des défauts.

Le défi est donc ici de maîtriser le temps d'évaporation et l'atmosphère dans laquelle elle se produit avant de plonger le collodion étalé sur le support dans le bain de non-solvant. Cette méthode est appelée **méthode sèche / humide** par opposition à la **méthode humide** pour laquelle le collodion étalé est immédiatement immergé dans le bain de non-solvant.

La plupart des membranes d'ultrafiltration commerciales sont préparées par voie humide. La méthode sèche /humide a été développée par Loeb et Sourirajan au début des années 1960 [123] et [124] pour préparer les premières membranes d'acétate de cellulose d'OI et est également utilisée pour fabriquer des membranes denses pour la séparation de gaz et la pervaporation.

4. L'inversion de phase par immersion dans le bain de non-solvant

Sur le diagramme ternaire, le point X sur l'axe polymère/solvant (**Figure 12**) représente la composition du collodion étalé juste avant l'ajout de non-solvant (et donc après évaporation d'une fraction du solvant).

Le collodion étalé sur le support est plongé dans le bain de non-solvant (souvent l'eau). Dans ce bain de coagulation, des échanges entre le non-solvant et le solvant du collodion ont lieu. Le solvant migre dans le non-solvant avec lequel il est miscible tandis que le non-solvant pénètre dans le collodion étalé. La cinétique de ces échanges conditionne le résultat car les équilibres thermodynamiques sont rarement atteints [125-126].

Idéalement, la température du bain de non-solvant, la vitesse d'immersion dans le bain de non-solvant, le temps d'immersion doivent être contrôlés pour maîtriser la reproductibilité de la fabrication. De même, l'atmosphère ambiante sous laquelle se déroule tous ces processus doit être maîtrisée. L'ajout d'additifs dans le bain de non-solvant aura un impact sur la structure de la membrane obtenue.

Le collodion étalé ayant une certaine épaisseur (de l'ordre de la centaine de microns dans le cas d'une membrane auto-supportée), la coagulation qui se produit lors de l'inversion de phase est progressive.

Ainsi elle intervient d'abord en surface puis petit à petit dans la profondeur en direction du support. Pour une membrane plane, le polymère de la partie supérieure du collodion, qui est immédiatement en contact avec le non-solvant, coagule le premier et constitue la partie la plus dense de celle-ci. Ce sera par conséquent la peau active de la membrane. Le collodion est progressivement coagulé en profondeur lors de la diffusion du non-solvant dans la membrane en cours de formation, ce qui conduit à un décalage des processus physico-chimiques entre la surface et la profondeur du matériau. Ceci se traduira également par une différence de densité entre la surface extérieure (peau active) et la profondeur conduisant à une membrane de structure asymétrique.

Le diagramme ternaire permet d'expliquer ces différents phénomènes en s'appuyant sur le chemin suivi au fur et à mesure que la composition du mélange ternaire évolue au cours de l'inversion de phase.

Lorsque le collodion de composition initiale (point X sur le diagramme, **Figure 1-13**) est immergé dans le bain de non-solvant, la composition du mélange évolue en intégrant progressivement du non-solvant. En se plaçant du point de vue de la fabrication de la membrane, l'objectif est d'atteindre une composition finale qui est un binaire polymère/non-solvant (ce dernier remplira les pores) en excluant le solvant (point F). La morphologie de la membrane dépendra du chemin de composition suivi au cours du processus, par exemple en suivant les points $Y \rightarrow Z \rightarrow W \rightarrow F$.

Dans un premier temps, lors du chemin de $X \rightarrow Y$, le mélange reste homogène jusqu'à atteindre la courbe binodale (point Y) et c'est là que débute véritablement la formation de la membrane. Le point d'entrée sur la binodale (Y) dépend de la composition initiale du mélange ternaire et des conditions dans lesquelles l'immersion dans le bain de non-solvant est réalisée. Le point Y correspond au début de la précipitation du polymère.

A l'intersection entre le chemin $Y \rightarrow Z \rightarrow W \rightarrow F$ et les lignes de répartition $A_i B_i$ se trouvent des points dits de solidification (Z, W). Ils sont atteints au fur et à mesure que le solvant est expulsé par diffusion vers l'extérieur de ce qui deviendra la membrane et que le non-solvant est incorporé dans la zone riche en liquide qui deviendront les pores. Le point de solidification en Z correspond à un mélange dont la fraction massique en « solide » est donnée par le rapport des segments : $ZB_2 / A_2 B_2$ (règle des segments inverses) tandis qu'en W il correspond au rapport $ZB_3 / A_3 B_3$. Le passage de Z à W traduit simultanément l'augmentation de la part de « solide » dans le système et son changement de composition car il contient d'une part de moins en moins de liquide (solvant + non-solvant : $A_2 \rightarrow A_3$) et d'autre part ce liquide est de plus en plus pauvre en solvant par rapport au non-solvant ($B_2 \rightarrow B_3$).

Il faut bien comprendre que tous ces phénomènes de solidification interviennent dans des zones différentes qui sont réparties sur l'épaisseur du collodion initial. L'initiation de la précipitation que représente le point Y se produit uniquement en surface du collodion initial alors que la solidification au point Z se produit plus loin dans l'épaisseur et celle au point W encore plus loin de la surface (avec tous les états intermédiaires possibles que représentent toutes les lignes de répartition du diagramme). Les mécanismes de formation des membranes au cours de l'inversion de phase ont été largement étudiés dans les années 1970-1980 [127-130]. Ils impliquent deux grands types de démixtion:

- La séparation liquide-liquide :

Sous l'effet de l'addition de non-solvant en quantité suffisante, la solution de polymère devient instable au plan thermodynamique et la séparation liquide-liquide intervient lorsque la composition atteint la courbe binodale.

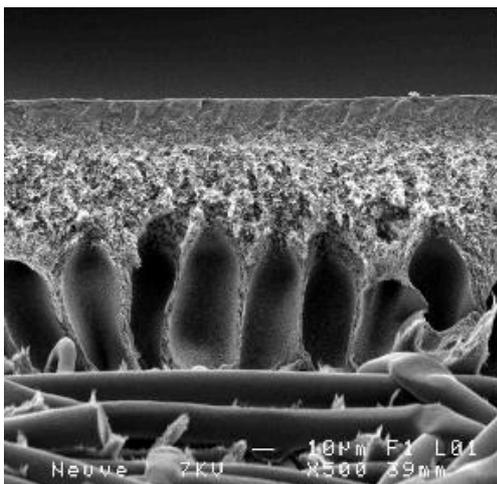
o La gélification et la cristallisation :

Un gel est défini comme étant un réseau tri-dimensionnel de viscosité infinie. La gélification est possible dès que la concentration en polymère est suffisamment élevée (voir zone de gel sur le diagramme, **Figure 1-13**). La cinétique de gélification est rapide par rapport à la séparation liquide-liquide.

En outre, de nombreux polymères sont semi-cristallins et leur cristallisation sera possible si la concentration est suffisamment élevée et la température suffisamment basse par rapport à la température de fusion du polymère. Cependant, ce phénomène présente souvent une cinétique lente par rapport à la séparation liquide-liquide.

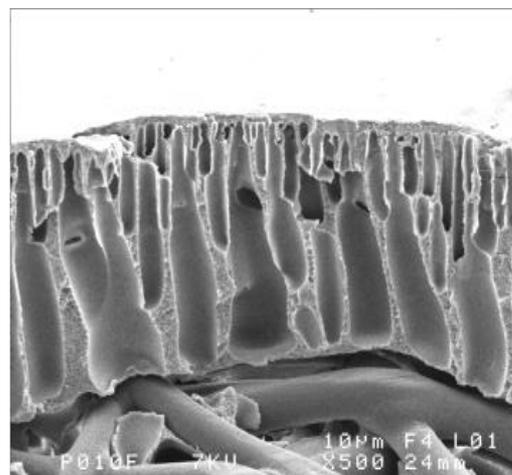
Il est actuellement accepté que la peau active est formée par gélification (point Y) tandis que la sous-couche (autres points suivant le chemin $Y \rightarrow Z \rightarrow W \rightarrow F$) résulte d'une séparation liquide-liquide par nucléation et augmentation de la taille des gouttes de la seconde phase dans la première, ce qui se traduit par « des pores » de plus en plus gros)[131][94].

Selon que la séparation de phase liquide-liquide est instantanée ou retardée, la morphologie de la membrane sera différente. Dans le premier cas, on observera une structure en doigt de gant (« finger-like structure, macrovides larges) tandis que dans le second cas on obtiendra une structure en éponge (sponge-like structure). Des membranes d'UF préparées pour la même application avec des seuils de coupure très proches peuvent ainsi présenter des structures très différentes (**Figure 1-14**).



(a) Membrane HFK-131 Koch

structure spongieuse à proximité de la peau active en haut de la photo puis en doigts de gants à proximité du support en bas de la photo



(b) Membrane PES 010 Hoechst

structure en doigts de gants sur une très large part de la membrane en dessous de la peau active.

Figure 1-14 : Photos SEM de deux membranes composites commerciales en PES/PVP utilisées en ultrafiltration ($MWCO = 5-10 \text{ kg.mol}^{-1}$).

La séparation instantanée ou retardée dépend fortement de l'affinité entre le solvant et le non-solvant. Le premier cas est rencontré si les affinités sont élevées tandis que le second est obtenu si les affinités sont plus faibles.

L'addition d'un polymère/additif hydrophile dans le collodion, outre sa présence dans la composition de la membrane finale (PVP, PEG, etc.) provoque une augmentation de la vitesse de diffusion de

l'eau durant l'inversion de phase, de telle sorte que les macrovides se développent favorablement. Ces additifs sont donc à la fois des agents d'hydrophilisation de la membrane et des agents porogènes lors de sa fabrication.

Pour avoir une membrane très sélective en NF/OI et compétitive, il faut à la fois une peau active la plus dense possible pour assurer la rétention mais aussi la plus fine possible pour ne pas diminuer trop fortement le flux qui est inversement proportionnel à l'épaisseur. Même si l'impact sera moins important que celui de la peau active, il est donc également important d'avoir une sous-couche la plus poreuse possible pour avoir des flux élevés.

Dans la partie qui suit nous discutons du choix du système ternaire de base pour fabriquer les membranes au cours de cette thèse.

1.5.3. PES vs PA pour la fabrication de membranes de NF ou d'OI ?

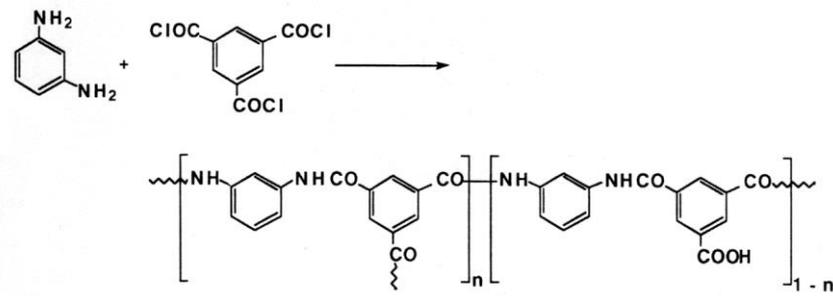
Comme évoqué au début de ce chapitre, le procédé d'osmose inverse est largement utilisé dans le dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtre grâce à ses excellentes performances, son faible coût et sa bonne efficacité énergétique par rapport à la distillation classique [132].

Les membranes les plus répandues en osmose inverse actuellement sont des membranes planes (enroulées en spirale) composites constituées de trois couches (**Figure 14**) :

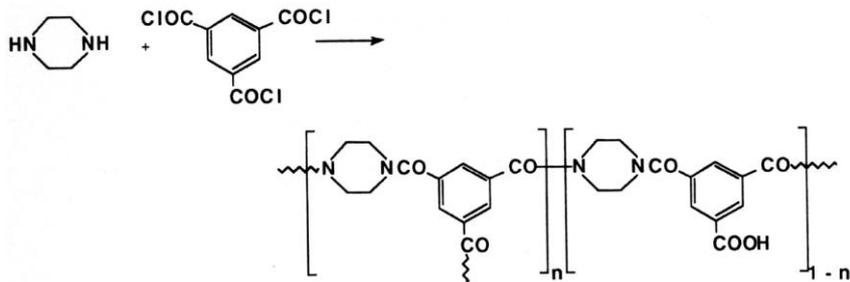
- La peau active dense en PA aromatique ou semi-aromatique et très fine (50 à 200 nm d'épaisseur), qui repose :
- Sur un support poreux de 50 à 150 μm d'épaisseur le plus souvent en polysulfone lui-même déposé sur :
- Un support non-tissé de 100–500 μm d'épaisseur qui apporte la résistance mécanique à l'ensemble.

Alors que la membrane PSf qui sert de support à la PA est obtenue par inversion de phase, la peau active en PA est obtenue par polymérisation interfaciale, par exemple de m-phénylène diamine et de chlorure de trimésyle dans le cas des membranes aromatiques (**Figure 1-15**) [133].

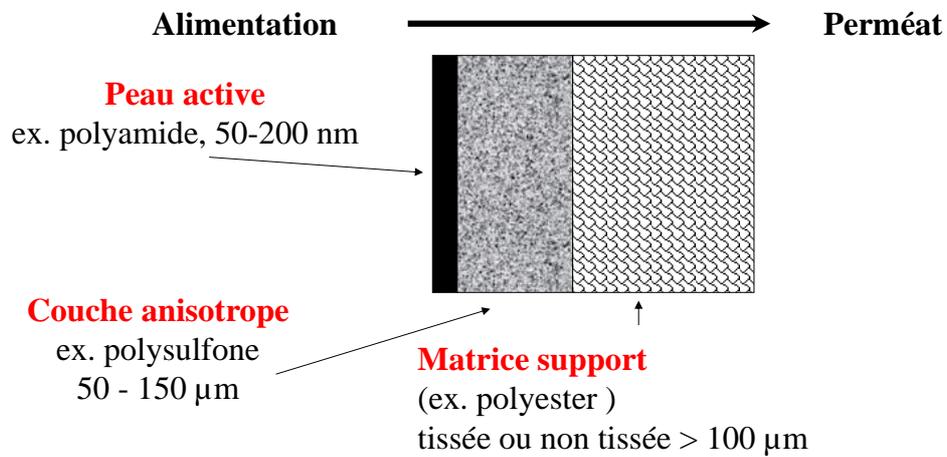
Le mode de fabrication des membranes de NF en PA est tout à fait similaire.



(a)



(b)



(c)

Figure 1-15 : Réactions pour la polymérisation interfaciale conduisant à des membranes PA (a) aromatique ou (b) semi-aromatique (polypiperazine amide) et (c) structure multicouche d'une membrane de NF ou OI en PA

Si les performances de sélectivité et de flux sont au rendez-vous pour ces membranes, le colmatage en particulier par des biofilms de micro-organismes est un problème majeur des membranes d'osmose inverse. Ces biofilms sont si épais qu'ils sont observables à l'œil nu lors d'autopsie de membranes (**Figure 1-16**) et ont même été étudiés en imagerie RMN du proton ^1H [134].



(a) membrane spirale avant démontage

(b) biofilm (couleur noire) gratté depuis la surface de la membrane

Figure 1-16 : photographie de membranes d'OI lors de leur autopsie, d'après [135]

Cette situation doit être associée au fait que les membranes d'OI utilisées en dessalement sont peu nettoyées et pas désinfectées en particulier en raison de leur faible résistance aux agents oxydants [136-140,142-153].

Ceci conduit:

- À rechercher des désinfectants non-oxydants plus respectueux des membranes PA commerciales [154–156].
- À développer des membranes toujours en polyamide mais (i) à base d'amines intrinsèquement plus résistantes au chlore que celles classiquement utilisées (**Figure 1-15 a, b**) ou (ii) à modifier chimiquement les PA pour augmenter leurs résistances aux oxydants ou encore (iii) à incorporer des particules de type oxyde de graphène ou autres dans la matrice polymère [157–170]. Ce dernier point sera traité plus en détail dans le prochain paragraphe dédié aux membranes à matrices mixtes (MMM).
- Enfin plus largement, sans se restreindre à l'OI aqueuse, à proposer l'utilisation de nouveaux polymères et en étudier les potentialités, citons parmi d'autres l'Extem, un nouveau polyetherimide possédant également un groupe $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ comme la PES [171].

La nature même des PA, même à résistance augmentée vis-à-vis des oxydants, induit une fragilité intrinsèque face à la désinfection par NaOCl (actuellement prohibée) ou par les mélanges H_2O_2 /acide peracétique ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$).

Pour la suite de ce travail, nous nous sommes restreints à l'utilisation de polymères commerciaux, facilement accessibles et beaucoup plus résistants aux oxydants que les PA. La littérature est abondante sur les études de dégradation des polymères PES, PSf et PVDF par NaOCl (surtout pour

les « polysulfones ») mais les dégradations se produisent à beaucoup plus long termes et pour des concentrations en oxydants beaucoup plus élevées que pour les PA (150-200 ppm en chlore libre total pour PES au lieu de 20-50 ppm pour PA) [172–195].

Pour une étude faisabilité, nous avons sélectionné la PES qui est (i) le polymère le moins hydrophobe des 3 cités, (ii) très répandue dans la fabrication des membranes commerciales d'UF avec quelques membranes commerciales de NF sur le marché (**Tableau 1-9**) et (iii) dont nous étudions à la fois la filtration et la dégradation des membranes d'UF et de NF depuis de nombreuses années au sein du laboratoire à ISCR.

Tableau 1-9 : Sélection de membranes commerciales d'UF de faible seuil de coupure et NF à base de PES hydrophilisée

Nom	MWCO (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Membranes d'UF		
HKF-131	5 000-10 000	Koch (USA)
GR73PE	10 000	Alfa Laval (DK)
Omega	30 000	Pall (Australia)
UH030	30 000	Microdyn Nadir (Germany)
UP005	5 000	Microdyn Nadir (Germany)
Membranes de NF		
NP30	300	Microdyn Nadir (Germany)
NF-PES-10	1000	Microdyn Nadir (Germany)

Comme déjà évoqué plus haut, les membranes commerciales à base de PES sont généralement hydrophilisées par de la PVP, présente en tant que polymère minoritaire (de l'ordre de quelques pourcents en masse, wt%) qui permet de limiter le colmatage organique en cours de filtration. Cependant, il a aussi été démontré que la PVP est le plus fragile des deux polymères vis-à-vis de l'oxydation pendant la désinfection par NaOCl. Le remplacement partiel ou total de la PVP par un autre agent hydrophilisant, moins fragile face à l'oxydation, devrait donc contribuer à augmenter la durée de vie des membranes à l'échelle industrielle. Un additif tel que l'oxyde de graphène déjà testé pour améliorer les membranes de NF/OI en PA pourrait être un bon candidat (voir paragraphe § 1.7).

1.5.4. Diagrammes ternaires dans le système PES/NMP/eau

La littérature sur la fabrication des membranes à base de PES concerne essentiellement des membranes d'UF.

A notre connaissance il n'existe pas de membranes d'OI à base de PES ni de PES/PVP et tenter d'en fabriquer une est un véritable challenge. A travers l'analyse de la bibliographie, nous tentons d'évaluer si un tel objectif pourrait être atteint.

L'analyse de la littérature fait ressortir que le solvant utilisé pour préparer des membranes d'UF en PES est souvent la N-méthyl- 2- pyrrolidone (NMP) tandis que et que le non-solvant le plus répandu est de l'eau [196–202]

Bien que la formation d'une membrane soit le fruit d'une combinaison complexe entre les limitations thermodynamiques et les apports cinétiques, la connaissance du diagramme ternaire du système sélectionné : PES/NMP/eau demeure la base nécessaire pour évaluer les potentialités.

Barzin et Sadatnia [203] ont étudié l'évolution théorique de la courbe binodale dans le système PES/NMP/eau (théorie de Flory-Huggins étendue) et discuté l'impact sur la morphologie de la membrane obtenue en fabricant ensuite des membranes PES ($M_n = 16\,111\text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 58\,000\text{ g.mol}^{-1}$, dispersité = 3.60) dans la gamme de concentration du collodion de 1 à 25 wt%. Les paramètres d'affinité de Flory (χ) utilisés pour la modélisation rendaient bien compte de la courbe binodale expérimentale à 25°C (indices : 1 non-solvant = eau, 2 : solvant= NMP, 3 Polymère= PES) ; $\chi_{13} = 1.60$ et $\chi_{23} = 0.37$) avec un point critique de composition PES/NMP/eau à 11.69/77.63/10.68). Le paramètre d'interaction entre l'eau et la NMP quant à lui diminue en fonction de la teneur relative en eau dans le système et varie dans la gamme $0.5 < \chi_{12} < 1.5$. Néanmoins, une valeur constante de 0.79 rend cependant bien compte des points expérimentaux (Figure 1-17).

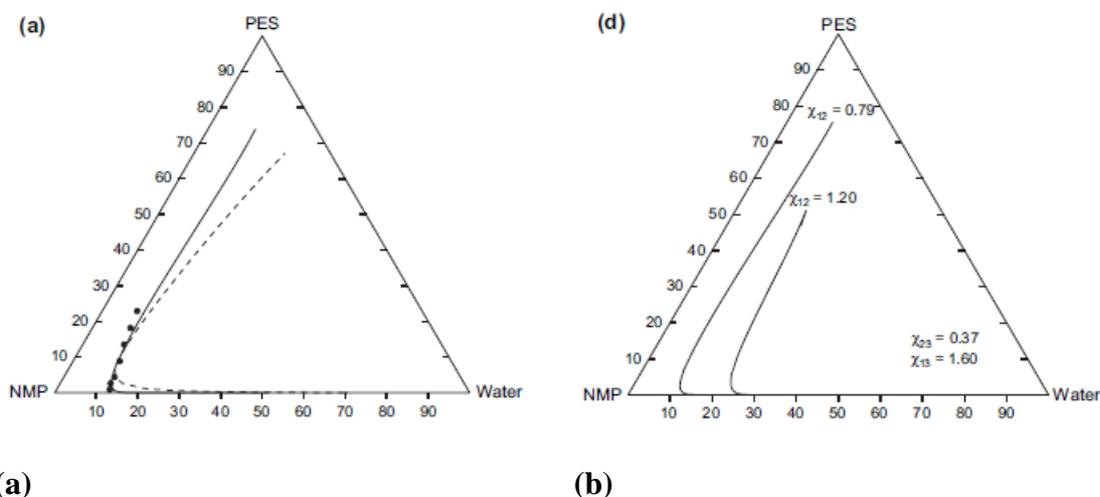
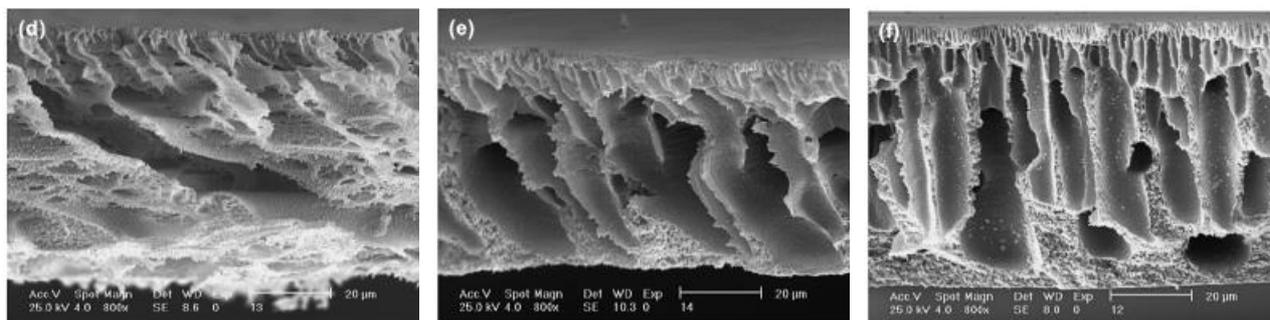


Figure 1-17 : détermination théorique de la courbe binodale dans le système PES/NMP/eau à 25°C - (a) ● : points expérimentaux – ligne pleine : courbe binodale théorique calculée à partir de $\chi_{13} = 1.60$, $\chi_{23} = 0.37$ et $g_{12} = 0.4860 + 0.8029 u_2$ – (b) courbes binodales théoriques calculées pour $\chi_{13} = 1.60$, $\chi_{23} = 0.37$ et 2 valeurs limites de χ_{12} , la valeur 0.79 conduisant à une courbe qui s'ajuste bien aux points expérimentaux de (a) – figure adaptée de [203].

En raison de la forte affinité entre l'eau et la NMP, la diffusion des 2 solvants l'un dans l'autre est favorable comme le montre les coefficients de diffusion à 25°C : de NMP dans l'eau $D_{\text{NMP-eau}} = 8.9 \times 10^{-6}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et de l'eau dans NMP : $D_{\text{eau-NMP}} = 9.3 \times 10^{-6}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [171]. La combinaison des affinités (thermodynamique) et de la cinétique des transferts de solvant (diffusion) dans un bain de coagulation peu visqueux (eau, viscosité = 10^{-3} Pa.s) favorise une démixtion liquide-liquide instantanée qui devrait conduire à une couche intermédiaire présentant une structure avec des macrovides. C'est

effectivement une sous-structure avec des doigts de gants qui a été obtenue (**Figure 1-18**). Les auteurs soulignent la meilleure tenue mécanique de la membrane à 20 wt% en PES par rapport aux deux autres.



5 wt% PES dans NMP

12 wt% PES dans NMP

20 wt% PES dans NMP

Figure 1-18 : photographie en microscopie électronique à balayage de membranes synthétisées dans le système PES/NMP/eau, ($M_n = 16\ 111\ \text{g.mol}^{-1}$, $M_w = 58\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, dispersité = 3.60) d'après [203].

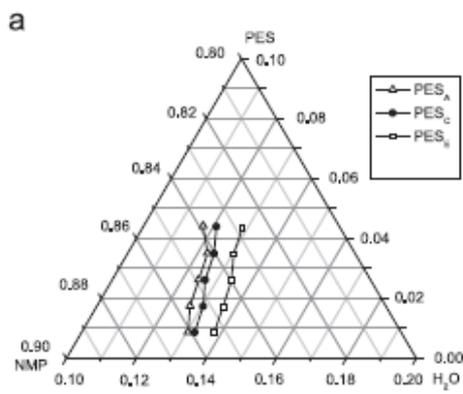
Shen et al [204] montrent cependant que pour une température donnée, il n'existe pas un mais plusieurs diagrammes ternaires du système PES/NMP/eau selon la masse molaire et l'hétérogénéité de la distribution de masse molaire de la PES.

La **Figure 1-19** montre que globalement les courbes binodales expérimentales (dans la zone tracée) s'éloigne de l'axe PES-NMP dans l'ordre suivant : $A < 55 < 46 < B < C < B37 < 13 < D < E$ (voir signification des notations dans le tableau de la **Figure 1-17**).

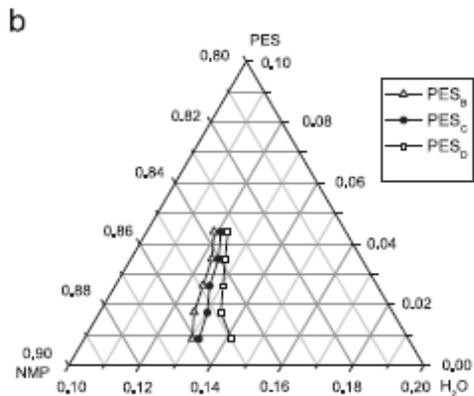
Ceci prouve que la courbe binodale se rapproche de l'axe solvant-polymère :

- À dispersité constante, si M_n augmente
- À M_n constante, si la dispersité augmente

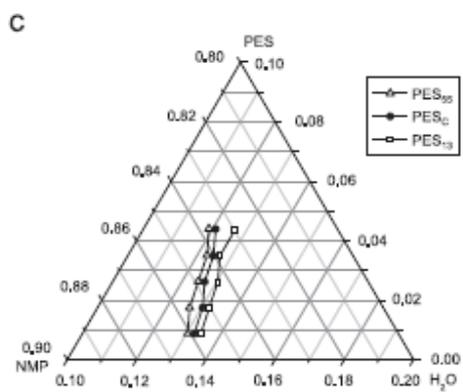
Néanmoins la position relative des courbes binodales ne suit pas systématiquement la valeur de M_n , surtout si les dispersités sont élevées ; il peut y avoir des « interpénétrations » comme le montre la **Figure 1-19**.



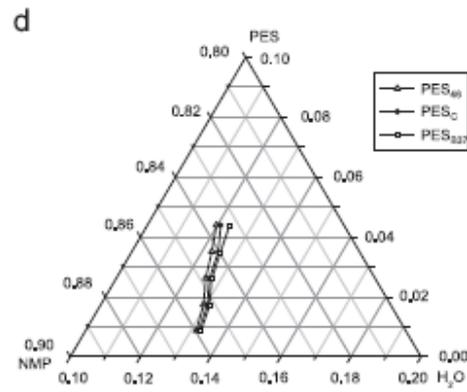
PES : A, C, E



PES : B, C, D



PES : 55, C, 13



PES : 46, C, B37

PES type	A	55	46	B	C	B37	13	D	E
Mn (kg.mol ⁻¹)	62	33	28	55	32	27	25	24	23
Mw (kg.mol ⁻¹)	146	95	84	113	70	65	68	50	49
Dispersité = Mw/Mn	2.36	2.90	2.95	2.04	2.16	2.41	2.71	2.10	2.13

Figure 1-19 : Diagramme ternaire PES/NMP/eau à 25°C pour différentes valeurs de masse molaire de PES-figure adaptée de [204].

1.5.5. Conclusion sur le système PES/NMP/eau

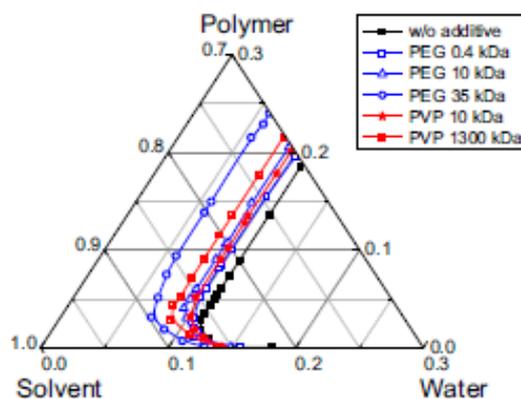
Rappelons que plus la courbe binodale est proche de l'axe solvant-polymère, plus le non-solvant (coagulant) est fort.

Or plus le coagulant est fort plus la démixtion liquide-liquide est instantanée favorisant la création de macrovides dont la forme est en doigts de gants, alors qu'une courbe binodale plus éloignée de l'axe solvant-polymère conduit à une démixtion liquide-liquide retardée et ce sont plutôt les structures spongieuses qui sont favorisées.

En conclusion, le choix d'une PES de faible M_n et de faible dispersité devrait favoriser une démixion retardée et l'obtention d'une membrane plus résistante au plan mécanique en considérant qu'une structure spongieuse est moins fragile qu'une structure en doigt de gant.

En outre le choix d'une concentration élevée en PES dans le collodion (de l'ordre de 25 wt%) devrait favoriser une structure « plus dense » en surface (ce qui n'est pas synonyme de membrane dense au sens de l'OI). L'augmentation du temps d'évaporation du solvant avant l'inversion de phase pourrait alors être favorable. Enfin, la sélectivité de la membrane qui est gérée uniquement par la peau active dépendra essentiellement de la gélification en surface au moment de l'immersion dans le bain de non-solvant. La question est alors de savoir dans quelle mesure la concentration du collodion orientera la densité du gel de surface qui préfigurerait celle de la peau active et s'il sera possible ensuite, si besoin, de densifier cette structure, par exemple par une action de compression appliquée à la membrane.

L'addition d'additifs solubles augmente généralement la zone de non-miscibilité de même que celle de (nano)particules (CAP, GO, etc., voir paragraphes suivants §1.5 et § 1.6). Cependant, le rapprochement entre l'axe polymère-solvant et la courbe binodale est sans rapport simple et direct avec la nature (UF ou NF) des membranes obtenues, comme le montre la **Figure 1-20** où la membrane PES sans additifs est une membrane d'UF de même que la membrane avec du PEG tandis que les membranes avec PVP sont des membranes de NF.



PES /NMP/eau + additifs (PEG ou PVP)

Figure 1-20 : Diagramme ternaire PES/NMP/eau à 25°C pour une même masse molaire de PES ($M_w=58\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais en présence de PEG ou PVP (5 wt%) de différentes masses molaires – la membrane sans additif est une membrane d'UF tandis que les membranes contenant de la PVP sont des membranes de NF [205].

Toutes les membranes commerciales de NF à base de PES contiennent également de la PVP. La présence de la PVP serait-elle indispensable pour obtenir une « surface plus dense » que sans PVP ? et si oui pourquoi ? Une hypothèse serait que la PVP jouerait également un rôle de plastifiant favorisant la condensation des chaînes de PES lors de la gélification lors de la naissance de la peau active de la membrane. Dans ce cas, un autre agent hydrophilisant non polymérique (par exemple un additif particulaire hydrophile et lamellaire) pourrait-il jouer ce même rôle ? Les travaux qui seront présentés dans le Chapitre n°4 sur des membranes GO/PES aideront à répondre à cette question, mais une meilleure compréhension de ce que sont les membranes à matrices mixtes (MMM) est nécessaire pour soutenir cette réflexion.

1.6 Membranes à matrice mixte (MMM)

Les membranes à matrice mixte (« Mixed Matrix Membranes », MMM) sont apparues au début des années 1990 pour les applications en séparation de gaz et sont étudiées depuis les années 2000 pour les applications en milieu liquide et spécialement en osmose inverse (**Figure 1-21**) [33,71,206].

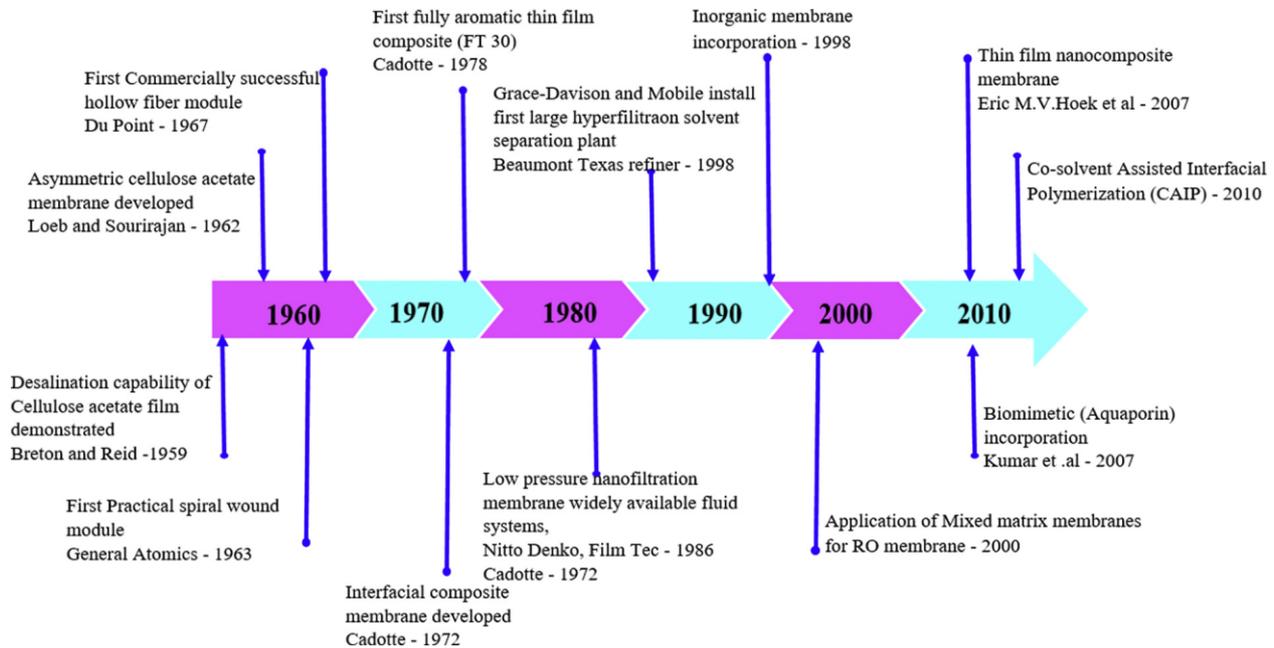


Figure 1-21 : Evolution historique des membranes polymères utilisées en osmose inverse montrant l'utilisation récente des MMMMs, d'après [33].

Les MMMs sont fabriquées en incorporant des nanomatériaux, poreux ou non, dans une matrice polymère [207,71,33,206]. Le concept de membrane fine nanocomposite (Thin Film Nanocomposite, TFN) a été proposé par E.M.V. Hoek et son équipe en 2007 [208] marquant une rupture technologique importante par rapport aux membranes fines composites (Thin Film Composite, TFC) purement en polymères qui sont la très large majorité du marché actuel.

1.6.1 Intérêt des MMMs en osmose inverse

Pour souligner l'intérêt des membranes TFN, il faut rappeler que les membranes TFC d'OI présentent encore des limitations en matière de flux de perméat, de colmatage et de résistance mécanique à la pression. Dans l'eau déminéralisée, pour un matériau et une pression donnés, le flux est majoritairement contrôlé par l'épaisseur de la couche active qui est la couche limitante au transfert de matière et la nature plus ou moins hydrophile du matériau membranaire.

Depuis plusieurs décennies, le PA domine le marché des polymères utilisés pour les membranes TFC d'OI et NF et les très nombreux travaux réalisés pour augmenter significativement les flux des membranes en fonctionnement n'ont pas vraiment débouché sur la commercialisation de nouvelles membranes bien qu'ils se soient particulièrement attachés à (i) diminuer l'épaisseur de la couche active (désormais entre 0.1 et 1 μm [33]) ce qui a permis de diminuer les pressions utilisées et il est courant de nos jours de réaliser des filtrations en dessous de 70 bar qui était une valeur classique il y a encore 30 ans. Cependant cette réduction d'épaisseur présente des limites qui semblent atteintes. Et (ii) modifier chimiquement la surface des PA pour augmenter l'hydrophilie et la résistance au chlore (voir § 1.5).

En dehors du champ des séparations membranaires, les nanomatériaux, minéraux et organiques, ont été utilisés dans une large gamme d'applications, leur petite taille et leur surface spécifique élevée leur conférant des propriétés physiques et physicochimiques originales [209]. La grande diversité de formes, telles que des nanotiges (« nanorods »), des nanoparticules (NPs), des nanoplaquettes (« nanoplates ») et des structures 3D comme par exemple les nanotubes de carbone (CNTs), ainsi que la conception contrôlable des nanomatériaux, leur permettent d'être utilisés dans une grande variété d'applications environnementales, industrielles et biomédicales [210].

En raison de ces propriétés, les nanoparticules sont naturellement devenues de bonnes candidates pour contribuer au développement de nouvelles MMMs [211]. Par exemple, dans le domaine du traitement de l'eau, des CNTs, des nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques (Ag, TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, and NiO) ont été utilisés pour augmenter l'adsorption des métaux lourds [212]. Des TiO₂ ont été utilisés comme catalyseur efficace pour la dégradation de polluants organiques, tels que des colorants et des acides [213].

Le but premier était de produire des membranes avec une perméabilité plus élevée que les membranes purement en polymères (intrinsèquement hydrophobes), grâce à une plus grande hydrophilie apportée par les nanomatériaux insérés, sans compromettre ni les rétentions ni la sélectivité des séparations. En outre, la diminution d'hydrophobie globale devait apporter de meilleures propriétés anti-colmatantes vis-à-vis des molécules organiques. Enfin, un renforcement de la résistance mécanique pouvait être espérée. L'incorporation est réalisée en dispersant le nanomatériau uniformément dans le collodion lors de la fabrication de la membrane par inversion de phase (NIPS) ou dans la solution d'un des précurseurs (acide ou amine) s'il s'agit de polymérisation interfaciale (IP) [33,71]. En général, une petite quantité de ces nanomatériaux est suffisante pour modifier significativement les propriétés de la membrane comme rapporté en 2020 par Saleem & Zaidi dans une « review » portant sur les nanoparticules dans les membranes PA d'osmose inverse [206].

Certains nanomatériaux, tels que des nanoparticules métalliques (Ag, Au, Cu) ou d'oxyde métallique (CuO, ZnO, TiO₂, Fe₃O₄, Al₂O₃), ont également montré une activité antibactérienne/anti-microbienne, de même que des composés à base de carbone tels que l'oxyde de graphène (GO) et le nanodiamant (ND) pour ne citer qu'eux [214]. Ainsi, progressivement, outre la résolution des problématiques associées au flux et au colmatage, l'insertion des NPs a également été proposée pour limiter le développement des micro-organismes sur les membranes tout spécialement en osmose inverse [33,71,206] où la formation de biofilm de micro-organismes est un problème majeur, associé à la faible fréquence de nettoyage/désinfection des membranes, à la fois pour des raisons économiques et en raison de la faible résistance des membranes PA aux désinfectants oxydants tels que NaOCl (voir §1.4).

1.6.2 Nanomatériaux utilisés dans les MMMs

Les nanomatériaux les plus utilisés pour fabriquer des MMMs sont présentés dans le **Tableau 9** à l'exception de l'oxyde de graphène qui sera présenté et discuté plus en détail en § 1.6.

Cette liste non-exhaustive a pour but de souligner que différents types de nanoparticules et de polymères ont déjà été utilisées à l'échelle laboratoire.

Nous avons plus spécialement sélectionné des MMMs à base de « polysulfones » lorsque cela été possibles dans la mesure où la PES est le polymère sélectionné ultérieurement dans cette thèse. Ce choix ne doit pas masquer le fait que les MMMs ont été plus particulièrement développées pour préparer des membranes de NF et d'OI à base de PA [33,71,206].

Comme dans le cas des préparations de membranes purement en polymères, les NPs et des additifs peuvent être ajoutés dans le collodion initial lorsque l'inversion de phase est la technique de fabrication utilisée.

En outre, l'ensemble des conditions opératoires lors de la fabrication des MMMs peut avoir un impact sur les propriétés structurelles et les performances des membranes.

Dans les paragraphes suivants, des informations sur l'impact des différentes nanoparticules mentionnées dans le **Tableau 1-10**, sont succinctement présentées de façon générale (voir §1.6.3) puis plus spécifiquement par catégorie de NPs en relation avec la perméance, la rétention, le comportement anti-colmatant, la résistance au chlore des MMMs.

Tableau 1-10 : Exemple de MMMs et intérêt de l'ajout des nanomatériaux (autres que GO) au sein de la matrice polymère

nano-matériaux taille des NPs et (NPs/Polymère w/w)	Forme SS ¹ , F ² , TFN ³	Polym ère	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (additifs/polym ère w/w)	méthode de fabricatio n	Caractéristiques obtenues	Ref.
Nanomatériaux métalliques							
Ag <100 nm (1.0%, w/w)	SS	PSf	UF : 74 kDa	PVP (2%, w/w)	NIPS	Diminution de WCA**** de 71° à 56° sans/avec Ag (membranes plus hydrophiles) Réduction de la perméance à l'eau déminéralisée (31 à 12 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) et du seuil de coupure des membranes de 126 à 14 kDa Diminution significative du colmatage par une protéine BSA** à 100 mg.L ⁻¹ . Récupération de 26ml pour la membrane modifiée contre 15 ml de perméat après 60 minutes de filtration à 3bar , Réduction visuel de l'activité anti-bactérienne après immersion de la membrane dans de la boue activée.	[215]
Se + Cu Se : 150–175 nm (0.05 %, w/w) Cu: 90–105 nm (0.05 %, w/w)	SS	PES	UF	Non	NIPS	Prévention contre le colmatage biologique Diminution de la réduction du flux lors de la filtration de boue activée à 3600mg.L ⁻¹ de 93% à 76%. augmentation de la rétention de la BSA** (50 mg.L ⁻¹) de 50% à 80%, Réduction de la perméance à l'eau distillée .de de 231 à 62 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[216]
Cu 20–30 nm	SS	PSf	UF	Non	NIPS	Diminution de WCA**** 76 à 74° sans/avec Cu Pas de changement de -perméance à l'eau distillée Augmentation de la résistance au colmatage bactérien Augmentation de la résistance à la traction de 26 MPa à 48 MPa Amélioration de la résistance au colmatage par la BSA** à 1 g.L ⁻¹ de 20 %.	[217]

nano-matériaux taille des NPs et (NPs/Polymère w/w)	Forme SS ¹ , F ² , TFN ³	Polym ère	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (additifs/polym ère w/w)	méthode de fabricatio n	Caractéristiques obtenues	Ref.
oxydes métalliques (hors silice)							
ZnO <100 nm (0.125 %, w/w)	SS	PES	NF	Non	NIPS	Meilleure résistance au colmatage par l'acide humique à 5ppm de 23% diminution de WCA**** de 70 à 56° et de la perméance à l'eau distillé de 21 à 48 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation de la rétention du bleu de méthylène neutre à 5 mg.L ⁻¹ de 43 à 78 %.	[218]
Al ₂ O ₃ 48 nm (0.05 %, w/w)	SS	PES	UF	Non	NIPS	Augmentation de la perméance à l'eau déminéralisée de 866 à 1268 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution des pertes du flux durant le filtration de boue activée de 33 à 100 L.h ⁻¹ .m ⁻² sans/ avec Al ₂ O ₃ Augmentation de la résistance intrinsèque de la membrane de 14 %.	[219]
γ-Al ₂ O ₃ 10 nm (2 %, w/w)	SS	PVDF	UF	PVP utilisé Pas d'information sur le %.	NIPS	Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 35 à 47 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution de WCA***** 84 à 57°.La densité, la taille et le nombre de pores des membranes n'ont pas été modifié par ajout de l'alumine Augmentation de la résistance mécanique, augmentation de la tensité de traction après ajout de γ-Al ₂ O ₃ de 13 à 20 N Réduction des baisse de flux lors de la filtration de solution colmatante, de 42 à 33% durant la filtration de rejet de huiles industriels non caractérisé.	[220]
ZrO ₂ >100 nm (0.4 %, w/w)	SS	PES	UF	Non	NIPS	Augmentation relative de la perméabilité à l'eau distillée de 60 à 63 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ et Augmentation de l'hydrophilie (WCA**** de 52 à 48°) Diminution de la rétention du BSA** (100 mg.L ⁻¹) de 99 à 95%. Meilleure résistance au colmatage par BSA (100 mg.L ⁻¹), 44% de perte de flux pour la membrane PES contre 46% pour la membrane ZrO ₂ /PES	[221]
TiO ₂ (0.5 %, w/w)	F		UF	PEG 600 (0.5 wt.%)	NIPS	Augmentation de la perméabilité à l'eau distillée de 20 à 30 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[222]

		polyphénylsulfone				<p>Augmentation de l'hydrophilie (WCA**** de 71 à 67°)</p> <p>Pas de changement dans le seuil de coupure des membranes (20kDa)</p> <p>Augmentation de la résistance à la traction de 2.2 à 2.71 N.mm⁻²</p> <p>Augmentation de la stabilité thermique (4% de perte de masse en moins durant l'analyse thermogravimétrique à 600°C)</p> <p>Amélioration du flux recovery ratio (rapport flux d'eau avant/après test de colmatage) après filtration de BSA** à 100 ppm 25% à 88%</p>	
TiO ₂ (1 %, w/w)	SS	PVDF	UF	PVP (3 wt.%)	NIPS	<p>Meilleure résistance au colmatage du BSA** 0.3 g .L⁻¹, la membrane modifiée a perdu 40 % de son flux alors que la membrane non modifiée a perdu 45% de son flux</p> <p>Augmentation de la perméabilité à l'eau distillée de 90 à 100 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹</p> <p>Augmentation de la résistance mécanique des membranes en force de tension de 1.67 à 1.71 MPa</p> <p>Augmentation de l'hydrophilie de la membrane l'hydrophilie (Angle de contact de 87 à 41°)</p>	[223]
TiO ₂ (40 %, w/w)	SS	PVDF	Pervaporation	Non	NIPS	<p>Le volume des pores à diminuer de 1.68 à 0.87 cm³.g⁻¹</p> <p>Meilleure stabilité mécanique durant le test de compaction, après une compaction de 46h à 30 bar la membrane PVDF/TiO₂ a perdu 51% de son flux initial contre 76% pour la membrane PVDF.</p> <p>Meilleure stabilité thermique, durant une filtration à 125.8 °C, le flux de la membrane PVDF/TiO₂ était de 5.3 kg.m⁻².h⁻¹ contre 3.18 kg.m⁻².h⁻¹ pour la membrane PVDF.</p>	[224]

nano-matériaux taille des NPs et (NPs/Polymère w/w)	Forme SS ¹ , F ² , TFN ³	Polym ère	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (additifs/polym ère w/w)	méthode de fabricatio n	Caractéristiques obtenues	Ref.
Silice et Alumino-silcates (argiles, zéolithes)							
SiO ₂ (120nm) Zéolite A(275nm)	Type	TFN	PA	OI	Non	PI	[225]
						Augmentation de l'hydrophie (WCA**** de 71° à 69° pour la membrane SiO ₂ /PA et à 67 pour Zéolite/PA)	
						Augmentation du flux à l'eau distillée 0.75 à 2.8 μm.s ⁻¹ pour la membrane Zéolite/PA et à 1.6 μm.s ⁻¹ SiO ₂ /PA.	
						Augmentation de la stabilité des membranes lors de la compaction à l'eau distillée à 34 bar (durant 16-20h), perte de 50% de perméance pour la membrane PA, de 35% pour la membrane SiO ₂ /PA et de 30% pour la membrane Zéolite/PA La stabilité des membranes en PSf était augmentée lorsque des nanoparticules de silice et de zéolite étaient incluses dans la structure de la membrane, ce qui entraînait moins de compactage comparé à la membrane PSf pure.	
Bentonite ≤50 nm (0.1 %, w/w)		TFN	PA	NF	Non	PI	[226]
						Augmentation de l'hydrophilie de la membrane (WCA de 56 à 28°)	
						Augmentation relative de la rétention de NaCl (2000ppm) de 96 à 97 %	
						Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 2.3 à 2.85 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	
						Aucune étude de colmatage	

nano-matériaux taille des NPs et (NPs/Polymère w/w)	Forme SS ¹ , F ² , TFN ³	Polym ère	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (additifs/polym ère w/w)	méthode de fabricatio n	Caractéristiques obtenues	Ref.
Montmorillonite (OMMT) (4 %, w/w)	SS	PES	NF	PVP (2%, w/w)	NIPS	Augmentation de l'hydrophilie (WCA de 56 à 40°)	[227]
						La déformation à la rupture et la résistance à la traction ont augmentées respectivement de 22% et 44% pour la membrane OMMT/PES par rapport au PES.	
						Amélioration de la sélectivité, augmentation de la rétention des pesticides (DNSA) de 86 à 94% La PES modifiée avec de la montmorillonite a montré des changements notables dans la peau et la sous-couche de la membrane avec l'augmentation de la quantité d'argile dans la suspension utilisée pour fabriquer la membrane. De plus, il y a eu une amélioration significative de l'hydrophilie (WCA de 56 à 45°), du comportement thermique (perte de masse moindre de 20% à 700°C).	
Montmorillonite (3 %, w/w)	SS	PSf	UF	Non	NIPS	Augmentation de l'hydrophilie (WCA**** de 74 à 71°), et augmentation constaté de la porosité.	[228]
						Augmentation de la température de dégradation de 449 à 478°C	
						Augmentation de la résistance à la traction de 7.8 à 9.8 MPa, améliorations des caractéristiques mécaniques (Résistance à la traction 7.8 à 9.8 MPa) des membranes PSf dopées à l'argile Montmorillonite	
Closite (4 types) Na ⁺ 15A 20A 30B	SS	PVDF	-	Non	VIPS	Les effets de différents types d'argiles sur les performances des membranes en fluorure de polyvinylidène (PVDF) ont été étudiés et des améliorations drastiques des propriétés mécaniques et thermiques et du taux de retrait ont été observées La porosité a augmenté de 80% pour la membrane vierge à 85 et 84% pour les membranes avec la closite 15A et 30B.	[229]

						La résistance à la traction a augmenté de 18 MPa à 23, 30, 20 et 22 MPa pour les membranes avec le clostie Na ⁺ , 15A, 20A, 30B.	
						Le taux de retrait après traitement thermique de 135°C a diminué de 4% pour la membrane vierge à 2% pour toutes les autres membranes imprégnée avec l'argile.	
Argile montmorillonite (2%, w/w)	SS	PES	MF	Non	NIPS	Augmentation de la perméance de l'eau ultrapure de 176 à 389 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[230]
						Augmentation de la porosité de 68 à 70%	
						Diminution de l'hydrophilie (WCA**** de 60 à 67°),	
						Augmentation du seuil de coupure de 50-60 à 90-100 kDa	
Closite Na ⁺ 15A 20A 30B	SS	PVDF-HFP	UF	Non	NIPS	Augmentation de la porosité de 78 à 79, 80% et 79% pour les closites Na ⁺ , 20 A et 30B.	[231]
						Diminution de la résistance à la traction pour les closites Na ⁺ , 20 A et 30B de 40 à 26, 30 et 27 Kggf.m ⁻² .r ⁻¹ .	
NaA Zeolites 4.2 Å (0.1 %, w/w)	TFN	PA	OI	Non	Pi	Augmentation de la rétention de NaCl à 2000 ppm de 91.4 à 98%	[232]
						Augmentation de la perméance de l'eau distillée de 1.26 à 2.06 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	
Silicalite-1 zeolites 5.6 Å (0.05 %, w/w)	TFN	PA	OI	Non	PI	Augmentation de la perméabilité de l'eau distillée 1.25 à 4.19 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[233]
						Augmentation de l'hydrophilie (WCA de 55 à 50°),	
						Augmentation de la rétention de NaCl à 2000 ppm de 95.5 à 96.4%	
NaA Zeolites 7.4 Å (0.15 %, w/w)	TFN	PA	OI	Non	PI	Augmentation de la perméabilité de l'eau distillée 2.56 à 4.79 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[234]
						Augmentation de l'hydrophilie (WCA de 68 à 52°),	
						Augmentation de la rétention de NaCl à 2000 ppm de 98.5 à 98.8%	
Zeolithes (commerciale)	TFN spirale	PA	OI	-	PI	Technology Nano-H ₂ O TM 99.75% de rétention de NaCl à 32g.L ⁻¹ 93% de rétention de boron à 5ppm Perméance 1.53 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[235–237]

nano-matériaux taille des NPs et (NPs/Polymère w/w)	Forme SS ¹ , F ² , TFN ³	Polym ère	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (additifs/polym ère w/w)	méthode de fabricatio n	Caractéristiques obtenues	Ref.
Nanotubes de carbone (CNT, MWCNT*)							
MWCNTs fonctionnalisés par hydroxyle (0.1 %, w/w)	SS	PAN	UF	Non	NIPS	La résistance à la traction a été améliorée de 7 à 10 MPa Augmentation de la perméabilité à l'eau déminéralisée de 21 à 28 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ et de l'hydrophilie (WCA****= de 85 à 74°) La taille de pores n'a pas changé et aucune étude de colmatage n'a été faite.	[72]
MWCNTs (0.2 %, w/w)	SS	PSf	NF	Non	NIPS	Augmentation de la perméabilité à l'eau déminéralisée de 14 à 2.42 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ et de l'hydrophilie (WCA****= de 65 à 48°) Diminution du seuil de coupure de 26.5 à 22.6 kDa Résistance au colmatage par filtration d'eau de rivière avec une turbidité de 1.7 NTU. Après 23H de filtration, le flux de la membrane modifié a diminué de 10% contre 60% pour la membrane PES.	[238]
MWCNTs fctionnalisés Amine (0.5 %, w/w)	SS	PES	UF	PVP (4 wt.%)	NIPS	Augmentation de la rétention du BSA à 500 ppm était de 81 à 84 % Augmentation de l'hydrophilie de la membrane (WCA****= de 69 à 51°) Diminution de la rugosité de surface des membranes Augmentation de la perméance à l'eau déminéralisée des membranes de 40 à 50 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Résistance au colmatage par la BSA à 500 ppm, augmentation du flux post rinçage de 27 à 48%	[239]
CNTs Dopé à l'azote (0.8 %, w/w)	SS	PES	UF	Non	NIPS	Diminution du potentiel zéta de la membrane de -10 à -33 mV à pH=6.0 Augmentation de l'hydrophilie de la membrane (WCA****= de 84 à 80°) Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 20 à 24 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution relative de la rétention du PEG (10,000) 500 ppm de 66 à 64%	[240]
CNTs	TFN	PA	OI	Non	PI	Augmentation de la perméabilité de 1.82 à 2.22 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[241]

(0.005 %, w/w)						Augmentation de la rétention de NaCl à 2 g.L ⁻¹ de 94 à 95%.	
CNTs et de CNTs modifié par lignosulfonate de sodium (1.5 %, w/w)	SS	PES	UF	PVP (1 wt.%)	NIPS	L'angle de contact a augmenté de 78 à 83° pour la membrane CNTs/PES et a diminué à 72° pour membrane SLS-CNTs/PES La perméance a augmenté de 180 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ à 250 et 520 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ pour les membranes CNTs et SLS-CNTs respectivement La rétention de BSA à 1000 ppm a diminué de 98 % à 97 et 96 pour les membranes CNTs et SLS-CNTs.	[242]
Metal-organic framework (MOF)							
UiO-66-NH (0.1 %, w/w)	SS	PES	UF	PVP (1 wt.%)	NIPS	Augmentation de la perméance de l'eau distillée 14.8 à 15.5 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation de l'hydrophilie (WCA= de 75 à 62) Meilleure résistance au colmatage par du lait en poudre reconstitué à 1000 ppm, augmentation de la récupération de flux à l'eau (post rinçage ou post NEP ?) de 59 à 95 %	[243]
ZIF-8 (20 %, w/w)	TFN	polytetrafluoroéthylène (PTFE)	MF	Non	Evaporation du solvant	Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 2930 à 5480 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation de l'adsorption de la progestérone (hormone utilisée comme polluant modèle). PGS solutions à 100 ppm (de 800 à 1100 kg.m ²) Aucun test d'angle de contact, colmatage ou sélectivité n'a été fait.	[244]
UiO-66@GO 10 mg de GO (<2µm) mélanger avec UIO-66 (3 %, w/w)	SS	PES	UF	PVP (1 wt.%)	NIPS	Augmentation de l'hydrophilie (WCA****= de 85 à 60°) Récupération du flux à l'eau avant/après colmatage par poudre du lait à 1000 mg.L ⁻¹ de 43% à 89% post rinçage (pas de NEP) Augmentation de la perméance à l'eau distillée (de 8 à 32 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	[243]
F300, A100 et C300 (1 %, w/w)	SS	PAN	UF	Non	NIPS	Augmentation de la perméance de 164 L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹ pour les membranes témoins à 182, 230 et 261 L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹ pour les membranes préparées avec F300, A100 et C300. Pas d'augmentation de la sélectivité.	[245]

nano-matériaux taille des NPs et (NPs/Polymère w/w)	Forme SS ¹ , F ² , TFN ³	Polym ère	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (additifs/polym ère w/w)	méthode de fabricatio n	Caractéristiques obtenues	Ref.
Autres Nanomatériaux organiques ou hybrides organo-minéraux							
Carboxylate– alumoxanes [Al(O) _x (OH) _y (O ₂ CR) _z] _n 75 nm (0.1 %, w/w)	SS	PSf	UF	PEG 400 (1 wt.%)	NIPS	Réduction de la taille des pores de 16.7 à 15.2 nm	[246]
						Augmentation de l'hydrophilie (WCA**** de 80 à 69°) et de la perméabilité de 76 à 100 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	
						Augmentation de la rétention du BSA** à 500 ppm de 95 à 96%	
						Réduction des pertes de flux des membranes dans BSA à 500 ppm de 105 L.h ⁻¹ .m ⁻² à 130 L.h ⁻¹ .m ⁻²	
Polyaniline (PALI) [C ₆ H ₄ NH] _n 92.5 nm (94 %, w/w)	SS	PSf	UF	Non	PI	Augmentation de la récupération du flux à l'eau (rapport flux à l'eau avant et après colmatage) de 65 à 80 %	[247]
						Augmentation de l'hydrophilie de la membrane (WCA de 78 à 67°)	
						Augmentation de la stabilité thermique (5% de perte de masse en moins durant l'analyse thermogravimétrique à 750°C)	
						Augmentation de la Résistance à la rupture de 4.15 à 4.28 MPa	
						Augmentation de la taille des pores de surface de 6.7 à 8.1 nm.	
						Amélioration des flux d'eau de 50 à 100 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	
Amélioration des flux lors de la filtration de colmatant (**BSA 1g.L ⁻¹) de 55.8 à 71.3%							

1. autosupportée (self-supported & flat) - SS

2. fibre (F)

3. membrane composite sur support : (thin film composite) - TFC

* Multi wall carbon nanotube

** BSA : albumine de sérum bovin, 66 kg.mol⁻¹ (monomère)

*** polymérisation interfaciale : PI

**** Angle de contact à l'eau : WCA

1.6.3 Impacts généraux des NPs sur les propriétés des MMMs.

1.6.3.1. Hydrophilie

La présence des nanoparticules augmente l'hydrophilie des membranes. Cela a été démontrée généralement par des mesures d'angle de contact à l'eau (« water contact angle », WCA) et par des mesures de flux à l'eau en comparant des membranes sans et avec NPs (**Tableau 9**, [72,215,217,218,220–223,225–228,230,238–240,243,246,247]).

Par exemple, des membranes Al₂O₃ NPs /PVDF ont été synthétisés par inversion de phase [220]. La présence de l'alumine a permis l'augmentation de l'hydrophilie des membranes, l'angle de contact à diminuer de 84 à 57° conduisant à une augmentation de la perméabilité à l'eau des membranes, ainsi qu'à une meilleure résistance au colmatage.

1.6.3.2. Colmatage

La diminution du colmatage est généralement illustrée à partir des flux mesurés dans un fluide donné (protéine modèle, boues activées, mélanges complexes tels que le lait, etc.) en comparant des membranes sans et avec NPs ou en mesurant la récupération du flux après colmatage & rinçage à l'eau (élimination du colmatage réversible) ou encore après colmatage & rinçage & NEP (élimination du colmatage réversible et « irréversible ») (**Tableau 9**, [215–223,238,239,242]).

Par exemple, Arockiasamy et al. [222] ont synthétisé des membranes TiO₂ NPs / polyphénylsulfone par inversion de phase. La présence de TiO₂ a amélioré les propriétés thermiques et mécaniques et la perméabilité de la membrane. De plus, la présence de nanoparticules de TiO₂ a également engendré une modification des propriétés structurales de surface et des couches intermédiaires des membranes élaborées. De plus, une augmentation de l'hydrophilie des membranes a été observée conduisant à une amélioration de la résistance au colmatage des membranes.

1.6.3.3. La résistance mécanique et thermique

L'incorporation de nanomatériaux inorganique et organique dans la matrice membranaire pour fabriquer des MMMs peut également permettre d'améliorer la stabilité mécanique des membranes notamment en réduisant le phénomène de compactage des membranes qui est la déformation mécanique d'une matrice polymère sous pression [224]. Ce phénomène se produit notamment lors de la mise en service des membranes utilisées dans les procédés baro-membranaires et provoque une densification de la structure, ce qui entraîne une baisse du flux à l'eau jusqu'à un plateau utilisé comme référence [248]. La compaction d'une membrane polymère est d'autant plus importante que la membrane n'est pas réticulée et que la pression est élevée. En OI les limites liées à la compaction des membranes sont un problème quand il est absolument nécessaire de filtrer à pression élevée pour combattre la pression osmotique comme c'est le cas lors de la filtration d'eau de mer. L'amélioration de la résistance à la compaction grâce à la présence des NPs a été montrée par des mesures de flux et par exemple via le respect de la loi de Darcy sur des gammes de pression plus étendue avec les MMM qu'avec les membranes polymères correspondantes (**Tableau 9**, [72,225]).

Par exemple, Arockiasamy et al. [222] ont synthétisé des membranes TiO₂ NPs / polyphénylsulfone par inversion de phase. La présence de TiO₂ a amélioré les propriétés thermiques et mécaniques et la perméabilité de la membrane. La résistance à la traction a augmenté de 2.2 à 2.71 N.mm⁻², la stabilité thermique a augmenté, la présence de TiO₂ a diminué la perte de masse de 4% durant l'analyse thermogravimétrique à 600°C, alors que la perméabilité a augmenté de 20 à 30 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. De plus, la présence de nanoparticules de TiO₂ a également engendré une modification des propriétés structurales de surface et des couches intermédiaires des membranes élaborées. De plus, une

augmentation de l'hydrophilie des membranes a été observée conduisant à une amélioration de la résistance au colmatage des membranes.

Des membranes Al_2O_3 NPs /PVDF ont été synthétisés par inversion de phase [220]. La présence de l'alumine a permis l'augmentation de la résistance mécanique, la résistance à la traction a augmenté de 13 à 20 N comparativement aux membranes en PVDF seul. Par ailleurs, la densité, la taille et le nombre de pores des membranes n'ont pas été modifiés par ajout de l'alumine.

Ebert et al. [224] ont constaté que la stabilité mécanique et thermique des membranes était améliorée avec l'incorporation de nanoparticules de d'oxyde de titane dans des MMM PVDF. La stabilité thermique a été évalué durant une filtration à 125.8 °C, le flux de la membrane PVDF/ TiO_2 était de $5.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ contre $3.18 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pour la membrane PVDF. Alors que la stabilité mécanique a été évalué durant le test de compaction, après une compaction de 46h à 30 bar la membrane PVDF/ TiO_2 a perdu 51% de son flux initial contre 76% pour la membrane PVDF.

Pendergast et al. [225] ont démontré que la stabilité des membranes SiO_2 NPs/ PSf et zéolithe type A /PSf était augmentée, ce qui entraînait moins de compaction comparé à la membrane PSf pure.

1.6.3.4.Porosité, taille des pores et rétentions

Selon les cas, la porosité et la taille de spores peuvent être maintenues en présence des NPs [72,220,228–231,245]

Par exemple, la densité, la taille et le nombre de pores des membranes n'ont pas été modifié dans des membranes Al_2O_3 NPs /PVDF synthétisées par inversion de phase comparativement aux membranes en PVDF seul [220].

Par contre, Aktij et al. [249] ont élaboré des membranes en polysulfone contenant des nanoparticules organiques de polyrodanine par inversion de phase. La porosité des membranes élaborées a augmenté de 67 à 82% quand la concentration de polyrodanine ajoutée dans le collodion était de 0.05% en poids. Cela est due aux effets thermodynamiques et cinétiques, induis sur le processus d'inversion de phase, par la présence de la polyrodanine. En effet, l'hydrophilie des nanoparticules de polyrodanine augmente l'affinité entre ces nanoparticules dans la phase riche en polymère et l'eau dans le bain de coagulation. En conséquence, l'instabilité thermodynamique du collodion a été augmentée, conduisant à une augmentation de la vitesse de démixtion des deux phases.

Selon le type de sels et de molécules filtrés, les rétentions peuvent être maintenues en présence des NPs [221,222,226,230,233,234,240,242,245,246]

Par exemple, des membranes d'UF ZnO NPs/PES ont montré une amélioration de la rétention de colorants du bleu de méthylène neutre à $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 43 à 78 % , une plus grande perméance à l'eau distillé de 21 à $48 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ [218]. La sélectivité peut aussi diminuer après ajout de nanoparticules, l'ajout de nanoparticules de ZrO_2 à la matrice de PES a diminué la rétention du BSA à 100 ppm de 99 à 95%.

1.6.3.5.Propriétés anti-bactérienne/anti-microbiennes

Plus spécifiquement, la présence des nanoparticules à base de métaux et d'oxydes métalliques (hors silice) apporte généralement des propriétés biocides (anti-bactériennes/anti-microbiennes, etc.) [215,217]

1.6.3.6. Une difficulté commune : la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère

L'un des défis majeurs pour la majorité des MMM reste la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère [250–252].

Par exemple, la dispersion des nanoargiles dans la matrice polymère est un défi majeur qui aura un effet significatif sur les performances de la membrane [227,228,253].

Pour éviter l'agglomération des NPs, les teneurs dispersées dans les collodions et/ou solutions pour préparer les membranes sont relativement faibles, de 0.05 à 0.15 % (w/w) [232–234].

1.6.3.7. Association de NPs

Il est possible d'améliorer les performances des MMMs en combinant différents nanomatériaux au sein d'une même matrice polymère. Par exemple Pang et al. [254] ont élaboré des membranes de PES imprégnées avec du ZnO et MWCNT, la combinaison de ces deux nanomatériaux a amélioré la porosité de 15 à 46%, diminuer l'angle de contact à l'eau de 81 à 58°, la perméance à l'eau a été multiplié par 5, mais la rétention d'acide humique à 50 ppm a diminué de 95 à 88 %.

1.6.4. Membranes composites alumino-silicate /polymère

Les alumino-silicates utilisés dans les MMMs sont des argiles et des zéolithes.

1.6.4.1. Les argiles

Les minéraux argileux sont bien connus comme matériaux de base idéaux des composites organiques – inorganiques. Les argiles sont largement utilisées pour la purification de l'eau depuis l'Antiquité, l'argile présente des propriétés intéressantes telles qu'une capacité d'adsorption élevée et une surface spécifique élevée liées à une structure en feuillets à l'échelle nanométrique qui assure une microporosité importante [255]. Cependant, il existe une immiscibilité entre le polymère et le minéral argileux, conduisant à l'agglomération du minéral argileux dans la matrice polymère. La raison c'est l'incapacité du polymère à pénétrer dans l'espace intercouche de l'argile car l'espacement est trop étroit [256]. Généralement, les minéraux argileux sont hydrophiles, ce qui nécessite la sélection d'un polymère hydrophile pour éviter l'immiscibilité lors de la préparation de membranes nano-composites [257].

Divers types d'argiles telles que les smectites, les kaolinites, les illites, le groupe chlorite, la sépiolite et l'attapulgite ont été utilisés comme charges dans les polymères pour améliorer les propriétés des polymères. De nombreux chercheurs ont travaillé sur la fonctionnalisation des membranes argile-polymère pour améliorer les performances globales ainsi que la stabilité mécanique, thermique, chimique de la membrane.

Par exemple, Anadao et al. [228] ont observé une légère augmentation de l'hydrophilie car l'angle de contact à l'eau a diminué de 74 à 71°, une augmentation de la résistance à la traction de 7.8 à 9.8 MPa, une augmentation de la température de dégradation de 449 à 478°C et une augmentation constatée de la porosité des membranes PSf dopées à l'argile Montmorillonite.

En revanche, Mierzwa et al. [230] ont conclu que l'ajout 2% d'argile montmorillonite dans une matrice PES, doublait la perméance, diminuait légèrement l'hydrophilie car l'angle de contact à l'eau a augmenté de 60 à 67°. Par contre, la membrane modifiée avait une meilleure résistance au colmatage. La perméance a doublé lors de la clarification d'une solution d'alginate de 10 mg L⁻¹

Les effets de différents types d'argile de closite sur les performances des membranes en fluorure de polyvinylidène (PVDF) ont été étudiés. La porosité a augmenté de 80% à 84-85%, la résistance à la traction de 18 MPa à 20-30 MPa, et le taux de retrait après traitement thermique à 135°C a diminué de 2% pour les membranes modifiées [229].

Par contre, Koh et al. [231] ont rapporté une diminution du comportement mécanique en ajoutant les mêmes argiles de closite mais dans une matrice de PVDF-hexafluoropropylène (PVDF-HFP), cette diminution a été attribuée à l'augmentation de la porosité des membranes.

La PES modifiée avec de la montmorillonite a montré des changements notables dans la peau active et la sous-couche de la membrane avec l'augmentation de la quantité d'argile dans la solution utilisée pour fabriquer la membrane. De plus, il y a eu une amélioration significative de l'hydrophilie, l'angle de contact à l'eau a diminué de 56 à 40°, de la résistance mécanique, la déformation à la rupture et la résistance à la traction ont augmentées respectivement de 22% et 44%. Et aussi la membrane modifiée au montmorillonite avait une meilleure sélectivité, la rétention des pesticides (DNSA) a augmenté de 86 à 94% quand la montmorillonite a été ajouté [227].

1.6.4.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicate hydratés tridimensionnels. Leur structure est percée de canaux séquentiels dans lesquels sont insérés des cations qui assurent l'électroneutralité de la matrice alumino-silicate elle-même chargée négativement. Ces canaux ont des dimensions régulières et parfaitement définies par la structure cristalline de chaque zéolithe.

Plusieurs types de zéolithes ont été utilisés pour fabriquer des membranes TFN d'OI. Citons en particulier la zeolithe A sous forme sodium (zéolithe NaA) dont le diamètre de pore est de 4.2 Å qui se situe entre le diamètre de la molécule d'eau (2.7 Å) et celui des ions Na⁺ et Cl⁻ hydratés (8-9 Å) et peut proposer un chemin préférentiel de passage aux molécules d'eau. La nano-zéolithe silicalite-1 dont les diamètres de pores sont de 5.6 Å ou encore la zéolithe NaY dont les diamètres de pores sont de 7.4 Å ont également été utilisées [71,232,234] et références citées dans cette review].

A notre connaissance, seules des membranes PA contenant des nanozéolites (dont le type n'est pas précisé par les fabricants) ont atteint le stade de la commercialisation en osmose inverse (y compris d'eau de mer). Elles sont basées sur la technologie NanoH₂O™ utilisée dans les membranes NanoH₂O's Quantum flux, [236,237], et également développée par LGChem [235].

1.6.5 Membranes composites à base de nanotubes de carbone (CNT ou MWCNT) facilitant le transport d'eau

De nombreux efforts ont été déployés pour explorer le potentiel des nanomatériaux à base de carbone en tant que charges utilisées pour améliorer les propriétés physicochimiques et les performances de filtration des membranes [258]. Parmi eux, citons plus particulièrement les nanotubes de carbone (**Figure 1-22**) à paroi unique (single wall CNT, SWCNT ou CNT découverts en 1993 par S. Iijima & D. Bethune) et ceux à multi-feuillets (multi wall, MWCNT, découverts en 1991 par S. Iijima) [259].

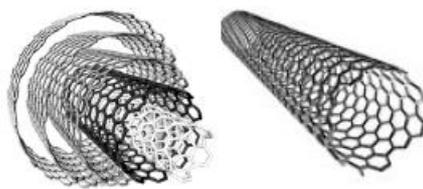


Figure 1-22 : Nanotubes de carbone [260]

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés de transport d'eau exceptionnelle à l'origine de l'intérêt pour leur insertion dans des matrices polymères pour le traitement d'eau. Ils présentent, en outre, une grande surface, une bonne résistance mécanique et stabilité thermique. Ils peuvent être facilement modifiés / fonctionnalisés pour permettre l'introduction de divers groupes fonctionnels sur leur surface.

1.6.5.1. MWCNTs

Majeed et al. [72] ont préparé des membranes MWCNTs /PAN autosupporté par inversion de phase. L'impact de la proportion MWCNTs/PAN (0.5, 1 et 2% w/w) a été étudié sur le flux, l'hydrophilie et les propriétés mécaniques des membranes. L'ajout de 0.5% de MWCNTs peut augmenter le flux d'eau de 63%, la résistance à la traction de 97% et la résistance au compactage de 36%, par rapport aux membranes PAN sans ajouts.

Des MWCNTs ont été introduit dans des membranes en PES autosupportée fabriquée par inversion de phase. L'ajout des MWCNTs a augmenté l'hydrophilie de la membrane (angle de contact de 69 à 51°) et diminuer la rugosité de surface de la membrane ce qui a augmenté la résistance au colmatage évalué par filtration de BSA à 500 ppm. En outre, le flux post-rinçage a augmenté de 27 à 48% pour la membrane avec/sans MWCNTs, respectivement. La rétention de la BSA a aussi augmenté de 81 à 84% et la perméance de 40 à 50 LHM.bar⁻¹ [239]

L'effet de la concentration en nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) insérés dans les membranes PES a été étudiée [238]. Les auteurs ont démontré qu'une teneur en MWCNT de 2% dans le collodion peut réduire le colmatage qui a été évalué par une filtration d'eau de rivière avec une turbidité de 1.7 NTU. Après 23 h de filtration, le flux de la membrane modifiée a diminué de 10% contre 60% pour la membrane PES.

1.6.5.2. CNTs et CNTs fonctionnalisés (f-CNTs)

Kim et al. [241] ont synthétisé des membranes CNTs/PA à (0.005 %, w/w) par polymérisation interfaciale. L'ajout de CNTs a permis l'augmentation de la perméance-de 1.82 à 2.22 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ et l'augmentation de la rétention de NaCl à 2 g.L⁻¹ de 94 à 95%.

D'autres études ont rapporté que la modification des CNTs avec un acide fort concentré tel que les acides nitrique (HNO₃) et sulfurique (H₂SO₄) peut augmenter l'hydrophilie de la membrane et permet d'avoir une distribution uniforme des nanoparticules dans la matrice polymère, le traitement acide augmente la teneur en oxygène avec l'attachement de groupements (-OH et -COOH) à la surface des CNTs [261].

Wang et al. [242] ont comparé l'effet de l'ajout de CNTs et de CNTs modifié par lignosulfonate de sodium SLS-CNTs à concentration égale CNT/PES (1.5% w/w). L'angle de contact de la membrane CNTs/PES a augmenté à 83° alors que l'angle de contact de la membrane SLS-CNTs/PES a diminué à 72° comparé à la membrane PES qui avait un angle de contact de 78°. Cependant, la perméance a

augmenté pour les deux membranes modifiées de $180 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour la membrane PES à 250 et $520 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour les membranes CNTs et SLS-CNTs respectivement. En revanche la selectivité de BSA à 1000 ppm a diminué pour les deux membranes modifiées, de 98 % pour la PES à 97 et 96 pour les membranes CNTs et SLS-CNTs respectivement.

En revanche une addition excessive de nanotubes de carbones, peut diminuer la perméance, l'hydrophilie et la résistance mécanique des membranes. Par exemple, Phao et al. [240] ont constaté que l'ajout de CNTs dopé à l'azote (N-CNTs) à 0.04% donnait des membranes avec les meilleurs performances ($\text{WCA} = 78^\circ$, perméance = $57 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, contrainte à la rupture 4.4 MPa) comparé à la PES ($\text{WCA} = 84^\circ$, perméance = $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, contrainte à la rupture 3.7 MPa), alors que l'ajout en concentration de la N-CNTs supérieur à 0.04 wt.% (0.08 et 0.5 wt.%) augmente l'angle de contact à 78 et 84° , diminue la perméance à 30 et $22 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et diminue la contrainte à la traction à 2.6 et 3.2 MPa, respectivement.

Les nanotubes de carbone ont confirmé l'intérêt de leur insertion dans des matrices polymères. Cependant leur coût est un problème pour la fabrication des membranes (10 €/g pour les MWCNTs, 1000 €/g pour MWCNTs) [262].

1.6.5.3 Metal-organic framework (MOF) membranes.

Les « metal-organic frameworks » (MOF) sont une classe de matériaux hybrides organiques-inorganiques constitués d'ions métalliques ou d'oxydes métalliques et de ligands organiques (**Figure 1-23**). Les entités inorganiques (atomes métalliques, oxydes métalliques, « clusters ») également appelées unités secondaires (SBU, « secondary building units») sont liées entre elles par des ligands organiques (les atomes d'oxygène des ligands acides carboxyliques et les atomes d'azote étant les principaux) pour former une structure. La multitude de possibilités aussi bien pour les « clusters inorganiques », les agencements des SBUs et les ligands organiques a donné naissance à une vaste classe de matériaux cristallins avec une porosité naturellement élevée et des diamètres de pores généralement inférieurs à 2 nm et pouvant aller jusqu'à 9.8 nm [263].

Les MOF sont des matériaux ayant de nombreuses qualités telles qu'une bonne stabilité thermique (souvent jusqu'à de $350\text{-}400^\circ\text{C}$ et parfois même 500°C pour MIL-53 and UiO-66 [263] une densité extrêmement faible par rapport aux matériaux inorganiques et une grande surface spécifique (de 1000 à $7000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [263]). De plus, ils sont relativement simples à synthétiser et un large spectre de propriétés peut être obtenu « à façon » (« tunability ») adaptées aux diverses applications dans le domaine de la physique ou de la chimie [264]. En 2020, on en a déjà dénombré plus de 60 000 MOFs [265].

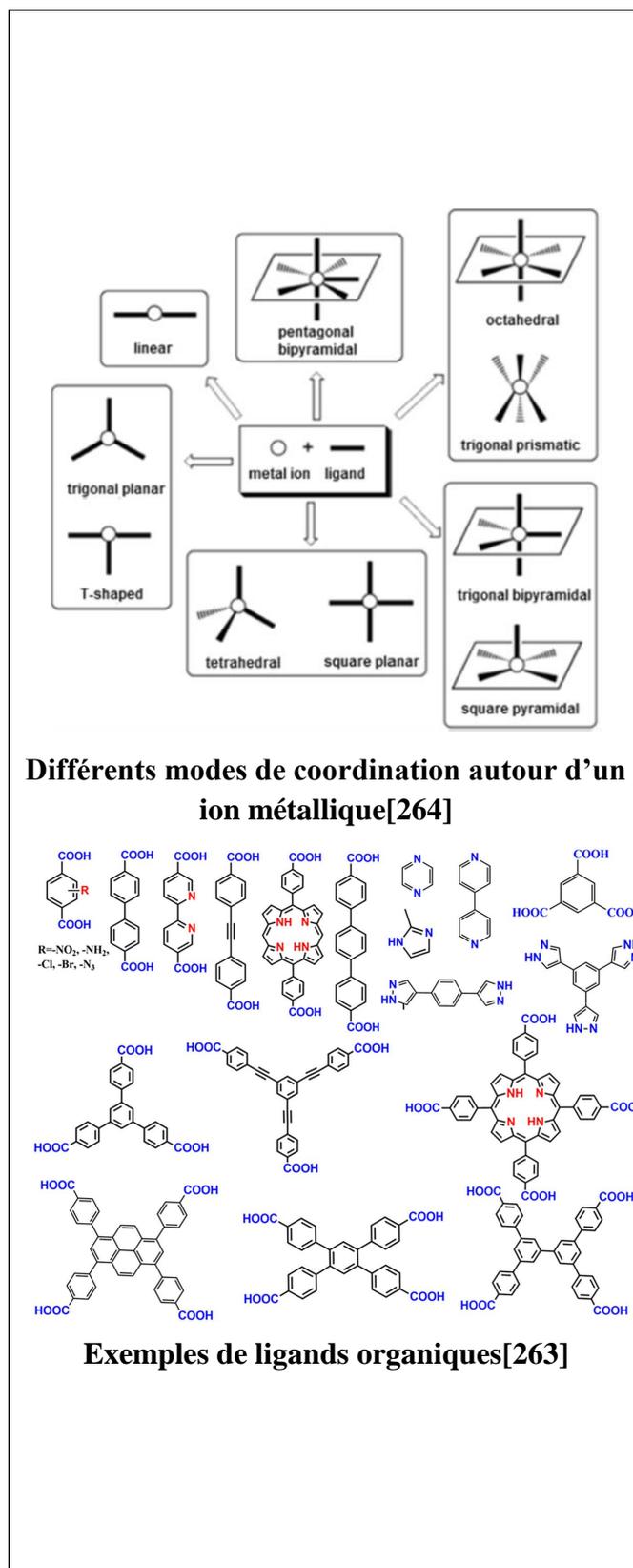
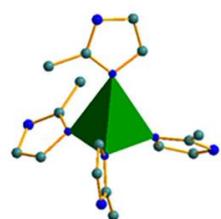
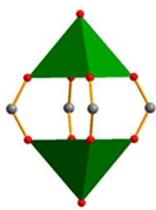


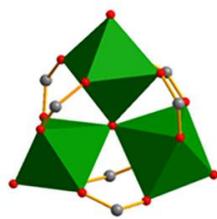
Figure 1-23: Structures des MOFs



Zn(MIM)₄



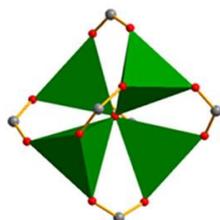
Cu₂(CO₂)₄



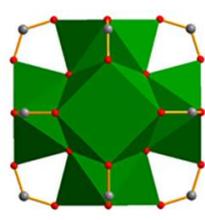
Fe₃O(CO₂)₆



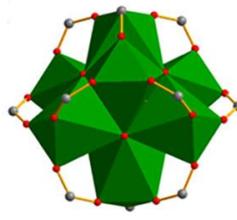
Zn₃[(O)₃(CO₂)₃]



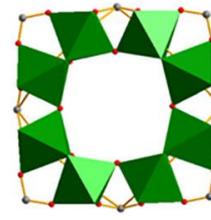
Zn₄O(CO₂)₆



Zr₆O₄(OH)₄(CO₂)₁₂

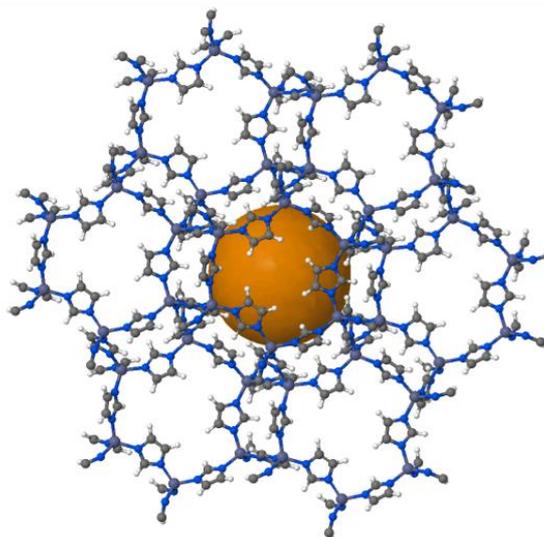
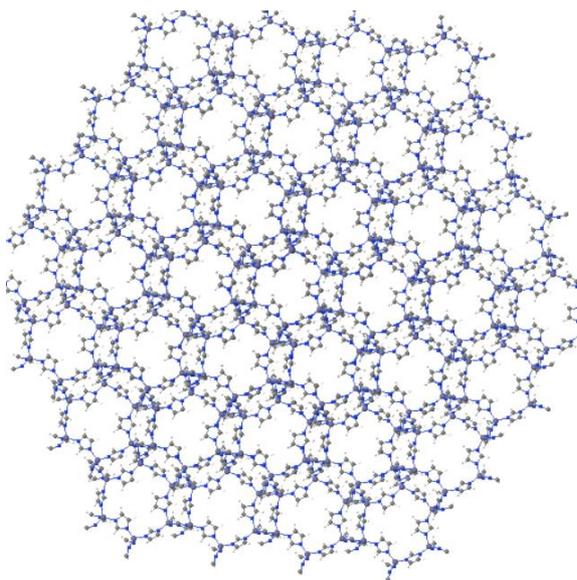


Zr₈O₆(CO₂)₁₂



Ti₈O₈(OH)₄(CO₂)₁₂

Différentes structures de MOFs[263]



zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs):

In ZIFs, metal atoms such as Zn are linked through N atoms by ditopic imidazolate (Im) or functionalized Im links to form neutral frameworks and provide tunable nanosized pores formed by 4-, 6-, 8-, and 12-membered-ring ZnN₄ and CoN₄ tetrahedral clusters. ZIF-8 has large pores with diameters of 11.6 Å that are accessible through small apertures with diameters of 3.4 Å [266]

Image : ZIF-8 : (C₈H₁₀N₄Zn, CAS : CAS #: 59061-53-9)[267]

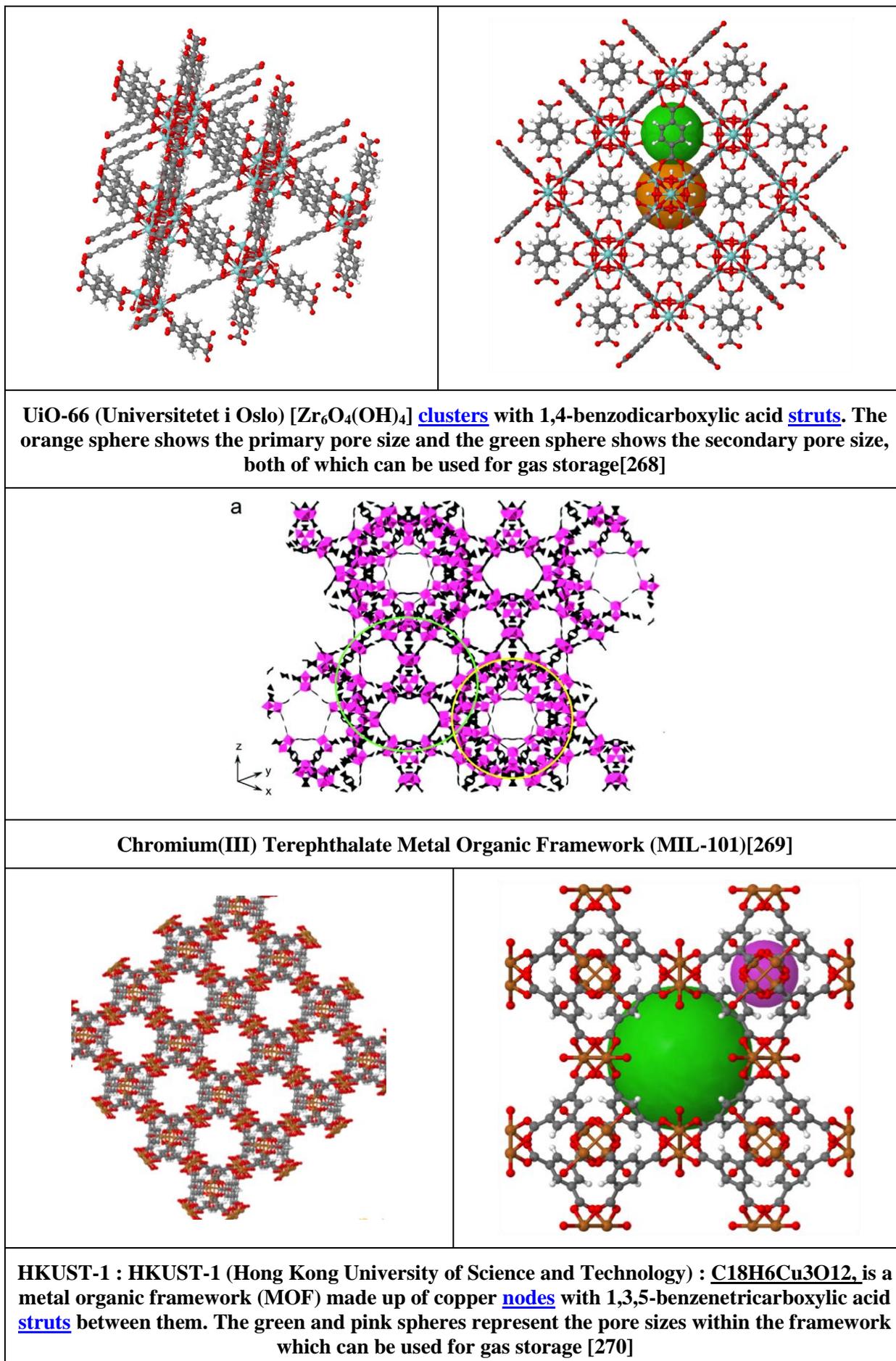


Figure 1-24 : Exemples de MOFs. (Ceux cités dans le Tableau 1-10)

Les MOFs ont été largement utilisés dans divers domaines tels que le stockage ou la séparation des gaz, la catalyse, le magnétisme, la luminescence et le stockage et le relargage contrôlé de médicaments [271]. Cependant, il existe moins de recherches sur les membranes dopées aux MOFs pour le traitement de l'eau en choisissant des MOFs insolubles dans l'eau [245], la possible existence de réactions d'hydratation impliquant le déplacement du ligand et l'hydrolyse du MOF existe, ce qui conduit à la destruction de la structure initiale et affecte les propriétés comme c'est le cas pour les MOF-5 (Figure 1-23) et HKUST-1 (Figure 1-24) [272].

Par conséquent, seuls les MOFs stables en milieu aqueux pourront être potentiellement utilisés dans le domaine du traitement de l'eau. Des études récentes se sont concentrées sur l'inclusion de ce type de MOF dans les membranes polymères. L'objectif est de sélectionner des MOFs qui ont des tailles de cages suffisantes pour faire passer les molécules d'eau tout en retenant les solutés non désirés.

Ainsi, Ma et al. [273] ont incorporé des MOF NH₂-MIL-101 (Al) et NH₂-MIL-101 (Cr) dans une membrane de NF en chitosan dans le but d'améliorer ses performances en dessalement. Les membranes, chargées positivement, ont permis de rejeter les ions de MgCl₂ et CaCl₂ à 93.0 et 86.5% respectivement, tandis que Na₂SO₄ et NaCl avaient des rétentions inférieures à 30%.

Des MOFs ont également été incorporés au sein de membranes de microfiltration. Par exemple, Ragab et al. [244] ont filtré une solution de progestérone au moyen d'une membrane de MF en polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant du ZIF-8. La membrane contenant le MOF a montré une amélioration de 40% de la capacité d'adsorption et une perméabilité doublée par rapport à la membrane témoin.

Une autre approche consiste à utiliser les MOFs comme un agent de porosité qui seront éliminés en fin de fabrication de membranes. Les MOFs préfigurent les pores de la membrane purement en polymère. Par exemple, Lee et al. [245] ont utilisé les MOF F300, A100 et C300 qui sont solubles dans l'eau et les ont insérés dans le collodion pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration en polyacrylonitrile. Les avantages de l'utilisation de ces MOF étaient justifiés car ils sont peu coûteux, faciles à synthétiser et peuvent être éliminés par l'eau ce qui est respectueux de l'environnement. Après avoir coulé le collodion et procédé à l'inversion de phase, les MOFs ont été éliminés après immersion de la membrane dans l'eau. Les membranes PAN ont été utilisées pour filtrer du dextrane (MW= non précisée) dans l'eau. Les résultats ont montré que le rejet est resté presque le même dans tous les cas, tandis que le flux d'eau est passé de 164 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ pour les membranes témoins à 182, 230 et 261 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ pour les membranes préparées avec F300, A100 et C300, respectivement.

La totalité des membranes élaborées avec des MOFs sont des membranes UF et MF, Ma et al. [273] ont essayé d'élaborer des membranes NF avec des MOFs mais leurs rétentions en NaCl et Na₂SO₄ étaient inférieures à 30%.

1.6.6. Conclusion sur les MMMs

Au cours des deux dernières décennies, de nombreuses recherches ont été conduites pour améliorer l'efficacité des membranes, le but étant de diminuer la consommation énergétique. La consommation énergétique est liée à la perméance mais aussi à la résistance au colmatage, car moins de nettoyage sera requis. Le but donc est d'augmenter la perméance des membranes sans pour autant diminuer la sélectivité et améliorer la résistance des membranes au colmatage.

Classiquement les additifs les plus utilisés pour les membranes MF, UF, NF sont de la PVP et la PEG. Ces additifs jouent le rôle d'un agent de porosité. Ils peuvent augmenter la porosité, taille de pores et la densité de la membrane, ce qui peut augmenter la perméance et maintenir ou diminuer la sélectivité

sans pour autant influencer sur d'autres paramètres. La limite de ces additives ont poussé à la recherche de nouveaux additifs capable d'améliorer encore plus les caractéristiques des membranes.

De nombreux nanomatériaux nouveaux ou classiques ont été utilisés pour modifier les membranes polymères, les métalliques, oxydes métalliques, les silices et alumino-silicates, les nanotubes de carbones, les metal-organic framework... L'effet de ces nanomatériaux sur la membrane est différent d'un nanomatériau à un autre, le point en commun de ces nanomatériaux s'il en faut citer un est l'hydrophilie. L'hydrophilie est un paramètre apprécié dans les membranes. Augmenter l'hydrophilie d'une membrane permet d'augmenter la perméance de la membrane, en plus une surface hydrophile peut adsorber les molécules d'eau et former une couche d'eau, ce qui retarde le colmatage [274].

En plus de l'hydrophilie ces nanomatériaux peuvent influencer sur d'autres paramètres comme la résistance mécanique et thermique, la rugosité et la charge de la membrane. La rugosité de la membrane influe sur sa résistance au colmatage [243,274,275] et la charge de la membrane peut influencer la rétention.

Le choix de l'utilisation d'un nanomatériau pour l'élaboration d'une membrane doit se faire selon plusieurs critères, l'amélioration obtenue, le coût du matériau, la facilité de l'utilisation du matériau, la stabilité du matériau dans le solvant (pour avoir la reproductibilité). Dans cette thèse l'oxyde de graphène a été utilisé car il représente un bon compromis entre ces différents critères. Dans la partie suivante on va parler plus profondément de l'oxyde de graphène comme nanomatériau pour améliorer les propriétés des membranes polymère et céramiques.

1.7. Oxyde de graphène : matériau pour améliorer la performance des membranes.

Depuis que André Geim et Konstantin Novoselov ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour la découverte en 2004 du graphène (une forme nouvelle de carbone) puis les recherches qu'ils ont menées sur ce matériau qui permet entre autres de construire des transistors, de nombreux autres domaines se sont intéressés au graphène et à ses dérivés.

1.7.1 Généralités sur le graphène et ses dérivés

Le graphène (CAS : 1034343-98-0) est un nanomatériau monocouche à deux dimensions composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 dans un réseau hexagonal en nid d'abeille (**Figure 25**). L'empilement des feuillets de graphène constitue le graphite, c'est d'ailleurs en procédant à l'exfoliation mécanique d'une mine de crayon qu'il a été isolé pour la première fois.

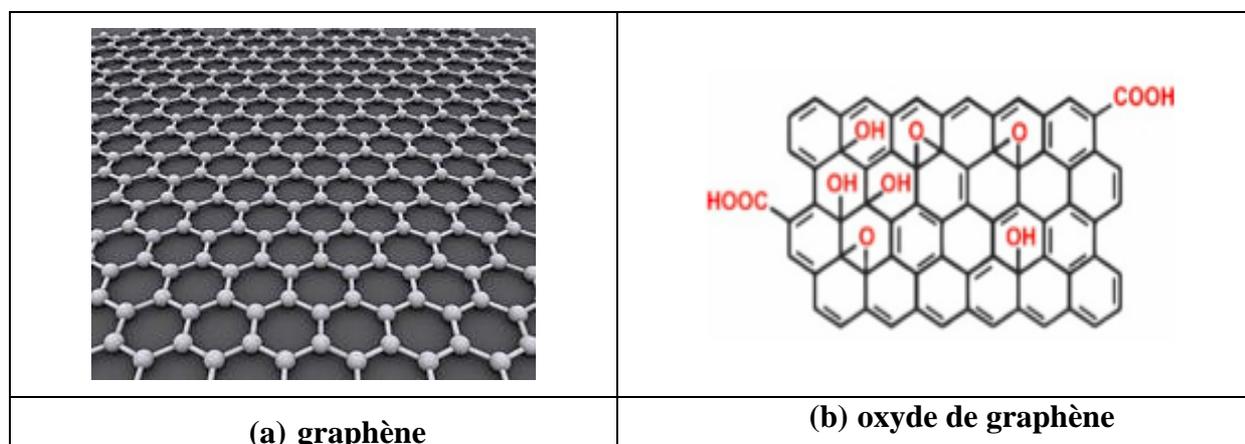


Figure 1-25 : Structures plane du graphène en nid d'abeille et de l'oxyde de graphène (GO) [276]

La découverte du graphène a donné naissance à de nouveaux nanomatériaux qui sont généralement divisés en graphène, oxyde de graphène (GO) et oxyde de graphène réduit (rGO). Ils ont fortement attiré l'attention en raison de leurs caractéristiques mécaniques, thermiques et électriques exceptionnelles et ont été largement utilisés dans divers domaines, principalement en termes de conversion et de stockage d'énergie. [277].

De nombreux scientifiques ont orienté leurs recherches vers le graphène, que ce soit pour sa synthèse, ou encore sa fonctionnalisation et son utilisation dans divers secteurs. Dans le domaine des séparations membranaires, ce sont les propriétés originales liées au transport de molécules d'eau qui ont fortement retenues l'attention, selon une démarche similaire et complémentaire aux études sur les nanotubes de carbone évoqués plus haut. De plus, le graphène fournit une excellente plateforme, qui pourra être modulée pour explorer les membranes sélectives en fonction de leur épaisseur atomique, de leur résistance mécanique élevée et de leur inertie chimique [278].

La technique la plus populaire pour préparer les nanomatériaux à base de graphène consiste à convertir le graphite en oxyde de graphène (GO, **Figure 1-21**), puis à utiliser le GO pour obtenir du graphène ou de l'oxyde de graphène réduit qui a perdu la majorité des groupes fonctionnels du GO bien que la réduction ne restore que partiellement la structure et les propriétés du graphène.

1.7.2. Oxyde de graphène.

Dans la suite de ce paragraphe nous allons décrire l'oxyde de graphène puis son utilisation dans la fabrication des membranes à base de céramique ou de polymère puisque ce matériau sera utilisé dans le cadre de cette thèse.

1.7.2.1. Structure du GO

Le GO (**Figure 20**) possède une structure lamellaire et présente de nombreuses fonctions polaires telles que : hydroxyle (OH), carboxyle (CO₂H) et époxy (C-O-C) disséminées sur tout le réseau carbone y compris les bords des feuillets. Selon le mode de synthèse d'autres fonctions peuvent exister ainsi que des impuretés soufrées dans le cas de la synthèse par la méthode de Hummers (voir ci-dessous).

Le rapport O/C est variable selon le mode de synthèse qui impacte le degré d'oxydation du graphène [279,280]. Il peut être classiquement de 28 et 36 at% mais peut descendre à 5-10 at% [281,282]. La densité du GO est de l'ordre de 0.5 à 1.0 g.cm⁻³.

L'épaisseur d'un feuillet de GO est de l'ordre de 1.1 ± 0.2 nm et dans du GO sec, les distances entre les feuillets sont de l'ordre de 0.7 nm [283,284].

1.7.2.2. Synthèse de l'oxyde de graphène et analyse

La principale méthode de synthèse du GO, connue sous le nom de la méthode Hummers, implique l'oxydation de poudre de graphite à l'aide d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de permanganate de potassium. L'oxyde de graphène obtenu peut ensuite être converti en rGO ou graphène. En raison de ses propriétés proches de celles du graphène, GO est tout aussi populaire que le graphène dans la recherche scientifique et l'expérimentation. De plus, à l'échelle laboratoire l'oxyde de graphène est le plus simple à synthétiser des trois.

Les fonctions polaires qui décorent le graphène permettent également son analyse. En particulier, les techniques suivantes ont été utilisées : XRD, FTIR, Raman, XPS, AFM, TEM, SEM-EDX [285]. La **Figure 1-26** montre un spectre ATR-FTIR (qui est une des techniques d'analyse utilisées dans cette thèse) de GO et le **Tableau 1-11** donne les attributions des bandes.

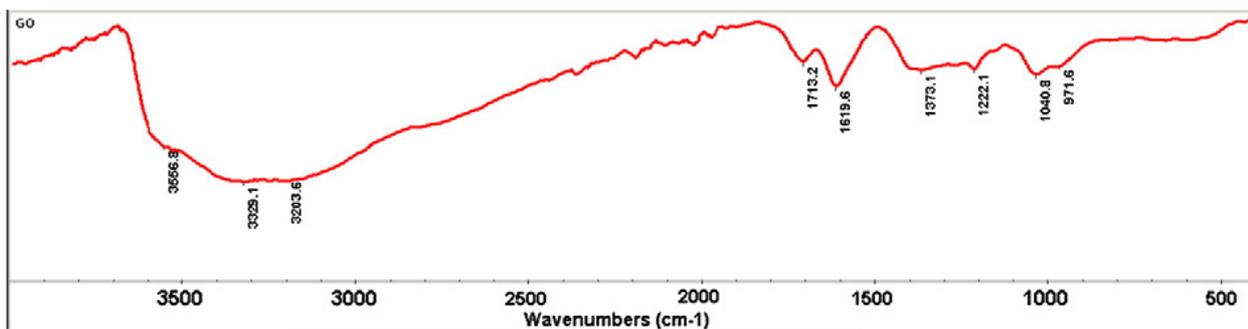


Figure 1-26 : Spectre FTIR de GO (Transmission vs nombre d'onde) d'après [286]

Tableau 1-11 : Attribution des bandes du GO en ATR-FTIR

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	attribution	Reference
3425, large 3430 3300, large	OH	[286] [287] [288]
2900-3100	C-H, aliphatique	[286]
1728 1720 1713 (KBr)	C=O de CO ₂ H	- [287] [286]
1680	C=O	[286]
1620	(C-O-C) Ether cyclique éoxyde	[286]
1633 1631	C=C	[274] [287]
1390	O-H	[289]
1040 1052 1064 (KBr)	C-O	[286] [287] [274]
1234	C-O-C	[274]
972	Non attribuée (mais visible figure 1 de la reference)	[286]

*spectres acquis en transmission, GO dans une pastille de KBr

La **Figure 1-27** montre une analyse thermique de GO : la décomposition de GO est due à la pyrolyse des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et génère CO, CO₂ and H₂O d'après [287].

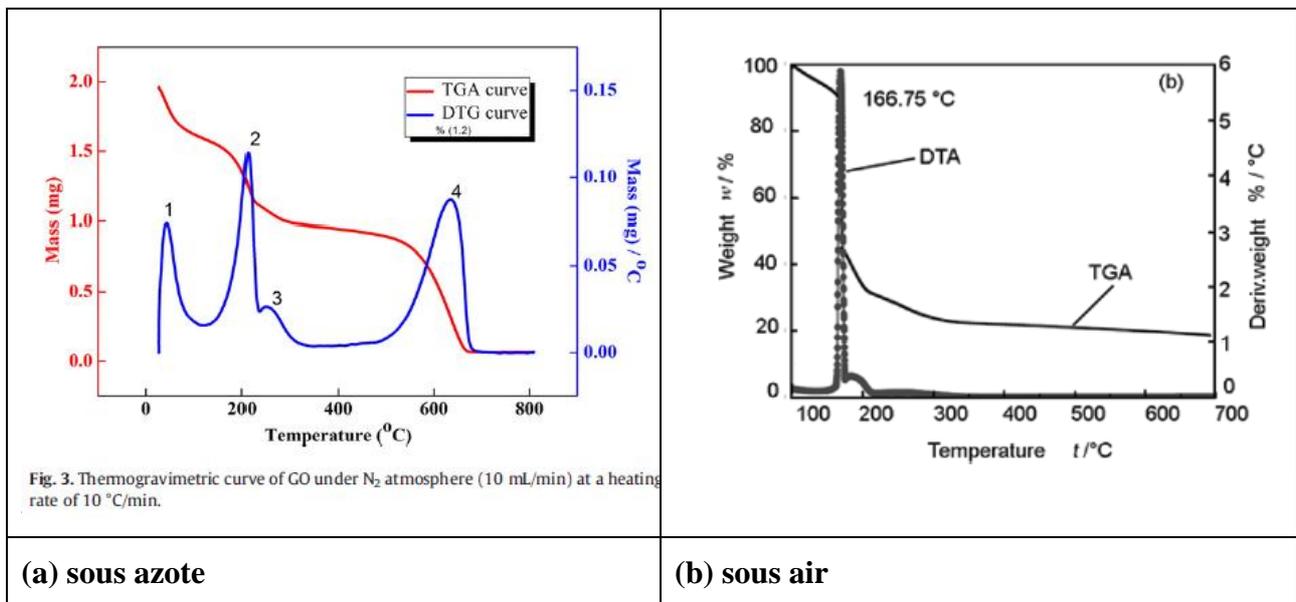


Figure 1-27 : Analyse thermique de GO (a) d'après [286] et (b) d'après [287].

La **Figure 1-28** montre un spectre de diffraction des RX qui ne fait apparaître qu'une raie bien défini à $2\theta = 10.9^\circ$ qui correspond à une distance inter-feuillets de l'ordre de $d = 0.81$ nm (que nous avons calculé avec la loi de Bragg, $K\alpha$ ou $K\alpha_1$ du cuivre, non mentionnée dans l'article).

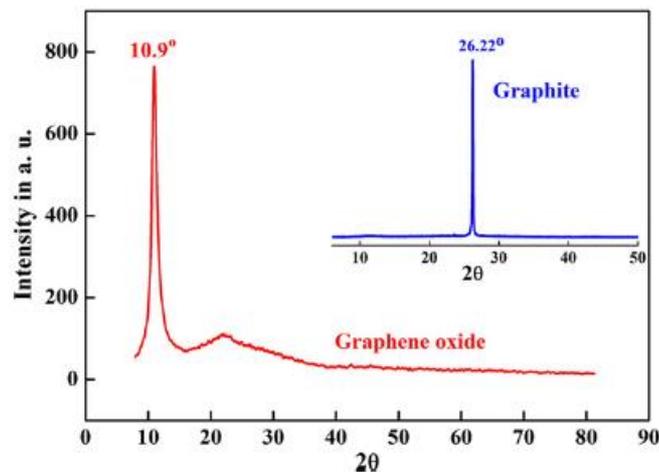


Fig. 5. Powder XRD of GO at a scanning rate of 2°/min with 0.02° step size (inside figure is powder XRD of graphite).

Figure 1-28 : Spectre de diffraction des RX (XRD) de GO ($K\alpha$ ou $K\alpha_1$ du cuivre, non mentionné dans l'article), d'après [286]

La **Figure 1-29** montre la déconvolution du pic du C1s d'un spectre XPS, qui permet de retrouver des attributions de groupes fonctionnels parfaitement cohérents avec les spectres ATR-FTIR.

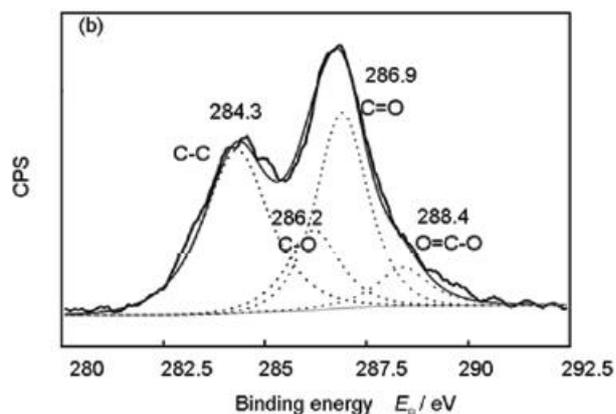


Figure 1-29 : Analyse XPS de GO : déconvolution du pic C 1s à 284.4 eV d'après [287].

1.7.2.3. GO et transport d'eau

L'eau peut pénétrer entre les feuillets de GO d'épaisseur nanométrique et la résistance au transfert de matière est alors relativement faible [290]. Selon Talyzin et al. [291] au maximum 3 couches de molécules d'eau peuvent s'insérer entre 2 feuillets.

Mouhat et al. [282] ont calculé le coefficient de diffusion de l'eau dans un GO semi ordonné et proposent une valeur $0.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ très proche de celle de l'eau liquide qui est de $2.29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25 °C et $1.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 5 °C [292]. Ces mêmes auteurs expliquent que contrairement à d'autre système confiné (1-2 nm) l'eau n'est pas ralentie à proximité des feuilles de GO malgré la présence de liaisons hydrogène entre l'eau et le GO.

Certains auteurs insistent sur le gonflement variable du GO multi-couches en suspension dans l'eau qui dépend de la synthèse et de la température (**Figure 1-30**) [282] [. Ainsi dans du GO sec, les distances entre les feuillets peuvent augmenter de environ 0.7 nm initial jusqu'à 1.2 nm dans l'eau à température ambiante.

Il est également possible de stabiliser des mono-couches individuelles selon la nature du solvant dans lequel le GO est en suspension (dans la soude diluée par exemple en utilisant les répulsions électrostatiques entre les feuillets qui sont dûes aux charges négatives générées par les carboxylates).

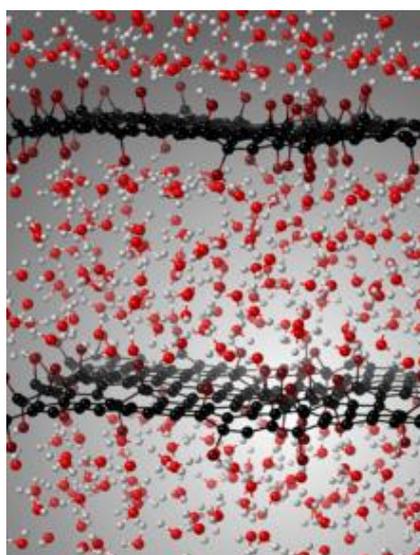


Figure 1-30 : Gonflement du GO dans l'eau pouvant aller jusqu'à la séparation complète des feuillets individuels selon l'environnement physico-chimique, d'après [282]

L'oxyde de graphène (GO) est un des nanomatériaux à base de carbone qui a été étudié pour le développement de membranes comme cela a été le cas pour les nanotubes de carbone à paroi unique (single wall CNT, SWCNT ou CNT), les nanotubes de carbone à parois multiples (multi wall, MWCNT) [259]. Les fonctions polaires offrent un potentiel pour élaborer des membranes nanocomposites hydrophiles à base de GO ou de GO modifié.

Dans la suite du paragraphe nous passons en revue les modifications des membranes céramiques avec l'oxyde de graphène puis de différentes membranes polymères. Les membranes composites GO-polymères qui sont des MMMs particulières et peuvent relever des TFNs si le GO est noyé dans l'épaisseur de couche active devraient avoir une stabilité chimique améliorée et d'excellentes propriétés anti-colmatage en comparaison des membranes purement polymères [293].

1.7.3. Modification des membranes céramiques

Les membranes céramiques modifiées par GO ont été moins étudiées que les membranes polymères, mais ces membranes reçoivent de plus en plus d'attention ces dernières années [294,295].

1.7.3.1. Perméance et hydrophilie.

L'oxyde de graphène permet de maintenir voire augmenter l'hydrophilie des membranes céramiques notamment grâce à ces groupements OH, COOH, OH. Cependant, contrairement aux membranes polymères, cela n'influe pas nécessairement sur la perméance. Ainsi, l'insertion de l'oxyde de graphène dans une membrane céramique peut parfois diminuer la perméance de la membrane.

Chu et al. [296] ont modifié trois membranes commerciales d'ultrafiltration céramique avec des seuils de coupure de 1, 5 et 15 kg.mol⁻¹. Ces auteurs utilisent la méthode sous vide pour imprégner une membrane avec du GO (12 nm) diluée dans de l'eau ultrapure. Les auteurs ont constaté une augmentation de l'hydrophilie (WCA de 55° à 42°). De plus, les membranes céramiques modifiées avec le GO avait une perméance inférieure à celles des membranes témoins. Ainsi, la perméance à l'eau distillée a diminué de 25.1 à 14.4 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ pour la membrane 1 kg.mol⁻¹, 46.4 à 38.4 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ pour celle à 5 kg.mol⁻¹ et 62.7 à 58.6 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ pour celle à 15 kg.mol⁻¹. Les auteurs ont expliqué cette diminution de la perméabilité par la densification de la membrane et la réduction des tailles de pores provoquées par l'empilement des nano-feuillets à l'intérieur des pores des membranes.

Karim et al. [297] ont constaté aussi une diminution de la perméance après greffage d'oxyde de graphène réduit sur des membranes de MF de pozzolane de 75 à 2 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, cette diminution a été expliquée par l'augmentation de l'épaisseur de la membrane après modification par rGO.

Li et al. [295] ont modifié des membranes commerciales en oxyde de zirconium avec un seuil de coupure de 15 kg.mol⁻¹ avec du GO à 1.6 wt% et du TiO₂ à 1.0 wt% par filtration sous vide suivi d'un traitement thermique à 60° C. La perméance des membranes modifiées TiO₂-GO/zircone était identique à celle de la membrane d'origine. Cependant, l'hydrophilie a augmenté comme le montre l'angle de contact à l'eau qui a diminué de 57 à 11 °.

Hu et al. [298] ont élaboré une membrane d'oxyde de graphène sur une membrane de microfiltration commerciale en alumine (Al₂O₃). Le flux à l'eau de la membrane modifiée était de 28% supérieur à celui de la membrane d'origine.

1.7.3.2. Sélectivité, charges et taille de pores des membranes.

L'insertion de GO dans les membranes céramiques permet de réduire la taille des pores et de diminuer le potentiel zêta de la membrane, ce qui a un impact direct sur la sélectivité des membranes.

Chu et al. [296] ont constaté l'augmentation à xx bar de la rétention des sels inorganiques à 1mM de moins de 5% pour la membrane d'origine de seuil de coupure 15 kg.mol⁻¹ à 28, 33, 28 et 35 % pour

NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ et CaSO₄, respectivement, après modification avec GO. Simultanément, le potentiel zêta a diminué de -16 mV pour la membrane d'origine à -38 mV à pH=7 pour la membrane modifiée par GO.

Li et al. [295] ont constaté une augmentation des rétentions de sels inorganiques après la modification d'une membrane commerciale en zircone (15 kg.mol⁻¹) par un mélange GO et TiO₂. La rétention de 15% de NaCl (3mM) était de 15% contre moins de 2 % pour la membrane d'origine. De même la rétention de Na₂SO₄ (3mM) était de 35% contre 17 % pour la membrane d'origine. Les auteurs ont aussi constaté l'augmentation de la charge de surface négative de la membrane de -30,2 pour la membrane d'origine à -49,9 mV pour la membrane TiO₂-GO /zircone. Cette variation a été attribuée aux groupements COOH et OH de l'oxyde de graphène.

Karim et al. [297] ont aussi constaté une augmentation des rétentions de colorants anioniques après greffage d'oxyde de graphène réduit sur membrane de pozzolane. Ainsi, la rétention du bromothymol (624 g.mol⁻¹), l'orange de méthyle (327 g.mol⁻¹) et de la murexide (284.19 g.mol⁻¹) était respectivement de 94, 93 et 97% pour la membrane modifiée contre moins de 2 % pour la membrane de pozzolane. Ces augmentations ont été attribuées à la diminution de la taille des pores des membranes modifiées constatée d'après les images MEB.

1.7.3.3. Propriétés anti-colmatantes.

Li et al. [295] ont comparé le colmatage par des acides humiques et tanniques à 10 mg.L⁻¹ durant 1h, de membranes en zircone 15 kg.mol⁻¹ avant et après modification par TiO₂-GO. Après colmatage, les membranes ont été rincées et un flux à l'eau a été mesuré. Dans le cas des acides humiques la membrane vierge a perdu 30% de son flux à l'eau contre 20% pour la membrane modifiée avec TiO₂-GO. Alors que pour l'acide tannique la membrane vierge a perdu 40 % de son flux à l'eau contre 30 % pour la membrane modifiée. Cette réduction de colmatage irréversible a été attribuée à une plus forte hydrophilie et une surface plus chargée négativement des membranes modifiées.

1.7.3.4. Stabilité chimique et adhésion du GO

C'est un défi de maintenir sur le long terme l'intégrité de GO présent dans les membranes. Cependant, la stabilité peut être améliorée avec des supports en céramique comparé aux polymères.

Contrairement aux membranes polymères où les nanomatériaux sont piégés dans la matrice membranaire (voir plus loin) sans pour autant établir des liaisons fortes avec le polymère, il peut exister des liaisons chimiques entre l'oxyde de graphène et le support en céramique. Hu et al [298] ont confirmé la formation de liaison covalente entre les groupement COOH de l'oxyde de graphène et les groupements OH de la surface en Al₂O₃ après traitement thermique.

Zhan et al. [299] durant leurs recherches sur l'adhésion de l'oxyde de graphène sur les membranes, ont donné deux raisons pour expliquer la bonne adhérence entre le GO et la céramique: i) la surface rugueuse de la céramique ainsi que la topographie flexible du GO permettent une surface de contact suffisamment grande qui induirait des interactions de Van der Waals, ii) les groupes hydroxyle supplémentaires sur le substrat céramique aide à la formation de liaisons hydrogène pour améliorer encore d'adhésion.

La stabilité chimique est favorisée par une liaison covalente entre les groupes hydroxyle de la surface du support céramique et l'oxyde de graphène. La fonctionnalisation de la membrane céramique avant addition du GO permet d'établir de type de liaisons fortes et modifie les propriétés physique et chimique du matériau élaboré [166]. Plusieurs agents de greffage peuvent être utilisés comme le perfluoroalkylsilane, le vinyltriéthoxysilane et le tétrakis- (vinyl diméthylsiloxyl) silane, alcoxy silane [297].

L'un des agents les plus utilisés dans le greffage de l'oxyde de graphène et le Glymo (3-glycidoxypropyl triméthoxysilane). Les chaînes trialkoxysilane du Glymo peuvent former des liaisons covalentes (greffage, **Figure 1-31**) avec les OH de la couche filtrante de la membrane céramique. Puis le Glymo greffé grâce à ses groupements époxy établit des liaisons avec le GO qui contient des fonctions époxy et hydroxyle et carboxyle. [301]. Un réseau hybride est donc formé avec des liaisons covalentes entre les deux phases inorganique et organique [302].

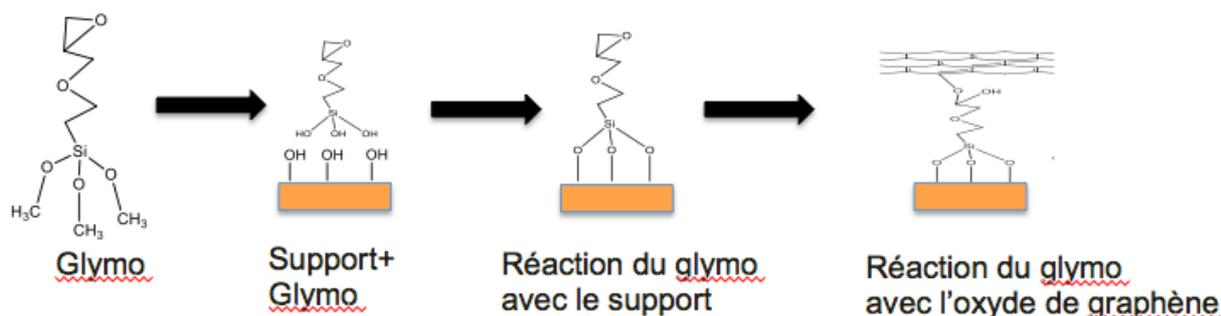


Figure 1-31 : Etapes du greffage de l'oxyde de graphène sur un support céramique

1.7.4. Modification de membranes polymères par l'oxyde de graphène

Le colmatage est un problème important en filtration membranaire, entraînant une demande d'énergie plus élevée, une durée de vie plus courte des membranes et des performances de séparation **pas toujours prévisibles** [303,304]. De nombreuses études ont montré que le colmatage des membranes polymères est directement lié à leur hydrophobie [324,325, 326].

Une autre cause du colmatage est la rugosité de la membrane, plus elle est élevée plus la membrane aura tendance à se colmater et donc une surface lisse est souvent recherchée pour diminuer le colmatage des membranes [274].

Comme évoqué ci-dessus, le choix initial du polymère est donc important et on recherchera en général un compromis entre prix, flux de perméat, résistance chimique et résistance au colmatage. Cependant quelqu'il soit le polymère son hydrophobie naturelle doit être compensée, sinon les flux à l'eau sont faibles et le colmatage par des molécules organiques est important. Deux stratégies ont donc été mises en place historiquement : i) la diminution de l'épaisseur de la couche active et ii) l'addition d'un polymère hydrophile en mélange avec le polymère principal constitutif de la membrane ou déposé en surface. Dans le cas des membranes en PES, la PVP est souvent sélectionnée à l'échelle industrielle pour diminuer l'hydrophobie globale des membranes de MF et d'UF à base de PES. D'autres polymères tels que des alcools polyvinyliques (PVA) peuvent être utilisés en NF et RO dans le cas de membranes en PA et cette fois-ci plutôt utilisés sous la forme de dépôt de surface [134].

Pour gagner significativement en performances l'incorporation de GO dans les matrices polymères pourrait se substituer à l'addition de ces polymères hydrophiles, sachant que par exemple la PVP reste un polymère sensible au chlore (même si c'est bien moins que les PA). L'oxyde de graphène a été utilisé pour modifier des membranes polymères en Polyamide, PSf, PVDF et PES [162,304–318]. Les paragraphes suivants proposent un survol de la littérature dans ce domaine.

1.7.4.1. Membrane de NF & RO en Polyamide (polymères plutôt hydrophiles)

A notre connaissance, les seules membranes commerciales de NF sont en PA (majoritairement, dégradables lors de désinfection oxydante par NaOCl) et en PES. Toutes les membranes commerciales de RO sont en PA et nous ne savons pas si cela est dû à une impossibilité ou non de la PES à former des films suffisamment denses.

Les membranes TFC commerciales actuelles de NF et RO en polyamide (sur sous couche en PSf) sont proches des limites techniques envisageables pour fabriquer des peaux actives très fines et sont donc proches des limites atteignables en termes de flux de perméation. En outre elles souffrent d'une faible résistance au chlore ce qui est un problème pour la désinfection à bas coût [190–195].

Pour gagner significativement en performances il faudrait donc changer d'approche, et l'incorporation de GO dans la PA pourrait être un des moyens d'y arriver de même que les CNTs et MWCNTs évoqués plus haut. Avec des flux de perméation élevés et un maintien des rétentions, les membranes GO/PA pourraient offrir une alternative aux membranes PA TFC composites pour un dessalement à faible coût et à faible consommation d'énergie.

L'incorporation de nano-feuillets GO dans la couche de polyamide des membranes PA-TFC devrait induire des changements d'hydrophilie de surface, de charge, de morphologie, de rugosité et d'épaisseur de couche de polyamide mais aussi de résistance au chlore, tout en améliorant les propriétés anti-colmatantes en particulier vis-à-vis des molécules organiques [307] [308]. Dans le cas des membranes de RO, le but principal de l'ajout de nano-particules de GO n'est pas d'augmenter les rétentions déjà très élevées (plus de 90%) mais plutôt d'améliorer les flux que ce soit dans l'eau déminéralisée ou dans les fluides filtrés. Dans le cas des membranes de NF, une amélioration des rétentions et de la sélectivité constitue un objectif supplémentaire.

Le **Tableau 1-12** regroupe des résultats de la littérature qui montrent l'intérêt de l'incorporation de l'oxyde de graphène dans des membranes PA d'osmose inverse et de nanofiltration fabriquées par polymérisation interfaciale. Les tendances majeures qui en ressortent sont les suivantes:

- **Le pourcentage d'oxyde de graphène doit être contrôlé en particulier pour éviter son agglomération.** Cependant, il n'existe pas une concentration fixe bien identifiée au-delà de laquelle il y aura agglomération. La quantité de GO ajoutée lors de la préparation de la membrane RO peut aller de 0.0015 wt% à 0.2 wt% et de 0.1 wt% à 0.5 wt% pour les membranes de NF (**Tableau 1-12**) sans pour autant induire une variation linéaire sur les caractéristiques des membranes modifiées.
- **L'incorporation d'oxyde de graphène augmente systématiquement la perméance à l'eau et l'hydrophilie** des membranes, cette dernière peut être appréciée par l'angle de contact à l'eau en RO [162,309,319–321] comme en NF [322–324].
- **L'impact de l'oxyde de graphène sur la rugosité des membranes :** Selon la concentration ajoutée de GO et selon la concentration du polymère la rugosité de la membrane peut augmenter [309] ou diminuer [320] pour RO. Alors que pour les membranes NF la rugosité a tendance à augmenter [322,323].
- **L'impact de l'oxyde de graphène sur les rétentions est variable.** A une pression donnée, et selon les études réalisées et les membranes RO de références (sans GO) l'ajout de GO peut augmenter les rétentions en sels inorganiques [162] ou les diminuer [308, 309] ou ne pas avoir d'impact [321]. Alors que pour la NF, et selon l'étude, l'oxyde de graphène peut augmenter les rétentions en sels inorganiques [322,324] ou ne pas avoir d'effet [323,325].

Tableau 1-12: Intérêt de l'ajout de GO dans des membranes PA d'osmose inverse (RO) et de NF fabriquées par polymérisation interfaciale.

GO & taille de GO	Caractéristiques obtenues par rapport à une membrane PA sans GO	Ref.
Membranes de RO		
0.0038 wt% 70–140 nm	Augmentation de la perméance à l'eau déminéralisée de 0.59 à 1.07 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution de l'angle de contact à l'eau de 75° à 49° Augmentation relative de la rétention de NaCl à 2000 ppm de 99.3 à 99.4% à 15 bar Augmentation à la résistance au chlore, perte de 0.2% et 2.3% de la rétention de NaCl pour les membranes avec/sans GO après immersion des membranes dans du NaOCl (40 ppm à pH=7, à température ambiante durant 24h)	[162]
0.0015 wt% >500 nm	Augmentation de la perméance à l'eau déminéralisée de 1.75 à 3.93 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution de la rétention de NaCl à 2000 ppm de 95.7 à 93.8% à 20 bar. Diminution de la rétention de Na ₂ SO ₄ à 2000 ppm de 98 à 97 % à 20 bar. Augmentation de la rugosité, RMS (root mean square) de 0.9 à 1.2 µm Pas de test de résistance au colmatage Pas de test de résistance au chlore	[309]
0.01 wt% -	Augmentation de la perméance à l'eau déminéralisée de 1.90 à 2.53 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution de la rétention de NaCl à 2000 ppm de 98.7 à 98% à 15bar. Augmentation à la résistance au chlore après exposition durant 10 h au chlore à 500 ppm, perte de 0.5% et 1% de la rétention de NaCl pour les membranes avec/ sans GO Augmentation à la résistance au colmatage, perte de 30% et 50% de flux pour les membranes avec /sans GO après filtration de 5 h de BSA** à 100 ppm à 15 bar. Diminution de WCA* de 64 à 56°	[319]
0.01 wt% -	Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 1.29 à 3.71 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution de WCA* de 83 à 54° Augmentation à la résistance au colmatage, perte de 5% et 12% de flux pour les membranes avec /sans GO après filtration d'un mélange de 200 ppm d'alginate de sodium et 40 wt.% de silice colloïdale (taille de particule 70-100 nm). Pas de test de résistance au chlore Diminution de la rugosité (Ra de 62 à 43 nm)	[320]
0.2 wt%	Diminution de WCA* de 88 à 65° Augmentation de la perméance dans NaCl à 2000 ppm de 0.6 à 1.6 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Pas de changement dans la rétention de NaCl à 2000ppm (88%) à 15 bar Augmentation à la résistance au colmatage, perte de 5% et 50% de flux pour les membranes avec /sans GO après filtration d'un mélange de 200 ppm de BSA** durant 6 h à 15 bar	[321]
GO & taille de GO	Caractéristiques obtenues par rapport à une membrane PA sans GO	Ref.
Membranes de NF		
0.5 wt%	Augmentation de la rugosité (Ra de 34 à 98 nm) Diminution de l'angle de contact de 27 à 25° Augmentation de la perméation de 1.6 à 2.4 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation de la rétention de NaCl à (1000ppm, 8bar) de 30% à 65%. Pas de test de colmatage ni de résistance au chlore	[322]
0.3 wt%	Diminution de l'angle de contact de 64° à 50° Augmentation de la perméance de 8 à 14 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	[323]

	Pas de changement de rétention de NaCl Augmentation de la rugosité (Ra de 4.87 à 10.09 nm) Augmentation à la résistance au colmatage, perte de 28% et 5% de flux pour les membranes avec /sans GO après filtration d'un mélange de 200 ppm de BSA** durant 6 h à 15 bar	
0.1 wt%	Diminution de l'angle de contact de 81 à 72 °. Diminution de la perméance de 52 à 355 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation de la rétention de Na ₂ SO ₄ à (1000ppm, 4bar) de 70% à 93.5 %. Pas de test de colmatage ni de résistance au chlore	[324]
0.3 wt%	Augmentation de la perméance de 1.27 à 2.37 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Pas de changement dans la rétention de NaCl 75%, (5bar, 2500 ppm) Augmentation à la résistance au colmatage, perte de 20% et 60% de flux pour les membranes avec /sans GO après filtration d'un mélange de 25 ppm de BSA** durant 800 min à 5 bar	[325]

* Angle de contact à l'eau : WCA
 ** BSA : albumine de sérum bovin, 66 kg.mol⁻¹ (monomère)

L'oxyde de graphène a un impact direct sur les propriétés anti-colmatantes des membranes TFC de RO. L'amélioration pourrait être attribuée à son hydrophilie [326], sa charge négative [327] et sa surface moins rugueuse que celle de la PA [241]. La diminution de la rugosité de la surface entraînerait moins de sites d'adhérence sur la surface de la membrane.

En effet, l'hydrophilie limiterait les interactions hydrophobe – hydrophobe entre les bactéries et la surface de la membrane. En outre, une surface de membrane chargée négativement pourrait générer des répulsions électrostatiques répulsives vis-à-vis des bactéries chargées négativement [329] et les substances polymériques extracellulaires sécrétées par les micro-organismes (EPS) [310] qui sont en étroite association avec la formation de biofilm à la surface de la membrane en l'absence de nettoyages chimiques et/ou désinfection suffisamment fréquents.

Dans les études académiques, la résistance au colmatage est souvent étudiée en filtrant une protéine modèle, comme la BSA. Par exemple Ali. *et al* [319] ont constaté une perte de flux de 30% et 50% de flux pour les membranes RO avec /sans GO, respectivement, après une filtration de 5 h à 15 bar de BSA à 100 ppm et pH 7. La diminution du colmatage a été attribuée à l'augmentation de l'hydrophilie de surface ainsi qu'à l'augmentation de la charge négative de la membrane toutes deux dues à l'incorporation du GO dans la couche active de la membrane. En effet, puisque la BSA est chargée négativement à pH 7 elle développe des interactions électrostatiques répulsives avec la membrane ce qui limite le colmatage.

L'hypochlorite de sodium (NaOCl, eau de javel) est largement utilisé pour le nettoyage des membranes polymères à l'exception des membranes en PA très vulnérables au chlore qui attaque facilement l'azote des fonctions amide et les noyaux aromatiques et dégrade les membranes [157].

Augmenter la résistance au chlore est l'un des défis des membranes PA [330] et il a été rapporté que l'addition de GO dans la membrane PA renforce la résistance au chlore de la membrane. Cela pourrait être attribué à l'existence de la liaison hydrogène entre GO et PA, parce que le remplacement de l'hydrogène amidique par du chlore (c'est-à-dire la première étape de la dégradation par la chloration [157]) pourrait être entravée par cette liaison hydrogène [311]. Une autre hypothèse est que les feuilles GO pourraient protéger le PA sous-jacent contre les attaques du chlore [312] et ralentir la dégradation de la membrane.

Différents auteurs ont rapporté une meilleure résistance au chlore des membranes PA imprégné avec du GO [161, 309,318,319]. Par exemple Chae *et al.* [162] ont constaté qu'après immersion des membranes GO/PA dans du NaOCl à 40 ppm (pH=7) pendant 24h à température ambiante, la membrane contenant du GO a perdu 0.2% de rétention de NaCl alors que la membrane sans GO a perdu 2.3% de la rétention de NaCl à 15bar, température ambiante.

1.7.4.2. Membrane d'UF en PVDF et d'UF/NF en PSf (Polymères très hydrophobes)

Le PVDF est un polymère qui se développe de plus en plus en UF pour le traitement de l'eau et des fluides alimentaires en raison de sa résistance chimique élevée. Malheureusement c'est un polymère intrinsèquement très hydrophobe. La PSf est également connue pour son hydrophobie importante et la PES moins hydrophobe lui est souvent préférée pour cette raison.

Cette fois encore, le GO pourrait : i) remplacer la PVP qui est mélangée (quelques wt%) à ces polymères, ou ii) être utilisé en mélange avec la PVP pour améliorer la durée de vie des membranes en limitant la teneur en polymère le plus fragile vis-à-vis de la désinfection oxydante dans les membranes.

Le **Tableau 1-13** regroupe des résultats de la littérature qui montrent l'intérêt de l'incorporation de l'oxyde de graphène dans des membranes PVDF et PSf d'UF fabriquées par inversion de phase (NIPS). Les tendances majeures qui en ressortent sont les suivantes:

- **La présence/dispersion de GO dans les membranes peut être mise en évidence en ATR-FTIR.** Ganesh et al. [286] ont comparé les spectres de membranes GO/PSf avec différentes concentrations de GO à 1000 et 2000 ppm (soit 0.1 wt% et 0.2 wt%, **Figure 1-31**). Les auteurs ont expliqué que à mesure que la charge GO augmente, l'intensité des pics caractéristiques de GO augmente : 3425 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} , ces pics correspondant aux liaisons OH, =O, C=O. Cela confirme alors la dispersion de GO dans la matrice PSf.
- Le pourcentage d'oxyde de graphène a été étudié dans la gamme 0.2 wt% à 4 wt% avec ou sans PVP (0.01- 1wt%). Les membranes GO (0.2 wt% ; 1 wt%) /PVDF obtenues étaient des membranes d'UF [275,314] de même que les membranes GO (0.75 wt%) + PVP (0.01 wt%)/PSf [331]. Les membranes GO (0.1 wt% ; 0/2 wt%)/PSf sans PVP étaient elles à la limite de la très basse UF et de la NF si on se base sur les rétentions des sels inorganiques monovalents [286]. Il n'est pas possible de conclure si la présence de PVP est indispensable ou non pour obtenir des membranes de NF à base de PSf.
- **L'incorporation d'oxyde de graphène augmente systématiquement la perméance à l'eau et l'hydrophilie.** Les perméance des membranes à base de PVDF sont multipliées par environ 2 et les angles de contact à l'eau diminuent de 78° (PVDF) à 66° pour GO (1wt%) + PVP (1wt%) /PVDF [275] et à 60° pour GO (0.2 wt%)/PVDF [314]. De même pour les membranes à base de PSf les angles de contact à l'eau diminuent de $71-74^\circ$ (PSf) à 53° GO (1000 ppm ; 2000 ppm)/PSf [286] ou 61° GO(0.75 wt%) + PVP (0.01 wt%)/PSf [331]. Dans ce dernier cas la perméance à l'eau a augmenté de 25% par rapport à la membrane PSf. Xu et al. [313] indiquent que l'incorporation de GO dans le PVDF peut modifier la taille des pores grâce à l'échange rapide entre le solvant et le non-solvant pendant la procédure d'inversion de phase. De fait, l'addition de l'oxyde de graphène augmente l'instabilité thermodynamique du mélange dans le bain de coagulation, ce qui accélère la démixtion et conduit à une création de pores surdimensionnée avec une petite quantité d'additifs à la surface de la membrane.
- **L'impact de l'oxyde de graphène sur les rétentions est variable.** Par exemple la rétention d'une protéines modèle (BSA, 1 g.L^{-1}) n'est pas systématiquement favorable avec les membranes d'UF à base de PVDF : la rétention a augmenté à pH= 7.1 et, 1 bar [275] ou

diminué à pH= 7, 1 bar [314]. Dans ce dernier cas les auteurs ont justifié leur résultat par l'augmentation de la taille de pores de 25 nm (PVDF) à 55 nm (GO (0.2 wt%)/PVDF). Au contraire, l'incorporation de GO avec ou sans PVP dans une matrice PSf a conduit à des augmentations de rétentions de sels inorganiques, en particulier monovalents [289, 32].

- **L'impact de l'oxyde de graphène** Comme dans les membranes NF et RO, dans les membranes UF, l'oxyde de graphène peut augmenter la rugosité de la membrane [286,332] ou la diminué [317,331].
- **L'impact de l'oxyde de graphène sur le colmatage irréversible par une protéine modèle est favorable.** Le rôle de GO sur le colmatage irréversible a été étudié dans le cas de la BSA à 1 g.L⁻¹ en comparant les flux à l'eau avant UF et après rinçage à l'eau post-UF. Par exemple, après 5 h d'UF à pH= 7.1, 1 bar, la membrane PVDF avait perdu 70% de son flux à l'eau alors que la membrane GO (1wt%) +PVP (1wt%) /PVDF) n'en avait perdu que 10% [275]. Ou, autre exemple, après 80 min d'UF à pH= 7, 1 bar la perméance de la membrane PVDF avait diminué de 38%, alors que le flux de la membrane (GO (0.2 wt%)/PVDF) n'avait baissé que de 8% [314]. Ces différents auteurs ont attribué ces différences à la diminution de rugosité car la membrane modifiée était plus lisse [275] ou à l'augmentation de l'hydrophilie de la membrane [314].

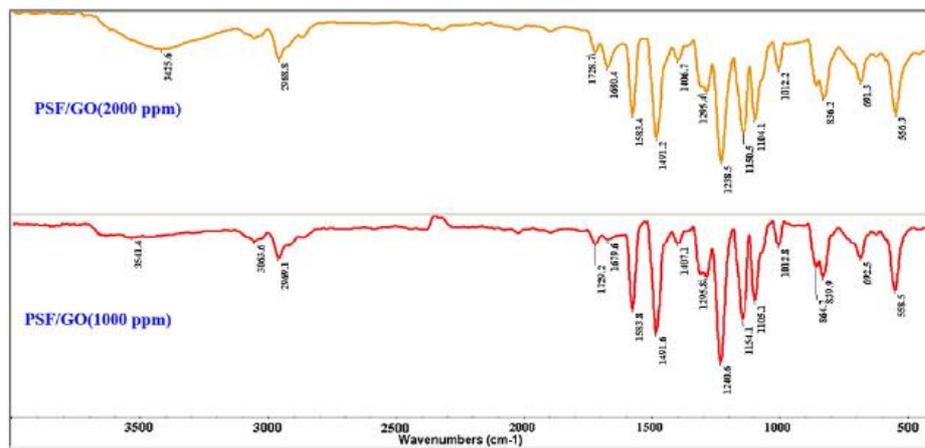


Figure 1-32 : Spectres ATR-FTIR de membranes PSf + GO, d'après [286]

Tableau 1-13 : Intérêt de l'ajout de GO, dans des membranes PVDF, PSf et PES. Toutes les membranes ont été fabriquées par la méthode NIPS

Nano-matériaux taille des NPs et (teneur GO/Polymère/PVP w/w)	Polymère MW (g.mol ⁻¹)	Forme SS ¹ , F ² , TFC ³	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (teneur additifs/polymère w/w)	Caractéristiques obtenues	Ref.
Membranes à base de PVDF						
(0.02/20)	Pas d'info	SS	UF	Rien	Diminution de l'angle de contact de 79 (PVDF) à 60° (GO/PVDF) La perméance de la membrane GO/PVDF a presque doublé (+ 96%) par rapport à la PVDF pure. Amélioration de la résistance, la contrainte à la rupture a augmenté de et de 2.5 à 5.7 MPa. La rétention du BSA (1 g.L ⁻¹ , pH=7, 25°C) a diminué de 96% (PVDF) à 91% (GO/PVDF). Augmentation de la taille de pores de 25 nm à 55 nm après ajout de GO. Augmentation de la résistance au colmatage. Après 80 min de filtration avec BSA (1 g.L ⁻¹ , pH=7, 25°C). La perméance de la membrane vierge a baissé de 38%, contre 8% pour la membrane (PVDF/GO).	[314]
(1/15)	Pas d'info	SS	UF	PVP :1 wt%	L'angle de contact a diminué de 78° (PVDF) à 66° pour (GO+PVP/PVDF). Le flux à l'eau de la membrane modifiée a augmenté de 173% comparé à la membrane PVDF. Amélioration de la résistance mécanique, la contrainte à la rupture a augmenté de 1.9 MPa à 2.7 MPa. Augmentation de la rétention de la BSA (1 g.L ⁻¹ , 1 bar, pH=7.1) de 66% pour les membranes PVDF et 88% pour GO/PVDF. Augmentation de la résistance au colmatage. Après 5h de filtration avec BSA (1 g.L ⁻¹ , pH=7.1, 1bar). La perméance de la membrane vierge a baissé de 70%, contre 10 % pour la membrane (PVDF/GO).	[275]
Nano-matériaux taille des NPs et (teneur GO/Polymère w/w)	Polymère MW (g.mol ⁻¹)	Forme SS ¹ , F ² , TFC ³	NF, UF ou MWCO	Autres additifs	Caractéristiques obtenues	Ref.

				et (teneur additifs/polymère w/w)		
Membranes à base de PSf						
(0.1/25)	35,000	SS	UF/NF	néant	L'angle de contact à l'eau de la membrane a diminué après ajout de GO de 71 à 53°. La perméance à l'eau de la membrane PSf/GO était de 52 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ mais la perméance de la membrane sans GO n'a pas été communiquée. Augmentation des rétentions après ajout de GO : -(NaCl,1000ppm, 4bar) la rétention a augmenté de 20 à 58 % -(Na ₂ SO ₄ ,1000ppm, 4bar) la rétention a augmenté de 38 à 72% Augmentation de la rugosité des membranes après ajout de GO (d'après les images AFM).	[286]
(0.75/15)	35,000	SS	UF	PVP : 0.01 wt%	L'angle de contact de la membrane a diminué de 74 à 61° après l'ajout de GO +PVP. La perméance a aussi augmenté de 25% après ajout de (GO+PVP). Augmentation de la rugosité après ajout de GO (Sq de 21 à 30 nm) Augmentation de la rétention (Nitrate, 100ppm, 3bar) de 2 à 21% après ajout de GO . Diminution de la taille des pores de 24 à 21 nm qui reste une taille de pore du domaine de l'UF. Augmentation de la rugosité (Sa : rugosité moyenne) de 17 à 23 nm	[331]
nano-matériaux taille des NPs et (teneur GO/Polymère w/w)	Polymère mass (g.mol ⁻¹)	Forme SS ¹ , F ² , TFC ³	NF, UF ou MWCO	Autres additifs et (teneur additifs/polymère w/w)	Caractéristiques obtenues	Ref.
Membranes à base PES						
GO (0.5 %, w/w)	M _w = 58 000 (<i>Ultra son</i>)	SS	UF***	PVP M _w = 25000 g.mol) (1 wt.%)	Augmentation de l'hydrophilie (WCA** de 65 à 58°) Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 2 à 5 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation des rétentions du direct red 16 (637.55 g.mol ⁻¹) de 90 à 96%. Augmentation de la taille des pores de 3.2 à 4.5nm (gamme de l'UF)	[274]

					Amélioration de la récupération du flux à l'eau (rapport flux d'eau avant/après test de colmatage) après filtration de lait à 8000 mg.L ⁻¹ de 35% à 90% Diminution de la rugosité (Sa : rugosité moyenne) de 20 à 12 nm	
GO (1 %, w/w)	Masse élevée (Verade I® 3000, Solvay)	SS	UF	Néant	Augmentation de l'hydrophilie (WCA** de 71 à 61°) Augmentation de la perméance à l'eau bidistillée de 6.6 à 10 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation des rétentions du mélanoïdine (5 à 14 kDa) de 44 à 58 % Amélioration de la réduction du flux durant la filtration mélanoïdine (4,5 g (0.025 M) de glucose, 1.88 g (0.025 M) de glycine et 0.42 g (0.005 M) de bicarbonate de sodium) de 52 à 35% pour la membrane sans/ avec GO.	[333]
GO (4 %, w/w)		TFC	UF	néant	Augmentation de l'hydrophilie (WCA** de 77 à 55°) Diminution de la perméance à l'eau déminéralisée de 233 à 117 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Diminution du seuil de coupure de >700 kDa à 140 kg.mol ⁻¹ Augmentation du nettoyage hydraulique après colmatage en (100 mM NaCl, 1 mM CaCl ₂ , 20 mg / L d'acide humique tamponné à pH 7) et rinçage à l'eau déminéralisée de 28 à 70%. Diminution de la rugosité (Sq : rugosité moyenne) de 8.8 à 37.2 nm	[334]
GO (0.5 % w/w)		SS	UF	PVP (1 wt.%)	Augmentation de l'hydrophilie (WCA** de 63 à 57°) Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 10.5 à 15 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ porosité constante de 76.2 à 77.7 sans/avec GO Augmentation du seuil de coupure de 31 à 37 kg.mol ⁻¹ Amélioration de la récupération du flux à l'eau (rapport flux d'eau avant/après test de colmatage) après filtration de la boue active à 1000mg.L ⁻¹ de 77% à 92% pour la membrane avec/sans GO Diminution de la rugosité (Sa : rugosité moyenne) de 24 à 12 nm	[315]
GO (0.5 %, w/w)		SS	UF	PVP (2 wt.%)	Augmentation de l'hydrophilie (WCA** de 84 à 69°) Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 40 à 41 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Augmentation des rétentions du direct red 16 (696.66 g.mol ⁻¹) de 82 à 85%.	[316]

					Amélioration de la réduction du flux durant la filtration du BSA* (1000 ppm) de 16 à 31 L.h ⁻¹ .m ⁻² et de la récupération du flux à l'eau de 75 à 90 % pour la membrane sans/ avec GO. Diminution de la rugosité (Sa : rugosité moyenne) de 41 à 23.5 nm	
GO (0.1 %, w/w)		SS	UF****	PVP (1 wt.%)	Augmentation de l'hydrophilie (WCA** de 65 à 58°) Augmentation des rétentions du bleu réactif 21 (1079.6 g.mol ⁻¹) de 62 à 70%. Augmentation de la perméance à l'eau distillée de 4.8 à 7.8 L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹ Taille de pores 3.99 à 4.45 nm sans/avec GO porosité constante : 78 à 79 % sans/avec GO. Amélioration de la réduction du flux durant la filtration du BSA* (500 ppm, 5bar, pas d'info sur le pH) de 16 à 29 L.h ⁻¹ .m ⁻² et du flux recovery ratio de 75 à 90 pour la membrane sans/ avec GO Diminution de la rugosité (Sa : rugosité moyenne) de 14.5 à 9 nm	[317]

1. autosupportée (*self-supported & flat*) - SS

2. fibre (F)

3. membrane composite sur support : (*thin film composite*) - TFC

* BSA : albumine de sérum bovin, 66 kg.mol⁻¹ (monomère)

** Angle de contact à l'eau : WCA

*** Les auteurs considèrent que ce sont des performances de NF en considérant la rétention de colorant anionique et malgré la taille des pores qui est dans le domaine de l'UF

**** Les auteurs considèrent que ce sont des performances de NF en considérant la rétention de colorant anionique

1.7.4.3. Membrane d'UF (et NF ?) en PES (polymère moyennement hydrophobe)

Bien que les membranes à base de PES soient largement utilisées, notamment en raison d'une excellente résistance chimique, une bonne stabilité thermique et un bon comportement mécanique [274], la PES reste néanmoins relativement hydrophobe [318] même si elle l'est moins que la PSf a qui elle ressemble beaucoup et beaucoup moins que le PVDF.

Le but de l'incorporation de GO dans les membranes de PES sera double : i) 'augmenter l'hydrophilie de la membrane et sa résistance au colmatage, tout en conservant une résistance chimique et mécanique élevée et ii) densifier la structure pour atteindre des rétentions acceptables de petites molécules et de sels inorganiques pour atteindre au moins la gamme de la NF

Le **Tableau 1-13** détaille les travaux de la littérature sur l'impact de l'ajout de GO à des matrices PES. Cette fois encore, on trouvera des modifications réalisées avec ou sans ajout de PVP en mélange avec GO à des teneurs variables. Les tendances majeures qui en ressortent sont les suivantes:

- **Le pourcentage d'oxyde de graphène a été étudié dans la gamme 0.1 à 4 wt% avec ou sans PVP (1 à 2 wt%).** Les membranes GO/PES obtenues sont généralement des membranes d'UF [274,315,316,333,334] [liste des ref du Tableau 1-13 de la partie PES]. Certains auteurs disent avoir obtenu des membranes de NF en se basant sur les rétentions élevées de petites molécules chargées [278, 328] mais cette classification n'est pas convaincante lorsque la taille de pores est dans la gamme de l'UF (de l'ordre de 3-5 nm, [278]). Sur la base de ces résultats il n'est pas possible de conclure si la présence de PVP est ou non indispensable pour densifier la membrane en présence de GO.
- **L'incorporation de GO renforce les propriétés mécanique et thermique des membranes autosupportées.** Les membranes PES sont connues pour leurs résistances mécanique et thermique élevées [303]. Kiran *et al.* [333] ont rapporté que la contrainte à la rupture a augmenté de 1.0 (PES) à 2.73 MPa pour une membrane GO (1wt%) /PES., et la température de décomposition a elle aussi augmenté de 425 (PES) à 439°C.
- **L'incorporation d'oxyde de graphène augmente systématiquement l'hydrophilie mais pas obligatoirement la perméance à l'eau.** Quelque soit la concentration de GO ajouté de 0.1 à 4 wt.%, l'angle de contact à l'eau diminue d'environ 65° (PES) [274,317], à 55-59° (GO/PES) [274,315,317,334]. La perméance des membranes varie plus ou moins selon l'ajout de GO. Ainsi elle a été augmenté de 50% à 100 % lors de l'ajout de GO, comme rapporté pour GO (0.5 wt%)+PVP (1 wt%) par [330], pour GO (0.5 wt%)+PVP (1 wt%) /PES par Zinadini *et al.* [274] et GO (1 wt%)/PES par Kiran *et al.* [333] alors qu'elle a diminué de 25% pour GO (4wt%)/PES d'après [334] ou n'a pas changée pour GO (0.5 wt%) + PVP (2 wt%)/PES [329]. Il est difficile de tirer des conclusions de tels résultats car la présence de PVP et les épaisseurs variables des membranes impactent également la perméance.
- **L'impact de l'oxyde de graphène sur les rétentions est variable.** Globalement les membranes obtenues restent dans le domaine de l'UF mais la présence de l'oxyde de graphène dans la matrice PES peut avoir une influence sur les rétentions, à la hausse ou à la baisse. Tandis que Zinadini *et al.* [315] ont constaté une augmentation du seuil de coupure de 31 (PES) à 37 kg.mol⁻¹ (GO (0.5 wt%) +PVP (1 wt%)/PES), d'autres auteurs ont obtenu des augmentations de rétentions. Ainsi, Kiran *et al.* [326] ont constaté une augmentation de la rétention du mélanoidine de 44 (PES) à 58 % (GO (1 wt%)/PES), de même Safrpour *et al.* [317] ont constaté l'augmentation de la rétention du bleu réactif 21 (1079.6 g.mol⁻¹) de 62 (PES) à

- 70% (GO (0.1 wt%)+ PVP (1wt%)/PES) probablement liée à l'effet de répulsion électrostatique entre la membrane GO/PES et le colorant anionique.
- **L'impact de l'oxyde de graphène sur la rugosité des membranes** : L'effet de l'oxyde de graphène sur la rugosité de la membrane reste ambigu. Des auteurs ont reporté que l'ajout d'oxyde de graphène a augmenté la rugosité de leurs membranes [286,331], les auteurs ont expliqué que la rugosité de la surface augmente la perméation de la membrane, car elle augmente la surface de contact entre la surface de la membrane et la charge. Alors que d'autres auteurs ont reporté que l'ajout de l'oxyde de graphène diminué la rugosité de la membrane [315,316,334].
 - **L'impact de l'oxyde de graphène sur le colmatage global et le colmatage irréversible est en accord avec les attentes** [278, 328, 330–332]. Par exemple, Zidani et al. [274] ont constaté l'augmentation de la récupération du flux à l'eau (rapport flux à l'eau avant/après test de colmatage) après filtration de lait dilué à 8 g.L⁻¹ de 35% à 90%. Safarpour et al. [317] ont aussi constaté une amélioration du flux durant la filtration de la BSA à 500 ppm à 5 bar et sans info sur le pH de 16 (PES) à 29 (GO (0.1wt%)+PVP (1wt%)/PES) L.h-1.m⁻² et l'augmentation de la récupération du flux à l'eau post-rinçage de 75 à 90% pour la membrane sans/ avec GO.
 - **L'impact de l'oxyde de graphène sur la résistance au chlore des membranes GO/PES n'a pas été étudié, à notre connaissance**

1.7.5. Conclusion sur la modification des membranes par GO

L'oxyde de graphène a été utilisé pour modifier des membranes céramiques et des membranes polymères. Les études couvrent la gamme de la microfiltration à l'osmose inverse.

Les membranes GO/céramiques étaient dans le domaine MF/UF.

Tous les exemples de membranes de RO correspondent à des membranes en polyamide et peu d'exemples de véritables membranes de NF constituées d'un polymère différent des PA sont rapportés. Cependant au moins une membrane en GO (0.1 wt%) /PSf synthétisée par Ganesh et al. [286] est une membrane de NF, en outre elle ne contient pas de PVP ce qui montre que ce co-polymère n'est pas indispensable dans le cas des polysulfones ; mais qu'en est-il pour la PES ?

Les teneurs en GO qui ont été étudiées sont différentes en NF/OI (PA, GO : 0.0015 à 0.2 wt%) et UF polymères (PES, PSf, PVDF, GO : 0.2 à 4 wt%). Dans la mesure où la présence de GO augmente l'instabilité thermodynamique du mélange « collodion supplémenté GO » dans le bain de coagulation, au cours de l'inversion de phase la démixtion pourrait être accélérée et conduire à la création de larges pores comme dans le cas des membranes PVDF [333]. A notre connaissance l'utilisation de très faibles teneurs en GO dans des membranes de type PES n'a pas été étudiée avec l'objectif de préparer des membranes de NF voire de RO.

Dans tous les cas, le GO additionné seul permet d'augmenter l'hydrophilie des membranes (diminution de l'angle de contact à l'eau), y compris des membranes minérales ce qui peut apparaître plus surprenant que pour les membranes polymères qui présentent intrinsèquement un caractère hydrophobe.

La présence de GO dans les matrices polymères a généralement amélioré la résistance mécanique et thermique. La résistance chimique des membranes GO/PA a été améliorée vis-à-vis du chlore. Cependant, à notre connaissance elle n'a pas été étudiée dans le cas des autres polymères (certes plus résistants au chlore que PA) ; il est à noter que la présence de PVP en plus du GO ferait perdre une

partie de l'intérêt du GO puisque la PVP est le point faible des membranes vis-à-vis de la désinfection oxydante par le chlore.

La variation d'hydrophilie n'est pas obligatoirement associée à une augmentation de perméance (L_p , $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) dans le cas des membranes GO/polymères. De fait, les valeurs de L_p sont délicates à comparer car elles fortement dépendantes de différents autres paramètres : épaisseur de la membrane (les membranes de la littérature sont souvent des membranes auto-supportées, la présence de GO peut modifier l'épaisseur), porosité, densité et taille des pores, présence d'un autre polymère hydrophile à faible teneur (PVP), etc.

Les rétentions sont généralement modifiées lorsque l'on compare les membranes GO/Polymères aux membranes polymères témoins préparées de la même façon. Mais des tendances opposées ont été observées (augmentation, diminution, aucun impact) qui ne permettent pas de conclure de façon générale et systématique. Il est assez clair que dans certains cas des interactions électrostatiques répulsives interviennent entre soluté chargé négativement et membrane modifiée GO elle-même chargée négativement et que les mécanismes de transfert et les rétentions ne seront probablement pas du même ordre de grandeur pour des solutés chargés de taille comparable.

1.8. Conclusion générale de la bibliographie, objectifs et stratégie de la thèse

Au cours des dernières décennies, le dessalement d'eaux saumâtres, puis d'eau de mer, s'est imposé partout dans le monde comme une approche pertinente pour répondre aux besoins d'approvisionnement en eau douce, que ce soit à des fins de potabilisation ou pour des applications industrielles et agricoles.

Au fil des ans, dans le cas de l'eau de mer, l'osmose inverse qui utilise des membranes polymères denses est devenue incontournable et s'est imposée comme la technique la plus rentable énergétiquement par rapport aux procédés thermiques (distillation) même si ces derniers ont fait des progrès très significatifs.

Cependant, les membranes de RO souffrent du même problème que toutes les membranes : elles sont sensibles au colmatage, et ce d'autant plus qu'elles sont peu nettoyées à l'échelle industrielle. Ce choix est spécifique de ce secteur pour limiter le coût global du dessalement car les membranes sont sensibles à la désinfection oxydante mais il est opéré sans prendre de risque sanitaire dans la mesure où c'est le perméat qui a franchi la membrane qui est ensuite valorisé.

Les colmatants des membranes RO peuvent être minéraux, organiques ou biologiques. Les stratégies développées pour éviter le colmatage sont différentes selon les colmatants ciblés et une série de prétraitements est conventionnellement appliquée pour couvrir toute la gamme des problèmes rencontrés. Elle est constituée d'une combinaison de traitements physico-chimiques et de filtrations membranaires : microfiltration (MF) et/ou ultrafiltration (UF) voire de NF.

Les membranes de MF et d'UF peuvent éliminer la turbidité, les particules colloïdales et les matières organiques insolubles, ainsi que des polymères naturellement présents dans l'eau à traiter mais sont généralement inefficaces vis-à-vis des petits solutés minéraux et organiques.

L'amélioration du pré-traitement par MF/UF consisterait essentiellement à proposer des membranes moins colmatantes et peu onéreuses.

La cristallisation des minéraux dans les membranes de RO a longtemps été un problème majeur désormais globalement maîtrisé ; cependant des prétraitements physico-chimiques spécifiques sont continuellement en développement pour améliorer les points faibles résiduels.

La maîtrise du colmatage des membranes RO par les petits composés organiques est un problème toujours d'actualité car il est inhérent à la nature même des membranes polymères. L'une des solutions communément développées depuis 60 ans est de sélectionner des polymères aussi hydrophiles que possibles (PA) et lisses et, pour encore les améliorer, de les doper avec des additifs hydrophiles. En hydrophilisant une membrane, on peut augmenter son flux ; grâce à une meilleure compatibilité avec l'eau la membrane oppose une résistance plus faible au transfert vers le perméat. En outre, une surface hydrophile peut adsorber des molécules d'eau et former une couche d'eau, ce qui retarde l'adsorption de molécules organiques qui permet ensuite l'ancrage d'un colmatage plus important. L'hydrophilisation peut s'accompagner de variation de charge de surface ce qui influence également sur la sélectivité et les rétentions.

A notre connaissance, il n'y a pas de traitement curatif des biofilms de micro-organismes installés sur/dans une membrane. Le seul remède serait de l'empêcher de s'installer en procédant à des désinfections régulières (comme cela est pratiqué dans les industries alimentaires). Là c'est la résistance des membranes vis-à-vis des désinfectants oxydants qui est questionnée. Les membranes PA commerciales sont toutes sensibles au chlore (qui est le désinfectant le moins cher) ce qui est un point faible majeur. Si la résistance au chlore peut être significativement augmentée, voir si le PA peut être remplacé par un matériau plus résistant, une avancée majeure pourrait être réalisée.

Les nanotubes de carbones (CNTs et MWCNTs) ainsi que l'oxyde de graphène (GO, moins onéreux) et ses dérivés font partis des matériaux au cœur des avancées actuelles dans la fabrication de membranes à matrice mixte (PA et autres polymères) en raison de propriétés uniques qui ont été décrites plus haut dans ce chapitre. En particulier, GO contient de nombreux atomes d'oxygène à sa surface (fonctions hydroxyle, carboxyle et époxy) qui favorisent son interaction avec l'eau.

La littérature analysée a montré que GO permet effectivement de limiter le colmatage des membranes polymères par des molécules organiques mais les relations à la perméance et aux rétentions ne sont pas clairement comprises à l'heure actuelle.

L'oxyde de graphène a beaucoup été utilisé dans la modification des membranes polyamide d'osmose inverse et moins pour celle de membranes d'ultrafiltration en PES, PSf et PVDF. Parmi ces 3 polymères la PES est le moins hydrophobe et donc le meilleur candidat à sélectionner si l'on cherche une alternative au PA (beaucoup plus hydrophile). A notre connaissance, il existe des membranes commerciales de NF en PES (contenant de la PVP) mais aucune membrane de RO et nous ne savons pas si cela est dû à une impossibilité ou non de la PES à former des films suffisamment denses. La mise au point d'une membrane PES exempt de PVP (son point faible actuel vis-à-vis de la désinfection oxydante) et suffisamment dense pour être utilisée en NF voire en RO pourrait être un enjeu.

La stratégie développée au cours de cette thèse a été de tenter de développer différentes sortes de membranes en abordant la gamme d'intérêt pour le traitement d'eau de mer de la MF à l'OI avec pour dénominateur commun l'incorporation de GO sur ou dans différentes matrices.

Dans cet objectif et plus spécifiquement :

- Nous avons voulu développée une couche d'ultrafiltration par greffage GO sur une membrane de MF élaborée à partir d'argile naturelle marocaine « low cost ». L'oxyde de graphène a été synthétisé et analysé par DRX. Ensuite le greffage de GO a été fait avec trois concentrations (0.5 ; 1.0 et 1.5 g.L⁻¹). Les membranes ont été utilisées pour ultrafiltration de colorant chargé négativement de masse molaire proche de 300 g.mol⁻¹. Les travaux préliminaires réalisés sont présentés dans le Chapitre 3.

- Nous avons intégralement préparé des membranes auto-supportées en PES avec de faibles teneurs en GO (0.001 et 0.002 wt%) et sans PVP. Elles ont été caractérisées en microscopie électronique à balayage, EDX, ATR-FTIR, AFM, et utilisées en filtration de solutions modèles de NaCl (15-35 g.L⁻¹), d'eau de mer reconstituée mais aussi de lait écrémé dilué et de petites molécules organiques de masse proches de 300 g.mol⁻¹ pour apprécier les rétentions et le pouvoir anti-colmatant. Notre choix a été de tester les membranes GO/PES et PES uniquement dans la gamme de pression de NF/OI applicable à l'eau de mer. En outre la résistance au chlore a été spécifiquement étudiée pour combler un des manques soulignés dans la littérature. Ces travaux sont décrits dans le Chapitre 4.
- Ayant conscience que quel que soit le prétraitement, il y aura toujours une possibilité d'avoir des composés organiques dans la solution d'alimentation de la RO, et pour contribuer à la réflexion collective sur la rétention des polluants organiques solubles présents dans l'eau de mer, nous avons sélectionnés 2 molécules organiques modèles (un colorant anionique et une vitamine cationique) sensiblement de même masse molaires (# 300 g.mol⁻¹) et avons étudiés leurs rétentions par une membrane RO commerciale, en présence de NaCl (15- 35 g.L⁻¹) et d'eau de mer reconstituée à partir de sels commerciaux pour aquarium d'eau de mer. Ces travaux sont décrits dans le Chapitre 5.

Références du Chapitre 1:

- [1] N. Brunner, V. Mishra, P. Sakthivel, M. Starkl, C. Tschohl, The Human Right to Water in Law and Implementation, *Laws*. 4 (2015) 413–471. <https://doi.org/10.3390/laws4030413>.
- [2] P. Gleick, *Water in Crisis: Chapter 2* (Oxford University Press) 1993. https://www.academia.edu/902661/Water_in_Crisis_Chapter_2_Oxford_University_Press_1993 (accessed October 3, 2020).
- [3] Jack Cook, Woods Hole Oceanographic Institution (©) ; Adam Nieman.,
- [4] Publié le 12 juillet 2017, Vu sur: <https://www.unicef.fr/article/21-milliards-de-personnes-n-ont-pas-acces-l-eau-potable-salubre>, n.d.
- [5] F.R. Rijsberman, Water scarcity: Fact or fiction?, *Agricultural Water Management*. 80 (2006) 5–22. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2005.07.001>.
- [6] H.H.G. Savenije, Water scarcity indicators; the deception of the numbers, *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*. 25 (2000) 199–204. [https://doi.org/10.1016/S1464-1909\(00\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S1464-1909(00)00004-6).
- [7] A.F. Van Loon, H.A.J. Van Lanen, Making the distinction between water scarcity and drought using an observation-modeling framework: DISTINGUISHING BETWEEN WATER SCARCITY AND DROUGHT, *Water Resour. Res.* 49 (2013) 1483–1502. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20147>.
- [8] J. Schewe, J. Heinke, D. Gerten, I. Haddeland, N.W. Arnell, D.B. Clark, R. Dankers, S. Eisner, B.M. Fekete, F.J. Colón-González, S.N. Gosling, H. Kim, X. Liu, Y. Masaki, F.T. Portmann, Y. Satoh, T. Stacke, Q. Tang, Y. Wada, D. Wisser, T. Albrecht, K. Frieler, F. Piontek, L. Warszawski, P. Kabat, Multimodel assessment of water scarcity under climate change, *Proc Natl Acad Sci USA*. 111 (2014) 3245–3250. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222460110>.
- [9] Y. Wada, M.F.P. Bierkens, Sustainability of global water use: past reconstruction and future projections, *Environ. Res. Lett.* 9 (2014) 104003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/10/104003>.
- [10] M. Falkenmark, Meeting water requirements of an expanding world population, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*. 352 (1997) 929–936. <https://doi.org/10.1098/rstb.1997.0072>.
- [11] L.F. Konikow, E. Kendy, Groundwater depletion: A global problem, *Hydrogeol J.* 13 (2005) 317–320. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0411-8>.
- [12] I.A. Shiklomanov, Appraisal and Assessment of World Water Resources, *Water International*. 25 (2000) 11–32. <https://doi.org/10.1080/02508060008686794>.
- [13] A. Dinar, A. Tieu, H. Huynh, Water scarcity impacts on global food production, *Global Food Security*. 23 (2019) 212–226. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2019.07.007>.
- [14] L'eau douce dans le monde: réserves, utilisation et pénuries, *Sciences et Avenir*. https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/l-eau-douce-dans-le-monde-reserves-utilisation-et-penuries_121211 (accessed October 18, 2020).

- [15] C. Xinchun, W. Mengyang, G. Xiangping, Z. Yalian, G. Yan, W. Nan, W. Weiguang, Assessing water scarcity in agricultural production system based on the generalized water resources and water footprint framework, *Science of The Total Environment*. 609 (2017) 587–597. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.191>.
- [16] H. Yang, P. Reichert, K.C. Abbaspour, A.J.B. Zehnder, A Water Resources Threshold and Its Implications for Food Security, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3048–3054. <https://doi.org/10.1021/es0263689>.
- [17] M. Falkenmark, The Massive Water Scarcity Now Threatening Africa: Why Isn't It Being Addressed?, *Ambio*. 18 (1989) 112–118.
- [18] Internal renewable freshwater resources by region, *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/internal-renewable-freshwater-resources-by-region> (accessed October 18, 2020).
- [19] F. Gassert, P. Reig, a weighted aggregation of spatially distinct hydrological indicators, (n.d.) 28.
- [20] H. Ritchie, M. Roser, Water Use and Stress, *Our World in Data*. (2017). <https://ourworldindata.org/water-use-stress> (accessed October 18, 2020).
- [21] W.Z. Lidicker, A Scientist's Warning to humanity on human population growth, *Global Ecology and Conservation*. 24 (2020) e01232. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e01232>.
- [22] S. Dincer, I. Dincer, Chapter 2.20 - Comparative Evaluation of Possible Desalination Options With Various Nuclear Power Plants, in: I. Dincer, C.O. Colpan, O. Kizilkan (Eds.), *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*, Academic Press, 2018: pp. 569–582. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813734-5.00032-9>.
- [23] N.C. Darre, G.S. Toor, Desalination of Water: a Review, *Curr Pollution Rep.* 4 (2018) 104–111. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0085-9>.
- [24] A. Ali, R.A. Tufa, F. Macedonio, E. Curcio, E. Drioli, Membrane technology in renewable-energy-driven desalination, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81 (2018) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.047>.
- [25] P.G. Youssef, R.K. AL-Dadah, S.M. Mahmoud, Comparative Analysis of Desalination Technologies, *Energy Procedia*. 61 (2014) 2604–2607. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.258>.
- [26] A. Alkaisi, R. Mossad, A. Sharifian-Barforoush, A Review of the Water Desalination Systems Integrated with Renewable Energy, *Energy Procedia*. 110 (2017) 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.138>.
- [27] V.G. Gude, N. Nirmalakhandan, S. Deng, Renewable and sustainable approaches for desalination, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 14 (2010) X2641-2654. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.008>.
- [28] S. Adham, A. Hussain, J.M. Matar, R. Dores, A. Janson, Application of Membrane Distillation for desalting brines from thermal desalination plants, *Desalination*. 314 (2013) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.003>.
- [29] K.H. Mistry, R.K. McGovern, G.P. Thiel, E.K. Summers, S.M. Zubair, J.H. Lienhard, Entropy Generation Analysis of Desalination Technologies, *Entropy*. 13 (2011) 1829–1864. <https://doi.org/10.3390/e13101829>.
- [30] S.A. Kalogirou, Chapter 8 - Solar Desalination Systems, in: S.A. Kalogirou (Ed.), *Solar Energy Engineering (Second Edition)*, Academic Press, Boston, 2014: pp. 431–479. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397270-5.00008-X>.
- [31] S. Miller, H. Shemer, R. Semiat, Energy and environmental issues in desalination, *Desalination*. 366 (2015) 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.034>.
- [32] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin, State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination*. 216 (2007) 1–76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.12.009>.
- [33] R.H. Hailemariam, Y.C. Woo, M.M. Damtie, B.C. Kim, K.-D. Park, J.-S. Choi, Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review, *Adv Colloid Interface Sci.* 276 (2020) 102100. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102100>.
- [34] S.C. Iniesta, R.B.Garcia, E.A Gonzalez, Instrumentation project of 3RD desalination plant at Tuas (Singapore). Rapport consultable sur: http://oa.upm.es/43983/1/TFG_SARA_CHARCO_INIESTA_a.pdf,
- [35] N. Quevedo, J. Sanz, C. Ocen, A. Lobo, J. Temprano, I. Tejero, Reverse osmosis pretreatment alternatives: Demonstration plant in the seawater desalination plant in Carboneras, Spain, *Desalination*. 265 (2011) 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.056>.
- [36] J. Kavitha, M. Rajalakshmi, A.R. Phani, M. Padaki, Pretreatment processes for seawater reverse

- osmosis desalination systems—A review, *Journal of Water Process Engineering*. 32 (2019) 100926. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100926>.
- [37] K.L. McMordie-Stoughton, X. Duan, E.M. Wendel, *Reverse Osmosis Optimization*, 2013. <https://doi.org/10.2172/1095449>.
- [38] L.X. Gao, H. Gu, A. Rahardianto, P.D. Christofides, Y. Cohen, Self-adaptive cycle-to-cycle control of in-line coagulant dosing in ultrafiltration for pre-treatment of reverse osmosis feed water, *Desalination*. 401 (2017) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.024>.
- [39] A.F. Corral, U. Yenal, R. Strickle, D. Yan, E. Holler, C. Hill, W.P. Ela, R.G. Arnold, Comparison of slow sand filtration and microfiltration as pretreatments for inland desalination via reverse osmosis, *Desalination*. 334 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.034>.
- [40] S.A. Alizadeh Tabatabai, J.C. Schippers, M.D. Kennedy, Effect of coagulation on fouling potential and removal of algal organic matter in ultrafiltration pretreatment to seawater reverse osmosis, *Water Research*. 59 (2014) 283–294. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.001>.
- [41] N. Voutchkov, Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system, *Desalination*. 261 (2010) 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.002>.
- [42] I. Sutzkover-Gutman, D. Hasson, Feed water pretreatment for desalination plants, *Desalination*. 264 (2010) 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.014>.
- [43] A. Brehant, V. Bonnelyeb, M. Perez, Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination, (2002) 8.
- [44] G.K. Pearce, The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications, *Desalination*. 203 (2007) 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.011>.
- [45] W.J. Lee, Z.C. Ng, S.K. Hubadillah, P.S. Goh, W.J. Lau, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, N. Hilal, Fouling mitigation in forward osmosis and membrane distillation for desalination, *Desalination*. 480 (2020) 114338. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114338>.
- [46] M. Badruzzaman, N. Voutchkov, L. Weinrich, J.G. Jacangelo, Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review, *Desalination*. 449 (2019) 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.006>.
- [47] C.K. Teng, M.N.A. Hawlader, A. Malek, An experiment with different pretreatment methods, *Desalination*. 156 (2003) 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00324-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00324-2).
- [48] D. Vial, G. Doussau, The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes, *Desalination*. 153 (2003) 141–147. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01115-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01115-3).
- [49] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*. 43 (2009) 2317–2348. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>.
- [50] H. Zidouri, Desalination in Morocco and presentation of design and operation of the Laayoune seawater reverse osmosis plant, (n.d.) 9.
- [51] M.T. Mito, X. Ma, H. Albuflasa, P.A. Davies, Reverse osmosis (RO) membrane desalination driven by wind and solar photovoltaic (PV) energy: State of the art and challenges for large-scale implementation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 112 (2019) 669–685. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.008>.
- [52] B. Peñate, F. Castellano, A. Bello, L. García-Rodríguez, Assessment of a stand-alone gradual capacity reverse osmosis desalination plant to adapt to wind power availability: A case study, *Energy*. 36 (2011) 4372–4384. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.04.005>.
- [53] B. Huang, K. Pu, P. Wu, D. Wu, J. Leng, Design, Selection and Application of Energy Recovery Device in Seawater Desalination: A Review, *Energies*. 13 (2020) 4150. <https://doi.org/10.3390/en13164150>.
- [54] D. Zarzo, D. Prats, Desalination and energy consumption. What can we expect in the near future?, *Desalination*. 427 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.046>.
- [55] M.W. Shahzad, M. Burhan, L. Ang, K.C. Ng, Energy-water-environment nexus underpinning future desalination sustainability, *Desalination*. 413 (2017) 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.009>.
- [56] A. Zirehpour, A. Rahimpour, M. Ulbricht, Nano-sized metal organic framework to improve the structural properties and desalination performance of thin film composite forward osmosis membrane, *Journal of Membrane Science*. 531 (2017) 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.049>.
- [57] J. Saqib, I.H. Aljundi, Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review, *Journal of Water Process Engineering*. 11 (2016) 68–87. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.03.009>.

- [58] S. Jiang, Y. Li, B.P. Ladewig, A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies, *Science of The Total Environment*. 595 (2017) 567–583. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235>.
- [59] E. Filloux, J. Wang, M. Pidou, W. Gernjak, Z. Yuan, Biofouling and scaling control of reverse osmosis membrane using one-step cleaning-potential of acidified nitrite solution as an agent, *Journal of Membrane Science*. 495 (2015) 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.034>.
- [60] I.C. Karagiannis, P.G. Soldatos, Water desalination cost literature: review and assessment, *Desalination*. 223 (2008) 448–456. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.071>.
- [61] Global Water Intelligence/Water Desalination Report (GWI/WDR), 2015.,
- [62] G. Amy, N. Ghaffour, Z. Li, L. Francis, R.V. Linares, T. Missimer, S. Lattemann, Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects, *Desalination*. 401 (2017) 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.002>.
- [63] D.Talbot, Megascale Desalination, MIT Technology Review, <https://www.technologyreview.com/technology/megascale-desalination/>,
- [64] WAM/Hazem Hussein/MOHD AAMIR,EWEC, ACWA Power announce financial closing of world's largest RO desalination project, Sat 19-10-2019 17:24 PM. [siteweb : https://www.wam.ae/en/details/1395302795820](https://www.wam.ae/en/details/1395302795820),
- [65] M. Kettani, P. Bandelier, Techno-economic assessment of solar energy coupling with large-scale desalination plant: The case of Morocco, *Desalination*. 494 (2020) 114627. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114627>.
- [66] L. Li, M. Chen, Y. Dong, X. Dong, S. Cerneaux, S. Hampshire, J. Cao, L. Zhu, Z. Zhu, J. Liu, A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 2057–2066. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>.
- [67] S. Saja, A. Bouazizi, B. Achiou, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S.A. Younssi, Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.004>.
- [68] B. Achiou, H. Elomari, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, A. Aaddane, S.A. Younssi, Study of added starch on characteristics of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan, (2018) 10.
- [69] S. Fu, Z. Sun, P. Huang, Y. Li, N. Hu, Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review, *Nano Materials Science*. 1 (2019) 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>.
- [70] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, A.R. Khataee, E. Salehi, S. Zinadini, H.A. Monfared, TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance, *Desalination*. 292 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.006>.
- [71] D.L. Zhao, S. Japip, Y. Zhang, M. Weber, C. Maletzko, T.-S. Chung, Emerging thin-film nanocomposite (TFN) membranes for reverse osmosis: A review, *Water Research*. 173 (2020) 115557. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115557>.
- [72] S. Majeed, D. Fierro, K. Buhr, J. Wind, B. Du, A. Boschetti-de-Fierro, V. Abetz, Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 403–404 (2012) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.029>.
- [73] B. Achiou, H. Elomari, A. Bouazizi, A. Karim, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S. Alami Younssi, I.E. El Amrani, Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination, *Desalination*. 419 (2017) 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.014>.
- [74] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996), *Pure Appl. Chem*. 68 (1996) 1479–1489. <https://doi.org/10.1351/pac199668071479>.
- [75] C.J.M. van Rijn, ed., Chapter 1 Overview membrane technology, in: *Membrane Science and Technology*, Elsevier, 2004: pp. 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(04\)80018-4](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(04)80018-4).
- [76] Universiti Kebangsaan Malaysia, N. Khairul Zaman, L. Jeng Yih, Universiti Kebangsaan Malaysia, C. Pui Vun, Universiti Kebangsaan Malaysia, R. Rohani, Universiti Kebangsaan Malaysia, A.W. Mohammad, Universiti Kebangsaan Malaysia, Recovery of Organic Acids from Fermentation Broth Using Nanofiltration Technologies: A Review, *JPS*. 28 (2017) 85–109. <https://doi.org/10.21315/jps2017.28.s1.6>.

- [77] WilliamEykamp, Chapter 1 Microfiltration and ultrafiltration, in: Membrane Science and Technology Volume 2, 1995, n.d.: pp. 1–43. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927519306800033>.
- [78] S. Kobayashi, K. Müllen, eds., Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2>.
- [79] S.F. Anis, R. Hashaikeh, N. Hilal, Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade, *Journal of Water Process Engineering*. 32 (2019) 100941. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941>.
- [80] A. Moslehyani, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.A. Rahman, P.S. Goh, Chapter 3 - Recent Progresses of Ultrafiltration (UF) Membranes and Processes in Water Treatment, in: A.F. Ismail, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, T. Matsuura (Eds.), Membrane Separation Principles and Applications, Elsevier, 2019: pp. 85–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812815-2.00003-X>.
- [81] A.-S. Jönsson, G. Trägårdh, Ultrafiltration applications, *Desalination*. 77 (1990) 135–179. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(90\)85024-5](https://doi.org/10.1016/0011-9164(90)85024-5).
- [82] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*. 356 (2015) 226–254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>.
- [83] J.R. Du, X. Zhang, X. Feng, Y. Wu, F. Cheng, M.E.A. Ali, Desalination of high salinity brackish water by an NF-RO hybrid system, *Desalination*. 491 (2020) 114445. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114445>.
- [84] M. Asadollahi, D. Bastani, S.A. Musavi, Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review, *Desalination*. 420 (2017) 330–383. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.027>.
- [85] M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, *Progress in Polymer Science*. 63 (2016) 86–142. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.004>.
- [86] J.M. Gohil, R.R. Choudhury, Chapter 2 - Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification, in: S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu, D.A. Gopakumar (Eds.), Nanoscale Materials in Water Purification, Elsevier, 2019: pp. 25–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0>.
- [87] H. J. M. Hanley; , *Transactions of the Faraday Society* , Volume 62; 1966., Thermal transpiration measurements on a porous ceramic,
- [88] K. Li ; Wiley 2007, Ceramic Membranes for Separation and Reaction, n.d.
- [89] A. Kayvani Fard, G. McKay, A. Buekenhoudt, H. Al Sulaiti, F. Motmans, M. Khraisheh, M. Atieh, Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination, *Materials*. 11 (2018) 74. <https://doi.org/10.3390/ma11010074>.
- [90] D. Zou, M. Qiu, X. Chen, Y. Fan, One-step preparation of high-performance bilayer α -alumina ultrafiltration membranes via co-sintering process, *Journal of Membrane Science*. 524 (2017) 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.025>.
- [91] H.P. Hsieh, R.R. Bhawe, H.L. Fleming, Microporous alumina membranes, *Journal of Membrane Science*. 39 (1988) 221–241. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80931-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80931-X).
- [92] B. Hofs, J. Ogier, D. Vries, E.F. Beerendonk, E.R. Cornelissen, Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, *Separation and Purification Technology*. 79 (2011) 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.025>.
- [93] R. Ahmad, J.K. Kim, J.H. Kim, J. Kim, Effect of polymer template on structure and membrane fouling of TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for wastewater treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 57 (2018) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.007>.
- [94] X. Da, X. Chen, B. Sun, J. Wen, M. Qiu, Y. Fan, Preparation of zirconia nanofiltration membranes through an aqueous sol–gel process modified by glycerol for the treatment of wastewater with high salinity, *Journal of Membrane Science*. 504 (2016) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.068>.
- [95] M. Elma, C. Yacou, J.C. Diniz da Costa, D.K. Wang, Performance and Long Term Stability of Mesoporous Silica Membranes for Desalination, *Membranes*. 3 (2013) 136–150. <https://doi.org/10.3390/membranes3030136>.
- [96] M. Kazemimoghadam, New nanopore zeolite membranes for water treatment, *Desalination*. 251 (2010) 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.036>.
- [97] W.J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *Journal of Membrane Science*. (2000) 16.

- [98] D. Rhodes ; Martino Fine Books, Clay and Glazes for the Potter, n.d.
- [99] P. Mittal, S. Jana, K. Mohanty, Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic–polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater, *Desalination*. 282 (2011) 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.071>.
- [100] C.O. Mgbemena, N.O. Ibekwe, R. Sukumar, A.R.R. Menon, Characterization of kaolin intercalates of oleochemicals derived from rubber seed (*Hevea brasiliensis*) and tea seed (*Camelia sinensis*) oils, *Journal of King Saud University - Science*. 25 (2013) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2012.11.004>.
- [101] S. Emani, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Cross flow microfiltration of oil–water emulsions using kaolin based low cost ceramic membranes, *Desalination*. 341 (2014) 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.030>.
- [102] C. David, M. Arivazhagan, M. Ibrahim, Spent wash decolourization using nano-Al₂O₃/kaolin photocatalyst: Taguchi and ANN approach, *Journal of Saudi Chemical Society*. 19 (2015) 537–548. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.012>.
- [103] B.A. Kennedy, B.A. Kennedy, S. for M. Exploration (U.S.) Metallurgy, and, Surface Mining, Second Edition, SME, 1990.
- [104] S. Satoh, A Study of the Heating and Cooling Curves of Japanese Kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*. 4 (1921) 182–194. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1921.tb17331.x>.
- [105] M.A. Sainz, F.J. Serrano, J.M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero, XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 403–412. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00183-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00183-1).
- [106] I. Fatimah, I. Sahroni, H.P. Putra, M. Rifky Nugraha, U.A. Hasanah, Ceramic membrane based on TiO₂-modified kaolinite as a low cost material for water filtration, *Applied Clay Science*. 118 (2015) 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.005>.
- [107] N. Saffaj, M. Persin, S.A. Younsi, A. Albizane, M. Cretin, A. Larbot, Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts, *Applied Clay Science*. 31 (2006) 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.
- [108] S.K. Hubadillah, M.H. Dzarfan Othman, Z. Harun, A.F. Ismail, Y. Iwamoto, S. Honda, M.A. Rahman, J. Jaafar, P. Gani, M.N. Mohd Sokri, Effect of fabrication parameters on physical properties of metakaolin-based ceramic hollow fibre membrane (CHFM), *Ceramics International*. 42 (2016) 15547–15558. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.002>.
- [109] N. Malik, V.K. Bulasara, S. Basu, Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures, *Ceramics International*. 46 (2020) 6889–6898. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.184>.
- [110] M.H.D. Othman, N. Droushiotis, Z. Wu, G. Kelsall, K. Li, Dual-layer hollow fibres with different anode structures for micro-tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.002>.
- [111] H. Wang, C. Li, Z. Peng, S. Zhang, Characterization and thermal behavior of kaolin, *J Therm Anal Calorim*. 105 (2011) 157–160. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1385-0>.
- [112] R.E. Mistler, The principles of tape casting and tape casting applications, in: R.A. Terpstra, P.P.A.C. Pex, A.H. de Vries (Eds.), *Ceramic Processing*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995: pp. 147–173. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0531-6_5.
- [113] Mistler, Richard E., and Eric R. Twiname. . American ceramic society., *Tape casting: theory and practice.*, https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Tape%20Casting%3A%20Theory%20and%20Practice&publication_year=2000&author=R.E.%20Mistler&author=E.R.%20Twiname (accessed April 7, 2020).
- [114] D. Hotza, P. Greil, Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering: A*. 202 (1995) 206–217. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09785-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09785-6).
- [115] H. Elomari, B. Achiou, A. Karim, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S. Alami.Younssi, I. Elamrani, Influence of starch content on the properties of low cost microfiltration membranes, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5 (2017) 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.06.004>.
- [116] S.-C. Huang, C.-T. Huang, S.-Y. Lu, K.-S. Chou, Ceramic/Polyaniline Composite Porous Membranes, *Journal of Porous Materials*. 6 (1999) 153–159. <https://doi.org/10.1023/A:1009687523387>.
- [117] I. Hedfi, N. Hamdi, M.A. Rodriguez, E. Srasra, Development of a low cost micro-porous ceramic membrane from kaolin and Alumina, using the lignite as porogen agent, *Ceramics International*. 42

- (2016) 5089–5093. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.023>.
- [118] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 1663–1671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244>.
- [119] S. Jana, M.K. Purkait, K. Mohanty, Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions, *Applied Clay Science*. 47 (2010) 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.036>.
- [120] A. Mosadeghkhah, M.A. Alaei, T. Mohammadi, Effect of sintering temperature and dwell time and pressing pressure on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite-type membranes, *Materials & Design*. 28 (2007) 1699–1706. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.007>.
- [121] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, 1969.
- [122] A.T. Elgendi, Préparation et étude de Membranes Asymétriques Poly(alcoxy)étherimides (PEI) pour la séparation de composés organiques de l'eau, Thèse de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010. <http://www.theses.fr/2010INPL046N> (accessed August 30, 2020).
- [123] H. Strathmann, Membrane separation processes, *Journal of Membrane Science*. 9 (1981) 121–189. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85121-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85121-2).
- [124] S. LOEB, S. SOURIRAJAN, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in: *Saline Water Conversion—II*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1963: pp. 117–132. <https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009>.
- [125] Loeb S, Sourirajan S., High flow porous membranes for separating water from saline solutions, US Patent 3133132. (1964).
- [126] H. Strathmann, K. Kock, The formation mechanism of phase inversion membranes, *Desalination*. 21 (1977) 241–255. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88244-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88244-2).
- [127] Sadrzadeh et al., *JMS* 441(2013) 31-44- <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.009> .,
- [128] M.A. Frommer, I. Feiner, O. Kedem, R. Bloch, The mechanism for formation of “skinned” membranes: II. Equilibrium properties and osmotic flows determining membrane structure, *Desalination*. 7 (1970) 393–402. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80207-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80207-6).
- [129] D.M. Koenhen, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, Phase separation phenomena during the formation of asymmetric membranes, *Journal of Applied Polymer Science*. 21 (1977) 199–215. <https://doi.org/10.1002/app.1977.070210118>.
- [130] L. Broens, F.W. Altena, C.A. Smolders, D.M. Koenhen, Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena, *Desalination*. 32 (1980) 33–45. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)86004-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)86004-X).
- [131] J.G. Wijmans, J.P.B. Baaij, C.A. Smolders, The mechanism of formation of microporous or skinned membranes produced by immersion precipitation, *Journal of Membrane Science*. 14 (1983) 263–274. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(83\)80005-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(83)80005-2).
- [132] A.T. Elgendi, Préparation et étude de Membranes Asymétriques Poly(alcoxy)étherimides (PEI) pour la séparation de composés organiques de l'eau, Thèse de doctorat, Page 85, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010. <http://www.theses.fr/2010INPL046N> (accessed August 30, 2020).
- [133] S.H. Maruf, D.U. Ahn, J. Pellegrino, J.P. Killgore, A.R. Greenberg, Y. Ding, Correlation between barrier layer T_g and a thin-film composite polyamide membrane's performance: Effect of chlorine treatment, *Journal of Membrane Science*. 405–406 (2012) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.005>.
- [134] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, (2009) 19.
- [135] J.S. (Hans) Vrouwenvelder, M.C.M. van Loosdrecht, Nuclear magnetic resonance microscopy studies of membrane biofouling, *Journal of Membrane Science*. https://www.academia.edu/22324590/Nuclear_magnetic_resonance_microscopy_studies_of_membrane_biofouling (accessed August 30, 2020).
- [136] M. Fazel, Performing a membrane autopsy, *INTERNATIONAL DESALINATION AND WATER REUSE QUARTERLY*. 11 (2002) 40–46.
- [137] J. GLATER, J.W. McCUTCHAN, S.B. McCRAY, M.R. ZACHARIAH, The Effect of Halogens on the Performance and Durability of Reverse-Osmosis Membranes, in: *Synthetic Membranes*., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1981: pp. 171–190. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0153.ch012>.
- [138] J. Glater, M.R. Zachariah, S.B. McCray, J.W. McCutchan, Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants, *Desalination*. 48 (1983) 1–16. <https://doi.org/10.1016/0011->

9164(83)80001-0.

- [139] S. Avlonitis, W.T. Hanbury, T. Hodgkiess, Chlorine degradation of aromatic polyamides, *Desalination*. 85 (1992) 321–334. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(92\)80014-Z](https://doi.org/10.1016/0011-9164(92)80014-Z).
- [140] A. Ettori, E. Gaudichet-Maurin, J.-C. Schrotter, P. Aimar, C. Causserand, Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science*. 375 (2011) 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.044>.
- [141] N.P. Soice, A.R. Greenberg, W.B. Krantz, A.D. Norman, Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis, *Journal of Membrane Science*. 243 (2004) 345–355. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.039>.
- [142] Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance, *Journal of Membrane Science*. 282 (2006) 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.004>.
- [143] Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties, *Journal of Membrane Science*. 283 (2006) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.008>.
- [144] H.D. Raval, J.J. Trivedi, S.V. Joshi, C.V. Devmurari, Flux enhancement of thin film composite RO membrane by controlled chlorine treatment, (2010). <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2009.05.005>.
- [145] G. Barassi, T. Borrmann, N-chlorination and Orton Rearrangement of Aromatic Polyamides, Revisited, *J Membra Sci Technol*. 02 (2012). <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000115>.
- [146] R. Sandín, E. Ferrero, C. Repollés, S. Navea, J. Bacardit, J.P. Espinós, J.J. Malfeito, Reverse osmosis membranes oxidation by hypochlorite and chlorine dioxide: spectroscopic techniques vs. Fujiwara test, *Desalination and Water Treatment*. 51 (2013) 318–327. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.700010>.
- [147] V.T. Do, C.Y. Tang, M. Reinhard, J.O. Leckie, Degradation of Polyamide Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes by Hypochlorite, *Environ. Sci. Technol*. 46 (2012) 852–859. <https://doi.org/10.1021/es203090y>.
- [148] N.P. García, F. del Vigo, S.P. Chesters, M.W. Armstrong, R. Wilson, M. Fazel, A STUDY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL DAMAGE ON REVERSE OSMOSIS MEMBRANES DETECTED BY AUTOPSIES, in: 2013.
- [149] J.-H. Lee, J.Y. Chung, E.P. Chan, C.M. Stafford, Correlating chlorine-induced changes in mechanical properties to performance in polyamide-based thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*. 433 (2013) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.026>.
- [150] J. Powell, J. Luh, O. Coronell, Bulk Chlorine Uptake by Polyamide Active Layers of Thin-Film Composite Membranes upon Exposure to Free Chlorine—Kinetics, Mechanisms, and Modeling, *Environ. Sci. Technol*. 48 (2014) 2741–2749. <https://doi.org/10.1021/es4047632>.
- [151] A. Antony, A. Branch, G. Leslie, P. Le-Clech, Impact of membrane ageing on reverse osmosis performance – Implications on validation protocol, *Journal of Membrane Science*. 520 (2016) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.036>.
- [152] R. Verbeke, V. Gómez, I.F.J. Vankelecom, Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes, *Progress in Polymer Science*. 72 (2017) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003>.
- [153] R. Ling, L. Yu, T.P.T. Pham, J. Shao, J.P. Chen, M. Reinhard, Catalytic effect of iron on the tolerance of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes to hydrogen peroxide, *Journal of Membrane Science*. 548 (2018) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.009>.
- [154] Lucie Le Petit, Murielle Rabiller-Baudry, Romain Touin, Raphaël Chataignier, Patrick Thomas, Olivier Connan, Régis Périon, 2018, Methodology for the demonstration of harmlessness of a cleaning solution on a polyamide reverse osmosis membrane, proceeding of the Fouling & Cleaning in Food Processing conference, 17-20 Avril 2018, Lund (Sweden) (8 pages),
- [155] Lucie Le Petit, Murielle Rabiller-Baudry, Romain Touin, Raphaël Chataignier, Patrick Thomas, Olivier Connan, Régis Périon, 2018, Methodology for the validation of harmlessness of a non-oxidant biocide useful for polyamide Reverse Osmosis membranes, oral presentation at the First International Symposium on Nanomaterials and Membrane Science for Health, Water, Energy and Environment), 11-12 octobre 2018, Marrakech (Marocco),
- [156] L. Le Petit, M. Rabiller-Baudry, R. Touin, R. Chataignier, P. Thomas, O. Connan, R. Périon, Time-efficient multiscale approach of polymer membrane degradation and stability: application to formulation of harmless non-oxidative biocide for polyamide and PES/PVP membranes, submitted to *Sep. Purif. Technol.*, 2020,

- [157] J. Glater, S. Hong, M. Elimelech, The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*. 95 (1994) 325–345. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(94\)00068-9](https://doi.org/10.1016/0011-9164(94)00068-9).
- [158] C.J. Gabelich, J.C. Frankin, F.W. Gerringer, K.P. Ishida, I.H. Suffet, Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous iron, (2005). <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2005.02.034>.
- [159] T. Shintani, H. Matsuyama, N. Kurata, Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane, *Desalination*. 207 (2007) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.009>.
- [160] D.H. Shin, N. Kim, Y.T. Lee, Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance, *Journal of Membrane Science*. 376 (2011) 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.045>.
- [161] Y.-N. Kwon, S. Hong, H. Choi, T. Tak, Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement, *Journal of Membrane Science*. 415–416 (2012) 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.056>.
- [162] H.-R. Chae, J. Lee, C.-H. Lee, I.-C. Kim, P.-K. Park, Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance, *Journal of Membrane Science*. 483 (2015) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.045>.
- [163] S. Lin, H. Huang, Y. Zeng, L. Zhang, L. Hou, Facile surface modification by aldehydes to enhance chlorine resistance of polyamide thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*. 518 (2016) 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.032>.
- [164] H.J. Kim, Y.-S. Choi, M.-Y. Lim, K.H. Jung, D.-G. Kim, J.-J. Kim, H. Kang, J.-C. Lee, Reverse osmosis nanocomposite membranes containing graphene oxides coated by tannic acid with chlorine-tolerant and antimicrobial properties, *Journal of Membrane Science*. 514 (2016) 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.026>.
- [165] F. Shao, L. Dong, H. Dong, Q. Zhang, M. Zhao, L. Yu, B. Pang, Y.-J. Chen, Graphene oxide modified polyamide reverse osmosis membranes with enhanced chlorine resistance, (2017). <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.12.001>.
- [166] S. Gholami, A. Rezvani, V. Vatanpour, J.L. Cortina, Improving the chlorine resistance property of polyamide TFC RO membrane by polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) coating, *Desalination*. 443 (2018) 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.06.004>.
- [167] S. Cao, G. Zhang, C. Xiong, S. Long, X. Wang, J. Yang, Preparation and characterization of thin-film-composite reverse-osmosis polyamide membrane with enhanced chlorine resistance by introducing thioether units into polyamide layer, *Journal of Membrane Science*. 564 (2018) 473–482. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.052>.
- [168] S. Bing, J. Wang, H. Xu, Y. Zhao, Y. Zhou, L. Zhang, C. Gao, L. Hou, Polyamide thin-film composite membrane modified with persulfate for improvement of perm-selectivity and chlorine-resistance, *Journal of Membrane Science*. 555 (2018) 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.073>.
- [169] Z. Liao, X. Fang, J. Li, X. Li, W. Zhang, X. Sun, J. Shen, W. Han, S. Zhao, L. Wang, Incorporating organic nanospheres into the polyamide layer to prepare thin film composite membrane with enhanced biocidal activity and chlorine resistance, *Separation and Purification Technology*. 207 (2018) 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.057>.
- [170] C. Xu, F. Shao, Z. Yi, H. Dong, Q. Zhang, J. Yu, J. Feng, X. Wu, Q. Zhang, L. Yu, L. Dong, Highly chlorine resistance polyamide reverse osmosis membranes with oxidized graphitic carbon nitride by ontology doping method, *Separation and Purification Technology*. 223 (2019) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.073>.
- [171] S. Mazinani, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh, B. Van der Bruggen, Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology, *Journal of Membrane Science*. 526 (2017) 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.031>.
- [172] I.M. Wienk, E.E.B. Meuleman, Z. Borneman, T. van den Boomgaard, C.A. Smolders, Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 49–54. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330105>.
- [173] S.H. Wolff, A.L. Zydney, Effect of bleach on the transport characteristics of polysulfone hemodialyzers, *Journal of Membrane Science*. 243 (2004) 389–399. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.044>.
- [174] L. BEGOIN, Analyse de modules spirales industriels d’ultrafiltration de fluides laitiers.Physico-chimie du nettoyage de membranes en polyéthersulfone d’ultrafiltration de lait écrémé, (2004).
- [175] L. Bégoïn, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, M.-C. Hautbois, T. Doneva, Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration, *Desalination*. 192 (2006) 25–39.

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.009>.
- [176] S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties, *Journal of Membrane Science*. 277 (2006) 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.040>.
- [177] C. Causserand, S. Rouaix, J.-P. Lafaille, P. Aimar, Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution, *Desalination*. 199 (2006) 70–72. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.144>.
- [178] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominet, Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions, *Journal of Membrane Science*. 282 (2006) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.023>.
- [179] E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, V. Gitis, Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes, *Journal of Membrane Science*. 305 (2007) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.007>.
- [180] E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, N. Gitis, M. Vinogradov, S. Kuiry, V. Gitis, Hypochlorite Cleaning Causes Degradation of Polymer Membranes, (2007). <https://doi.org/10.1007/S11249-007-9253-6>.
- [181] C. Causserand, S. Rouaix, J.-P. Lafaille, P. Aimar, Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 47 (2008) 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.08.013>.
- [182] K. Yadav, K. Morison, M.P. Staiger, Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 1955–1961. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.027>.
- [183] K. Yadav, K.R. Morison, Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulphone ultrafiltration membranes, *Food and Bioprocess Processing*. 88 (2010) 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.09.005>.
- [184] B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Therias, J.L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Hypochlorite Cleaning of Polyethersulfone/Polyvinylpyrrolidone Ultrafiltration Membranes: Impact on Performances, *Procedia Engineering*. 44 (2012) 472–475. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.454>.
- [185] R. Prulho, S. Therias, A. Rivaton, J.-L. Gardette, Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water., *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 1164–1172.
- [186] M. Rabiller-Baudry, C. Leperoux, D. Delaunay, H. Diallo, L. Paquin, Using microwaves to accelerate ageing of an ultrafiltration PES membrane by NaOCl to obtain a similar ageing state to that for membranes working at the industrial scale, *Filtration*. 14 (2014) 38–48.
- [187] B. Pellegrin, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Mechano-chemical ageing of PES/PVP ultrafiltration membranes used in drinking water production, *Water Science & Technology: Water Supply*. 13 (2013) 541–551.
- [188] B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Thérias, J.-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation, *Journal of Membrane Science*. 447 (2013) 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.026>.
- [189] Y. Hanafi, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13419–13426. <https://doi.org/10.1021/es5027882>.
- [190] B. Pellegrin, F. Mezzari, Y. Hanafi, A. Szymczyk, J.-C. Remigy, C. Causserand, Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged PES/PVP ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 474 (2015) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.028>.
- [191] M. Rabiller-Baudry, A. Bouzin, C. Hallery, J. Girard, C. Leperoux, Evidencing the chemical degradation of a hydrophilised PES ultrafiltration membrane despite protein fouling, *Separation and Purification Technology*. 147 (2015) 62–81. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.056>.
- [192] Z. Zhou, G. Huang, Y. Xiong, M. Zhou, S. Zhang, C.Y. Tang, F. Meng, Unveiling the Susceptibility of Functional Groups of Poly(ether sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes to NaOCl: A Two-Dimensional Correlation Spectroscopic Study, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 14342–14351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03952>.
- [193] M. Rabiller-Baudry, P. Thomas, T.K.H. Nguyen, J. Girard, M. El Mansour El Jastimi, P. Loulergue, Simulation of membrane ageing to go ahead in fouling and cleaning understanding during skim milk ultrafiltration, *Food and Bioprocess Processing*. 113 (2019) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.10.004>.

- [194] J. Chokki, G. Darracq, P. Poelt, J. Baron, H. Gallard, M. Joyeux, B. Teychené, Investigation of Poly(ethersulfone)/Polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membrane degradation by contact with sodium hypochlorite through FTIR mapping and two-dimensional correlation spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*. 161 (2019) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.017>.
- [195] M. Rabiller-Baudry, L. Paquin, C. Lepéroux, H. Diallo, H.A. Jawad, C. Sepré, How microwaves can help to study membrane ageing, *Environmental Technology*. 40 (2019) 1–46. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1564072>.
- [196] R.M. Boom, Th. van den Boomgaard, C. a. Smolders, Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system: Evaluation with the system PES—PVP—NMP—water, *Journal of Membrane Science*. 90 (1994) 231–249. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)80074-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)80074-X).
- [197] J. Won, H. Chae Park, U. Young Kim, Y. Soo Kang, S. Hyun Yoo, J. Young Jho, The effect of dope solution characteristics on the membrane morphology and gas transport properties: PES/ γ -BL/NMP system, *Journal of Membrane Science*. 162 (1999) 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00152-0).
- [198] Z.-L. Xu, F. Alsalhy Qusay, Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution, *Journal of Membrane Science*. 233 (2004) 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.01.005>.
- [199] B. Wang, Z. Lai, Finger-like voids induced by viscous fingering during phase inversion of alumina/PES/NMP suspensions, *Journal of Membrane Science*. 405–406 (2012) 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.020>.
- [200] B. Al-Ghafri, T. Bora, P. Sathe, S. Dobrestov, M. Al-Abri, Photocatalytic microbial removal and degradation of organic contaminants of water using PES fibers, *Applied Catalysis B: Environmental*. 233 (2018) 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.095>.
- [201] R.A. Lusiana, V.D.A. Sangkota, N.A. Sasongko, G. Gunawan, A.R. Wijaya, S.J. Santosa, D. Siswanta, M. Mudasir, M.N.Z. Abidin, S. Mansur, M.H.D. Othman, Permeability improvement of polyethersulfone-polyethylene glycol (PEG-PES) flat sheet type membranes by tripolyphosphate-crosslinked chitosan (TPP-CS) coating, *International Journal of Biological Macromolecules*. 152 (2020) 633–644. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.290>.
- [202] C. Kahrs, J. Schwellenbach, Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: A comparative study, *Polymer*. 186 (2020) 122071. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122071>.
- [203] J. Barzin, B. Sadatnia, Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems, *Polymer*. 48 (2007) 1620–1631. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.049>.
- [204] L. Shen, L. Li, J. Chen, H. Hong, H. Yu, Z. Hou, H. Lin, X. Lu, Effects of molecular weight distribution (Md) on the performances of the polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 490 (2015) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.068>.
- [205] M. Sadzadeh, S. Bhattacharjee, Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives, *Journal of Membrane Science*. 441 (2013) 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.009>.
- [206] H. Saleem, S.J. Zaidi, Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review, *Desalination*. 475 (2020) 114171. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114171>.
- [207] S. Yi Suen, Mixed Matrix Membranes for Adsorption Application, *J Chem Eng Process Technol*. 06 (2015). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000e119>.
- [208] B.-H. Jeong, E.M.V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A.K. Ghosh, A. Jawor, Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*. 294 (2007) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.025>.
- [209] J. Kim, B. Van der Bruggen, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, *Environmental Pollution*. 158 (2010) 2335–2349. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.024>.
- [210] V. Balzani, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*. Geoffrey A. Ozin and André C. Arsenault, Small. https://www.academia.edu/21492874/Nanochemistry_A_Chemical_Approach_to_Nanomaterials_Geoffrey_A_Ozin_and_Andr%C3%A9_C_Arsenault (accessed October 19, 2020).
- [211] H. Wu, B. Tang, P. Wu, Optimizing polyamide thin film composite membrane covalently bonded with

- modified mesoporous silica nanoparticles, *Journal of Membrane Science*. 428 (2013) 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.053>.
- [212] X. Wang, Nanomaterials as Sorbents to Remove Heavy Metal Ions in Wastewater Treatment, *J Environ Anal Toxicol*. 02 (2012). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000154>.
- [213] M.M. Mahlambi, C.J. Ngila, B.B. Mamba, Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review, *Journal of Nanomaterials*. 2015 (2015) e790173. <https://doi.org/10.1155/2015/790173>.
- [214] A.M. Díez-Pascual, Antibacterial Activity of Nanomaterials, *Nanomaterials (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8060359>.
- [215] D.Y. Koseoglu-Imer, B. Kose, M. Altinbas, I. Koyuncu, The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes, *Journal of Membrane Science*. 428 (2013) 620–628. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.046>.
- [216] N. Akar, B. Asar, N. Dizge, I. Koyuncu, Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles, *Journal of Membrane Science*. 437 (2013) 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.012>.
- [217] E.M.V. Hoek, A.K. Ghosh, X. Huang, M. Liong, J.I. Zink, Physical–chemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes, *Desalination*. 283 (2011) 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.008>.
- [218] S. Balta, A. Sotto, P. Luis, L. Benea, B. Van der Bruggen, J. Kim, A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO, *Journal of Membrane Science*. 389 (2012) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.025>.
- [219] N. Maximous, G. Nakhla, W. Wan, K. Wong, Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration, *Journal of Membrane Science*. 341 (2009) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.040>.
- [220] L. Yan, Y.S. Li, C.B. Xiang, Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research, *Polymer*. 46 (2005) 7701–7706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.155>.
- [221] J. María Arsuaga, A. Sotto, G. del Rosario, A. Martínez, S. Molina, S.B. Teli, J. de Abajo, Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 428 (2013) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.008>.
- [222] D. Lawrence Arockiasamy, M. Alhoshan, J. Alam, M. Muthumareeswaran, A. Figoli, S. Arun Kumar, Separation of proteins and antifouling properties of polyphenylsulfone based mixed matrix hollow fiber membranes, *Separation and Purification Technology*. 174 (2017) 529–543. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.040>.
- [223] Y. Wei, H.-Q. Chu, B.-Z. Dong, X. Li, S.-J. Xia, Z.-M. Qiang, Effect of TiO₂ nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *Desalination*. 272 (2011) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.013>.
- [224] K. Ebert, D. Fritsch, J. Koll, C. Tjahjawiguna, Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes, *Journal of Membrane Science*. 233 (2004) 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.012>.
- [225] M.T.M. Pendergast, J.M. Nygaard, A.K. Ghosh, E.M.V. Hoek, Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction, *Desalination*. 261 (2010) 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.008>.
- [226] M. Kadhom, B. Deng, Thin film nanocomposite membranes filled with bentonite nanoparticles for brackish water desalination: A novel water uptake concept, *Microporous and Mesoporous Materials*. 279 (2019) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.020>.
- [227] N. Ghaemi, S.S. Madaeni, A. Alizadeh, H. Rajabi, P. Daraei, Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides, *Journal of Membrane Science*. 382 (2011) 135–147. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.004>.
- [228] P. Anadão, L.F. Sato, H. Wiebeck, F.R. Valenzuela-Díaz, Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes, *Applied Clay Science*. 48 (2010) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.011>.
- [229] H.-Y. Hwang, D.-J. Kim, H.-J. Kim, Y.-T. Hong, S.-Y. Nam, Effect of nanoclay on properties of porous PVdF membranes, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 21 (2011) s141–s147.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61078-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61078-9).

- [230] J.C. Mierzwa, V. Arieta, M. Verlage, J. Carvalho, C.D. Vecitis, Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*. 314 (2013) 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.011>.
- [231] M.J. Koh, H.Y. Hwang, D.J. Kim, H.J. Kim, Y.T. Hong, S.Y. Nam, Preparation and Characterization of Porous PVdF-HFP/clay Nanocomposite Membranes, *Journal of Materials Science & Technology*. 26 (2010) 633–638. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60098-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60098-9).
- [232] H. Huang, X. Qu, H. Dong, L. Zhang, H. Chen, Role of NaA zeolites in the interfacial polymerization process towards a polyamide nanocomposite reverse osmosis membrane, *RSC Adv*. 3 (2013) 8203–8207. <https://doi.org/10.1039/C3RA40960K>.
- [233] H. Huang, X. Qu, X. Ji, X. Gao, L. Zhang, H. Chen, L. Hou, Acid and multivalent ion resistance of thin film nanocomposite RO membranes loaded with silicalite-1 nanozeolites, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 11343–11349. <https://doi.org/10.1039/C3TA12199B>.
- [234] H. Dong, L. Zhao, L. Zhang, H. Chen, C. Gao, W.S. Winston Ho, High-flux reverse osmosis membranes incorporated with NaY zeolite nanoparticles for brackish water desalination, *Journal of Membrane Science*. 476 (2015) 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.054>.
- [235] Water treatment filter made with the proprietary nanotechnology (TFN), Consulté le 04/11/2020, <https://www.lgchem.com/product/PD00000070>,
- [236] Brochure membrane TFC-Zeolit Commercial, Consulté le 04/11/2020 <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Nano-H2O-Qfx-SW-400-R-L.pdf>,
- [237] Consulté le 04/11/2020, <https://tdg.ucla.edu/quantumflux-reverse-osmosis>,
- [238] E. Celik, H. Park, H. Choi, H. Choi, Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment, *Water Research*. 45 (2011) 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.060>.
- [239] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, S. Khalili, A. Mollahosseini, A. Zirepour, B. Rajaeian, Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane, *Desalination*. 286 (2012) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.039>.
- [240] N. Phao, E.N. Nxumalo, B.B. Mamba, S.D. Mhlanga, A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 66 (2013) 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.09.009>.
- [241] H.J. Kim, K. Choi, Y. Baek, D.-G. Kim, J. Shim, J. Yoon, J.-C. Lee, High-Performance Reverse Osmosis CNT/Polyamide Nanocomposite Membrane by Controlled Interfacial Interactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 2819–2829. <https://doi.org/10.1021/am405398f>.
- [242] W. Wang, L. Zhu, B. Shan, C. Xie, C. Liu, F. Cui, G. Li, Preparation and characterization of SLS-CNT/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties, *Journal of Membrane Science*. 548 (2018) 459–469. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.046>.
- [243] M. Samari, S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Jafarzadeh, F. Gholami, Designing of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane with thermal stability and high fouling resistance using melamine-modified zirconium-based metal-organic framework (UiO-66-NH₂/MOF), *Separation and Purification Technology*. 251 (2020) 117010. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117010>.
- [244] D. Ragab, H.G. Goma, R. Sabouni, M. Salem, M. Ren, J. Zhu, Micropollutants removal from water using microfiltration membrane modified with ZIF-8 metal organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*. 300 (2016) 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.033>.
- [245] J.-Y. Lee, C.Y. Tang, F. Huo, Fabrication of Porous Matrix Membrane (PMM) Using Metal-Organic Framework as Green Template for Water Treatment, *Scientific Reports*. 4 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep03740>.
- [246] S. Mokhtari, A. Rahimpour, A.A. Shamsabadi, S. Habibzadeh, M. Soroush, Enhancing performance and surface antifouling properties of polysulfone ultrafiltration membranes with salicylate-alumoxane nanoparticles, *Applied Surface Science*. 393 (2017) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.005>.
- [247] S. Zhao, Z. Wang, J. Wang, S. Yang, S. Wang, PSf/PANI nanocomposite membrane prepared by in situ blending of PSf and PANI/NMP, *Journal of Membrane Science*. 376 (2011) 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.008>.
- [248] J. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [249] S.A. Aktij, A. Rahimpour, A. Figoli, Low content nano-polyrhodanine modified polysulfone membranes with superior properties and their performance for wastewater treatment, *Environ. Sci.:*

- Nano. 4 (2017) 2043–2054. <https://doi.org/10.1039/C7EN00584A>.
- [250] S.P. Yeap, Permanent agglomerates in powdered nanoparticles: Formation and future prospects, *Powder Technology*. 323 (2018) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.042>.
- [251] D. Zhou, S.W. Bennett, A.A. Keller, Increased Mobility of Metal Oxide Nanoparticles Due to Photo and Thermal Induced Disagglomeration, *PLOS ONE*. 7 (2012) e37363. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0037363>.
- [252] Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, K. Hristovski, J.C. Crittenden, Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water, *Water Research*. 42 (2008) 2204–2212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.036>.
- [253] F. Guo, S. Aryana, Y. Han, Y. Jiao, A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites, *Applied Sciences*. 8 (2018) 1696. <https://doi.org/10.3390/app8091696>.
- [254] W.Y. Pang, A.L. Ahmad, N.D. Zaulkiflee, Antifouling and antibacterial evaluation of ZnO/MWCNT dual nanofiller polyethersulfone mixed matrix membrane, *Journal of Environmental Management*. 249 (2019) 109358. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109358>.
- [255] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*. 308 (2017) 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- [256] D.S. Dlamini, J. Li, B.B. Mamba, Critical review of montmorillonite/polymer mixed-matrix filtration membranes: Possibilities and challenges, *Applied Clay Science*. 168 (2019) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.016>.
- [257] A. Olad, Polymer/Clay Nanocomposites, in: B. Reddy (Ed.), *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/14464>.
- [258] L. Ma, X. Dong, M. Chen, L. Zhu, C. Wang, F. Yang, Y. Dong, Fabrication and Water Treatment Application of Carbon Nanotubes (CNTs)-Based Composite Membranes: A Review, *Membranes*. 7 (2017) 16. <https://doi.org/10.3390/membranes7010016>.
- [259] A.R. Khataee, M. Safarpour, M. Zarei, S. Aber, Electrochemical generation of H₂O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 659 (2011) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.002>.
- [260] S. Iijima & D. Bethune, 1993 : nanotubes monofeuillets,
- [261] E.-S. Kim, Y. Liu, M. Gamal El-Din, An in-situ integrated system of carbon nanotubes nanocomposite membrane for oil sands process-affected water treatment, *Journal of Membrane Science*. 429 (2013) 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.077>.
- [262] consulté le 8/11/2020, <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=104696184>,
- [263] L. Jiao, J.Y.R. Seow, W.S. Skinner, Z.U. Wang, H.-L. Jiang, Metal–organic frameworks: Structures and functional applications, *Materials Today*. 27 (2019) 43–68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- [264] K.K. Gangu, S. Maddila, S.B. Mukkamala, S.B. Jonnalagadda, A review on contemporary Metal–Organic Framework materials, *Inorganica Chimica Acta*. 446 (2016) 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>.
- [265] M. Fang, C. Montoro, M. Semsarilar, Metal and Covalent Organic Frameworks for Membrane Applications, *Membranes*. 10 (2020) 107. <https://doi.org/10.3390/membranes10050107>.
- [266] S.R. Venna, J.B. Jasinski, M.A. Carreon, Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18030–18033. <https://doi.org/10.1021/ja109268m>.
- [267] ZIF Metal Organic Framework, ChemTube3D. <https://www.chemtube3d.com/mof-zif8/> (accessed November 8, 2020).
- [268] UiO-66 Metal Organic Framework, ChemTube3D. <https://www.chemtube3d.com/mof-uio66/> (accessed November 8, 2020).
- [269] L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S.A. Speakman, T.A. Hatton, Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1664–1675. <https://doi.org/10.1021/cm2034382>.
- [270] HKUST-1 Metal Organic Framework, ChemTube3D. <https://www.chemtube3d.com/mof-hkust-1-2/> (accessed November 8, 2020).
- [271] C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, Applications of water stable metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5107–5134. <https://doi.org/10.1039/C6CS00362A>.
- [272] Z. Hasan, S.H. Jung, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, *Journal of Hazardous Materials*. 283 (2015)

329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.

- [273] X.-H. Ma, Z. Yang, Z.-K. Yao, Z.-L. Xu, C.Y. Tang, A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 525 (2017) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.015>.
- [274] S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, *Journal of Membrane Science*. 453 (2014) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>.
- [275] J. Zhang, Z. Xu, W. Mai, C. Min, B. Zhou, M. Shan, Y. Li, C. Yang, Z. Wang, X. Qian, Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 3101–3111. <https://doi.org/10.1039/C2TA01415G>.
- [276] K. Tadyszak, J.K. Wychowanec, J. Litowczenko, Biomedical Applications of Graphene-Based Structures, *Nanomaterials (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8110944>.
- [277] M. Ruan, Y. Hu, Z. Guo, R. Dong, J. Palmer, J. Hankinson, C. Berger, W.A. de Heer, Epitaxial graphene on silicon carbide: Introduction to structured graphene, *MRS Bull.* 37 (2012) 1138–1147. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.231>.
- [278] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, *Science*. 347 (2015) 1246501. <https://doi.org/10.1126/science.1246501>.
- [279] H.V. Kumar, S.J. Woltornist, D.H. Adamson, Fractionation and characterization of graphene oxide by oxidation extent through emulsion stabilization, *Carbon*. 98 (2016) 491–495. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.083>.
- [280] P. Feicht, R. Siegel, H. Thurn, J.W. Neubauer, M. Seuss, T. Szabó, A.V. Talyzin, C.E. Halbig, S. Eigler, D.A. Kunz, A. Fery, G. Papastavrou, J. Senker, J. Breu, Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus, *Carbon*. 114 (2017) 700–705. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.065>.
- [281] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon*. 47 (2009) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>.
- [282] F. Mouhat, F.-X. Coudert, M.-L. Bocquet, Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles, *Nat Commun.* 11 (2020) 1566. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15381-y>.
- [283] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 8535–8539. <https://doi.org/10.1021/jp060936f>.
- [284] D. Pandey, R. Reifengerger, R. Piner, Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets, *Surface Science*. 602 (2008) 1607–1613. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.025>.
- [285] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*. 4 (2010) 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- [286] B.M. Ganesh, A.M. Isloor, A.F. Ismail, Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane, *Desalination*. (2013). <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201500091089> (accessed October 10, 2019).
- [287] J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, and M. Yang, “Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine,” *New Carbon Materials*, vol. 27, no. 5, pp. 370–376, Oct. 2012, doi:10.1016/S1872-5805(12)60022-5.,
- [288] W. Gao, M. Majumder, L.B. Alemany, T.N. Narayanan, M.A. Ibarra, B.K. Pradhan, P.M. Ajayan, Engineered graphite oxide materials for application in water purification, *ACS Appl Mater Interfaces*. 3 (2011) 1821–1826. <https://doi.org/10.1021/am200300u>.
- [289] L. Yu, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, H. Zhang, C. Song, Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties, *Journal of Membrane Science*. 447 (2013) 452–462. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.042>.
- [290] S. Daer, J. Kharraz, A. Giwa, S.W. Hasan, Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities, *Desalination*. 367 (2015) 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.030>.
- [291] A.V. Talyzin, V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, T. Szabó, I. Dékány, A. Kurnosov, V. Dmitriev, Colossal pressure-induced lattice expansion of graphite oxide in the presence of water, *Angew Chem*

- Int Ed Engl. 47 (2008) 8268–8271. <https://doi.org/10.1002/anie.200802860>.
- [292] M. Holz, S.R. Heil, A. Sacco, Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ¹H NMR PFG measurements, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4740–4742. <https://doi.org/10.1039/B005319H>.
- [293] M. Hu, B. Mi, Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 3715–3723. <https://doi.org/10.1021/es400571g>.
- [294] C. Li, W. Sun, Z. Lu, X. Ao, S. Li, Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review, *Water Research.* 175 (2020) 115674. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115674>.
- [295] C. Li, W. Sun, Z. Lu, X. Ao, C. Yang, S. Li, Systematic evaluation of TiO₂-GO-modified ceramic membranes for water treatment: Retention properties and fouling mechanisms, *Chemical Engineering Journal.* 378 (2019) 122138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122138>.
- [296] K.H. Chu, M. Fathizadeh, M. Yu, J.R.V. Flora, A. Jang, M. Jang, C.M. Park, S.S. Yoo, N. Her, Y. Yoon, Evaluation of Removal Mechanisms in a Graphene Oxide-Coated Ceramic Ultrafiltration Membrane for Retention of Natural Organic Matter, Pharmaceuticals, and Inorganic Salts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 40369–40377. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14217>.
- [297] A. Karim, B. Achiou, A. Bouazizi, A. Aaddane, M. Ouammou, M. Bouziane, J. Bennazha, S. Alami Younssi, Development of reduced graphene oxide membrane on flat Moroccan ceramic pozzolan support. Application for soluble dyes removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 6 (2018) 1475–1485. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.055>.
- [298] X. Hu, Y. Yu, J. Zhou, Y. Wang, J. Liang, X. Zhang, Q. Chang, L. Song, The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al₂O₃ microfiltration membrane, *Journal of Membrane Science.* 476 (2015) 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.043>.
- [299] M. Zhang, J. Sun, Y. Mao, G. Liu, W. Jin, Effect of substrate on formation and nanofiltration performance of graphene oxide membranes, *Journal of Membrane Science.* 574 (2019) 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.071>.
- [300] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, Chemically modified ceramic membranes, Microporous and Mesoporous Materials. 22 (1998) 321–332. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00107-3).
- [301] Y. Lou, G. Liu, S. Liu, J. Shen, W. Jin, A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification, *Applied Surface Science.* 307 (2014) 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.088>.
- [302] M. Ivanković, I. Brnardić, H. Ivanković, M. Huskić, A. Gajović, Preparation and properties of organic–inorganic hybrids based on poly(methyl methacrylate) and sol–gel polymerized 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, *Polymer.* 50 (2009) 2544–2550. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.059>.
- [303] B.V. der Bruggen, Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review, *Journal of Applied Polymer Science.* 114 (2009) 630–642. <https://doi.org/10.1002/app.30578>.
- [304] K.O. Agenson, T. Urase, Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications, *Separation and Purification Technology.* 55 (2007) 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.010>.
- [305] K.C. Khulbe, C. Feng, T. Matsuura, The art of surface modification of synthetic polymeric membranes, *Journal of Applied Polymer Science.* 115 (2010) 855–895. <https://doi.org/10.1002/app.31108>.
- [306] C. Xu, A. Cui, Y. Xu, X. Fu, Graphene oxide–TiO₂ composite filtration membranes and their potential application for water purification, *Carbon.* 62 (2013) 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.035>.
- [307] Q. Liu, G.-R. Xu, Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes, *Desalination.* 394 (2016) 162–175. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.017>.
- [308] N. Song, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, Y. Wei, C. Gao, A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications, *Desalination.* 437 (2018) 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.024>.
- [309] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification, *Desalination.* 379 (2016) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>.
- [310] J.W. Costerton, Z. Lewandowski, D.E. Caldwell, D.R. Korber, H.M. Lappin-scott Microbial biofilms, *Annu. Rev. Microbiol.*, 49 (1995), pp. 711–745,
- [311] S.G. Kim, D.H. Hyeon, J.H. Chun, B.-H. Chun, S.H. Kim, Novel thin nanocomposite RO membranes for chlorine resistance, *Desalination and Water Treatment.* 51 (2013) 6338–6345.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.780994>.

- [312] W. Choi, J. Choi, J. Bang, J.-H. Lee, Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-Osmosis Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 12510–12519. <https://doi.org/10.1021/am403790s>.
- [313] Z. Xu, J. Zhang, M. Shan, Y. Li, B. Li, J. Niu, B. Zhou, X. Qian, Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 458 (2014) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.050>.
- [314] Z. Wang, H. Yu, J. Xia, F. Zhang, F. Li, Y. Xia, Y. Li, Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes, *Desalination*. 299 (2012) 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.015>.
- [315] S. Zinadini, V. Vatanpour, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, Z. Rahimi, M. Kian, Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment, *Journal of Water Process Engineering*. 7 (2015) 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.005>.
- [316] T.A. Makhetha, R.M. Moutloali, Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection, *Journal of Membrane Science*. 554 (2018) 195–210. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.003>.
- [317] M. Safarpour, V. Vatanpour, A. Khataee, Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance, *Desalination*. 393 (2016) 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.003>.
- [318] C. Zhao, J. Xue, F. Ran, S. Sun, Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods, *Progress in Materials Science*. 58 (2013) 76–150. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002>.
- [319] M.E.A. Ali, L. Wang, X. Wang, X. Feng, Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination, *Desalination*. 386 (2016) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.034>.
- [320] N. Akther, Z. Yuan, Y. Chen, S. Lim, S. Phuntsho, N. Ghaffour, H. Matsuyama, H. Shon, Influence of graphene oxide lateral size on the properties and performances of forward osmosis membrane, *Desalination*. 484 (2020) 114421. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114421>.
- [321] S. Bano, A. Mahmood, S.-J. Kim, K.-H. Lee, Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 2065–2071. <https://doi.org/10.1039/C4TA03607G>.
- [322] G.S. Lai, W.J. Lau, P.S. Goh, A.F. Ismail, N. Yusof, Y.H. Tan, Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance, *Desalination*. 387 (2016) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.03.007>.
- [323] J. Wang, C. Zhao, T. Wang, Z. Wu, X. Li, J. Li, Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification, *RSC Adv*. 6 (2016) 82174–82185. <https://doi.org/10.1039/C6RA17284A>.
- [324] X. Kang, X. Liu, J. Liu, Y. Wen, J. Qi, X. Li, Spin-assisted interfacial polymerization strategy for graphene oxide-polyamide composite nanofiltration membrane with high performance, *Applied Surface Science*. 508 (2020) 145198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145198>.
- [325] Y. Kang, M. Obaid, J. Jang, I.S. Kim, Sulfonated graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane to enhance permeation and antifouling properties, *Desalination*. 470 (2019) 114125. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114125>.
- [326] M.F.A. Goosen, S.S. Sablani, H. Ai-Hinai, S. Ai-Obeidani, R. Al-Belushi, D. Jackson, Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review *Sep. Sci. Technol.*, 39 (2004), pp. 2261–2297,
- [327] R. Bernstein, S. Belfer, V. Freger Bacterial attachment to ro membranes surface-modified by concentration–polarization-enhanced graft polymerization, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011), pp. 5973–5980,
- [328] C.M. Pang, P.Y. Hong, H.L. Guo, W.T. Liu, Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005), pp. 7541–7550,
- [329] M.C.M. Van Loosdrecht, W. Norde, A.J.B. Zehnder, Physical chemical description of bacterial adhesion *J. Biomater. Appl.*, 5 (1990), pp. 91–106,
- [330] M. Elimelech, W.A. Phillip, The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment, *Science*. 333 (2011) 712–717. <https://doi.org/10.1126/science.1200488>.
- [331] M. Khajouei, M. Najafi, S.A. Jafari, Development of ultrafiltration membrane via in-situ grafting of nano-GO/PSF with anti-biofouling properties, *Chemical Engineering Research and Design*. 142 (2019)

- 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.033>.
- [332] L. Wang, N. Wang, J. Li, J. Li, W. Bian, S. Ji, Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance, *Separation and Purification Technology*. 160 (2016) 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.024>.
- [333] S. Aditya Kiran, Y. Lukka Thuyavan, G. Arthanareeswaran, T. Matsuura, A.F. Ismail, Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent, *Chemical Engineering Journal*. 286 (2016) 528–537. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.091>.
- [334] E. Igbiginun, Y. Fennell, R. Malaisamy, K.L. Jones, V. Morris, Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce organic fouling, *Journal of Membrane Science*. 514 (2016) 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.024>.

Chapitre 2
«Matériels et
Méthodes»

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes.

2.1. Elaboration de membranes.

2.1.1 Membrane microfiltration à base d'argile et géomatériaux.

2.1.1.1 Matières premières

La kaolinite brute a été collectée dans la région de Rabat, au Maroc. L'analyse de la composition chimique a montré que l'échantillon est essentiellement constitué de 80.00 wt.% de silice et 12.09 wt.% avec une faible quantité d'autres oxydes tels que K_2O , TiO_2 , CaO et Fe_2O_3 (tableau 2-1). L'amidon de maïs (($C_6H_{10}O_5$)_n, Merck KGaA) a été utilisé comme agent de porosité.

L'oxyde de graphène a été synthétisé en utilisant les produits suivant : Graphite (C, 98% en poids, Loba chimie), l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 98% en poids, Loba chimie), le nitrate de sodium ($NaNO_3$, 98% en poids, Sigma-Aldrich), permanent de potassium ($KMnO_4$, 99% en poids, produits chimiques Prolabo), Acide hypochlorure (HCl , 37% en poids, sigma aldrich), hydroxyde de sodium ($NaOH$, 98% en poids de Solvachim), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30% en poids, Sigma-Aldrich), éthanol (C_2H_6O , 99,8% en poids, Solvachim) et GLYMO ($C_9H_{20}O_5Si$, 98,9% en poids, Acros Organics).

Tableau 2-1 : Composition chimique de la kaolinite brute.

Oxides	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_2
wt.%	80.00	12.09	1.00	0.50	3.73	1.21	0.06	1.21	<0.2

2.1.1.2 Préparation de la membrane de kaolinite

La membrane de microfiltration de kaolinite a été obtenue par voie sèche en utilisant une presse hydraulique. Le processus de préparation est illustré sur la figure 2-1. Comme la montre la 2-1 figure, la kaolinite brut a été broyée à l'aide d'un broyeur à boulets, la poudre obtenue a été tamisée sur un tamis de 50 μm . Ensuite, la poudre d'argile a été mélangée avec de l'amidon de maïs à des teneurs différentes entre 0 à 15% en poids. Le mélange homogénéisé a été versé dans un moule cylindrique en acier inoxydable et pressé jusqu'à 954 bars pendant 10 min. Enfin, le disque plat obtenu a été fritté dans un four programmable (Nabertherm L9/13 /P320) à une vitesse de 3 $min/^\circ C$. Le programme thermique se compose de trois plateaux de deux heures chacun : Le premier plateau à 100 $^\circ C$ correspond à l'élimination de l'humidité résiduelle, ce plateau est important pour éviter la formation de fissures au cours du processus [1]. Le deuxième plateau à 520 $^\circ C$ est destiné à assurer la transformation de la structure de la kaolinite en métakaolin, également pour l'élimination de l'amidon de maïs. Enfin, le dernier plateau à 1100 $^\circ C$ est destiné à la consolidation des membranes céramiques. Le choix des températures a été fait suite à l'analyse thermique différentielle (DTA) et les analyses thermogravimétriques (TGA) et la bibliographie. Le tableau 2-2 montre la composition des membranes préparées.

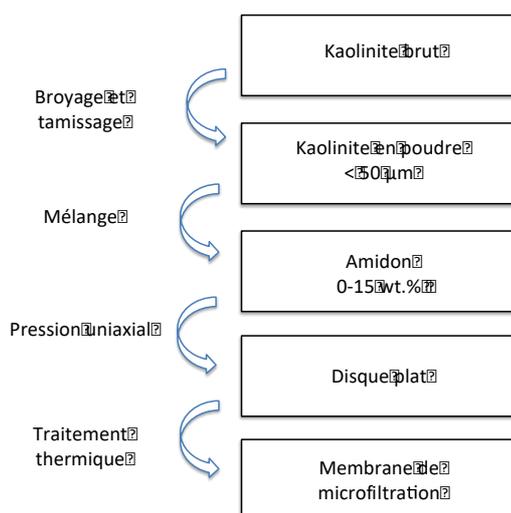


Figure 2-1 : Processus de préparation de la membrane.

Tableau 2-2 : Composition des membranes élaborées.

Membrane	Kaolinite (wt.%)	Amidon (wt.%)
M1	100	0
M2	95	5
M3	90	10
M4	85	15

2.1.1.3 Préparation de la membrane d'ultrafiltration à base d'oxyde de graphène.

Préparation de l'oxyde de graphène (GO)

GO a été préparé selon la méthode Hammers modifiée [2]. Tout d'abord, 3 g de poudre de graphite, 0,5 g de nitrate de sodium et 30 ml d'acide sulfurique ont été mélangés dans un bêcher de 250 ml qui a été placé dans le bain de glace et agité pendant plus de 30 min. 6 g de permanganate de potassium ont été progressivement ajoutés au mélange. Ensuite, le mélange a été transféré dans un bain avec une température de 40 °C et resté sous agitation magnétique pendant environ 2 h. Ensuite, 50 ml d'eau ont été progressivement ajoutés au mélange et la température du bain a été augmentée progressivement à 98 °C. Après, 12 ml de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés, et suivis d'une agitation pendant 10 minutes. Après 15 min de refroidissement, le contenu du ballon a été transféré dans un grand bêcher et 260 ml d'eau distillée y ont été ajoutés. Le mélange a été décanté pendant 48h et le précipité noir a été lavé avec de l'eau et centrifugé jusqu'à un pH neutre. Finalement, le produit a été séché dans l'étuve à 60 °C.

Préparation de la membrane UF.

Avant le dépôt de la couche d'oxyde de graphène sur la membrane kaolinite de microfiltration. La membrane a été nettoyée avec de l'eau sous radiations ultrasons pendant 30 min afin d'éliminer les particules de kaolinite résiduelles. Le support a été mis ensuite dans une solution de HCl (0,01 M) pendant 15 min afin d'activer les sites hydroxyle, puis séché pendant une nuit à 100 °C. Le support

a été ensuite immergé dans un autoclave en acier inoxydable (100 ml) contenant du GLYMO à 0.05 M dans de l'éthanol pendant 30 minutes à 40 ° C. La concentration du glymo a déjà été optimisée dans une recherche du labo [3]. Après, l'autoclave a été refroidi à température ambiante et le support modifié a été chauffé à 110 ° C pendant 4 h. Le GO a été ensuite greffé sur une face de support modifiée par la méthode de spin-coating, trois solutions de GO ont été utilisées comme barbotine ; 0.5 g.L⁻¹ ; 1.0 g.L⁻¹ ; 1.5 g.L⁻¹. Les trois solutions de GO utilisées ont été préparées par dispersion de GO dans l'eau avec traitement aux ultrasons pendant 2 h. Les conditions de spin coating ont été optimisées dans un travail antérieur du labo [3]. Vitesse de rotation 60 tr.min⁻¹ ; 10 gouttes de barbotines par minutes pour un total 10 minutes. Finalement, la membrane a été séchée à 60 ° C pendant 24 h ; mise dans l'eau bidistillée avant utilisation.

2.1.2 Membranes GO/PES

2.1.2.1. Matières premières

Les matières premières utilisées pour la fabrication des membranes sont indiquées ci-dessous :

Le PES (CAS 79293-56-4, Radel® A-100, Mw = 53 000 g.mol⁻¹, Dispersité = 2,8, Tg = 220 ° C, contenant une faible quantité de polyétheréthersulfone PES a été acheté auprès d'Amoco USA.

GO (CAS 1034343-98-0) a été acheté auprès de Sigma Aldrich, le GO a été mis en suspension dans H₂O avec une concentration de 4 mg.mL⁻¹, teneur en monocouche > 95%. Pour la préparation de la membrane, la quantité appropriée de GO a été échantillonnée puis séchée à 24 ° C à 60 ° C pour éliminer l'eau.

Le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) a été acheté auprès de Sigma Aldrich. Avec une densité de 1,028 g.ml⁻¹ à 25 ° C, réactif ACS ≥ 99,0%.

De l'eau désionisée a été utilisée comme non-solvant pendant le processus d'inversion de phase.

2.1.2.2. Fabrication des membranes auto-supportées

La fabrication des membranes auto-supportées suit un protocole qui est décrit ci-dessous. La pertinence de certains choix (concentration en PES et en GO, temps d'évaporation avant immersion dans le non-solvant) sera expliquée dans la partie résultat.

Dans le cas des membranes GO / PES, la quantité appropriée de nanofeuilles GO séchées a été mise en suspension dans le volume approprié de NMP (près de 21,88 ml) et soniquée pendant 6 h à température ambiante pour le disperser (figure 2-2). Ensuite, les billes de PES (7.5 g) ont été ajoutées et agitées pendant 24 h pour dissoudre le PES et pour obtenir le collodion. Enfin, le collodion a été soniquée pendant 30 minutes pour éliminer les bulles d'air susceptibles de provoquer la formation de défauts dans la membrane.

Dans le cas de la membrane PES pure, la préparation de la solution de dopage était similaire à la précédente, à l'exception de l'étape d'addition GO (figure 2-2).

Pour préparer une membrane autoportante de format A4 (Figure 2-2), environ 10 g de solution / collodion ont été étalés sur la face supérieure d'un verre borosilicaté nettoyé de 2 cm d'épaisseur qui a été préchauffé à 50 ° C à au moins 10 min. Ensuite, la solution / collodion a été coulée à l'aide d'un couteau de coulée de 200 µm d'épaisseur sur une machine de coulée automatique (casting machine) avec une vitesse de 3 cm.s⁻¹ (figure 2-2).

Après un temps d'évaporation de 5, 10 ou 15 min visant la densification du polymère (voir ci-dessous), le film A4 a été immergé dans de l'eau désionisée à température ambiante (14-20 ° C, selon la saison) pour l'inversion de phase. Il n'a pas été possible de maîtriser l'humidité relative dans le

laboratoire, cependant les valeurs ont été notées (voir chapitre 4). La membrane s'est naturellement décollée à la fin de l'immersion, correspondant plus ou moins à 15 min.

Ensuite, dans le but d'éliminer la NMP résiduelle de la structure de la membrane, la membrane a été trempée au moins pendant 24 h dans de l'eau déminéralisée (voir ci-dessous) avant les caractérisations et les expériences de filtration. La couche active brillante correspond à la couche supérieure alors que le support était la face en contact avec le verre.

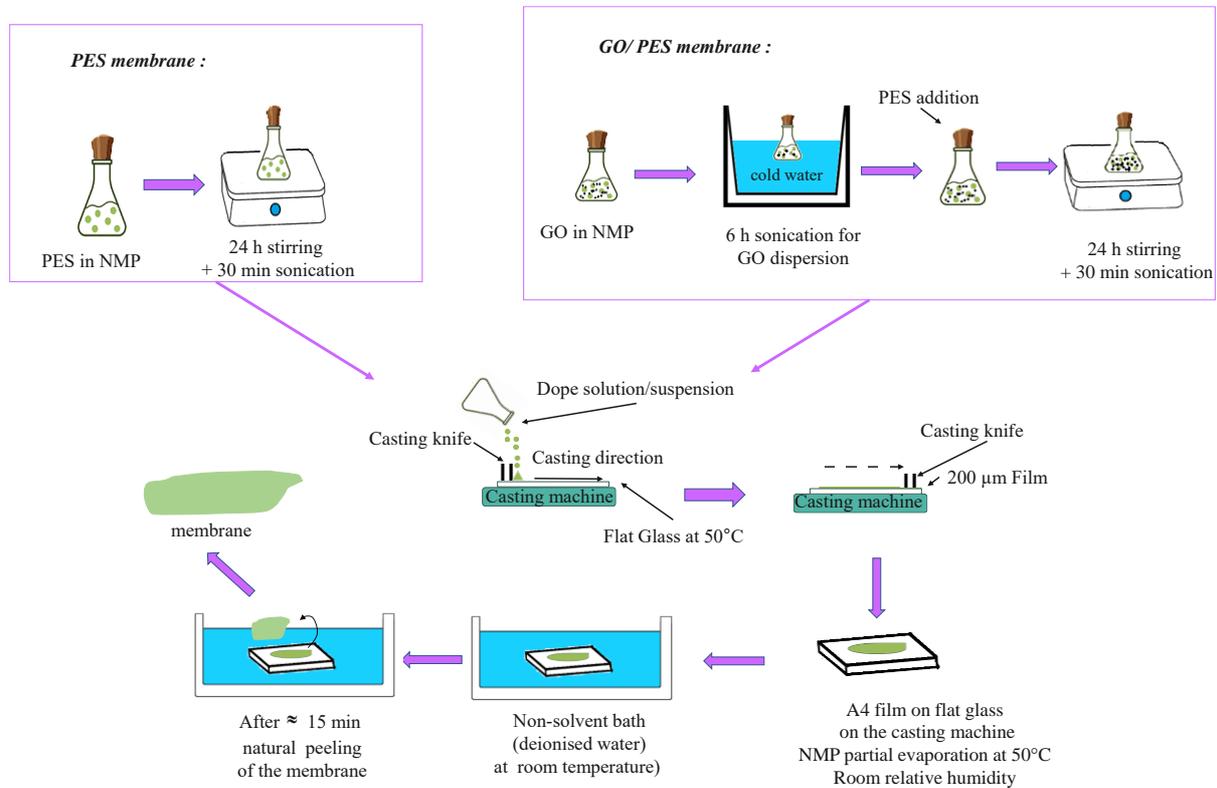


Figure 2-2 : Procédé d'élaboration des membranes.



Figure 2-3 : Photo de la casting machine équipée du verre plat

2.1.2.3. Fabrication des membranes supportées

Une alternative était d'étaler la suspension de dope sous forme de couche de 100 μm d'épaisseur sur une membrane UF de 200 cm^2 en PES + PVP (HFK-131, MWCO = 5-10 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, Koch, USA) qui a été maintenue avec du ruban adhésif sur le verre borosilicaté. Tous les autres détails étaient similaires à ceux utilisés avec les membranes autoportées.

Avant le dépôt du collodion/ suspension, la membrane UF a été rincée à l'eau pour éliminer le glycerol (conservateur) puis séchée 1 min sous micro-ondes à 600 watts pour éliminer l'eau.

Deux types de membrane supportée ont été fabriqués le même jour, soit 3 PES / HFK-131 ou 3 GO (0,050% en poids) + PES (25% en poids) / HFK-131. L'humidité relative a été mesurée à 50 ° C, le bain-marie à 19 ° C et le temps d'évaporation était de 15 minutes.

2.1.2.4. Mesure de l'épaisseur des membranes humides

Un pied à coulisse acheté à MicronFrance avec une précision de 10 μm a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des membranes autoportées en polymère humide. 10 mesures ont été effectuées sur chaque membrane élaborée pour estimer l'épaisseur des membranes humides.

2.1.2.5. Vieillessement des membranes auto-supportées dans NaOCl

Les membranes autoportées Mx-2019 (15) ont été utilisées pour étudier le vieillissement accéléré du NaOCl jusqu'à 28 jours.

De petits coupons de membrane d'environ 2 cm x 5 cm de taille ont été trempés en continu à 555 tr / min dans des bouteilles brunes à température ambiante dans 30 ml de NaOCl à 7905 ppm de chlore libre total (TFC) et pH naturel = 12,01 (figure 2-4). La dose de NaOCl reçue par chaque membrane a été classiquement calculée en ppm.d comme suit (Equation 2-1):

$$\text{Dose de chlore (TFC)} = 7905 \text{ ppm} \times \text{nombre de jours} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Après le temps approprié, les coupons de membrane ont été largement rincés avec de l'eau désionisée pour éliminer le NaOCl résiduel. Ils ont ensuite été séchés plusieurs jours sous vide dynamique pour éliminer les traces d'eau avant analyse ATR-FTIR.



Figure 2-4 : coupons de membrane dans une bouteille brune de 30 ml sur la plaque d'agitation.

2.2 Caractérisation physico-chimiques des membranes.

2.2.1 MEB et EDX.

La caractérisation d'un matériau ou une membrane par microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface de ce dernier par un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques kV. Le matériau analysé est donc bombardé, suite au bombardement il émet des électrons secondaires (électrons de surface d'énergie inférieure à 50 eV). Les principaux types de signaux détectés sont les électrons rétrodiffusés et secondaires, qui génèrent une image en niveaux de gris de l'échantillon à des grossissements très élevés. Cependant, il existe de nombreux autres signaux qui peuvent être le produit de l'interaction électron-matière, et ceux-ci peuvent fournir des informations supplémentaires sur l'échantillon comme les rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Le MEB permet d'avoir une coupe plane ou d'épaisseur de la membrane. Avec une photo transversale on peut apprécier l'épaisseur de la membrane et les différentes couches composant cette dernière, alors qu'une photo de surface permet d'étudier son homogénéité, défauts de surface s'ils existent, et aussi de faire une estimation sur la taille et la forme des pores dans certain cas. Alors que les analyses EDX permet d'avoir les éléments chimiques présentes dans le matériau.

Le MEB utilisé dans notre travail est le JEOL IT 300, pour la caractérisation des membranes PES/GO et céramique élaborées.

Le logiciel ImageJ (v.1.44e) a été utilisé pour estimer la taille moyenne des pores à l'aide d'images SEM pour les membranes céramiques. La taille moyenne des pores des membranes a également été estimée à l'aide de l'équation de Hagen-Poiseuille [28] (Eq. (2-2)) :

$$d = 2 \sqrt{8 \cdot Jw \cdot \delta \cdot \frac{\tau}{P} \cdot \frac{\Delta X}{\Delta P}} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Avec d le diamètre des pores (m), Jw (ms^{-1}) est le flux d'eau, δ (Pa.s) représente la viscosité de l'eau, τ est le facteur de tortuosité, P (%) est la porosité des membranes, ΔP (Pa) est la pression transmembranaire et ΔX (m) est l'épaisseur des membranes.

2.2.2 ATR-FTIR

L'analyse ATR-FTIR consiste à mesurer les modifications d'un faisceau infrarouge reflété en interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon. Un faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal et à l'intérieur de l'échantillon qui est en contact avec le cristal. Dans les régions du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescente est atténuée. Le faisceau atténué revient au cristal, puis quitte l'extrémité opposée du cristal et est dirigé vers le détecteur du spectromètre IR. Le détecteur enregistre le faisceau IR atténué sous forme d'un signal d'interférogramme, qui peut ensuite être utilisé pour générer un spectre IR.

Les spectres ATR-FTIR ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Jasco) FT / IR-4100 (cristal ZnSe, réflexion unique, angle d'incidence de 45° et diamètre de 1,8 mm). Les spectres ont été collectés de 600 à 3700 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} avec une moyenne de 128 scans. La ligne de base utilisée était de 3200 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} , et l'analyse a été réalisée en Excel.

L'analyse ATR-FTIR a été utilisé pour premièrement mettre en évidence l'existence de l'oxyde de graphène dans les membranes élaborées, pour ça des ratios ont été calculé et comparé suivant les

bandes GO discuté dans le chapitre 1 (§1.6.2.2). Et deuxièmement pour étudier le vieillissement accéléré des membranes.

2.2.3 Angle de contact avec l'eau.

L'angle de contact est l'un des moyens courants de mesurer l'hydrophobie d'une surface ou d'un matériau. L'hydrophobie fait référence à l'étude de la façon dont un liquide déposé sur un matériau se répand ou à la capacité des liquides à former des surfaces limites avec des états solides. L'hydrophobie est déterminée en mesurant l'angle de contact, que le liquide forme au contact des solides ou des liquides. Plus le matériau est hydrophile, petit est l'angle de contact ou la tension de surface. Un matériau hydrophile est un matériau qui forme un angle de contact avec la goutte d'eau inférieur à 90 °, tandis qu'un matériau hydrophobe crée un angle de contact compris entre 90 et 180 ° avec la goutte d'eau. La définition traditionnelle d'un angle de contact est l'angle qu'un liquide crée avec le solide lorsqu'il est déposé dessus.

Des analyses d'angle de contact avec l'eau ont été effectuées en utilisant un Digidrop GBX avec la méthode de la goutte posée en utilisant de l'eau déionisée pour mettre en évidence un changement dans le caractère hydrophobe des membranes PES/GO. 10 mesures ont été effectuées pour chaque membrane, la précision de la mesure est de $\pm 3^\circ$.

2.2.4 Le potentiel d'écoulement.

Dans la technologie membranaire, la mesure du potentiel zêta est une technique pour déterminer la charge d'une membrane. La charge d'une membrane est importante pour les performances de la membrane car la charge affecte la répulsion électrostatique entre les ions ou les molécules chargées et la surface de la membrane. Le potentiel d'écoulement consiste à forcer une solution d'électrolyte de s'écouler à travers un matériau, une différence de potentiel électrique sera produite entre les deux extrémités du matériau. Cette différence de potentiel électrique est appelée potentiel de flux, ce qui signifie que le liquide emporte les ions avec la charge opposée à la surface, donnant lieu à un courant de flux, conduisant par conséquent à des accumulations de charge aux extrémités et à un champ électrique.

Le potentiel d'écoulement a été mesuré à l'aide d'un analyseur électrocinétique Surpass (Anton Paar GmbH) en suivant le protocole déjà décrit par [4]. L'analyse a nécessité deux échantillons de membrane (2 cm x 1 cm pour chacun), la couche active se faisant face pour reconstituer un petit canal permettant la mesure du potentiel de streaming. L'écart entre les échantillons était de 100 μm . L'analyse a été effectuée en utilisant 500 ml de solution de KCl 0,001 M à température ambiante. Le pH a été automatiquement ajusté avec une solution de HCl 0,05 M de pH 9 à 2. La membrane a d'abord été équilibrée avec la solution d'électrolyte pendant au moins 2 h. La mesure du potentiel d'écoulement a été mesurée avec des différences de pression, la direction de l'écoulement a été périodiquement modifiée et la pression maximale était de 300 mbar. L'Eq (2-3): donne la relation entre le potentiel zêta et le streaming (classiquement le potentiel zêta et le streaming ont le même signe).

$$I_s = \frac{Whch\epsilon_0\epsilon_r \Delta P}{\eta L} \zeta \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Lorsque h_{ch} est la distance entre les deux échantillons de membranes, la diffusion expérimentale est I_s , le potentiel zêta est (ζ). ΔP est la différence de pression entre l'espace, W est la largeur et L la longueur, η est la viscosité dynamique, ϵ_r est la constante diélectrique de la solution de fond et ϵ_0 sa permittivité sous vide.

2.2.5 La porosité à l'eau

La porosité ou fraction de vide est une mesure des espaces vides dans un matériau, et est une fraction du volume de vides sur le volume total, entre 0 et 1, ou en pourcentage entre 0% et 100%. Lorsque les pores dans le matériau sont reliés on parle d'une structure poreuse ouverte, si les pores ne sont pas reliés entre eux on parle d'une structure poreuse fermée. La porosité à l'eau a été mesurée pour les membranes céramiques élaborées. Dans le cas d'un matériau céramique la structure poreuse est ouverte.

Pour déterminer la porosité à l'eau, le protocole expérimental ASTM C373-88 a été utilisé. Cette méthode d'essai donne une estimation de l'absorption d'eau, la densité et la porosité des membranes analysées.

Le protocole expérimental de cette méthode est le suivant :

La membrane est d'abord séchée dans une étuve à 110 °C pendant 24 h, la membrane est ensuite pesée, on note m_{sec} (masse séché). Ensuite, l'échantillon est immergé durant 5h dans l'eau distillée bouilli, pour que la pièce céramique soit couverte d'eau. Après, l'échantillon est laissé pendant une période supplémentaire de 24 h dans le bain d'eau. La masse de l'échantillon en suspension dans l'eau est alors pesée par une balance. Après la détermination de la masse humide m_h , la pièce céramique est légèrement essuyée à l'aide d'un chiffon en coton pour enlever l'excès d'eau sur la surface de la membrane. Ensuite, avec une balance on détermine sa masse saturée m_{sat} . Cette opération doit être exécutée rapidement pour éviter l'évaporation de l'eau de l'échantillon. La densité apparente, l'absorption d'eau et la porosité à l'eau sont exprimées en pourcentage (%) et elles sont données par les équations suivantes (Eq. 2-4, Eq. 2-5, Eq. 2-6). Trois mesures sont effectuées pour chaque membrane, la précision de la mesure est de $\pm 0.1\%$. Les masses sont mesurées en gramme.

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_h} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

$$\text{Adsorption de l'eau (\%)} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

$$\text{Densité apparente} = \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_h} \quad (\text{Eq. 2-6})$$

2.2.6 Résistance à la flexion

La propriété mécanique est l'une des propriétés les plus importantes dans les membranes céramiques, c'est la propriété qui détermine la charge maximale supporter par un matériau. Elle peut être mesurer par la flexion trois points, cette mesure détermine la résistance à la rupture des membranes. L'essai est schématisé dans la figure 2-5, une barre ou cylindre entre trois points d'appuis, et on applique une force sur le point centre de la membrane céramique. La membrane céramique est mise sur les deux rouleaux d'appui à même distance et le rouleau central est placé au-dessus de la membrane céramique, la charge est alors appliquée au centre de la pièce par l'intermédiaire du rouleau au-dessus de la membrane jusqu'à la rupture de cette dernière. La résistance mécanique est alors calculé en utilisant l'équation (2-7) de la formule ASTM C674-88.

$$R_f = \frac{3 * F * L}{2 * l * e^2} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

Avec :

R_f : La résistance à la flexion (Mpa) ; F : La charge de rupture (N) ; L : La distance entre les appuis (mm); l : La largeur de la membrane (mm);
 e : L'épaisseur de la membrane (mm).

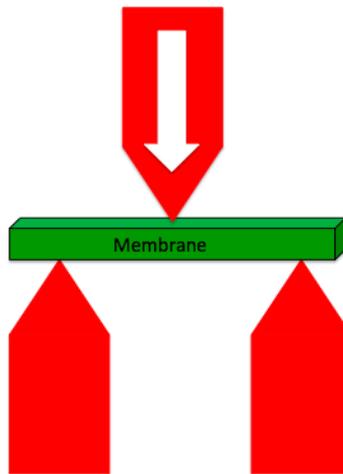


Figure 2-5 : Schématisation d'un test de flexion simple trois points.

2.2.7 Analyse thermique.

L'analyse thermique d'un matériau consiste à mesurer la masse d'un échantillon dans le temps avec l'augmentation de la température. Cette mesure fournit des informations sur les phénomènes physiques, tels que les transitions de phase, l'absorption, l'adsorption et la désorption ; ainsi que les phénomènes chimiques, y compris les chimisorptions, la décomposition thermique et les réactions solide-gaz. D'après les techniques connus de l'analyse thermique on cite analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

ATG permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température, les pertes de masse durant le processus de thermique se manifeste dans une courbe de variation, cette courbe permet déterminer les caractéristiques de matériaux. Par exemple pour un matériau polymère cela permet d'estimer la cinétique d'oxydation, la température de dégradation, et l'humidité absorbée par le polymère. Alors que pour un matériau céramique cette courbe permet de comprendre le changement de phase, la température de fusion, l'humidité absorbée...

ATD permet de suivre la différence de température de l'échantillon en fonction de la température, cette différence de température est liée à la quantité de chaleur absorbé ou dégagée par le matériau étudié qui se manifeste dans la courbe par des piques exothermiques et endothermiques.

L'analyse thermique différentielle (DTA) et les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été effectuées dans un instrument SDT 2960 TA sur les membranes élaborées.

Pour les membranes en céramique l'échantillon a été chauffé à 1100 ° C dans un creuset en Pt dans du N₂ s'écoulant (3 L.h⁻¹) à une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹. L'analyse thermique a été utilisée pour établir un programme adéquat de traitement thermique des membranes céramique. Alors que pour les membranes polymères l'échantillon a été mis dans un creuset en Pt sous atmosphère de N₂ et une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ pour mettre en évidence la présence de GO dans les membranes élaborées La décomposition des membranes PES est connue pour être de l'ordre de 400-425 ° C [5].

2.2.8 AFM (Atomic Force microscope).

La rugosité de la surface est une mesure de la texture d'une surface. Pour les membranes, la rugosité peut être définie comme l'écart de la topographie réelle de la surface de la membrane par rapport à une surface atomiquement lisse idéale.

La rugosité d'une membrane est généralement quantifiée par AFM. La rugosité joue un rôle important pour déterminer comment la surface de la membrane interagira avec son environnement. Par exemple, la rugosité de surface peut influencer le transport transmembranaire et l'aptitude au colmatage de la membrane [6].

Les analyses ont été réalisées par le Dr Benoit Teychene (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP, UMR CNRS 7285), Poitiers, France). L'équipement AFM 5500 (Keysight Inc., USA) a été utilisé en mode deflexion (« tapping mode »); avec une sonde hydrophile AppNano ACT-50 (NanoScience Instruments Inc., USA) suivant le protocole décrit dans [7]. L'image générée avait une dimension de 10 µm x 10 µm.

L'hydrophobie peut être étudiée à partir de l'interaction entre l'échantillon et l'interaction de la pointe en fonction des différences de matériau. Les images de phase ont été utilisées pour analyser l'hydrophobie des membranes GO/PES élaborées. Les images de topographie ont été utilisées pour calculer le profil de rugosité de surface Ra [8].

2.3 Caractérisation par filtration

2.3.1 Grandeurs de filtration

La performance de la séparation membranaire peut être étudiée par trois principaux paramètres : le flux de perméat, la rétention et le colmatage des membranes.

2.3.1.1. Flux, perméabilité, R_{mn} avec incertitudes.

Le flux ou débit d'eau J_p est le volume V_p (en litre) qui traverse la membrane par unité de surface (m²) durant un temps t (h), il s'exprime avec l'unité (l.m⁻².h⁻¹) (Eq. (2-8)) :

$$J_p = \frac{V_p}{S * t} \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Le flux dépend à la fois de la membrane (structure de la surface de filtration) et des propriétés du solvant (viscosité, volume molaire, charge molaire, tension superficielle...) [53,54]. Et dépend aussi des phénomènes de filtration comme le colmatage, polarisation de concentration et pression osmotique.

2.3.1.2. Rétention

La rétention peut être défini comme le pourcentage de soluté retenu lors de la filtration membranaire. Elle peut être exprimé par (Eq. (2-9)):

$$R_{\text{real}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2-9})$$

Avec :

R_{real} : rétention réelle (%).

C_p : Concentration du soluté dans le perméat (mol.L⁻¹).

C_m : Concentration du soluté à la surface amont de la membrane (mol.L⁻¹).

La rétention réelle est indépendante du phénomène de polarisation de concentration, elle est donc une propriété intrinsèque de la membrane. Cependant, la rétention réelle est un paramètre théorique car la concentration du soluté à la surface amont de la membrane ne peut pas être mesurée expérimentalement. La rétention réelle peut donc être déduite du modèle de transfert utilisé. Un autre paramètre expérimental peut donner une idée sur la rétention expérimentale de la membrane, on parle

de la rétention observée, où C_m et remplacer par C_b (concentration du soluté dans le rétentat (mol.L^{-1})), l'équation devient alors (Eq. (2-10)):

$$R_{\text{obs}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_b}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2-10})$$

2.3.1.3. Phénomènes limitant le transfert de matière à travers la membrane

Durant le processus de filtration d'un solvant pur comme l'eau, le flux de perméat augmente linéairement avec l'augmentation de la pression transmembranaire. Cependant, lors de la filtration d'un solvant non pur (contenant des matières en suspension) le flux de perméat augmente linéairement avec la PTM jusqu'à un point où il s'écarte de la linéarité et tend vers un plateau ; il est appelé flux limite et devient indépendant de la pression appliquée, même si la pression est augmentée le flux reste stable sous la forme d'un plateau figure 2-6.

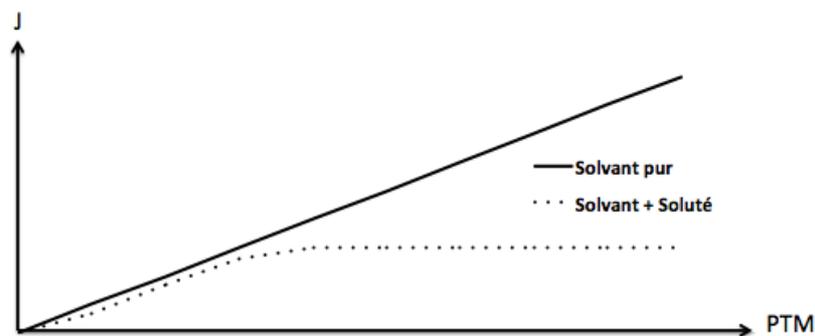


Figure 2-6 : Variation du flux durant la filtration de soluté en fonction de la pression.

Polarisation de concentration.

La pression appliquée durant le processus de filtration entraîne la solution vers la membrane, par un phénomène qu'on appelle convection. Il en résulte alors une surconcentration des solutés en amont de la membrane comparée à la concentration de la solution d'alimentation. La polarisation de concentration peut être définie par la surconcentration des solutés en amont de la membrane lors de la filtration d'une épaisseur de quelques microns. Cependant, ce phénomène existe que lors de la filtration et disparaît quand cette dernière est stoppée.

Colmatage.

Le colmatage des membranes dans presque tous les processus membranaires est normalement causé par la précipitation et le dépôt de molécules ou de particules sur la surface de la membrane ou les pores de la membrane. Les conséquences du colmatage des membranes sont des résistances de séparation des membranes accrues, une productivité réduite et / ou une sélectivité des membranes altérée. Cela affecte le facteur de séparation des espèces ciblées dans l'aliment, avec pour conséquence une qualité de produit instable et une mauvaise récupération. Le processus de colmatage comprend normalement le blocage des pores, l'agrégation des solutés qui conduit à la formation de gâteaux ou à la couche de gel à la surface de la membrane, ou à l'adsorption qui est aggravée par la polarisation de la concentration et les forces de convection vers et à travers la membrane.

Il existe deux types de colmatage : le colmatage réversible et le colmatage irréversible.

Colmatage réversible :

L'accumulation de la matière apportée par convection à la peau active de la membrane conduit à la création d'un dépôt sur la surface de la membrane ce qui engendre une couche de polarisation. La couche de polarisation peut induire à la formation d'un gâteau sur la surface de la membrane, ce qui peut être considéré comme le colmatage réversible. Le colmatage réversible peut être enlevé par un rétrolavage ou un rinçage à l'eau ou seulement avec l'arrêt de la filtration.

Colmatage irréversible :

Le colmatage irréversible est dû à des phénomènes physico-chimiques ou/et mécaniques. Le phénomène physico-chimique est lié à l'adsorption alors que le phénomène mécanique est lié au blocage des particules dans les pores de la membrane, ce blocage est dû à cause de la taille voisine des molécules de soluté et la tailles des pores. Il existe deux groupes de facteurs majeurs qui influencent le colmatage de la membrane, qui comprennent les propriétés de la membrane qui implique le matériau à partir duquel la membrane est fabriquée et les propriétés de la solution d'alimentation qui incluent la composition, la concentration, le pH et l'état ionique. Le colmatage irréversible ne s'élimine pas mécaniquement (rinçage à l'eau, rétrolavage) mais plutôt par un nettoyage chimique.

Modèle des résistances en série.

Le phénomène de colmatage que ce soit réversible ou irréversible limite le transfert de solvant. Le modèle des résistances en série permet de comprendre cette limitation de transfert de solvant. Lorsqu'une membrane est colmatée, une résistance hydraulique au transfert de matière s'ajoute à la résistance de la membrane. La loi de Darcy (Eq. (2-11)) est utilisée :

$$J = \frac{1}{\mu R} \times \text{TMP} \quad (\text{Eq. 2-11})$$

μ est alors la viscosité de l'eau, R la résistance hydraulique, à $J = 0$, R est les résistances hydrauliques des membranes vierges (R_m). Pendant la filtration du lait, les résistances hydrauliques deviennent l'addition des résistances des membranes vierges et de la résistance de l'équation d'encrassement réversible et irréversible (Eq. (2-12)).

$$R = R_m + R_{\text{rev}} + R_{\text{irev}} \quad (\text{Eq. 2-12})$$

Les valeurs de ces résistances peuvent être déterminées expérimentalement à partir des équations suivantes :

Avec une membrane propre et dans un solvant pur (Eq. (2-13)) :

$$R_{\text{tot}} = R_m \quad (\text{Eq. 2-13})$$

Lors de la filtration d'un fluide (Eq. (2-14)) :

$$R_{\text{tot}} = R_m + R_{\text{rev}} + R_{\text{irev}} \quad (\text{Eq. 2-14})$$

Avec une membrane traitée par rinçage à l'eau dans un solvant pur (Eq. (2-15)) :

$$R_{\text{tot}} = R_m + R_{\text{irev}} \quad (\text{Eq. 2-15})$$

2.3.1.4. Notions sur les mécanismes de transfert

Il existe plusieurs phénomènes et interactions physico-chimiques qui contribuent au transport et transfert de la matière dans la membrane.

Phénomène convection.

Le phénomène de convection a lieu quand il existe une différence de pression des deux côtés de la membrane. C'est irréversible, le transport se fait du côté avec la pression supérieure vers le côté avec la pression inférieure. L'équation de Darcy permet de décrire ce phénomène (Eq. (2-16)) :

$$J_p = L_p \times \Delta P \quad (\text{Eq. 2-16})$$

Phénomène de diffusion.

Comme le phénomène de convection le phénomène de diffusion est irréversible. Cependant, il a lieu quand il existe une différence de concentration de molécules entre deux compartiments. Pour homogénéiser la concentration entre les deux compartiments, le transfert se fait alors de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée.

Lorsque le gradient de température et de pression sont absents, la loi de Fick permet de décrire le phénomène de diffusion. Suivant les équations (Eq. (2-17-18)) :

$$J_i = -D_i \times \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Eq. 2-17})$$

$$J_i = -D_{iM} \times \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Eq. 2-18})$$

Avec :

J_i : Le flux du soluté i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

D_i : Le coefficient de diffusion de i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C_i : La concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), i est la variable de la couche de polarisation concentration

D_{iM} : coefficient de diffusion du soluté i dans la membrane ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

-NF : Donnan

L'effet de tamisage et la répulsion des charges sont le principal mécanisme de séparation de la membrane NF, la membrane retient les polluants organiques et les sels multivalents dans l'eau. L'effet électrique est un principe mécanique important dans la séparation membranaire NF : un effet électrostatique émerge entre les groupes chargés négativement dans la membrane NF et les ions d'électrolyte avec différentes résistances de charge, entraînant des taux de rétention ionique variés. Dans divers systèmes contenant différents ions de valence, la sélectivité de la membrane NF pour différents ions n'est pas la même en raison de l'effet Donnan, et la proportion d'ions différents passant à travers la membrane NF n'est pas similaire. Les ions multivalents peuvent être retenus de traverser la membrane NF, ce qui peut maintenir des performances de dessalement élevées sous basse pression. Typiquement, la membrane NF est chargée négativement dans des conditions neutres et alcalines et chargée positivement dans des conditions acides. La charge à la surface de la membrane NF a un rôle important dans la séparation des ions. En général, la membrane NF chargée négativement est

composée d'un groupe acide sulfonique ou d'un groupe carboxyle contenant un polymère ou d'un film polymère dans lequel le groupe chargé négativement a été introduit. Alors que la membrane NF chargée positivement est composée de matériaux contenant principalement un groupe amino, ou des particules colloïdales et des toxines bactériennes dans l'eau sont adsorbées sur la surface de la membrane. De plus, la membrane NF chargée positivement peut être utilisée pour séparer les acides aminés chargés positivement, les protéines et d'autres substances car la membrane NF chargée positivement exerce une force répulsive sur les particules ayant des propriétés électriques similaires. Cependant, l'interception de molécules neutres comme le glucose et d'autres molécules organiques par une membrane NF chargée positivement ou négativement est causée par l'effet de tamis moléculaire des micropores nanométriques et le taux d'interception est associé à la taille des particules moléculaires, la pression transmembranaire, la concentration et les caractéristiques moléculaires. La séparation des ions inorganiques et des substances organiques chargées par la membrane NF est affectée non seulement par la taille des particules mais également par le potentiel chimique et le gradient de potentiel. Le processus de transfert de masse est considérablement affecté par la charge de surface et l'effet Donnan parmi les molécules chargées (ions), et si la charge à la surface des ions et de la membrane NF est plus élevée, alors le taux d'élimination des contaminants sera également plus élevé. Par conséquent, différentes membranes NF chargées présentent des capacités d'interception variées pour différents ions de valence. En effet pour une membrane NF chargée négativement, les anions libres contenus dans l'électrolyte sont fortement rejetés par la membrane NF à cause de sa répulsion électrostatique contre les ions ; cette effet est appelé effet Donnan. Une différence de potentiel est créée par le rejet ionique entre la membrane et la solution, ce qui attire les cations de la solution vers la membrane et la traverse. Car l'électronégativité est requise. Les co-ions les plus mobiles qui ont un rapport charge taille/électrostatique plus élevé traversent la membrane car ils sont les moins repoussés par la membrane NF. Alors que les co-ions les moins chargés ont une rétention négative quand la solution de filtration est composée d'au moins 2 co-ions de différente mobilité. Ceci est l'origine de la rétention de la membrane NF des ions monovalents est divalents. Le modèle de transfert incluant l'effet Donnan est basé sur l'équation de Nernst-Planck (Eq. (2-19)) :

$$J_{C_p} = J_{C_i} - D \frac{dc_i}{dx} - \frac{zFD}{RT} C_i \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{Eq. 2-19})$$

Avec :

F : Constante de Faraday.

Z : Valence de l'ion.

ψ : Le potentiel zeta de la membrane.

-RO/OI : solution diffusion

L'osmose inverse est un procédé de filtration tangentielle qui permet la perméation d'un soluté et le passage d'un solvant à travers une membrane dense. Le phénomène d'osmose inverse est l'opposition de l'osmose naturel qui existe quand il y'a un gradient de concentration, et transfère le solvant de la solution moins concentrée (permeat) vers la solution concentrée (rétentat). La différence de pression appelée pression osmotique ($\Delta\pi$) est donc opposée à la pression transmembranaire. La pression réelle exercée vaut alors $TMP - \Delta\pi$. On peut avoir une filtration d'osmose inverse si la TMP est supérieure à la pression osmotique. La pression osmotique est calculée en utilisant la loi Van't Hoff (Eq. (2-20)) :

$$\Delta\pi = R \times T \times \sum_i (C_{b,i} - C_{p,i}) \quad (\text{Eq. 2-20})$$

Avec :

C_b : concentration du soluté dans l'alimentation

C_p : concentration du soluté dans le perméat

R : ($R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) constante des gaz parfaits

T : température (K)

Le flux est alors exprimé comme suit :

$$J_p = L_p \times (TMP - \Delta\pi) = \frac{1}{\eta \times R_m} \times (TMP - \Delta\pi) \quad (\text{Eq. 2-21})$$

Avec :

η : viscosité du solvant (Pa.s)

L_p : perméabilité de la membrane ($\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)

R_m : résistance intrinsèque de la membrane (m^{-1})

$\Delta\pi$: différence de pression osmotique et pression appliquée (Pa)

Quand la pression osmotique est égale à 0, l'équation du flux devient alors la loi de Darcy.

$$J_p = L_p \times TMP \quad (\text{Eq. 2-22})$$

S'il y a une polarisation de concentration, alors la concentration du soluté en amont de la membrane (C_m) sera supérieure à la concentration du soluté dans le bac d'alimentation (C_b) figure 2-7. Par conséquent le flux sera encore réduit.

$$\Delta\pi_{real} = R \times T \times \sum (C_{m,i} - C_{p,i}) \quad (\text{Eq. 2-23})$$

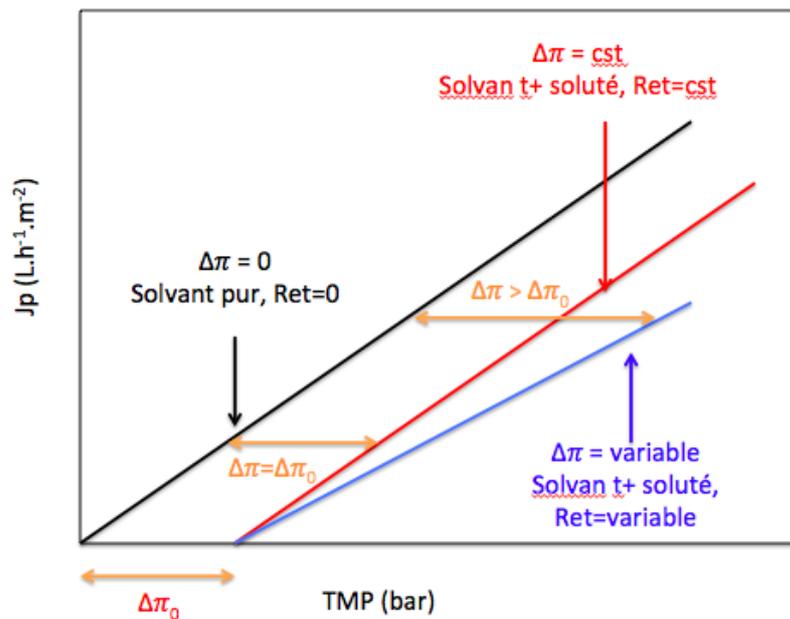


Figure 2-7 : Influence de la pression osmotique sur le flux.

2.3.2 Pilote de filtration

2.3.2.1. MF

Le pilote de microfiltration utilisé est un pilote de filtration frontale à l'échelle de laboratoire figure 2-8. Il est constitué d'une cellule en verre de filtration pour la solution d'aliments, et il utilise une membrane céramique plane d'un diamètre ± 40 mm. En déplaçant en hauteur l'ampoule d'alimentation une pression transmembranaire est créée avec la force de pesanteur, la pression transmembranaire varie de 0 à 0.12 bar suivant (Eq. (2-24)).

$$\Delta P = \rho \times H \times g \quad (\text{Eq. 2-24})$$

Avec :

- ΔP : Pression transmembranaire (bar);
- ρ : Masse volumique du fluide (en kg/m^3)
- H : hauteur de la cuve à partir de la membrane (m)
- g : Pesanteur (N.kg^{-1})

Le sens du fluide de la solution d'alimentation est perpendiculaire à la surface de filtration.

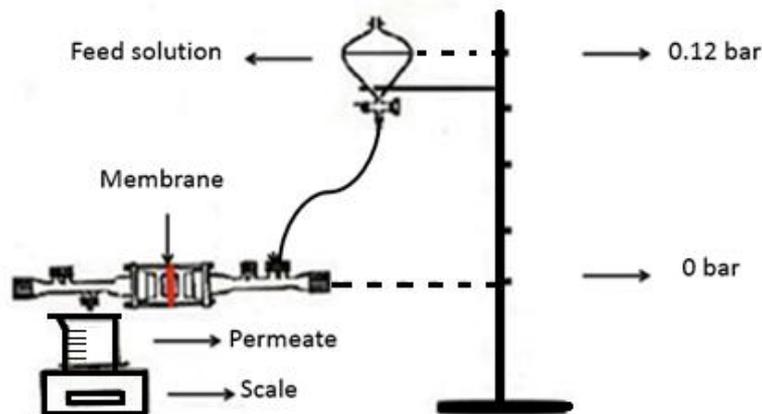


Figure 2-8 : Pilote de filtration frontale de microfiltration.

2.3.2.2. UF

Le pilote d'ultrafiltration utilisé est un pilote de filtration tangentielle en acier inoxydable à l'échelle laboratoire figure 2-9. Avec un réservoir d'alimentation d'une capacité de 3L, avec un système de refroidissement pour avoir une température de filtration ambiante. Equipé d'une pompe de circulation et un module membranaire plane pouvant contenir une membrane d'un diamètre de ± 4 cm. La pression transmembranaire appliqué est ajustée avec une bouteille de gaz comprimé de d'azote. La pression utilisée était de 1 à 4 bars.

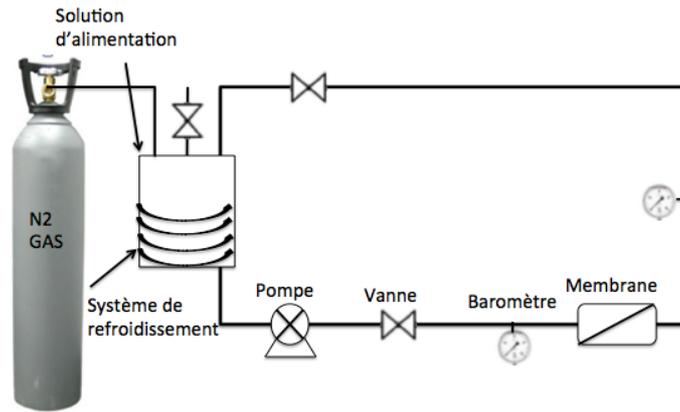


Figure 2-9 : Pilote de filtration tangentielle d'ultrafiltration.

2.3.2.3. NF et OI.

Le pilote de nanofiltration et OI est un pilote à l'échelle laboratoire conçu par la société TIA (Bollène, France). Le pilote est équipé d'un carter pour membrane plate de NF ou OI d'une dimension de 140 cm², une cuve d'alimentation pouvant contenir jusqu'à 50 L, une pompe volumétrique à pistons (Wanner- D10XLSGNSEY) équipé d'un variateur de fréquence, deux capteurs de pression (Jumo-4 AD 30/242), deux débitmètres électromagnétiques (Krohne-Variflux IFM 6080 K), une sonde de température, une vanne de réfrigération régulée et un échangeur de chaleur tubulaire.

Ce pilote a été utilisé pour tester les membranes PES élaborée de NF et sur une membrane commerciale d'osmose inverse. La NF a été réalisée avec une pression transmembranaire entre 15 et 30 bars, un FRV = 1, un débit de recirculation de 600 L.h⁻¹, un espaceur rétentat de 31mil a été utilisé, avec une vitesse de recirculation tangentielle en veine liquide libre de 0.49 m.s⁻¹, une veine de 1.25 mm avec 2 shims, la température de pression a été maintenu à 19 °C et une solution d'alimentation de 10L.

Alors que l'osmose inverse, la filtration a été réalisée en traitant 10 L de solution à différentes pressions transmembranaires (TMP) obtenues par augmentation volontaire et progressive de la TMP de 15 à 36 bar. Le rapport de réduction de volume était VRR= 1, le rétentat et le perméat étant entièrement recyclés dans le réservoir d'alimentation. En conditions standard, la température était de 30°C (TFC-HR). Le débit d'alimentation a été choisi de manière à pouvoir couvrir toute la gamme de TMP étudiée. Ainsi, en ce qui concerne la limitation du pilote, la sélection était de :

- $Q_{feed} = 210 \pm 10 \text{ L.h}^{-1}$ correspondant à une vitesse d'écoulement transversale proche de 0.5 m.s⁻¹ (estimée en canal libre) pour la TFC-HR en milieu aqueux.

2.3.3 Essais de filtration

2.3.3.1. Membrane commerciale.

Une membrane a été utilisée. C'est une membrane composite à couche mince (TFC) en polyamide. TFC-HR, la membrane a été fournie par Koch (USA). C'est une membrane d'OI largement utilisée dans les applications alimentaires ayant une TMP maximale d'utilisation proche de 41 bars selon son fournisseur [9]. Le polyamide est une composition propriétaire. Nous avons précédemment démontré que cette membrane est probablement à base de polypipérazine amide au regard de son spectre ATR-FTIR [10].

La membrane a été échantillonnée depuis la membrane spirale (type module 2540). Avant la filtration, le conservateur a été éliminé en trempant la membrane dans de l'eau désionisée.

La membrane plate de 140 cm² de surface filtrante a ensuite été insérée dans une cellule SEPA à plaque et cadre (GE Osmonics, USA). En tenant compte des deux espaceurs ajoutées, l'espaceur côté perméat était de 1.25 mm. Et un espaceur de rétentat a été inséré dans le canal d'alimentation/rétentat pour augmenter les turbulences et limiter la polarisation de la concentration et le colmatage (le cas échéant), comme dans une membrane en spirale. L'espaceur qui a été utilisé a été collecté dans les membranes en spirale, à savoir un espaceur en diamant de 31 mil.

2.3.3.2. Eau

L'eau utilisée dans les filtrations à l'eau, préparation des solutions de filtration, rinçage et préparation des solutions de nettoyage est une eau déminéralisée. Cette eau a été obtenue par une machine commercialisée par Veolia Aquadem fonctionnant par un système d'échanges d'ions. Ce système se compose d'un filtre de charbon actif en amont, suivi de deux lits en série de résines échangeuses d'ions suivi d'un filtre de 1µm et d'une résistance à 18 MΩ.

2.3.3.3. Sel : NaCl, Na₂SO₄,

Deux sels ont été utilisés lors de la filtration.

Le premier sel est le chlorure de sodium, dont la formule brute est NaCl, la masse molaire est de 58.44 g.mol⁻¹, une pureté de 99.74% venu du fabricant Fisher Scientific, le chlorure de sodium a été utilisé à une concentration de 2g.l⁻¹ ce qui donne une pression osmotique de 1.6 bar à 20°C.

Le deuxième sel est le sulfate de sodium, avec une masse molaire de 124.04 g.mol⁻¹, une pureté de 98 % venu du fabricant Sigma-Aldrich, le sulfate de sodium a été utilisé lors des filtrations à une concentration de 2g.l⁻¹ ce qui donne une pression osmotique de 0.68 bar à 20°C.

2.3.3.4. Solutés organiques

L'orange de méthylène, la Tropaeoline O, Thiamine et un effluent modèle d'amidon ont été utilisés lors des tests de filtration comme solutés organiques.

Tropaeoline O

La tropaeoline O (Figure 2-10, CAS= 547-57-9) appelée aussi acide orange 6 ou résorcinol jaune, est une molécule organique chargée soluble dans l'eau. Sa masse molaire est de 293.3 g.mol⁻¹ dans sa forme acide (C₁₂H₉O₅N₂S). La tropaeoline est commercialisée comme sel de sodium monovalent (C₁₂H₈O₅N₂S Na, 315.3 g.mol⁻¹, Tropaeolin O, pure, Sigma-Aldrich).

A pH naturel sa solution (pH≈7), elle est chargée négativement et sa charge varie selon le pH. Par rapport au pH, soit 4,8 ou 7,5-7,8 (NaCl), sa charge nette était z = -1.1 ou -1.7, respectivement. Dans l'eau de mer synthétique, la tropéoline O est un anion divalent.

La tropéoline O a été utilisée à une concentration de 0.5 mM pour la filtration RO (chapitre 5) et à concentration 1mM pour la filtration NF (chapitre 4).

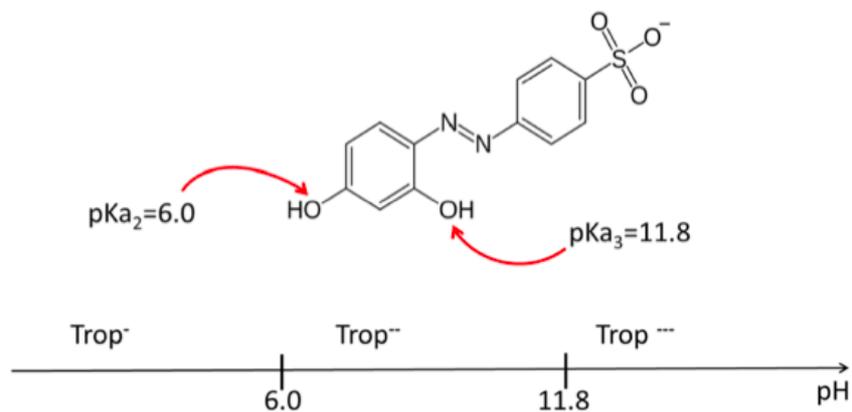


Figure 2-10 : Formule et pKa de la tropaeoline O

Thiamine

La thiamine appelée aussi vitamine B1. Elle est soluble dans l'eau (figure 2-11, 67-03-8). Sa masse molaire est de 265.35 g.mol⁻¹. Sa charge varie selon son pH, elle peut avoir une charge négative comme positive. Son pH naturel en solution est ≈3.8, dans ce pH elle présente deux charges positives. La thiamine utilisée a été obtenue de chez Acros Organics. Sa formule et ses pKa sont reprises Figure 2-11.

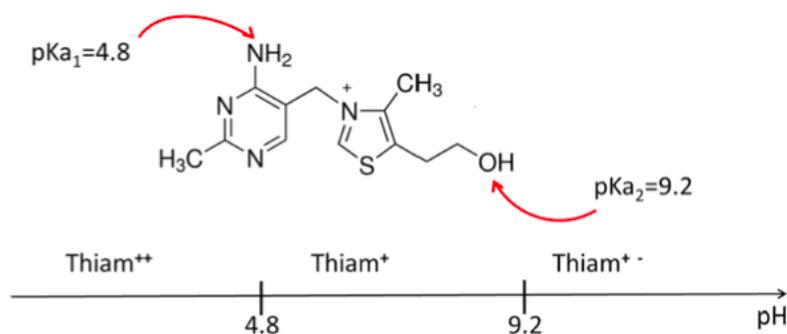


Figure 2-11 : Formule et pKa de la thiamine.

Cependant, en ce qui concerne le pH, la Thiamine peut être alternativement un cation divalent ou monovalent, et peut également exister sous une forme neutre zwitterionique à des pH alcalins supérieurs à 9.2. La thiamine est commercialisée sous forme de chlorhydrate (c'est-à-dire un cation divalent avec 2 contre-anions chlorure, C₁₂H₁₇N₄OS Cl, HCl), et a été achetée chez Acros Organics. La thiamine a été utilisée à une concentration de 0,5 mM pour la filtration RO (chapitre 5) et 1 mM pour la filtration NF (chapitre 4). En solution, le pH naturel à 0,5 mM est de 4,5.

Par rapport au pH, soit 4,5 ou 8,2 (NaCl), sa charge nette est de +1,7 ou +0,9, respectivement. Dans l'eau de mer synthétique, la charge nette de la thiamine est z = + 0,9.

Orange de méthylène

L'orange de méthylène ou appelé l'orangé III, est un est un indicateur de pH fréquemment utilisé en titrage en raison de sa variance de couleur claire et distincte à différentes valeurs de pH. L'orange méthylique présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique. Parce qu'il change de couleur au pKa d'un acide de force moyenne, il est généralement utilisé dans le titrage

des acides. Sa masse molaire est de $327.33 \text{ g.mol}^{-1}$. L'orange de méthylène utilisé a été obtenue de chez Sigma-Aldrich figure 2-12.

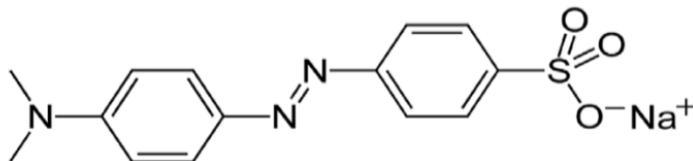


Figure 2-12 : Formule de l'orange de méthylène.

Effluent modèle d'amidon.

Effluent de modèle agroalimentaire à turbidité élevée a été préparé en dispersant de l'amidon dans l'eau à une concentration de 0.5 g.L^{-1} ; cette effluent est utilisé pour juger les performances d'une membrane de microfiltration. La solution d'amidon est caractérisée par une turbidité élevée de 444 ± 6 NTU NTU, un pH de 5.53 et une conductivité de $9.6 \mu\text{S.cm}^{-1}$. L'amidon a été obtenu depuis Merck KgaA.

2.3.3.5. Milieux complexes

Eau de mer synthétique.

La composition de l'eau de mer est assez complexe puisque plus de 80 éléments du tableau périodique peuvent être identifiés (tableau 2-3). De plus, la composition est différente en fonction de l'origine (océan Atlantique, océan Pacifique, mer Méditerranée, etc.). Dans un souci de reproductibilité, nous avons choisi d'utiliser une eau de mer synthétique dont la composition est la plus proche possible de celle de l'océan Atlantique [11].

Table 2-3: natural sea water composition according to [11].

Element	ppm	Element	ppm	Element	ppm
1 Chlore, Cl	19 250	31 Antimoine, Sb	0,00024	61 Cérium, Ce	1 x 10 ⁻⁶
2 Sodium, Na	10 680	32 Krypton, Kr	0,0002	62 Dysprosium, Dy	9 x 10 ⁻⁷
3 Magnésium, Mg	1 284	33 Sélénium, Se	0,0002	63 Erbium, Er	8 x 10 ⁻⁷
4 Soufre, S	905	34 Néon, Ne	0,00012	64 Ytterbium, Yb	8 x 10 ⁻⁷
5 Calcium, Ca	412	35 Manganèse, Mn	0,0001	65 Gadolinium, Gd	7 x 10 ⁻⁷
6 Potassium, K	391	36 Cadmium, Cd	0,0001	66 Praséodyme, Pr	6 x 10 ⁻⁷
7 Brome, Br	67	37 Cuivre, Cu	0,0001	67 Scandium, Sc	6 x 10 ⁻⁷
8 Carbone, C	28	38 Tungstène, W	0,0001	68 Etain, Sn	6 x 10 ⁻⁷
9 Azote, N	11,5	39 Fer, Fe	0,000056	69 Holmium, Ho	2 x 10 ⁻⁷
10 Strontium, Sr	7,94	40 Xénon, Xe	0,00005	70 Lutécium, Lu	2 x 10 ⁻⁷
11 Oxygène, O	6	41 Zirconium, Zr	0,00003	71 Thulium, Tm	2 x 10 ⁻⁷
12 Bore, B	4,4	42 Bismuth, Bi	0,00002	72 Indium, In	1 x 10 ⁻⁷
13 Silicium, Si	2	43 Niobium, Nb	0,00001	73 Terbium, Tb	1 x 10 ⁻⁷
14 Fluor, F	1,3	44 Thallium, Tl	0,00001	74 Palladium, Pd	5 x 10 ⁻⁸
15 Argon, Ar	0,43	45 Thorium, Th	0,00001	75 Samarium, Sm	5 x 10 ⁻⁸
16 Lithium, Li	0,176	46 Hafnium, Hf	7 x 10 ⁻⁶	76 Tellure, Te	1 x 10 ⁻⁸
17 Rubidium, Rb	0,12	47 Hélium, He	6.8 x 10 ⁻⁶	77 Europium, Eu	1 x 10 ⁻⁸
18 Phosphore, P	0,06	48 Béryllium, Be	5.6 x 10 ⁻⁶	78 Radium, Ra	7 x 10 ⁻¹¹
19 Iode, I	0,06	49 Germanium, Ge	5 x 10 ⁻⁶	79 Protactinium, Pa	5 x 10 ⁻¹¹
20 Baryum, Ba	0,017	50 Or, Au	4 x 10 ⁻⁶	80 Radon, Rn	6 x 10 ⁻¹⁶
21 Molybdène, Mo	0,01	51 Rhénium, Re	4 x 10 ⁻⁶		
22 Arsenic, As	0,0037	52 Cobalt, Co	3 x 10 ⁻⁶	Références:	
23 Uranium, U	0,0032	53 Lanthane, La	3 x 10 ⁻⁶	• Bearman G.,	
24 Vanadium, V	0,0025	54 Néodyme, Nd	3 x 10 ⁻⁶	<i>Ocean chemistry and deep-sea sediments,</i>	
25 Titane, Ti	0,0008	55 Plomb, Pb	2 x 10 ⁻⁶	<i>Pergamon, 1989.</i>	
26 Zinc, Zn	0,00048	56 Argent, Ag	2 x 10 ⁻⁶		
27 Nickel, Ni	0,00047	57 Tantale, Ta	2 x 10 ⁻⁶	• Pilson M. E. Q.,	
28 Aluminium, Al	0,00035	58 Gallium, Ga	2 x 10 ⁻⁶	<i>An Introduction to the Chemistry of the Sea,</i>	
29 Césium, Cs	0,00034	59 Yttrium, Y	1.3 x 10 ⁻⁶	<i>Prentice-Hall, 1998.</i>	
30 Chrome, Cr	0,00025	60 Mercure, Hg	1 x 10 ⁻⁶		

www.aquaportail.com

L'eau de mer synthétique a été obtenue en dissolvant un mélange commercial formulé de sels marins (Instant Ocean) fourni par Aquarium Systems (France) qui doit être utilisé à 36 g.L⁻¹ (densité = 1,023) dans les aquariums marins.

Cette eau de mer synthétique (Tableau 2-4) contient des cations dont les principaux (dans la gamme des mmol.L⁻¹) sont : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and Sr²⁺ et des anions qui sont principalement: Cl⁻, SO₄²⁻ ainsi que plusieurs espèces dérivant du bore et du dioxyde de carbone. La chimie du bore est assez complexe et plusieurs formes anioniques coexistent parmi lesquelles le métaborate monovalent B(OH)₄⁻ et le tétraborate divalent B₄O₇²⁻, ce dernier provoquant la précipitation d'un sel de sodium connu sous le nom de borax. Toutes ces formes sont communément appelées bore total (TB). La dissolution du CO₂ dans l'eau conduit également à un système complexe dans lequel l'hydrogénocarbonate monovalent HCO₃⁻ et le carbonate divalent CO₃²⁻ s'équilibrent ; le mélange global est appelé dioxyde de carbone total, TCO₂. L'équilibre ionique est atteint avec moins de 4% d'erreur si l'on considère uniquement ces principaux ions. En plus de ces composants principaux, qui sont exprimés en µmol.L⁻¹, une composition détaillée a été rapportée par Atkinson & Bingmanv[11].

Table 2-4: Principaux composants de l'eau de mer synthétique "Instant Ocean" (d= 1,023) selon [11] et pression osmotique calculée pour chaque élément

ions	MW (g.mol ⁻¹)	mmol.kg ⁻¹	mmol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	Pression osmotique (bar)		meq.L ⁻¹	
					à 25°C	à 30°C		
cations								581
Na ⁺	22.99	462	452	10.38	11.042	11.228	452	
K ⁺	39.10	9.4	9.2	0.36	0.225	0.228	9.2	
Mg ²⁺	24.31	52	51	1.24	1.243	1.264	102	
Ca ²⁺	40.08	9.4	9.2	0.37	0.225	0.228	18.4	
Sr ²⁺	87.62	0.19	0.19	0.02	0.005	0.005	0.37	
anions								557
Cl ⁻	35.45	521	509	18.06	12.453	12.661	509	
SO ₄ ²⁻	96.06	23	22.5	2.16	0.550	0.559	45	
TCO ₂	61.02 *	1.90	1.90	0.11 *	0.046	0.047	1.90	
TB	78.84**	0.44	0.43	0.03**	0.011	0.011	0.86	

Total 25.8 26.2

cations - anions **24**

(cations- anions)/cations **4%**

*lorsqu'on ne considère que la forme hydrogéno-carbonate

** en considérant uniquement la forme borate

Le pH a été régulièrement mesuré à 8.2 ± 0.2 et la conductivité à $44.1 \pm 0,6$ mS.cm⁻¹ à 25°C.

Eau de mer Mohammedia.

Eau de mer brute a été collectée dans l'océan Atlantique près de la ville de Mohammedia, au Maroc. L'échantillon a été pré-filtré à travers un tamis de 50 µm pour éliminer les plus grosses particules. La turbidité de la solution était de 6.3 ± 0.1 NTU, le pH est de 7.7 et une haute conductivité de 51 mS.cm⁻¹.

Effluent modèle IAA (lait 1/20).

Lait de montagne écrémé UHT de chez Carrefour France, a été utilisé comme solution comatante. Le lait a été dilué 20 fois. La solution a une concentration de 2.3 g.L⁻¹ de lactose, 1.6 g.L⁻¹ protéines 0.4

g.L⁻¹ salts. La pression osmotique à 20°C est de 0.4 bar.

2.3.3.6. Autres solutions

Le NaOH a été utilisé pour ajuster le pH des solutions de Tropaeolin O et de Thiamine. Des pastilles de NaOH de qualité analytique ont été achetées chez Fisher Scientific.

Pour éliminer les matières organiques adsorbées sur les membranes d'OI et NF (le cas échéant), un nettoyage en place a été réalisé à la pression transmembranaire de l'étape " colmatage " pendant 30 min à température ambiante à l'aide d'un détergent formulé alcalin (Ultrasil 10, à 0.14 g.L⁻¹ , pH ≈ 11 , fourni par Ecolab).

2.3.4 Analyses des solutés- Détermination des rétentions.

2.3.4.1. UV

Les spectres UV-visible ont été réalisés avec un spectrophotomètre JASCO-V360 avec une précision de 5%. L'analyse UV a été utilisée pour les solutés neutres chargés (Tropaeoline O, Thiamine), pour l'orange de méthylène, pour les protéines de lait. Les concentrations des solutions ont été calculées de l'absorbance (Abs) des spectres UV suivant la loi de Beer-Lambert (Eq. (2-25)) :

$$Abs = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{molaire} \times l \times C \quad (\text{Eq. 2-25})$$

Avec :

$\varepsilon_{molaire}$: coefficient d'extinction molaire

l : longueur du trajet optique

Les analyses de tous les solutés ont été réalisées à la longueur d'onde maximum de la bande d'absorbance. Pour la thiamine et la Tropaeoline O la valeur de d'onde maximum change légèrement avec le pH neutre et 3.8. Alors que pour le lait et l'orange de méthylène elle est restée stable Tableau 2-5. Les courbes d'étalonnages des 4 solutés sont présentés ci-dessous Figure 2-13 à 2-16.

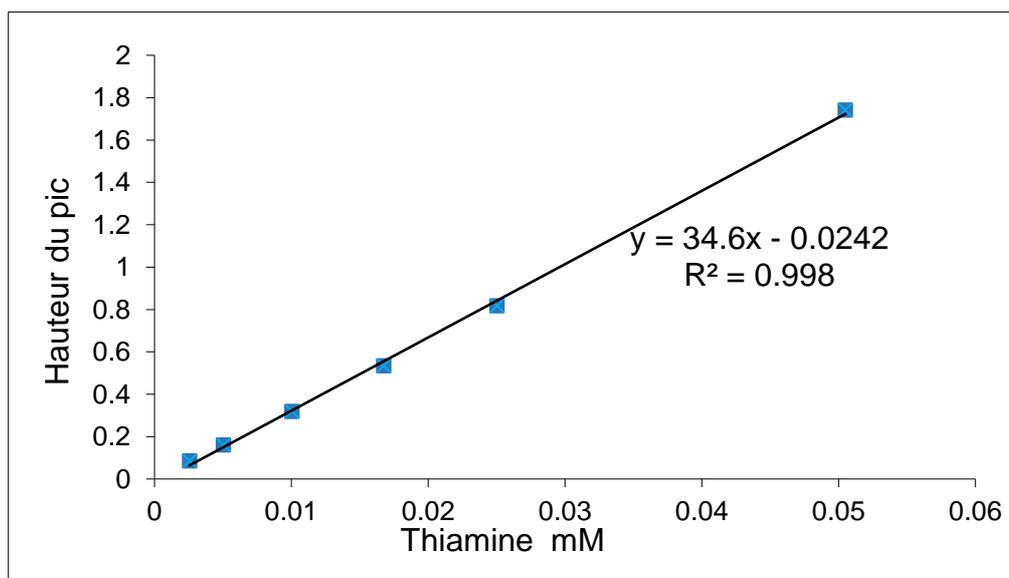


Figure 2-13 : Étalonage de la thiamine.

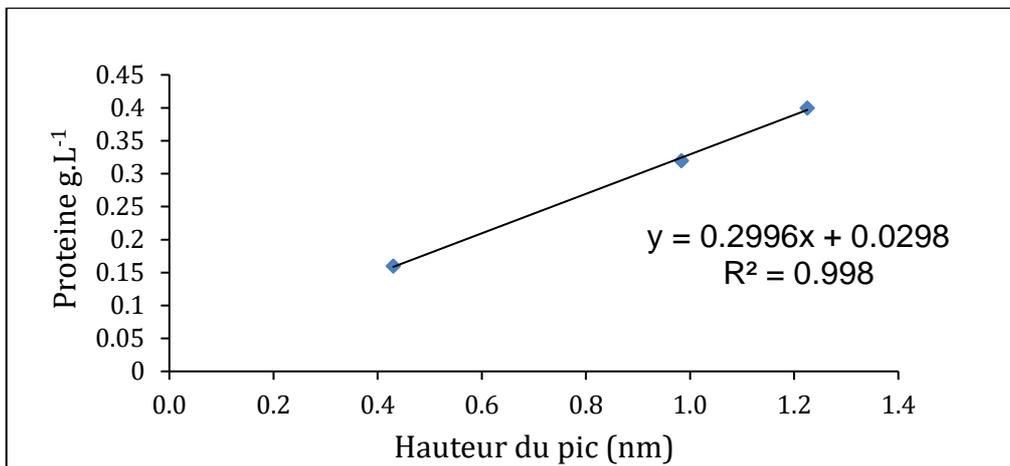


Figure 2-14 : Étalonnage de la protéine de lait.

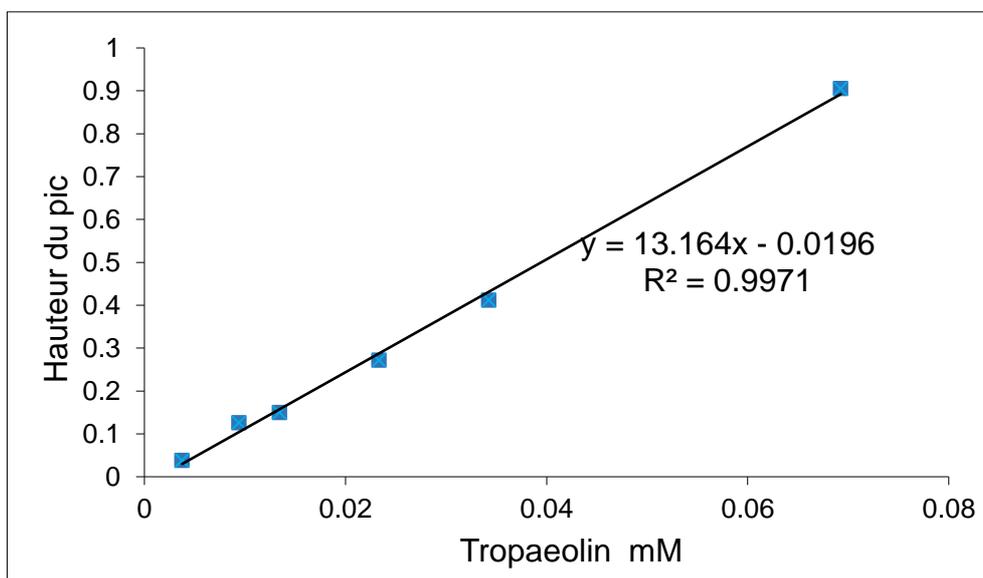


Figure 2-15 : Étalonnage de la Tropaeoline.

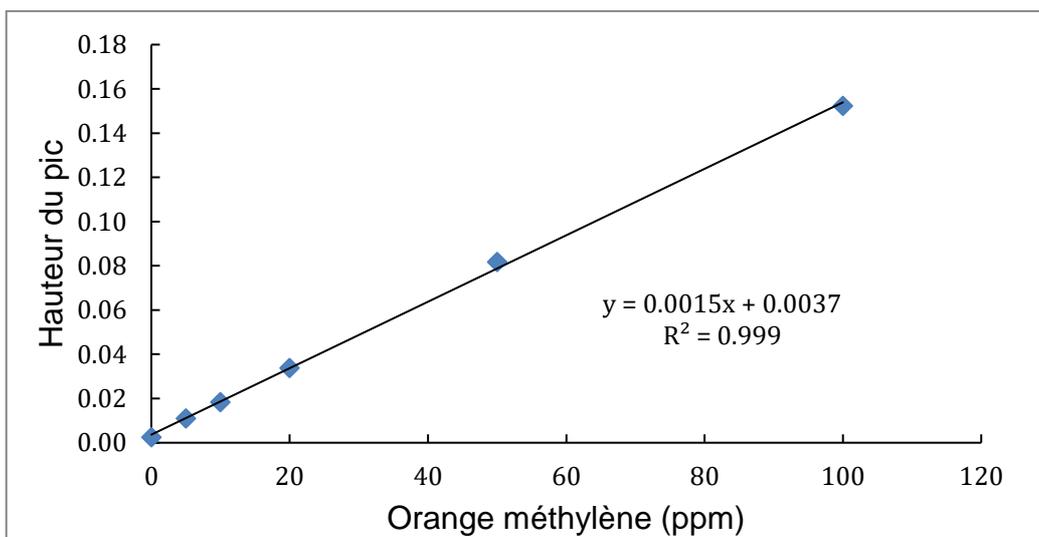


Figure 2-16 : Étalonnage de l'orange de méthylène.

Tableau 2-5 : Analyse UV des solutés.

Soluté	Longueur d'onde (nm)	Ligne de base (nm)
Tropaeoline O	385-390 ou 417-427	700-800
Thiamine	233-241	700-800
Orange de méthylène	558	700-800
Protéine de Lait	280	700-800

2.3.4.2. Turbidité

La turbidité est une mesure du degré auquel l'eau perd sa transparence en raison de la présence de particules en suspension. Plus il y a de solides en suspension dans l'eau, plus il semble trouble et plus la turbidité est élevée. La turbidité est considérée comme une bonne mesure de la qualité de l'eau. La turbidité a été utilisée pour évaluer la performance des membranes de microfiltration. Un turbidimètre portable (HACH 2100Q) a été utilisé pour mesurer la turbidité. La précision sur la mesure de la turbidité est de $\pm 2\%$.

2.3.4.3 Conductivité

Un conductimètre CRISON GLP 31 a été utilisé pour mesurer la conductivité des solutions. Avec un étalonnage de l'électrode à $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $12.88 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'électrode est en verre contenant une plaque de platine. La précision du conductimètre est inférieure à 1%.

2.3.4.4. pH

Un pH mètre CRISON GLP 21 avec une électrode Blue line Schott Instruments a été utilisé pour mesurer les pH des solutions. La précision du pH mètre est de ± 0.05 unité pH.

2.3.4.5. FTIR-ATR (lactose/lait)

Le lactose a été analysé en utilisant la mesure des spectres ATR-FTIR. Les spectres ATR-FTIR ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Jasco) FT / IR-4100 (cristal ZnSe, réflexion unique, angle d'incidence de 45° et diamètre de 1,8 mm). Les spectres ont été collectés de 600 à 3700 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} avec une moyenne de 128 scans. La bande d'absorption du lactose se situe à 1077 cm^{-1} . La droite d'étalonnage est présentée dans la figure 2-17.

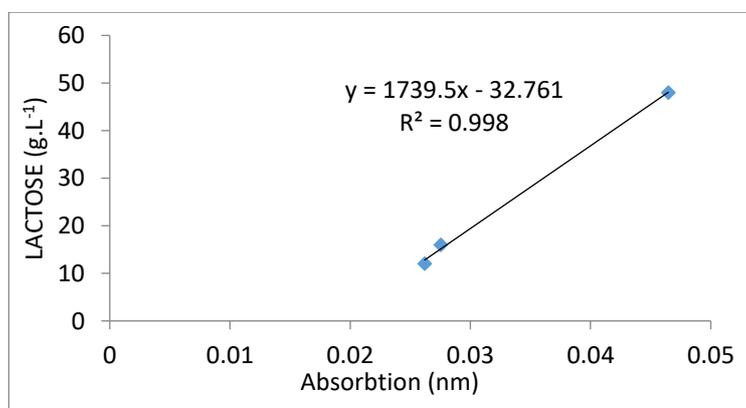


Figure 2-17 : Droite d'étalonnage du lactose.

Références du chapitre 2

- [1] M.H.D. Othman, N. Droushiotis, Z. Wu, G. Kelsall, K. Li, Dual-layer hollow fibres with different anode structures for micro-tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.002>.
- [2] Preparation of Graphitic Oxide | *Journal of the American Chemical Society*, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017> (accessed August 31, 2020).
- [3] A. Karim, B. Achiou, A. Bouazizi, A. Aaddane, M. Ouammou, M. Bouziane, J. Bennazha, S. Alami Younssi, Development of reduced graphene oxide membrane on flat Moroccan ceramic pozzolan support. Application for soluble dyes removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 1475–1485. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.055>.
- [4] Y. Hanafi, P. Loulergue, S. Ababou-Girard, C. Meriadec, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, A. Szymczyk, Electrokinetic analysis of PES/PVP membranes aged by sodium hypochlorite solutions at different pH, *Journal of Membrane Science*. 501 (2016) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.041>.
- [5] S. Aditya Kiran, Y. Lukka Thuyavan, G. Arthanareeswaran, T. Matsuura, A.F. Ismail, Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent, *Chemical Engineering Journal*. 286 (2016) 528–537. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.091>.
- [6] C. Hobbs, J. Taylor, S. Hong, Effect of surface roughness on fouling of RO and NF membranes during filtration of a high organic surficial groundwater, *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 55 (2006) 559–570. <https://doi.org/10.2166/aqua.2006.038>.
- [7] L. Gutierrez, A. Keucken, C. Aubry, N. Zaouri, B. Teychene, J.-P. Croue, Impact of operation conditions, foulant adsorption, and chemical cleaning on the nanomechanical properties of ultrafiltration hollow fiber membranes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 549 (2018) 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.003>.
- [8] E. J. Abbott and F. A. Firestone, Specifying Surface Quality — A Method Based on Accurate Measurement and Comparison, *Journal of Mechanical Engineering*. No. 55, 1933, pp. 569–572.
- [9] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Koch-Fluid-Systems-TFC-4820-HR-L.pdf>, consulted April 2021.
- [10] L. Le Petit, M. Rabiller-Baudry, R. Touin, R. Chataignier, P. Thomas, O. Connan, R. Péron, Efficient and rapid multiscale approach of polymer membrane degradation and stability: Application to formulation of harmless non-oxidative biocide for polyamide and PES/PVP membranes, *Sep. Purif. Technol.* 259 (2021) 118054, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118054>.
- [11] Atkinson, M. J.; Bingman, C. Elemental composition of commercial sea salts. *J. Aquaculture Aquatic Sci.* 1997, 8(2), 39-43.

Chapitre 3

« Elaboration of prototype GO membrane deposited on low-cost microfiltration membrane prepared from natural Moroccan Kaolinite »

|

Chapitre 3: Elaboration of porotype GO membrane deposited on low-cost microfiltration membrane, prepared from natural Moroccan kaolinite.

Au cours des dernières décennies, la membrane céramique est devenu de plus en plus répandu dans le traitement des eaux usées industrielles / municipales et le traitement de l'eau potable. Les caractéristiques avantageuses des membranes céramiques comprennent la résistance au colmatage, une bonne capacité de récupération, une stabilité chimique et une longue durée de vie [1].

Les matériaux céramiques utilisés pour la fabrication de la membrane sont essentiels pour déterminer la fonction et la performance de la membrane. La sélection des matériaux céramiques pour les membranes dans le traitement de l'eau n'est pas aléatoire, mais dépend de leurs propriétés physiques et chimiques, telles que l'hydrophilie, la microstructure (porosité et taille des pores), les stabilités chimiques et thermiques, la résistance mécanique et d'autres caractéristiques bénéfiques pour traitement de l'eau. En outre, la rentabilité est également un facteur à prendre en compte. L'alumine, la zircone, l'oxyde de titane, la silice et la zéolite... sont tous candidats couramment utilisés dans la production de membranes céramiques pour le traitement des eaux. Jusqu'à présent, les membranes céramiques commercialisées sont majoritairement fabriquées à partir d'alumine [2]. Cela est dû à ses excellentes stabilités structurelles, chimiques et thermiques. Cependant, la membrane céramique en alumine présente un inconvénient de température de frittage élevée (jusqu'à 1500 ° C) en raison duquel un compromis entre résistance mécanique et porosité doit être réalisé lorsque la membrane est fabriquée à partir de poudre d'alumine de taille micronique [3]. A cette température de frittage élevée, une grande quantité de chaleur est nécessaire en plus de la poudre d'alumine qui est elle-même connue pour être un matériau de coût élevé, rendant ainsi la membrane céramique extrêmement coûteuse.

De ce fait, un grand intérêt a été mis sur la préparation de membranes céramiques bon marché, en particulier en utilisant des argiles naturelles dans la préparation des membranes de microfiltration, car l'argile existe d'une manière abondante dans la nature. Il existe de nombreux types d'argiles sur terre comme le kaolin, l'argile jaune, l'argile rouge, et la bentonite... Toutes ces argiles ont des compositions différentes en fonction de la différence de leurs conditions géologiques.

Parmi tous les types d'argile, le kaolin a reçu l'attention la plus significative en raison de ses propriétés physiques, c'est-à-dire que le kaolin fournit une faible plasticité et des propriétés réfractaires élevées dans la membrane [4]. De plus, le kaolin présente un comportement hydrophile [5], ce qui est extrêmement recherché pour préparer des membranes pour la filtration des solutions aqueuses. Ainsi, la membrane de kaolin à faible coût offre un nouvel aperçu de diverses applications de séparation / purification telles que le traitement des eaux.

Le kaolin est un bon candidat pour la préparation des membranes céramiques poreuses en raison de son système cristallin, de sa composition chimique et de ses propriétés minéralogiques. Ces propriétés du kaolin nous ont poussé pour développer des membranes céramiques de microfiltration à faible coût.

Ce chapitre est scindé en deux parties :

L'objectif de la première partie est la fabrication d'une membrane de microfiltration plane, 5cm de diamètre à base d'argile kaolinite naturelle marocaine. Le but est la valorisation de l'argile kanolite, pour fabriquer une membrane de microfiltration à faible coût. La technique de fabrication utilisé est le pressage, l'amidon de maïs a été utilisé comme agent de porosité. La température de frittage a été fixée à 1100°C. Les membranes MF préparées ont été utilisé pour le prétraitement de l'eau de mer brute, et la clarification des effluents agro-alimentaires.

L'objectif de la deuxième partie est la préparation d'une membrane composite prototype d'oxyde de graphène. L'oxyde de graphène a été synthétisé et la membrane de microfiltration de kaolinite a été utilisée comme support de la couche de l'oxyde de graphène. Le but est de fabriquer une membrane avec des nanofeuille en oxyde de graphène et leurs applications dans la filtration des eaux chargées en colorant.

La première partie de ce chapitre a été publiée dans *Desalination and water treatment Journal* (Août 2020). Dans la deuxième partie, des essais de greffage de l'oxyde de graphène sur la membrane MF kaolinite ont été réalisés et des tests de filtration ont été effectués sur les membranes prototypes.

3.1 Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane made from natural kaolinite. Application of pretreatment of seawater desalination and wastewater

3.1.1. Introduction

As well known, oceans, seas, lakes and rivers cover approximately two thirds of the surface of the earth however only 3% water is fresh that is not equally distributed across the globe. On the hand, water demand rapidly increases due to development of industrial activities and eruption of human population [6]. Desalination of seawater could contribute to solve water issues. The main desalination technologies used are multi-effect distillation, thermal distillation and reverse osmosis. Nowadays, the most dominant technique is reverse osmosis due to its energy efficiency compared to the other technologies [7,8]. Desalination using reverse osmosis technology requires pretreatment of seawater in the upstream of reverse osmosis unit. It is critical for system life because the thin-film reverse osmosis membranes are subject to fouling by suspended matters presented in raw seawater that has a negative impact on the performance of reverse osmosis [9]. Microfiltration process could be suitable for pretreatment of seawater at low cost. Recently, several studies have been investigated microfiltration process for pretreatment of seawater desalination. Polysulfone microfiltration membrane was used for the removal of toxic micro-algae [10]. Yang et al. found that microfiltration process is an effective for enhancement of turbidity removal and filtration flux of seawater by applying coagulation [11]. In another work, Corral et al. found that reverse osmosis performance was more stable when microfiltration pretreatment was used [12].

In the past few years, significant efforts have been made to fabricate new ceramic membranes using cheaper materials instead of common industrial oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.) because these industrial oxides are expensive and they also need high sintering temperature. This makes commercial ceramic membranes more expensive. In order to reduce their cost, ceramic microfiltration membranes were manufactured using local geomaterials. For instance, natural pozzolan was used for fabrication microfiltration membrane which was used to treat textile effluent [13], bentonite clay was employed for preparation of microfiltration membrane and applied for industrial effluents treatment [14], natural perlite was used to fabricate ceramic membrane that was applied for treatment of industrial wastewater [15], and clay/phosphate mixture were employed for manufacturing microfiltration membrane for pretreatment of seawater desalination and industrial wastewater treatment [16]. Therefore, it was proved that using local and natural resources in preparation of low-cost membranes, is a promising approach.

Kaolinite has an unique physical properties such as high refractory and low plasticity [4]. In addition, kaolinite membrane has a hydrophilic behavior which is desired for to enhance the permeability [5]. Kaolin, quartz and calcium carbonate were used for preparation of microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from aqueous solutions [17]. Kaolin, quartz, sodium carbonate, calcium

carbonate, boric acid and sodium metasilicate were used to manufacture microfiltration membrane by wet route for application in chemical and biochemical processes [18]. Kaolin and starch was used to elaborate microfiltration membrane by extrusion for; solution containing dextran [19].

In order to improve the permeability, several pore-forming agents such as starch and carbon were used to control membranes properties [20]. Starch generates pores during the thermal treatment between 300 and 600 °C and it is considered as an appropriate porosity agent because it is cheap, environmentally friendly [21,22]. Referring to literature, some works were carried out using starch as porosity agent. For instance, 10 wt.% of starch was added to kaolin and phosphoric acid, and sintered at 1100 °C to elaborate membrane with 36.81% in porosity [23]. Alumina was mixed with 8 wt.% corn starch, and sintered at 1400 °C to elaborate membrane with porosity of 46% [24]. In other work, clay mixed with corn starch at 15 wt.% was sintered at 1200 °C to prepare membrane with 24% of porosity [25]. Furthermore, clay and 10 wt.% of corn starch was used and sintered at 950 °C to elaborate microfiltration membrane with 35.8 % of porosity [26].

Moroccan kaolinite was used to elaborate tubular support for microfiltration and ultrafiltration composite membrane. Saffaj et al. used kaolinite to manufacture tubular support by extrusion and sintering at 1225 °C [27]. The obtained support could not be directly used for microfiltration without deposition of supplementary membrane layer since its pore diameter appears relatively high (10.25 µm). To elaborate microfiltration ceramic membrane many processes can be used such as tape casting, slip casting, extrusion, freeze casting and pressing [28]. From these techniques, dry pressing is easier and faster method to elaborate ceramic membranes beside the fact that dry pressing is environmentally friendly since the process does not require water (the energetic benefit as there is no drying step) [15]. Furthermore, applying high pressure leads to obtain denser structure [29] and the increase of grains contact effectively contributes to the reduction of sintering temperature which is economically favorable [30].

The main purpose of this work is the elaboration of flat microfiltration membrane made from Moroccan natural kaolinite and starch. Flat membrane was obtained by uniaxial pressing method followed by sintering at 1100 °C. The effect of starch addition on properties of kaolinite membrane was investigated. The optimized membrane was applied for pretreatment of raw seawater for desalination and also for clarification of agro-food model effluent.

3.1.2. Experimental

3.1.2.1. Raw materials

Raw kaolinite was collected from Rabat region, Morocco. It should be mentioned that kaolinite used in this work was characterized in detail in previous study [27]. Chemical composition analysis showed that the sample is essentially constituted of 80.00 wt.% of silica and 12.09 wt.% of alumina beside of low amount of other oxides such as K₂O, TiO₂, CaO and Fe₂O₃ (**Table 3-1**). Cornstarch ((C₆H₁₀O₅)_n, Merck KGaA) was used as porosity agent.

Table 3-1: Chemical composition of raw kaolinite

Oxides	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₂
wt.%	80.00	12.09	1.00	0.50	3.73	1.21	0.06	1.21	<0.2

3.1.2.2. Preparation of kaolinite membrane

Kaolinite microfiltration membrane was obtained by dry route using a hydraulic press and sintering. The preparation process is illustrated in **Fig. 3-1**. As shown in the figure, kaolinite rock was crushed using ball mill to obtain small grains. The obtained powder was sieved through a sieve of 50 μm . Thereafter, clay powder was mixed with corn starch at different contents from 0 to 15 wt.%. The homogenized mixture was poured in cylindrical stainless steel mold and pressed up to 954 bar for 10 min. Finally, the flat disk obtained was sintered in a programmable oven (Nabertherm L9/13/P320). **Table 3-2** shows the composition of the prepared membranes.

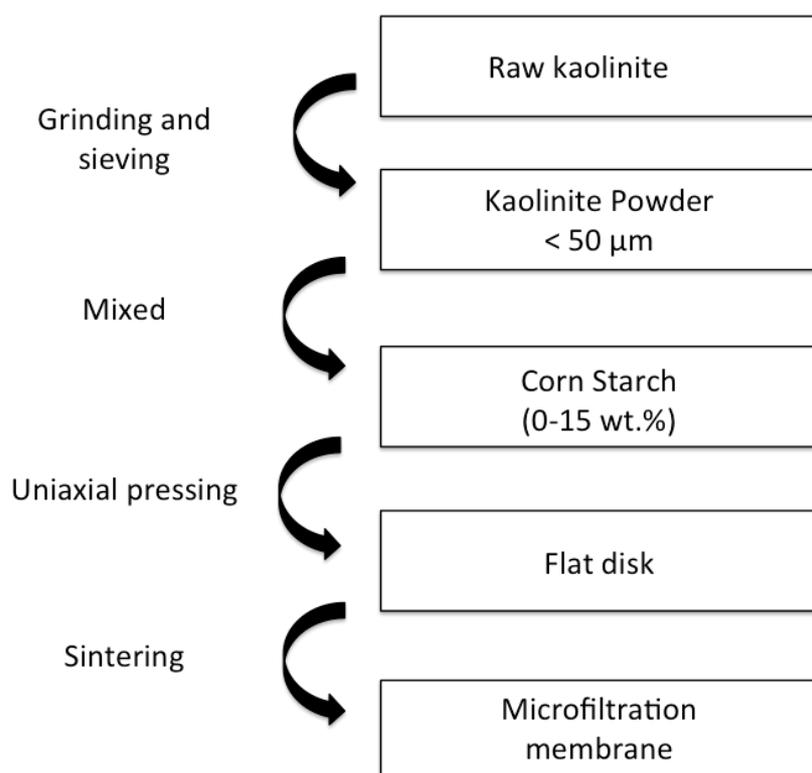


Figure 3-1: Membrane preparation process.

Table 3-2: Composition of the elaborated membranes

Membrane	Kaolinite (wt.%)	Amount of starch (wt.%)
M1	100	0
M2	95	5
M3	90	10
M4	85	15

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analyses (TGA) were performed in a SDT 2960 TA instrument. The sample was heated to 1100 $^{\circ}\text{C}$ in a Pt crucible in N_2 flowing (3 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) at heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The thermal analysis was used to establish adequate program for thermal treatment of green membranes (**Fig. 3-2**). The first plateau at 100 $^{\circ}\text{C}$ corresponds to removal of

residual moisture, this plateau is important to avoid cracks formation during the process [30]. The second plateau at 520 °C is to ensure the transformation of kaolinite structure to metakaolin, also for corn starch removal. Finally, the last plateau at 1100 °C is for consolidation of ceramic membranes.

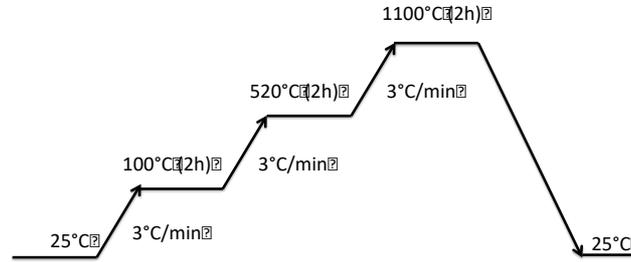


Fig. 3-2: Thermal treatment applied for kaolinite membranes synthesis.

3.1.2.3 Membrane characterization

A Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL IT 300 was used to study the morphology of membranes surface, structure of pores and possible defects on prepared membranes. ImageJ software (v.1.44e) was used to estimate the average pore size using SEM images.

The average pore size of the membranes was also estimated using Hagen-Poiseuille equation [31] (Eq. (1)):

$$d = 2 \sqrt{8 \cdot Jw \cdot \delta \cdot \frac{\tau}{P} \cdot \frac{\Delta X}{\Delta P}} \quad \text{(Eq. (1))}$$

Where d is the pore diameter (m), Jw ($m \cdot s^{-1}$) is the water flux, δ (Pa.s) represents the water viscosity, τ is the tortuosity factor, P (%) is the porosity of the membranes, ΔP (Pa) is the transmembrane pressure, and ΔX (m) is thickness of the membranes.

Mechanical strength of the membranes was carried out using a three point bending according to ASTM C674-88 method. The samples are rectangular (60 mm in length and 20 mm in width) with the same thickness as flat membrane. Three samples were used to measure the mechanical strength for each membrane.

Chemical resistance of the membranes was evaluated by weight loss in acidic and alkaline solutions using respectively HCl solution at pH 1.5 and NaOH solution at pH 13.0 for a period of seven days under atmospheric conditions. Membrane shrinkage was calculated using the following equation (Eq. (2)).

$$S = \frac{D_b - D_a}{D_b} \times 100 \quad \text{(Eq. (2))}$$

Where D_b and D_a are the diameter of the membrane before and after sintering respectively. Diameter was measured by Vernier caliper. Apparent density, water adsorption and apparent porosity were all measured according to ASTM C373-88 method.

3.1.2.4. Filtration tests

Filtration experiments were performed using microfiltration pilot in dead-end filtration mode at low pressure from 0 to 0.12 bar at room temperature (**Fig. 3-3**). The filtration area of the membrane is 5.3 cm². The membrane was soaked in bidistilled water for 24 h before any filtration experiment.

The permeability L_p (L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹) at room temperature of the membranes was determined using bidistilled water. Besides, membrane performance was evaluated by clarification of two feed solutions:

- (A) Raw seawater that was collected from Atlantic Ocean near Mohammedia city, Morocco. The sample was prefiltered through a sieve of 50 μm to remove the larger particles;
- (B) Agro-food model effluent with high turbidity that was prepared by dispersing corn starch in water (0.5g.L⁻¹).

Further characteristics of the two feed solutions are summarized in Table 3. Feed (A) is characterized by a high conductivity of 51mS.cm⁻¹ due to the seawater salts, while the solution (B) is characterized by a high turbidity of 444 NTU due to the presence of suspended corn starch.

Table 3-3: Characteristics of the feed solutions

Parameters	Raw sea water (A)	Agro-food model effluent (B)
pH	7.7	5.53
Conductivity (mS.cm ⁻¹)	51	0.0096
Turbidity (NTU)	6.3±0.1	444±6
COD (mg.L ⁻¹)	5.9	-

Filtration experiments were made at 0.12 bar for 2 h. Turbidity, chemical oxygen demand (COD), pH and conductivity of the permeate were measured every 20 min. A portable turbidimeter (HACH 2100Q) was used to measure the turbidity. The accuracy on turbidity measurement is ± 2%. Retention of turbidity was calculated by following equation (Eq. (3)).

$$R = \left(1 - \frac{T_p}{T_f}\right) \times 100 \quad \text{(Eq. (3))}$$

Where T_p and T_f are the turbidity of permeate and feed solutions respectively. pH was measured using a Fisher Scientific Accumet Basic AB15 pH meter and conductivity was measured with Meter Model 101 (Orion Research, Cambridge, Ma, USA). COD was determined according to Fujimori et al. method [32].

After the filtration experiments of the two feed solutions, the membranes were washed with bidistilled water for 20 min, after that water flux was performed. The flux recovery ratio (FRR) was calculated by following equation (Eq. (4)).

$$FRR = \left(\frac{J_{p,b}}{J_{p,a}}\right) \times 100 \quad \text{(Eq. (4))}$$

Where $J_{p,a}$ $J_{p,b}$ are the water flux before and after the experiment respectively.

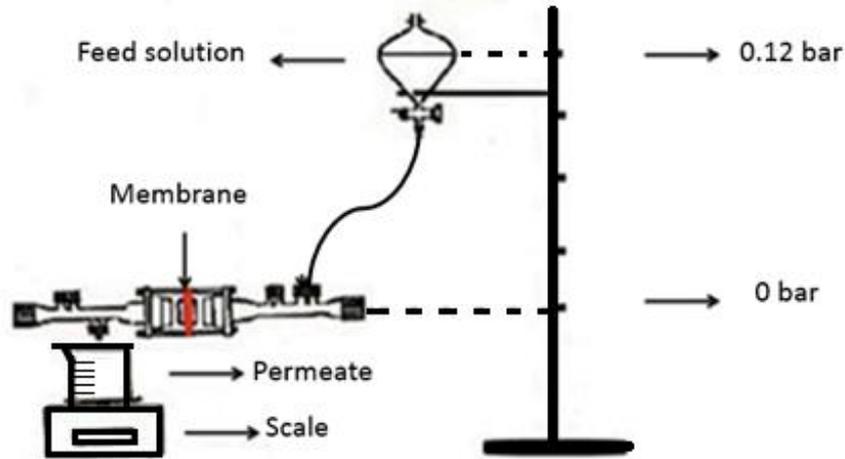


Fig. 3-3: Microfiltration setup.

3.1.3. Results and discussion

3.1.3.1. Thermal analysis of kaolinite

The thermal analysis profiles (TGA and DTA) are shown in Fig. 3-4. The total weight loss of the raw material was approximately 3 wt.% from 0 to 1100 °C. TGA shows that there are basically two weight losses. The first weight loss begins from 25 to 250 °C, it is mainly due to the physisorbed water. The second begins from 400 to 620 °C. It is corresponded to dehydroxylation of kaolinite [33].

Differential thermal analysis (DTA) shows thermal behavior of kaolinite. The peak at 570 °C is endothermic and it is corresponded to dehydroxylation reaction in which the kaolin is turned to amorphous metakaolin phase according to Eq. (5) [34]. The peak located between 900 and 950 °C is exothermic that is corresponded to spinel crystallization [1].

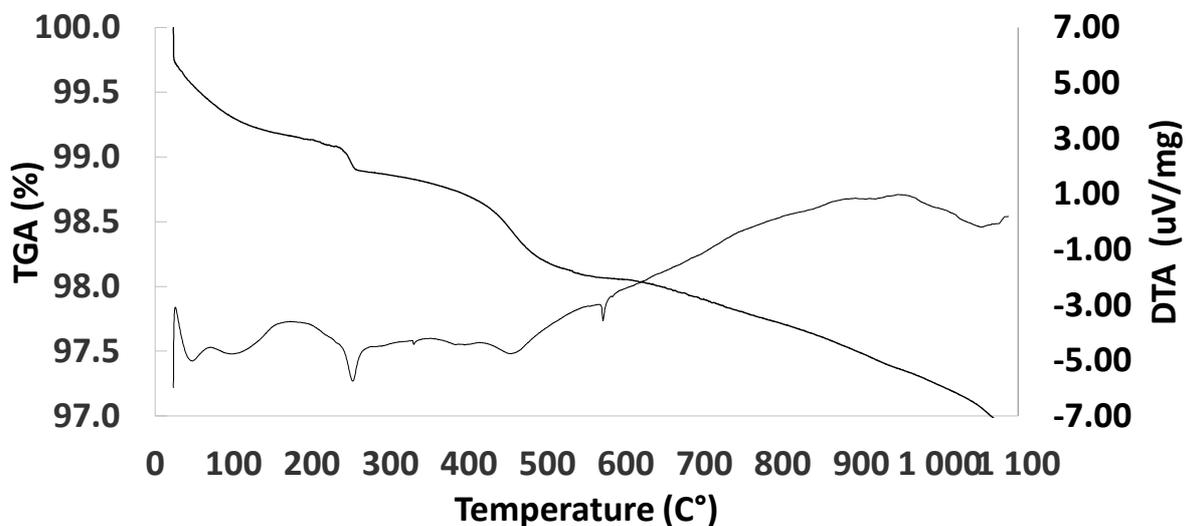
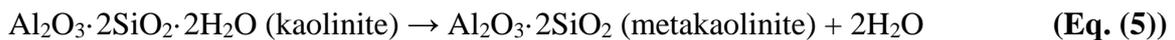


Fig. 3-4: TGA and DTA analyses.

3.1.3.2. Characterization of kaolinite membrane

3.1.3.2.1. Visual inspection and shrinkage

As shown in Fig. 3-5, the membranes color had changed during the thermal process from grey to brown. It is highly probable that Fe_2O_3 and TiO_2 are responsible for this color change. During the thermal process, their oxidation led to darker color. After sintering at 1100°C , shrinkage increased weakly from 6.9 to 7.0% as the added amount of starch increased from 0 to 15 wt.% due to densification phenomenon.

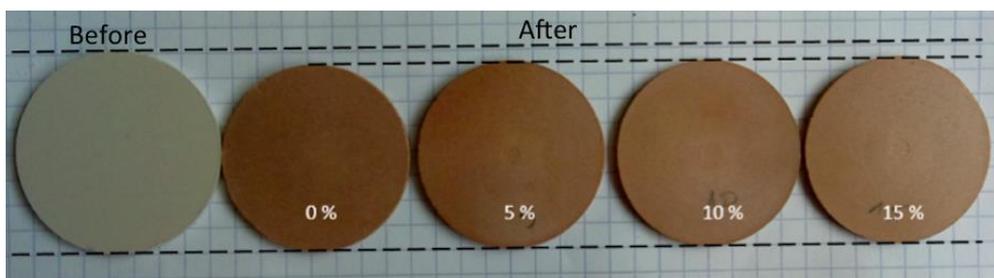
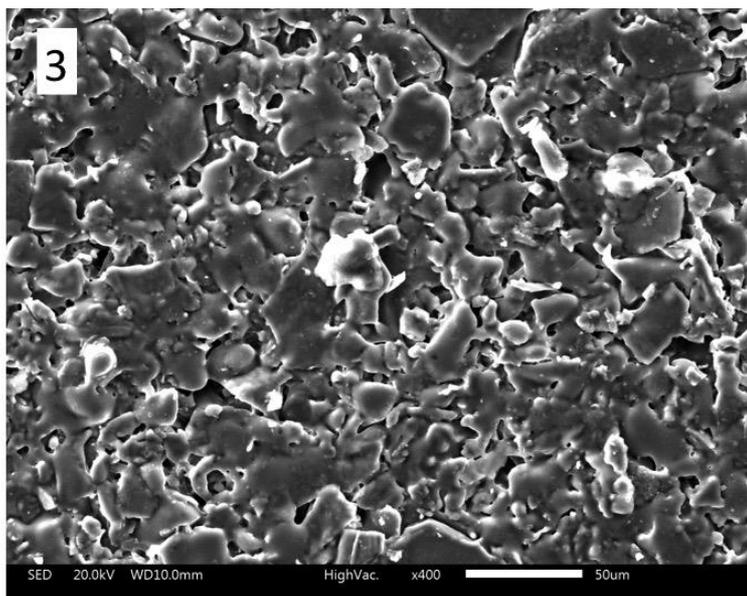
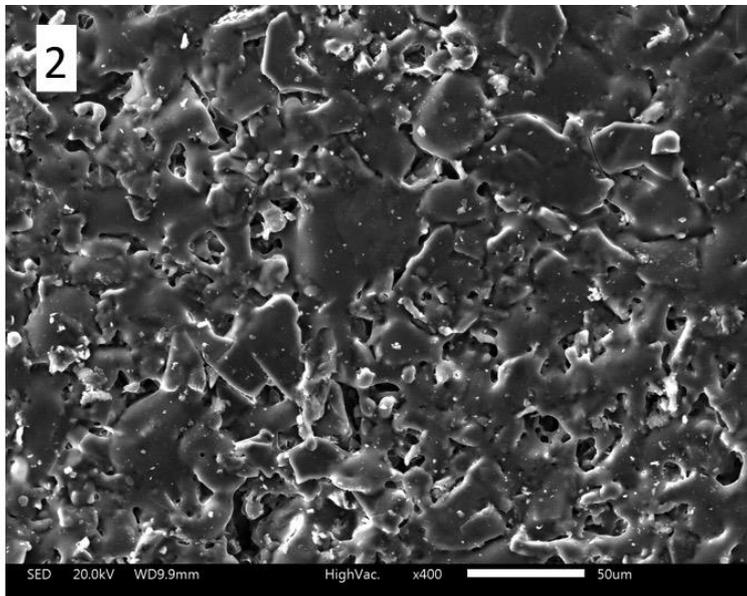
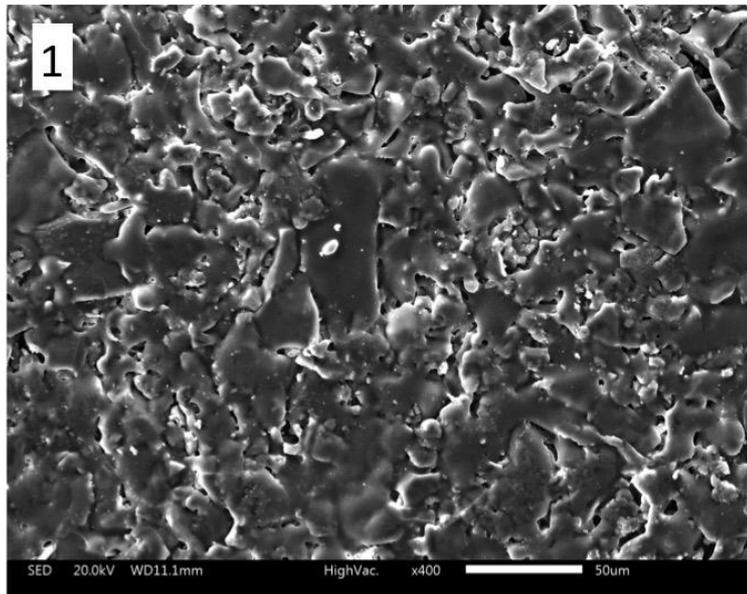


Fig. 3-5: Views of obtained membrane before and after sintering.

3.1.3.2.2. Surface characterization

SEM characterization was used to evaluate densification and surface morphology of kaolinite membranes prepared with different starch contents (0-15 wt.%). As shown in **Fig. 3-6**, prepared membranes present good consolidation. In addition, the surface of the membranes seems homogeneous and it is free of cracks. Therefore, the addition of starch affected the surface morphology of the membrane, when the starch was added which it contributes in enhancement of porous microstructure of prepared membranes. A progressive increase of pore size and pores number can be seen when the percentage of starch increases. When the percentage of starch increased the connectivity between pores increased as well, and led to an open porosity to reach its maximum at 15.wt%. Similar results were found by other researchers using starch in the preparation of porous ceramics [35][36].



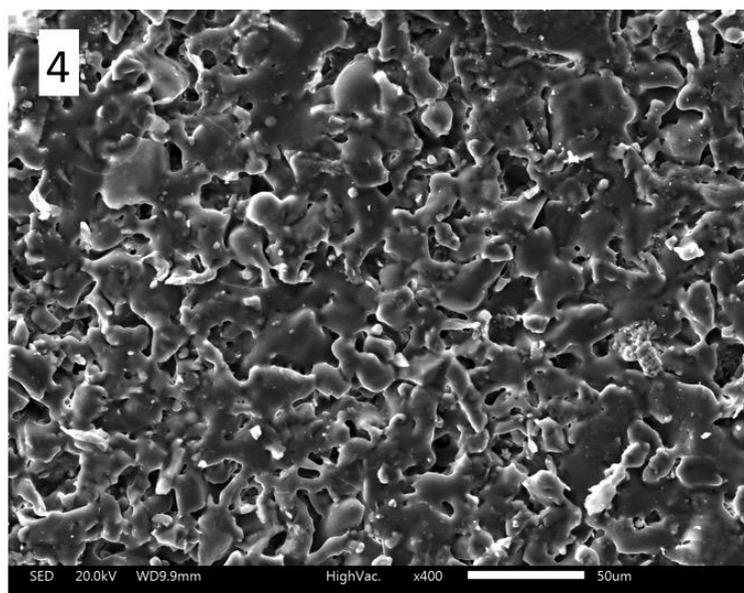


Fig. 3-6: SEM images of kaolinite membrane containing: (1) 0 wt.%; (2) 5 wt.%; (3) 10 wt.%; (4) 15 wt.% of starch.

3.1.3.2.3. Pore size

3.1.3.2.3.1. Average pore size measured from SEM characterizations.

SEM pictures were used to estimate the average pore diameter of prepared membranes using ImageJ software. **Fig. 3-7** shows the pore size diameter of the prepared membranes. The estimated pore size was $2.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ and remained fix when the amount of starch increased from 0 to 10 wt.%. However, the pore size increased to $3.6 \mu\text{m}$ when maximum of corn starch (15 wt.%) was used.

3.1.2.3.2. Pore size estimation using Hagen-Poiseuille method

The average pore size of membrane was also estimated using Hagen-Poiseuille method. As it can be seen in Fig.7, the pore size of the membranes increased when the amount of the added starch increased. The pore size of the membranes prepared with 0; 5; 10 and 15 wt.% of starch are respectively 1.9, 2.1, 2.3 and $3.4 \mu\text{m}$. The average pore size slightly increased from 1.9 to $2.3 \mu\text{m}$ when the amount of starch increased from 0 to 10 wt.% and it exponentially increased to $3.4 \mu\text{m}$ when the amount of the added starch increased to 15wt.%. The average pore size obtained from Hagen-Poiseuille method shows a slight increase when the amount of the added starch increased from 0 to 10 wt.% unlike that obtained by ImageJ method.

During the sintering process the clay fills in the open space of the material by moving through the contact points. When the corn starch is added it manages to leave more open spaces inside the material, this phenomenon leads to larger pore size and higher porosity in the sintered material. When the percentage of starch was 15 wt.%, the amount of starch became important in the mixture, and it leads to a higher connectivity between pores. During the sintering process, starch leaves more open spaces leading to the exponential increase of pore size. The similar result was found by other authors [37,38].

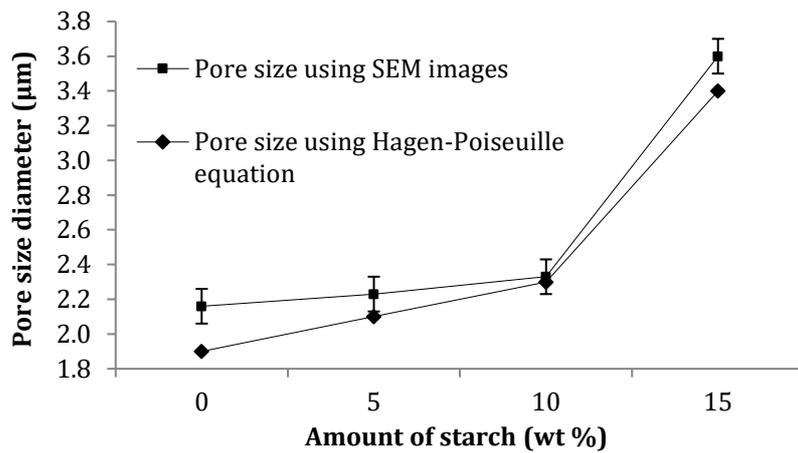


Fig. 3-7: Average pore size of kaolinite membrane vs starch addition.

3.1.3.2.4 Apparent porosity and water adsorption

As shown in **Table 3-4**, the apparent porosity increased from 12.3 ± 0.9 to $58.6 \pm 3.4\%$ when starch percentage increased from 0 to 15 wt.%. This important rise implies the fact that starch is pore former. When membranes were sintered, the combustion of starch leads to pores creation. From **Table 3-4**, we can observe that water adsorption also increased from 5.8 ± 0.4 to $32.4 \pm 1.9\%$ when the percentage of starch increased from 0 to 15 wt.%. The increasing of apparent porosity is linked to the increasing of water adsorption when starch is added. Apparent density barely decreased with the addition of starch from 2.12 ± 0.03 to 1.81 ± 0.02 . This decrease is due to pore creation when starch is burn. Similar results were found by other authors using different clays with starch [26,39].

Table 3-4: Starch effect on apparent porosity, water adsorption and apparent density.

Amount of starch (wt%)	Apparent porosity (%)	Water adsorption (%)	Apparent density
0	12.3 ± 0.9	5.8 ± 0.4	2.12 ± 0.03
5	25.3 ± 2.7	12.1 ± 1.4	2.10 ± 0.04
10	40.0 ± 2.5	20.3 ± 2.0	1.98 ± 0.09
15	58.6 ± 3.4	32.4 ± 1.9	1.81 ± 0.02

3.1.3.2.5. Mechanical resistance

From **Fig. 3-8**, it can be seen that the increasing of starch percentage leads to lower mechanical strength. Mechanical strength decreased from 23.3 ± 0.6 to 18.4 ± 0.5 MPa as the amount of starch increased from 0 to 15 wt.%. The addition of porosity agent leads to reduce mechanical strength due to the increase of apparent porosity and pore volume of the material. Mechanical resistance and apparent porosity are inversely linked. In the case of starch addition, mechanical strength decreases when apparent porosity increases.

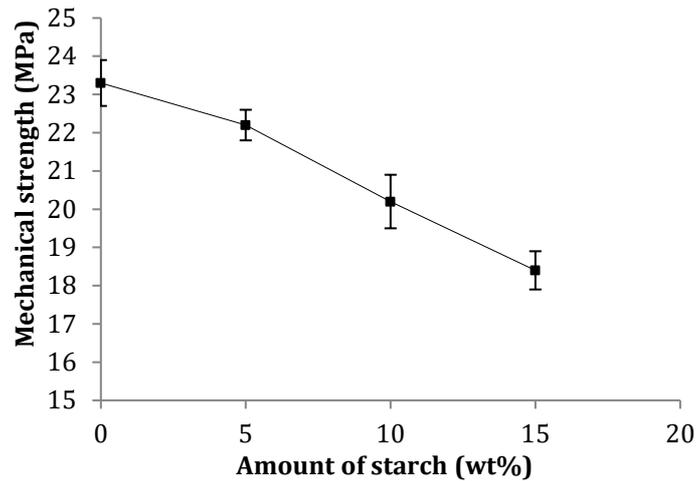


Fig. 3-8: Mechanical strength of the elaborated membranes.

3.1.3.2.6. Water permeability

Water permeability L_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) of prepared membranes was measured at room temperature using bidistilled water in dead-end filtration in the range 0-0.12 bar. **Fig. 3-9** presents permeate flux as function of transmembrane pressure. The permeability of kaolinite membranes prepared with 0, 5, 10 and 15 wt.% of starch are respectively 153; 1151; 2129 and 3589 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ with an accuracy of $\pm 5\%$. As shown in Fig. 9, the addition of starch has a direct impact on permeability since starch addition expands pores and increases the flux of the membrane.

During the sintering process, the combustion of starch leads to pores creation. Higher amount of added starch causes higher the interconnection between pores. The interconnection between pores becomes accessible to fluid leading to higher permeability. The permeability of commercial ceramic membranes is reported to be higher than 50 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ [40]. Generally, the permeability depends on the pore size of the membranes. Commercial ceramic microfiltration membranes with pore size range from 0.5 to 10.0 μm have permeability between 300 to 50,000 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ [41].

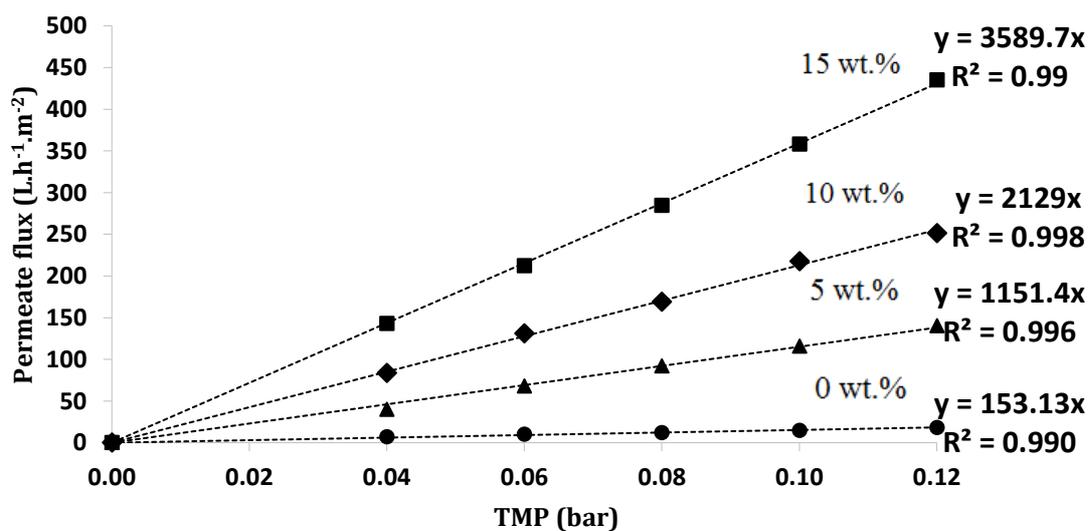


Fig. 3-9: Water permeability of the elaborated membranes.

Water permeability, mechanical strength and pore size diameter are the effective characteristics to take in consideration in order to choose the optimized membrane. The chosen membrane should not have the highest pore size otherwise it will have the lowest selectivity. The optimized membrane should also have highwater permeability and high mechanical strength. The membrane with 15 wt.% has the highest value of permeability. On the other hand, membranes prepared with 0 and 5 wt.% of starch have good mechanical resistance and small pore size diameter but their water permeability is low compared to the membrane prepared with 10 wt.% of starch. Thus, the membrane with 10 wt.% is considered as the optimized membrane and selected for further characterization such as chemical resistance and filtration experiments. **Table 3-5** reports characteristics of optimized membrane and other ceramic membranes reported in literature. The amount of added porosity agent and sintering temperature are strongly affected mechanical resistance, porosity and pore size of ceramic membrane. The porosity optimized membrane (40%) is in concordance with porosity of the reported works that is between 24 to 46%. The mechanical strength is also relatively in a good agreement with the other works, only one work has been reported a better mechanical strength (27 MPa) but the membrane has lower porosity (24%). As cited before, mechanical strength and apparent porosity are inversely linked. In other words, the more mechanical strength is higher the more porosity is lower. Furthermore, the water permeability of optimized kaolinite membrane is so promising in comparison with other membranes reported in **Table3- 5**.

Table 3-5: Characteristics of optimized kaolinite membrane and some ceramic membranes reported in literature.

Material	Sintering temperature (°C)	Water Permeability Lp (L.h-1.m-2.bar-1)	Mechanical resistance (MPa)	Porosity (%)
Present work	1100	2129	20.2	40
Kaolin+ phosphor + acid + starch (10 wt.%) [23]	1100	31.39	11	36
Quartz + calcite (15 wt.%) [24]	1375	16000	17	42
Alumina corn starch (8 wt.%) [25]	1400	-	15.47	46
Ball clay +corn starch (15 wt.%) [26]	1200	0	27	24
Clay + corn starch (10 wt.%) [27]	950	620	14	35.8
Pozzolan + starch (10wt.%) [40]	950	1200	16	34

3.1.3.2.7. Chemical resistance

During filtration, membrane fouling can be a serious problem, which it requires periodical cleaning.

Generally, chemical cleaning is carried out using alkaline and/or acid solutions. Therefore, the membrane must have a good chemical stability to avoid its degradation when cleaning or disinfecting solutions are applied. To evaluate its chemical resistance, the optimized membrane was dipped in acidic (HCl at pH=1.5) and basic (NaOH at pH=13) solutions for seven days under atmospheric conditions. Fig. 3-10 shows weight loss as a function of time. In the alkaline solution, the weight loss after seven days is 0.23 wt.% while it is only 0.06 wt.% in acidic solution for the same period of time. It can be concluded that the membrane is relatively more stable in acid solution than alkaline solution. However, weight loss of 0.23 wt.% observed in acidic medium is insignificant. Therefore, kaolinite membrane shows an excellent chemical resistance that is typical for commercial ceramic membranes [1].

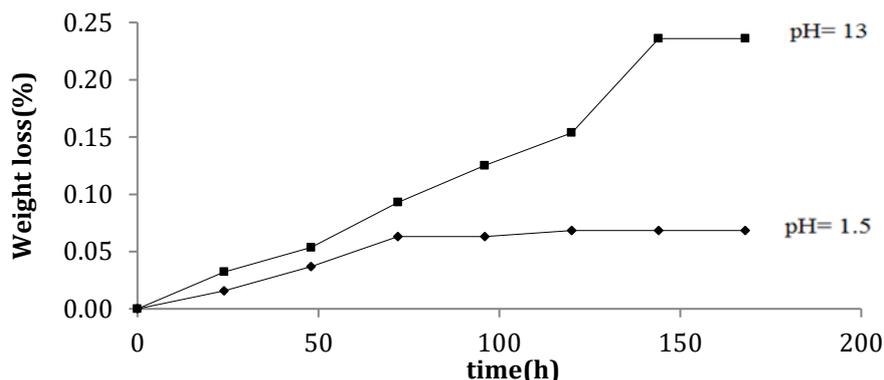


Fig. 3-10: Weight loss of optimized kaolinite membrane in acid and alkaline solutions at room temperature.

3.1.3.3. Filtration experiment

The performance of kaolinite membrane was evaluated by dead-end filtration at 0.12 bar during 2 h at room temperature. **Fig. 3-11** shows the flux versus filtration time during three steps of filtration: (i) filtration of water during 30 min, (ii) filtration of effluents A and B during 120 min and (iii) filtration of water during 30 min after membrane cleaning using bidistilled water. For feed (A), the permeate flux decreased from 255 to 125 L.h⁻¹.m⁻² during the first minutes and then the flux is relatively stable at 119 L.h⁻¹.m⁻². For feed (B), the permeate flux decreased from 255 to 75 L.h⁻¹.m⁻² in the first 20 min, then, weak flux decrease is observed after 120 min of filtration (final flux is 68 L.h⁻¹.m⁻²). The observed flux decrease for both feed is attributed to the fouling phenomenon that is resulted from deposition and accumulation of suspended particles on the membrane surface and/or inside of pores. These phenomena are accentuated when dead-end mode is applied [32]. In the present conditions, different fouling intensities are observed for both feeds. Thus, final permeate flux of feed (A) is almost two times higher than feed (B). This can be explained by the different in physicochemical properties of two feeds.

However, after membrane cleaning, water flux is increased and found to be 192 L.h⁻¹.m⁻² for feed (A) and 163 L.h⁻¹.m⁻² for feed (B). FRR was calculated for both feeds and it is found that FRR is equal to 75.3 and 63.9% respectively for feed (A) and (B). A higher FRR refers to good antifouling property. Therefore, it can be concluded that membrane is less fouled by filtration of feed (A) in comparison with filtration of feed (B). This is due to the fact that many complications during the filtration such as blockage, plugging of pores and because of the cake layer formation on the membrane surface [42].

Fig. 3-12 shows the evolution of turbidity for both feeds during filtration time. Turbidity rejection is

73.2 and 99.6% respectively for feed (A) and (B). The membrane can eliminate almost all the suspended particles presented in feed (B) and significantly reduce the turbidity of raw seawater from 6.3 ± 0.1 to 1.6 ± 0.1 NTU. Generally, turbidity of seawater is related to colloidal particles and marine organisms. High turbidity is likely responsible for fouling of reverse osmosis membranes in seawater desalination process [9].

COD rejection was found to be 49.6% for raw seawater (feed (A)), it decreased from 5.9 to 2.93 mg.L^{-1} . COD is related to organic and inorganic substances, reducing these substances from seawater might reduce fouling of reverse osmosis membranes. In addition, the conductivity and pH of both feeds are remained constant during the filtration.

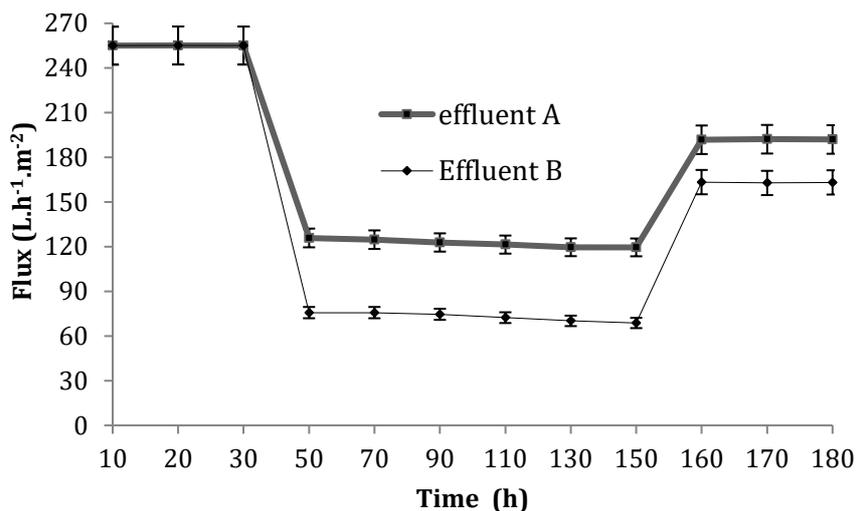


Fig. 3-11: Variation of permeate fluxes of feeds (A) and (B) as a function of time at 0.12 bar.

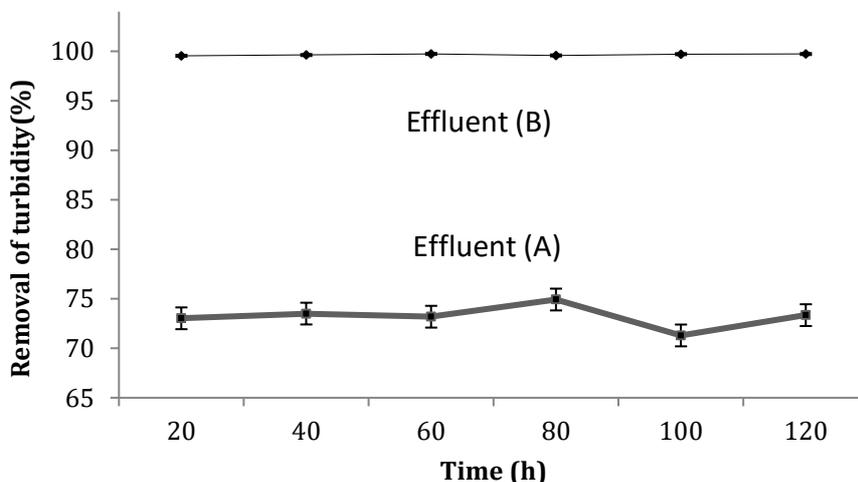


Fig. 12: Variation of turbidity of feeds (A) and (B) as a function of time at 0.12 bar.

3.1.4. Conclusion

This work describes the preparation of flat ceramic microfiltration membrane made from Moroccan natural kaolinite and starch. Starch was used as porosity agent in the optimization of membrane properties in terms of porosity, permeability and mechanical strength. Different percentages of starch (0-15 wt%) were used to optimize the membrane features. This work shows that there is a direct link

between the amount of added starch and some physical properties of kaolinite membrane. The addition of starch increased the permeability and the porosity of the membrane; however, it decreased the mechanical strength. On the other hand, this work showed that when the amount of starch is exceeded 10 wt.% its influence pore size diameter that is become obvious. The membrane with 10 wt.% of starch was considered as optimized membrane. It has an average pore size of 2.3 μm , a porosity of 40%, a permeability of 2129 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ as well as good mechanical strength and chemical stability. The optimized membrane was tested in filtration and showed potential results in turbidity and COD rejections of raw seawater. It was reduced the turbidity by 73.2% and the COD by 49.6 %. In addition, the microfiltration membrane could remove practically all turbidity (99.6%) of agro-food model.

Finally, it was demonstrated that natural kaolinite could be used for preparation microfiltration ceramic membrane by dry route. Besides, the filtration tests proved that this membrane could found industrial applications due to its low cost materials and its filtration performance.

3.2 Elaboration des membranes d'ultrafiltration en oxyde de graphène sur supports à base d'argile marocaine, kaolinite.

3.2.1 Introduction

La membrane céramique de microfiltration élaborée a été utilisée comme support pour préparer les membranes d'ultrafiltration en oxyde de graphène. La membrane de MF fournirait un support mécanique. En effet, un matériau à faible coût serait un avantage pour diminuer le coût global de la membrane composite. Le choix de l'oxyde de graphène a été dicté par ces propriétés liées au transport de molécules d'eau et à sa forte hydrophilie. Mais aussi par ça facilité de greffage dans les supports céramiques. Cette partie résume l'élaboration de membranes d'oxyde de graphène d'ultrafiltration, l'oxyde de graphène a été greffé sur la membrane kaolintie de microfiltration par spin-coating. Les membranes ont été testées dans les conditions d'ultrafiltration sur un pilote à échelle laboratoire avec une pression entre 1 et 4 bar, les performances des membranes ont été caractérisé par le flux d'eau et la rétention d'orange de méthylène.

3.2.2 Oxyde de graphène.

Le graphène, un allotrope de carbone hybridé sp^2 composé de nanofeuillé. L'oxyde de graphène (GO) est une forme oxydée de graphène contenant des groupes fonctionnels hydrophiles permettant une production plus facile en grandes quantités et à de plus faibles coûts comparer au graphène. Certains des avantages les plus importants de l'utilisation de GO sont sa capacité à être utilisé comme additif lors de la fabrication de matériaux nanocomposites où le graphène seul ne peut pas être utilisé directement [43,44].Le graphène, lorsqu'il est utilisé directement, subit un réemballage considérable médié par des interactions π - π et hydrophobes-hydrophobes entre les feuilles, ce qui entraîne une séparation de phase néfaste du graphène dans le nanocomposite. Les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène (hydroxyle, époxy, carbonyle et carboxyle) sur GO fournissent une grande stabilité aux feuilles pour permettre une meilleure incorporation et une distribution uniforme dans le nanocomposite [45,46].

3.2.3 Caractérisation de l'oxyde de graphène

La diffraction des rayons X (EDX) est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits synthétisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes soient arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

L'OG a été caractérisé par EDX avant son utilisation pour évaluer sa qualité. La Figure 3-13 présente les schémas de diffraction DRX du graphite et oxyde de graphène. Dans les diffratogrammes on peut voir une raie intense qui caractérise le graphite à $2\theta = 27^\circ$ cette raie décrit l'espacement interplanaire de 3,30 Å. Dans le cas de l'oxyde de graphène cette raie a été déplacé vers $2\theta = 11^\circ$ et on remarque aussi que la raie du GO est plus large que la raie du graphite avec une distance interreticulaire de 8,04 Å, ce qui correspond à la diffraction (002), cette diffraction confirme la grande pureté de l'oxyde de graphène synthétisé [48].

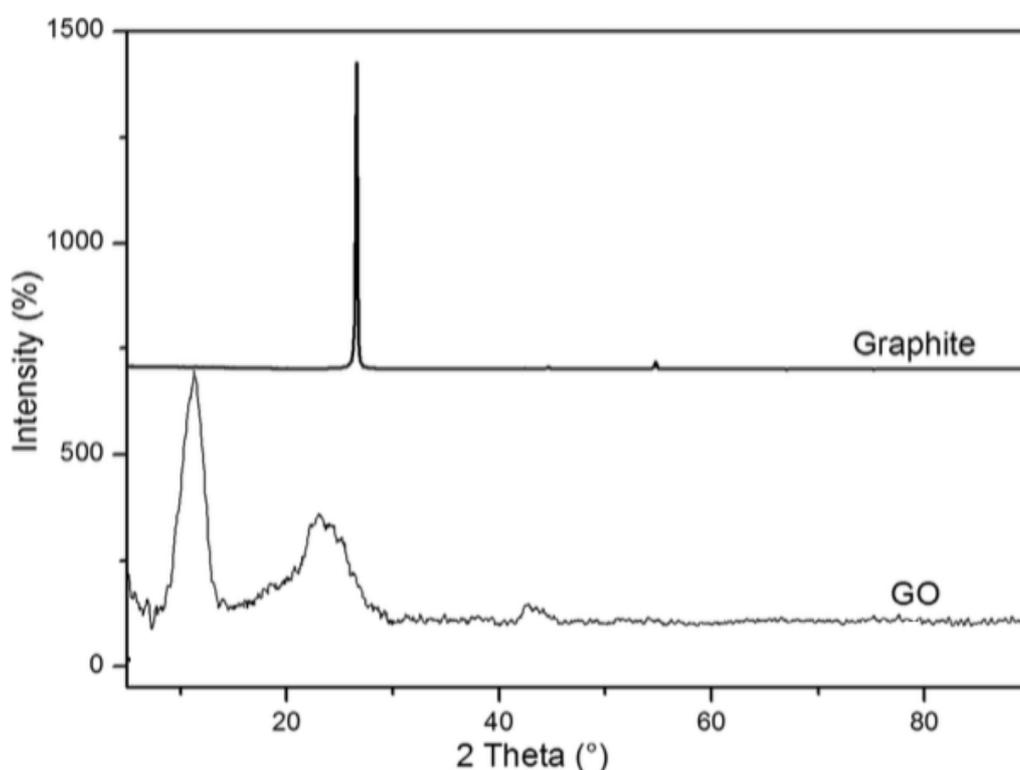


Figure 3-13 : Analyse EDX de l'oxyde de graphène.

3.2.4 Greffage de l'oxyde de graphène sur la membrane MF en kaolinite.

Le greffage est l'une des nouvelles façons de lier des nanoparticules à un matériau organique ou inorganique. Cette approche consiste à créer une liaison covalente entre les groupements hydroxyles du support et du composé afin de modifier les propriétés de la membrane. Le greffage chimique de nanomatériaux dans des membranes céramiques est un processus de formation de couches minces sur la surface de support. La surface du support est fonctionnalisée par une liaison covalente entre les groupements hydroxyle de la surface du support céramique et le composé. La fonctionnalisation modifie les propriétés physiques et chimiques du matériau produit. Les agents de greffage sont divers tels que le perfluoroalkylsilane, le vinyltriéthoxysilane, le tétrakis- (vinyl diméthylsiloxyl) silane, et

l'alcoxy silane. Un des agents les plus largement utilisés dans le greffage d'oxyde de graphène et de glymo (3-glycidoxypropyl triméthoxysilane), le glymo est très efficace pour empiler des feuilles d'oxyde de graphène sur un matériau céramique ou polymère car il possède des chaînes contenant des fonctions époxy et trialkoxysilane [49]; ces chaînes peuvent former des liaisons covalentes avec la surface du support membranaire. Pour ce faire, le monomère trialkoxysilane joue un double rôle (voir fig. 3-14): subir la polymérisation sol-gel des groupements alcoxy et aussi durcir la fonctionnalité époxy, le réseau hybride est donc formé avec des liaisons covalentes entre les deux phases inorganique et organique [50].

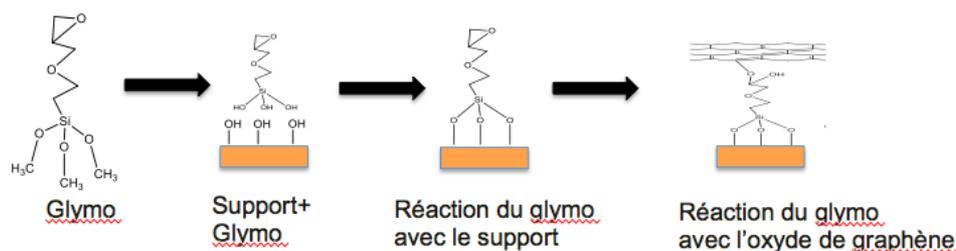


Fig. 3-14 : Etapes du greffage de l'oxyde de graphène sur des membranes céramiques.

3.2.5 Elaboration de la membrane d'UF en oxyde de graphène.

Le support de kaolinite a d'abord été mis sous ultrason pendant 30 min pour éliminer les particules de kaolinite résiduelles et la poussière. Le support a ensuite été placé dans une solution d'HCl (0,01 M) pendant 15 min afin d'activer les sites hydroxyles, puis séché une nuit à 100 ° C. Ensuite, Le support a été mit dans un autoclave en acier inoxydable (100 ml) contenant 0,05 M de GLYMO dans l'éthanol pendant 30 minutes à 40°C. La concentration du glymo a déjà été optimisée dans une étude faite dans notre laboratoire [51]. Après cela, l'autoclave a été refroidi à température ambiante et le support modifié a été chauffé à 110 ° C pendant 4 h. Le GO a ensuite été greffé sur une face du support modifiée par la méthode de spin-coating, trois solutions GO ont été utilisées comme barbotine ; 0,5 g.L⁻¹; 1,0 g.L⁻¹; 1,5 g.L⁻¹. Avant l'utilisation des solutions GO, un traitement aux ultrasons pendant 2 h est effectué. Les conditions de revêtement par centrifugation ont été optimisées lors de travaux de laboratoire précédents [51]. Vitesse de rotation 60 tr.min⁻¹ ; 10 gouttes de suspension par minute pour un total de 10 minutes. Enfin, les membranes ont été séchées à 60 ° C pendant 24 h. Les membranes élaborées ont été nommées M1, M2, M3 table 3-6 et conservées dans de l'eau bidistillée avant utilisation

Table 3-6: Ultrafiltration membrane composition.

Membrane	GO (g.L ⁻¹)
M1	0.5
M2	1.0
M3	1.5

3.2.6 Test de filtration sur les membranes prototypes d'UF en oxide de graphène préparées.

3.2.6.1. Description du pilote d'ultrafiltration.

Les performances de la membrane ont été déterminées par filtration tangentielle. Tous les tests de filtration ont été réalisés avec un pilote de filtration à l'échelle du laboratoire en acier inoxydable (Fig.15), composé d'un réservoir d'alimentation de 3 L équipé d'un système de refroidissement pour maintenir une température ambiante (entre 20-18°C), une pompe de circulation et un module de membrane plane. La pression appliquée a été ajustée au moyen d'une bouteille de gaz comprimé (Hélium) en utilisant une valve à pointeau. La pression appliquée variait de 1 à 4 bars. Les échantillons de perméat ont été collectés et analysés toutes les 15 minutes pendant un temps de filtration de 90 minutes. Après chaque expérience, la membrane a été nettoyée avec de l'eau ultrapure pendant 1 h afin d'éliminer les impuretés et de maintenir les performances initiales de la membrane.

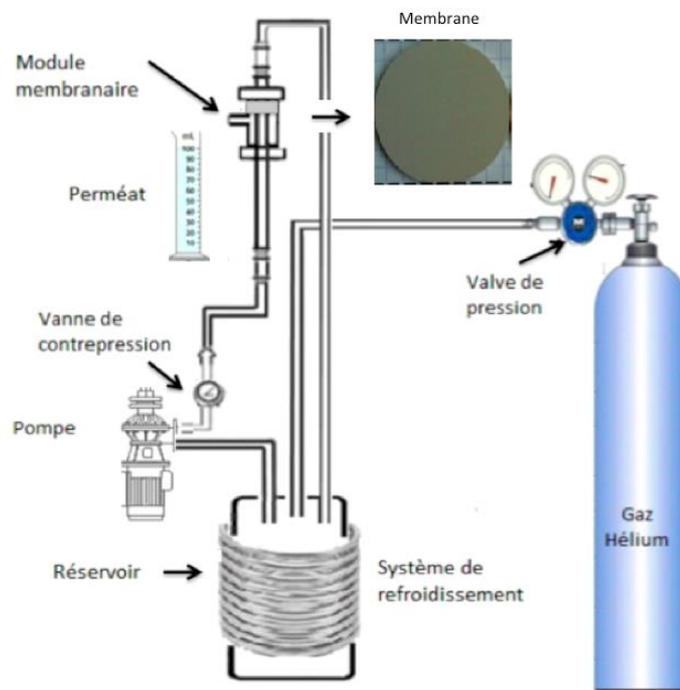


Fig. 3-15 : Pilote UF.

3.2.6.2. Mesure de la perméabilité à l'eau.

La perméabilité à l'eau des membranes préparées M1, M2 et M3 a été mesurée en utilisant de l'eau bidistillée à température ambiante (20 °C).

La figure 3-16 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression du transmembranaire qui varie de 1 à 4 bars. La perméabilité de chaque membrane a été calculée à partir de la pente du graphique linéaire, la perméabilité est respectivement de 20,5; 11,9 et 6,9 LMH.bar⁻¹ pour les membranes M1, M2 et M3. Un liquide peut traverser la membrane GO selon deux hypothèses : la première est que la solution passe à travers les nanofeuillets d'oxyde de graphène empilés, la seconde est que la solution passe à travers des pores structuraux qui sont des défauts structuraux d'oxyde de graphène. La perméabilité diminue considérablement au fur et à mesure que la concentration en oxyde

de graphène augmente dans la membrane, cette baisse de perméabilité peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur de la membrane lorsque la concentration en oxyde de graphène a été augmentée. Le mécanisme de transfert d'eau à travers une couche d'oxyde de graphène est basé sur ce qu'on appelle le phénomène de zigzag, c'est-à-dire que l'eau crée un chemin entre les nanofeuilles d'oxyde de graphène [52]. Plus la couche est épaisse, plus l'eau est difficile à traverser. Cependant, les nanoparticules d'oxyde de graphène sont des groupes hydrophiles oxygénés, qui rendent la membrane hydrophile [53].

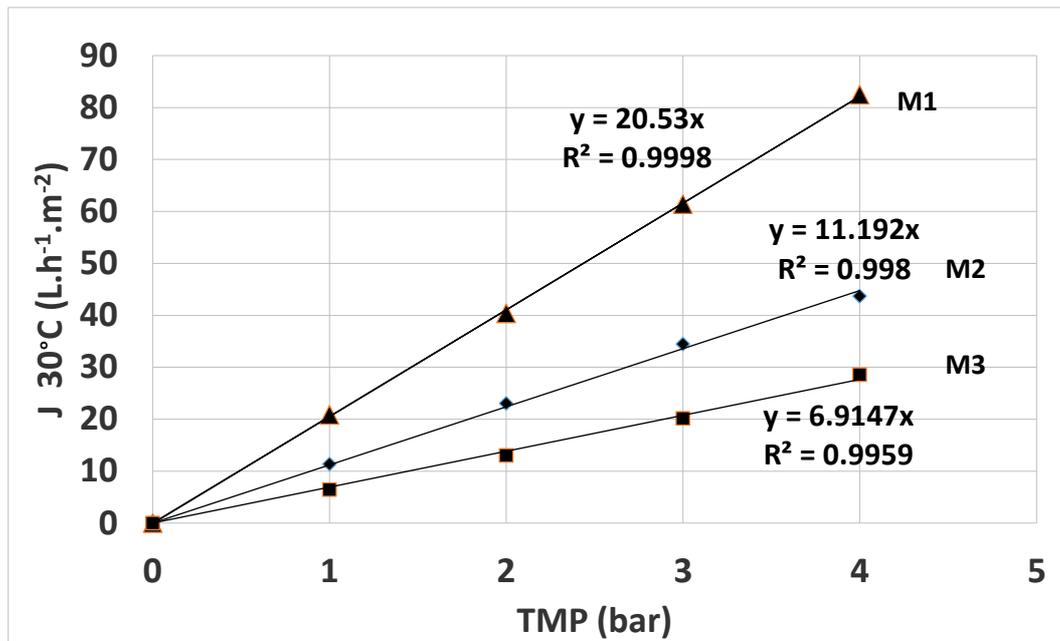


Figure 3-16 : Variation du flux de perméat en fonction de la pression du transmembrane de 1 à 4 bars pour M1 (0.5 g.L⁻¹ GO), M2 (1.0 g.L⁻¹ GO), M3 (1.5 g.L⁻¹ GO) à 20 °C.

3.2.6.3. Essais de filtration avec l'orange de méthylène.

Les performances des membranes préparées ont été évaluées par filtration tangentielle de l'orange de méthylène à une concentration de 50 ppm. L'orange de méthylène dont la formule brute est C₁₄H₁₂N₃O₃NaS est représenté dans la figure 3-17, il a une masse molaire de 327.34 g.mol⁻¹. C'est l'un des colorants azoïques hydrosolubles les plus courants, l'orange de méthylène est largement utilisé dans plusieurs industries, notamment les industries du textile, du papier, de l'impression et de l'alimentation et principalement rejeté dans les eaux usées industrielles [54].

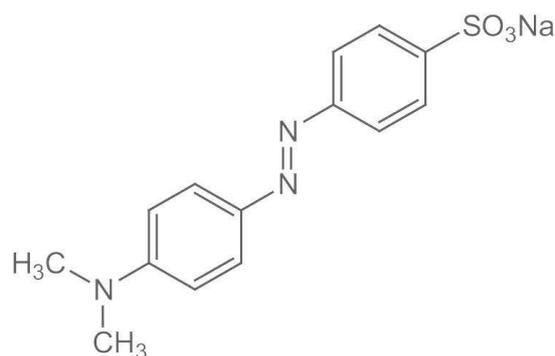


Figure 3-17 : Formule de l'orange de méthylène.

La filtration a été faite de 1 à 4 bars, l'effet de la concentration en oxyde de graphène a été étudié en termes de rétention. La figure 3-18 montre le rejet du méthylène orange pour les trois membranes développées. Le rejet était respectivement de 11 ; 23 et 43% pour les membranes M1, M2 et M3. Pour les trois membranes, le rejet augmente lorsque le flux passe de 9% à 11% pour M1 ; 19 à 23% pour M2 et 38 à 43% pour M3. La rétention augmente à mesure que la concentration d'oxyde de graphène dans la membrane augmente. La séparation pourrait être basée sur les interactions électrostatique et également sur le poids moléculaire. La membrane est chargée négativement parce que l'oxyde de graphène contient des fonctionnalités carboxyle, hydroxyle et phénol, et le méthylène orange est également chargé négativement. L'accumulation de molécules de colorant à la surface de la membrane peut conduire à une couche de polarisation de concentration qui offre une résistance à la diffusion des molécules de méthylène orange en raison de la répulsion électrostatique [53]. De plus, un léger colmatage a été mis en évidence après la filtration de l'orange de méthylène, avec un flux d'eau après filtration sur la figure 19, ce colmatage était également visible visuellement sur les membranes après la filtration avec l'appariement d'une couleur orange à la surface des membranes. La figure 3-19 montre le flux d'eau après filtration de l'orange de méthylène, la perméabilité est respectivement de 12,5 ; 5.6 et 4.4 pour les membranes M1, M2 et M3. Les membranes ont perdu 40% de flux après la filtration à l'orange de méthylène, ce qui confirme l'hypothèse du colmatage de la membrane.

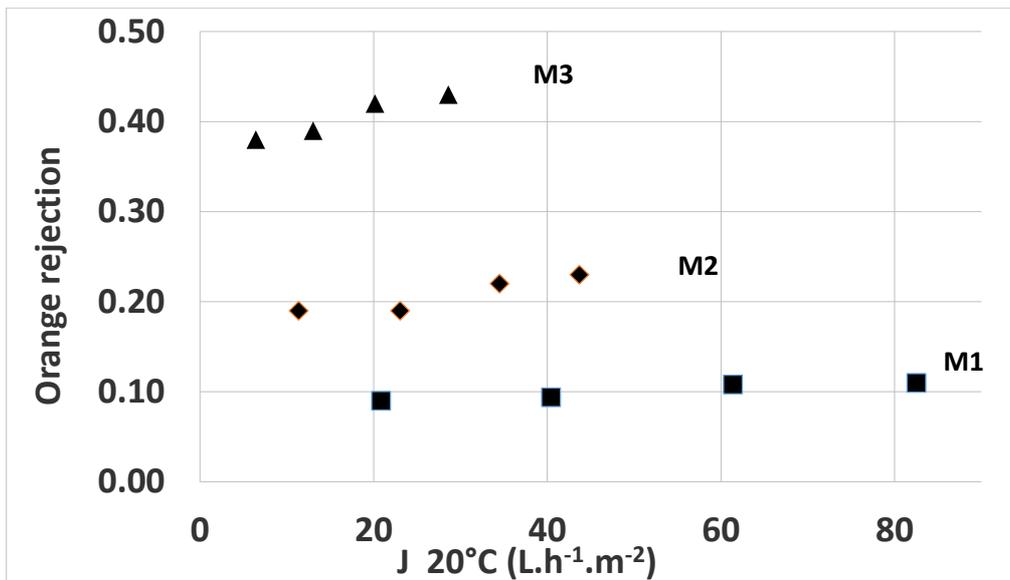


Figure 3-18 : Retention de l'orange de méthylène en fonction du flux pour M1 (0.5 g.L⁻¹ GO), M2 (1.0 g.L⁻¹ GO), M3 (1.5 g.L⁻¹ GO) à 20 °C.

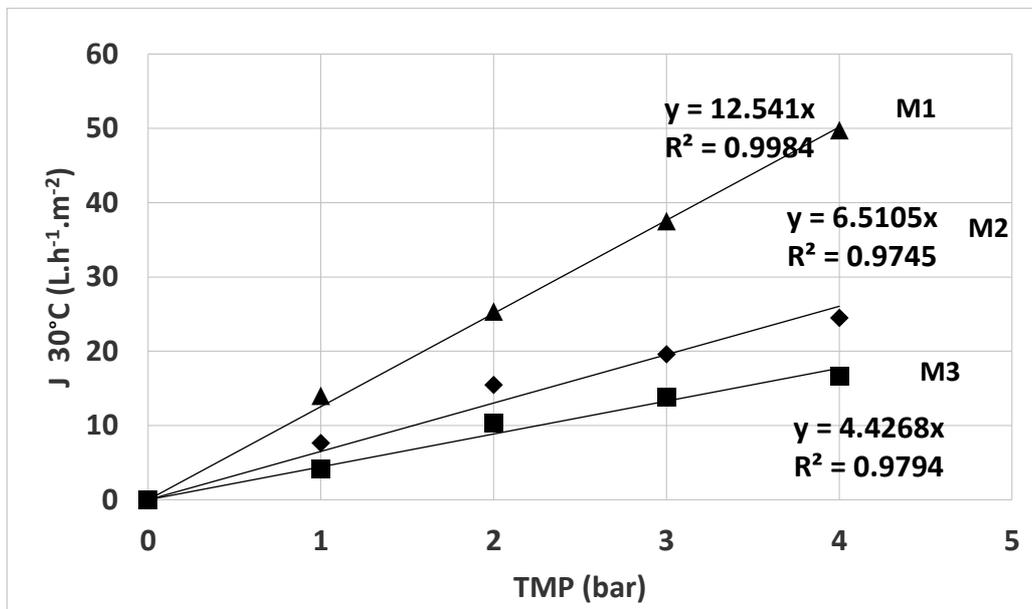


Figure 3-19 : Variation du flux de perméat après rinçage de la membrane en fonction de la pression transmembranaire de 1 to 4 bars pour M1 (0.5 g.L⁻¹ GO), M2 (1.0 g.L⁻¹ GO), M3 (1.5 g.L⁻¹ GO) à 20 °C.

3.2.7 Conclusion

Dans cette étude, la membrane composite GO a été préparée avec succès sur une membrane de microfiltration de kaolinite. Glymo a été utilisé comme agent de greffage pour assurer une forte adhérence interrassiale entre le support et la couche de membrane. Une étude a été réalisée sur l'effet de la concentration de GO sur les paramètres de la membrane. Une concentration élevée de GO conduit à une couche de GO plus épaisse et plus dense ce qui réduit la perméabilité de la membrane et augmente sa rétention. La membrane optimisée avec le meilleur rapport (perméabilité/rétention) est la membrane M3 avec une perméabilité de 6,9 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ et un rejet de 43% d'orange de méthylène à 50 ppm. Les premiers tests sur la membrane sont prometteurs, la caractérisation de la

membrane doit être faite pour mieux comprendre l'adhérence de la couche GO sur le support en kaolinite.

References du chapitre 3

- [1] S.K. Hubadillah, M.H.D. Othman, T. Matsuura, A.F. Ismail, M.A. Rahman, Z. Harun, J. Jaafar, M. Nomura, Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review, *Ceramics International*. 44 (2018) 4538–4560. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215>.
- [2] Z. Wei, J. Hou, Z. Zhu, High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports, *Journal of Alloys and Compounds*. 683 (2016) 474–480. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.088>.
- [3] L. Li, M. Chen, Y. Dong, X. Dong, S. Cerneaux, S. Hampshire, J. Cao, L. Zhu, Z. Zhu, J. Liu, A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 2057–2066. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>.
- [4] P. Mittal, S. Jana, K. Mohanty, Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic–polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater, *Desalination*. 282 (2011) 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.071>.
- [5] C.O. Mgbemena, N.O. Ibekwe, R. Sukumar, A.R.R. Menon, Characterization of kaolin intercalates of oleochemicals derived from rubber seed (*Hevea brasiliensis*) and tea seed (*Camelia sinensis*) oils, *Journal of King Saud University - Science*. 25 (2013) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2012.11.004>.
- [6] A. Chougui, A. Belouatek, M. Rabiller-Baudry, Synthesis and characterization of new ultrafiltration ceramic membranes for water treatment, *Journal of Water Process Engineering*. 30 (2019) 100620. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.017>.
- [7] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*. 43 (2009) 2317–2348. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>.
- [8] M. Monnot, H.T.K. Nguyễn, S. Laborie, C. Cabassud, Seawater reverse osmosis desalination plant at community-scale: Role of an innovative pretreatment on process performances and intensification, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 113 (2017) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.020>.
- [9] B. Achiou, H. Elomari, A. Bouazizi, A. Karim, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S. Alami Younssi, I.E. El Amrani, Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination, *Desalination*. 419 (2017) 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.014>.
- [10] J.-B. Castaing, A. Massé, M. Pontié, V. Séchet, J. Haure, P. Jaouen, Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae, *Desalination*. 253 (2010) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.031>.
- [11] H.-J. Yang, H.-S. Kim, Effect of coagulation on MF/UF for removal of particles as a pretreatment in seawater desalination, *Desalination*. 247 (2009) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.011>.
- [12] A.F. Corral, U. Yenal, R. Strickle, D. Yan, E. Holler, C. Hill, W.P. Ela, R.G. Arnold, Comparison of slow sand filtration and microfiltration as pretreatments for inland desalination via reverse osmosis, *Desalination*. 334 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.034>.
- [13] B. Achiou, H. Elomari, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S.A. Younssi, I.E.E. Amrani, A. Aaddane, Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan (Central Middle Atlas), (2016) 9.
- [14] A. Bouazizi, S. Saja, B. Achiou, M. Ouammou, J.I. Calvo, A. Aaddane, S.A. Younssi, Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to

- treatment of industrial wastewater, *Applied Clay Science*. 132–133 (2016) 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.009>.
- [15] S. Saja, A. Bouazizi, B. Achiou, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S.A. Younssi, Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.004>.
- [16] M. Mouiya, A. Abourriche, A. Bouazizi, A. Benhammou, Y. El Hafiane, Y. Abouliatim, L. Nibou, M. Oumam, M. Ouammou, A. Smith, H. Hannache, Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment, *Desalination*. 427 (2018) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.005>.
- [17] D. Vasanth, G. Pugazhenth, R. Uppaluri, Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution, *Journal of Membrane Science*. 379 (2011) 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.050>.
- [18] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications, *Applied Clay Science*. 42 (2008) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.
- [19] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom, Porous ceramic membranes prepared from kaolin, *Desalination and Water Treatment - DESALIN WATER TREAT*. 12 (2009) 415–419. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.1051>.
- [20] M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, M. Fourati, Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders, *Comptes Rendus Chimie*. 19 (2016) 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.011>.
- [21] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents, *PAC*. 2 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.2298/PAC0801001Z>.
- [22] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot, C. Poulter, Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.018>.
- [23] R.D. Sahnoun, S. Baklouti, Characterization of flat ceramic membrane supports prepared with kaolin-phosphoric acid-starch, *Applied Clay Science*. 83–84 (2013) 399–404. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.015>.
- [24] R.M. Khattab, M.M.S. Wahsh, N.M. Khalil, Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique, *Ceramics International*. 38 (2012) 4723–4728. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.057>.
- [25] M. Mohamed Bazin, M.A. Ahmat, N. Zaidan, A.F. Ismail, N. Ahmad, Effect of Starch Addition on Microstructure and Strength of Ball Clay Membrane, *Jurnal Teknologi*. 69 (2014). <https://doi.org/10.11113/jt.v69.3408>.
- [26] H. Elomari, B. Achiou, A. Karim, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S. Alami.Younssi, I. Elamrani, Influence of starch content on the properties of low cost microfiltration membranes, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5 (2017) 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2017.06.004>.
- [27] N. Saffaj, M. Persin, S.A. Younsi, A. Albizane, M. Cretin, A. Larbot, Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts, *Applied Clay Science*. 31 (2006) 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.
- [28] A. Harabi, F. Bouzerara, Fabrication of Tubular Membrane Supports from Low Price Raw Materials, Using Both Centrifugal Casting and/or Extrusion Methods, *Expanding Issues in Desalination*. (2011). <https://doi.org/10.5772/23383>.
- [29] A. Mosadeghkhah, M.A. Alae, T. Mohammadi, Effect of sintering temperature and dwell time and pressing pressure on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite-type membranes, *Materials & Design*. 28 (2007) 1699–1706. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.007>.

- [30] M.H.D. Othman, N. Droushiotis, Z. Wu, G. Kelsall, K. Li, Dual-layer hollow fibres with different anode structures for micro-tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.002>.
- [31] D. Beqqour, B. Achiou, A. Bouazizi, H. Ouaddari, H. Elomari, M. Ouammou, J. Bennazha, S. Alami Younssi, Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 (2019) 102981. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102981>.
- [32] K. Fujimori, W. Ma, T. Moriuchi-Kawakami, Y. Shibutani, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, Chemiluminescence Method with Potassium Permanganate for the Determination of Organic Pollutants in Seawater., *Anal. Sci.* 17 (2001) 975–978. <https://doi.org/10.2116/analsci.17.975>.
- [33] H. Wang, C. Li, Z. Peng, S. Zhang, Characterization and thermal behavior of kaolin, *J Therm Anal Calorim.* 105 (2011) 157–160. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1385-0>.
- [34] T. Mohammadi, A. Pak, Effect of calcination temperature of kaolin as a support for zeolite membranes, *Separation and Purification Technology*. 30 (2003) 241–249. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00146-6).
- [35] S. Bhattacharjee, L. Besra, B.P. Singh, Effect of additives on the microstructure of porous alumina, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.01.023>.
- [36] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of porous ceramics by ‘starch consolidation,’ *Journal of the European Ceramic Society*. 18 (1998) 131–140. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00101-5).
- [37] G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates, *Desalination*. 233 (2008) 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.035>.
- [38] B. Achiou, H. Elomari, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, A. Aaddane, S.A. Younssi, Study of added starch on characteristics of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan, (2018) 10.
- [39] M.-M. Lorente-Ayza, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 2333–2341. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>.
- [40] J. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] M.-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez, Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 3681–3691. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>.
- [42] S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, *Journal of Membrane Science*. 453 (2014) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>.
- [43] J. Abraham, K.S. Vasu, C.D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C.T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S.J. Haigh, I.V. Grigorieva, P. Carbone, A.K. Geim, R.R. Nair, Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes, *Nature Nanotechnology*. 12 (2017) 546–550. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21>.
- [44] L. Chen, G. Shi, J. Shen, B. Peng, B. Zhang, Y. Wang, F. Bian, J. Wang, D. Li, Z. Qian, G. Xu, G. Liu, J. Zeng, L. Zhang, Y. Yang, G. Zhou, M. Wu, W. Jin, J. Li, H. Fang, Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing, *Nature*. 550 (2017) 380–383. <https://doi.org/10.1038/nature24044>.
- [45] Y. Fadil, L.N.M. Dinh, M.O.Y. Yap, R.P. Kuchel, Y. Yao, T. Omura, U.A. Aregueta-Robles, N. Song, S. Huang, F. Jasinski, S.C. Thickett, H. Minami, V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Ambient-Temperature Waterborne Polymer/rGO Nanocomposite Films: Effect of rGO Distribution on Electrical Conductivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 48450–48458. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19183>.
- [46] Y. Fadil, V. Agarwal, F. Jasinski, S.C. Thickett, H. Minami, P.B. Zetterlund, Electrically conductive polymer/rGO nanocomposite films at ambient temperature via miniemulsion polymerization using GO as surfactant, *Nanoscale*. 11 (2019) 6566–6570. <https://doi.org/10.1039/C9NR00816K>.

- [47] Preparation of Graphitic Oxide | Journal of the American Chemical Society, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017> (accessed August 31, 2020).
- [48] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.-J. Kim, The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon*. 53 (2013) 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>.
- [49] Y. Lou, G. Liu, S. Liu, J. Shen, W. Jin, A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification, *Applied Surface Science*. 307 (2014) 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.088>.
- [50] M. Ivanković, I. Brnardić, H. Ivanković, M. Huskić, A. Gajović, Preparation and properties of organic–inorganic hybrids based on poly(methyl methacrylate) and sol–gel polymerized 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, *Polymer*. 50 (2009) 2544–2550. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.059>.
- [51] A. Karim, B. Achiou, A. Bouazizi, A. Aaddane, M. Ouammou, M. Bouziane, J. Bennazha, S. Alami Younssi, Development of reduced graphene oxide membrane on flat Moroccan ceramic pozzolan support. Application for soluble dyes removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 1475–1485. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.055>.
- [52] S. Jurmanović, Š. Kordić, M.D. Steinberg, I.M. Steinberg, Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol–gel hybrid materials, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 2234–2240. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.158>.
- [53] S. Lim, M.J. Park, S. Phuntsho, L.D. Tijing, G.M. Nisola, W.-G. Shim, W.-J. Chung, H.K. Shon, Dual-layered nanocomposite substrate membrane based on polysulfone/graphene oxide for mitigating internal concentration polarization in forward osmosis, *Polymer*. 110 (2017) 36–48. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.066>.
- [54] Z. Carmen, S. Daniela, *Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview*, (n.d.) 33.

Chapitre 4

Graphene

Oxide/Polyethersulfone

(GO/PES) mixed matrix
membranes

Chapitre 4 : graphène oxide/Polyethersulfone (GO/PES) mixed matrix membranes.

4.1. Introduction

L'oxyde de graphène (GO) fait partie des matériaux au cœur des avancées actuelles dans la fabrication de membranes à matrice mixte avec des polymères tels que les Polyamides (PA) [1–9], le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [10,11], la polysulfone (PSf) [12,13] et la polyethersulfone (PES) [14–19] car il permet d'augmenter l'hydrophilie des membranes polymères et contribue à limiter le colmatage par des molécules organiques.

Ceci est dû à la présence de nombreux atomes d'oxygène (fonctions hydroxyle, carboxyle et époxy, [20–23] à la surface de feuillets de dimensions nanométriques [24,25]. Certains groupes fonctionnels apportent en outre des charges de surface [14–19]. L'ensemble favorisent les interactions GO / eau et le transport de l'eau [23,26,27].

Cependant, si l'hydrophilie est démontrée par la diminution des angles de contact à l'eau, les impacts de GO sur la perméance et les rétentions ne sont pas clairement comprises à l'heure actuelle. Ainsi, des observations contradictoires ont été rapportées :

- Des augmentations de perméance associées à des augmentations ou diminutions de rétentions (i) de sels inorganiques pour des membranes de RO en GO/PA [1–5] et (ii) d'une protéine modèle (la BSA) pour des membranes d'UF en GO/PVDF [10,11].
- Des augmentations ou diminution de perméance à l'eau avec des membranes d'UF GO/PES [14–19].

Un autre avantage du GO dans les membranes polymères serait l'amélioration de la résistance au chlore qui est actuellement prohibé pour la désinfection des membranes PA de NF et RO [28–50]. Une augmentation de résistance au chlore a été rapportée après 10h à 500 ppm dans le cas d'une membrane de RO en GO (0.01 wt%)/PA [3] mais la résistance à plus long terme n'a pas été étudiée. De même, à notre connaissance, aucune étude de résistance au chlore n'a été publiée dans le cas de GO/PVDF, GO/PSf et GO/PES. Cela s'explique sans doute par la meilleure résistance de ces polymères qui est bien connue et n'est pas un verrou du même ordre que pour les PA, bien que la PES ait été maintes fois étudiée au cours de la dernière décennie [51–65]. Néanmoins, en raison de leur hydrophobie naturelle plus élevée que celle des PA, les membranes à base de ces 3 polymères contiennent souvent des polymères hydrophiles en petites proportions, tels que la PVP qui est bien connue pour être dégradée par NaOCl dans les membranes PES+PVP [51–65].

On comprend à travers ces remarques l'avantage que pourrait présenter des membranes dont la résistance chimique intrinsèque au chlore serait celle d'un polymère tel que PES, PSf ou PVDF et des flux élevés associés à un faible colmatage tous deux apportés par GO. Parmi ces 3 polymères la PES est le moins hydrophobe et serait donc le meilleur candidat à sélectionner si l'on cherche une alternative au PA (beaucoup plus hydrophile).

La mise au point d'une membrane PES exempt de PVP (son point faible actuel vis-à-vis de la désinfection oxydante) et suffisamment dense pour être utilisée en NF voire en RO constitue l'objectif initial de ce travail.

A notre connaissance, des membranes commerciales de NF à base de PES ($M_w = 58\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été élaborées à l'échelle laboratoire [66]. Elles existent également à l'échelle commerciale (NP30 et

NF-PES-10 de Nadir) mais dans les deux cas il faut souligner qu'elles contiennent toutes de la PVP, 5 wt% dans le collodion dans le cas rapporté par [66]

La présence de la PVP serait-elle indispensable pour obtenir une « surface plus dense » que sans PVP ? et si oui pourquoi ? Une hypothèse serait que la PVP jouerait également un rôle de plastifiant favorisant la condensation des chaînes de PES lors de la gélification lors de la naissance de la peau active de la membrane.

Dans ce cas, un autre agent hydrophilisant non polymérique (par exemple un additif particulière hydrophile et lamellaire comme le GO) pourrait-il jouer ce même rôle ? Nous n'avons pas trouvé trace d'aucune véritable membrane de NF en GO/PES dans la littérature si on considère qu'un bon critère est au moins une rétention de 50% de NaCl.

De plus, nous n'avons trouvé aucune mention de membrane de RO et nous ne savons pas si cela est dû à une impossibilité, ou non, de la PES à former des films suffisamment denses.

Au moins une membrane de NF en GO (0.1 et 0.2wt% en suspension dans le collodion) /PSf ($M_w = 35\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25 wt% dans NMP) a été préparée à l'échelle laboratoire par Ganesh et al. [12] Bien que proches, PSf et PES peuvent avoir des comportements différents et cela ne présage en rien de la faisabilité d'une membrane de NF en GO/PES.

Afin de conserver au maximum l'intégrité de la matrice polymère, nous avons fait le choix de n'envisager que de faibles teneurs en GO (0.025 et 0.050 wt% en suspension dans le collodion) avec un collodion concentré en PES ($M_w = 53\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25 wt% dans NMP) espérant ainsi favoriser une structure finale la plus dense possible. Les membranes auto-supportées obtenues ont été caractérisées par différentes techniques : MEB, EDX, AFM, angle de contact à l'eau, ATR-FTIR, potentiel d'écoulement. La résistance au chlore a été spécifiquement étudiée pour combler un des manques soulignés dans la littérature.

Puis les performances des membranes prototypes ont été étudiées en filtration tangentielle de solutions de complexité variable incluant NaCl ($2\text{-}35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), une petite molécule organique chargée (colorant anionique de masse $293\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), eau de mer reconstituée, lait écrémé dilué (1/20) pour apprécier les rétentions et le pouvoir anti-colmatant. Notre choix a été de tester les membranes GO/PES et PES uniquement dans la gamme de pression de la NF/RO applicable à l'eau de mer.

4.2. Essais préliminaires : fabrication des membranes PES & GO/PES

La fabrication des membranes auto-supportées suit un protocole qui a été décrit dans le Chapitre 2 (section 2.1 2).

4.2.1. Selection de la teneur en PES dans le collodion

The self-supported flat sheet membranes were elaborated using the dry/wet phase inversion method. A relatively high concentration of PES was selected expecting at the preparation of a dense membrane.

Différentes compositions de collodion ont été préparés à 25, 30 et 35 wt% de PES (sans GO) dans la NMP afin de rechercher la concentration maximale utilisable pour fabriquer des membranes. Les deux solutions les plus concentrées n'étaient pas parfaitement limpides mais nous avons néanmoins essayé de fabriquer des membranes avec. Sans réelle surprise, dans les conditions standards d'étalement qui ont ensuite été utilisées (vitesse $3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'étalement à 50°C) seule la membrane à 25 wt% PES semblait visuellement homogène. Les autres concentrations ont donc étaient

abandonnées. Il reste une incertitude sur la concentration maximum possible qui se situe donc vraisemblablement entre 25 et 30 wt%.

First, the GO amounts were selected aiming at avoiding the GO agglomeration reported in literature for too high concentrations [50]. Second, a homogenous dispersion of GO inside the whole membrane was expected without accumulation of GO on the surface that could induce a significant rugosity that further prone fouling. Moreover, cracks in PES due to GO accumulation have to be avoided. Finally, looking for a dense GO/PES membrane we hope to keep the dense PES structure (if possible) that could be obtained without any GO (if possible). As explained above, in literature, the GO amounts selected to prepare NF/RO PA membranes were much lower than those selected to have GO/PES UF membrane. Finally, two levels were selected, that seemed us compatible with the NF/RO membrane range; they were either 0.025 or 0.050 wt% in the dope suspension.

4.2.2 Temps d'évaporation avant immersion dans le non-solvant

Aiming at the preparation of a membrane as dense as possible, we have selected the dry/wet inversion phase technique. An efficient NMP evaporation before immersion in the non-solvent bath might limit the formation of finger-like structure and favored sponge-like one. This last one seemed us more suitable to increase the PES densification. More or less arbitrary, several evaporation times were tested: starting from 5 min to more than 15 min. Details explaining the selection of the evaporation time further used as standard condition are given in the result part.

4.2.3. Composition des collodions / nomenclature des membranes

Le **Tableau 4-1** résume les 3 compositions de membranes qui ont été étudiées. Elles sont notées **M1** (sans GO), **M2** (avec 0.025 wt% GO) et **M3** (avec 0.050 wt% GO).

30 g de collodion était préparés pour fabriquer un lot de 3 membranes A4 de même composition. Cela correspondait systématiquement à 7.5 g de PES. Le reste de la masse était partagée entre NMP et GO et donc la teneur en NMP variait légèrement d'une composition à l'autre.

Différents lots de membranes de même composition ont été préparés en 2017, 2018 et 2019 notée respectivement Mx-année (par exemple pour la PES pure, la notation est **M1-2017**, etc.) ce qui permettra de discuter la reproductibilité des fabrications.

Pour faciliter la lecture du mémoire, le temps d'évaporation est indiqué entre parenthèse (par exemple pour la PES pure **M1-2017**, 10 min d'évaporation conduit à la membrane **M1-2017(10)** et 15 min à **M1-2017(15)**, etc.)

Table 4-1: Composition of the dope solutions/suspensions of the elaborated membranes and their use.

membranes	Autre nomenclature	Composition	PES (wt %)	GO (wt %)	NM P (wt %)	SEM images	EDX	palpeur	SP	ATG & DSC	ATR-FTIR	AFM	Angle de contact	NaCl @ 2 g.L-1	Na2SO4 @ 2 g.L-1	NaCl @ 30-35 g.L-1 30-35 g.L-1	Eau de mer	Tropaeoline O@ 0.5 mM	Lait écrémé 1/20	NaOCl ageing
M1-2017 (10*)	OSS2	M1	25.000	0.000	75.000	X	X													
M1-2017(15)	OSS3					X	X													
M1-2018(15)	42%humidité, 21°C eau												X	X	X	X		X	X	
M1-2019 (15)	67%humidité, 13°C eau					X		X	X	X	X	X					X		X	X

Table 4-1 (suite) Composition of the dope solutions/suspensions of the elaborated membranes and their use.

membranes	Autre nomenclature	Composition	PES (wt %)	GO (wt %)	NM P (wt %)	SEM images	EDX	palpeur	SP		ATR-FTIR	AFM	Angle de contact	NaCl @ 2 g.L-1	Na2SO4 @ 2 g.L-1	NaCl @ 30-35 g.L-1 30-35 g.L-1	Eau de mer	Tropaeoline O@ 0.5 mM	Lait écrémé 1/20	NaOCl ageing
M2-2017 (10)	OS1G2	M2	25.000	0.025	74.975	X	X													
M2-2017(15)	OS1G3					X	X													
M2-2018(15)	Humidité, température: nd,												X	X	X	X		X	X	
M2-2019(15)	67%humidité, 13°C eau					X		X	X	X	X	x					X		X	X

Table 4-1 (suite) Composition of the dope solutions/suspensions of the elaborated membranes and their use.

membranes	Autre nomenclature	Composition	PES (wt %)	GO (wt %)	NM P (wt %)	SEM images	EDX	palpeur	SP		ATR-FTIR	AFM	Angle de contact	NaCl @ 2 g.L-1	Na2SO4 @ 2 g.L-1	NaCl @ 30-35 g.L-1 30-35 g.L-1	Eau de mer	Tropaeoline O@ 0.5 mM	Lait écrémé 1/20	NaOCl ageing
M3-2017(10)	OS2G2	M3	25.000	0.050	74.950	X	X													
M3-2017(15)	OS2G3					X	X													
M3-2018(15)	Humidité, température: nd,												X	X	X	X		X	X	
M3-2019(15)	67%humidité, 13°C eau					X		X	X	?	X	x					X		X	X

*le chiffre entre parenthèse correspondant au temps d'évaporation en minutes avant l'immersion dans le bain de non-solvant

4.2.4. Evidencing of GO on self-supported PES membrane by ATR-FTIR

GO bands' assignment was already given in literature, as reported in **Table 4.2**

Table 4-2 : Attribution des bandes du GO en ATR-FTIR

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Reference	attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹) Ce travail
3425, large 3430 3300, large	[12] [68] [69]	OH	3600-3000 large
2900-3100	[12]	C-H, aliphatique	2600-3000
			1812
1728 1720 1713 (KBr*)	- [68] [12]	C=O de CO ₂ H	1720
1680	[12]	C=O	
1620	[12]	(C-O-C) Ether cyclique époxyde	1617-1622
1633 1631	[14] [68]	C=C	
			1570
1390	[70]	O-H	1348-1450 large (1390)
1040 1052 1064 (KBr*)	[12] [68] [14]	C-O	1047 & 1072
1234	[14]	C-O-C	1217-1265 large
972	[12]	Non attribuée (mais visible Figure 1 de la référence)	970-980

*spectres acquis en transmission, GO dans une pastille de KBr

For the sake of evidencing low amounts of GO in/on the membranes, we have made deposits of the GO suspension on the M1-2019(15) membrane and then compared the ATR-FTIR spectra to that of the pristine membrane (**Figure 4-1**).

The spectrum in the black zone 1 where GO deposit was high, only evidenced GO because the membrane spectrum was no more visible (**Figure 4-1a**). Accordingly, band assignment was achieved and compared to literature data (**Table 4-2**). In all other zones where GO amount was less, the spectra were the superimposition of PES and GO spectra.

On one hand, no band of the PES existed without any superimposition with GO bands (**Figure 4-1b**). However, at 1484 cm^{-1} and 870 cm^{-1} PES exhibited local maxima corresponding to local minima of GO. Accordingly, these two bands could be used as internal probes to follow the GO presence in/on the membrane. Of course, as neither 1484 nor 870 cm^{-1} bands were pure PES bands, the absorbance ratio ($H^{\text{GO+PES}}_{870}/H^{\text{GO+PES}}_{1484}$) was not constant when comparing the pure membrane and the GO deposited one (**Figure 4-1f**). In the following, only the 1484 cm^{-1} band was selected, however, the selection of one of these two bands appeared us better than that at 1148 cm^{-1} often selected in literature just because it is the maximum absorbance of PES.

On the other hand, GO evidenced maximum absorbance in the $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ region. Accordingly, aiming at evidencing presence of very small amount of GO, 1070 cm^{-1} and 1045 cm^{-1} could be selected. Specific GO bands at 1722 and 1622 cm^{-1} are weaker. Moreover, they are in the close vicinity to the C=O band of residual NMP always present in membranes (see results). Finally, the band at 1390 cm^{-1} could be also used.

We have calculated the height ratio of the 1070 cm^{-1} and 1045 cm^{-1} selected bands to that of the internal probe at 1484 cm^{-1} . Results are shown **Figure 4-1f**. Showing that the calculation is meaningful to evidence GO on the membrane, even in zone 4 where the GO deposit was only a little leading to a slight grey colour (**Figure 4-1e**).

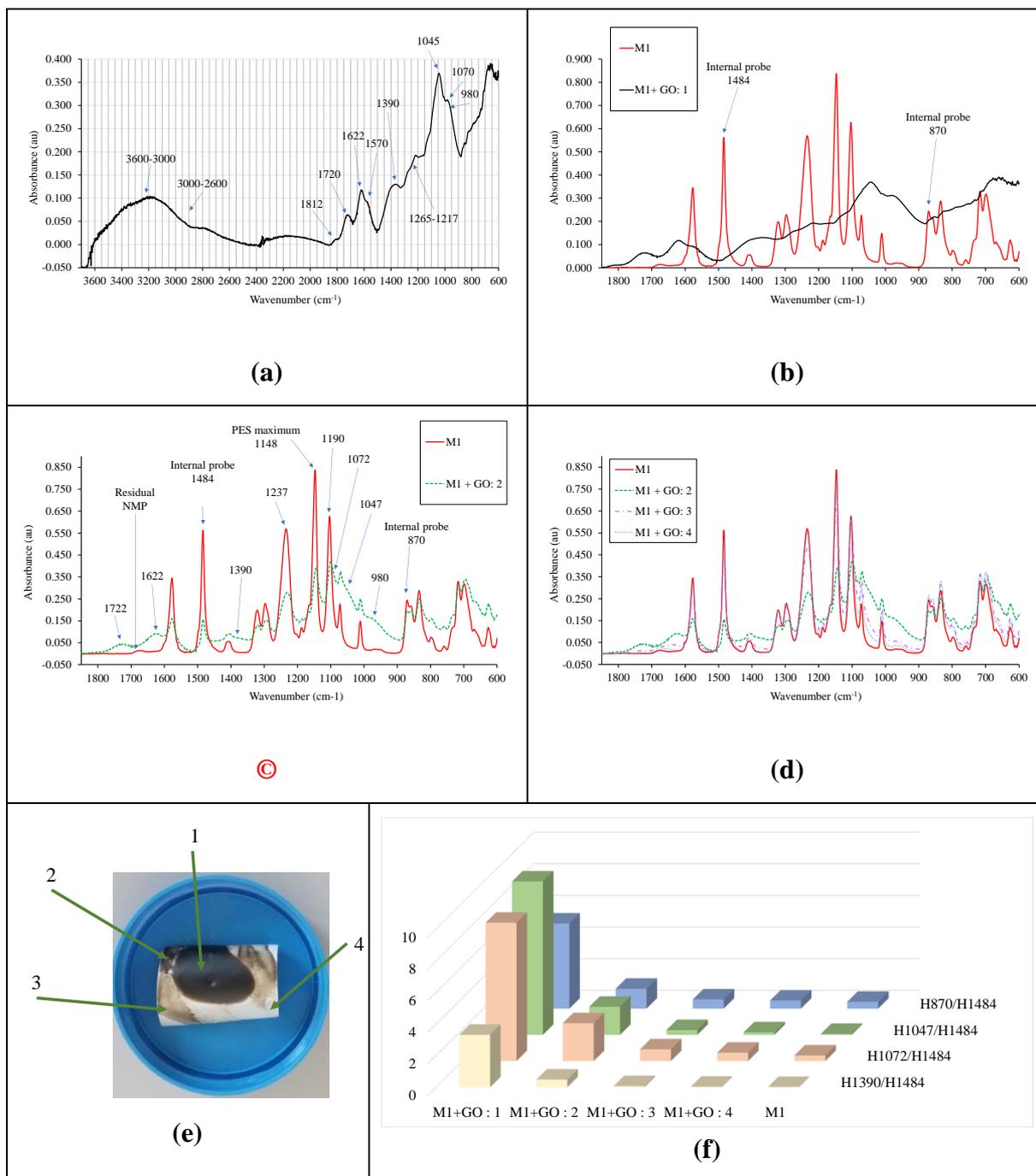


Figure 4-1: ATR-FTIR spectra of the self-supported PES membrane M1-2019(15) before and after deposition of GO suspension. (a) zone 1 spectrum corresponding to GO spectrum because the membrane spectrum was no more evidenced, (b) raw spectra M1 PES and M1 when GO +GO: 3, amount was not enough to screen the PES spectrum, (c) M1 with more or less GO deposited above (zones 2, 3, 4). (e) picture of the sample evidencing different amount of GO (label number are those of the spectra), (f) ratio of band height calculated from spectra with one-point baseline at 1850 cm⁻¹ by Spectra Manager software.

4.3. Resultats et discussion

Dans cette partie on va commencer par l'optimisation des paramètres d'élaboration des membranes. On va voir l'impact du temps d'évaporation du solvant avant l'inversion de phase sur les propriétés des membranes ainsi que l'impact du temps d'immersion dans le non-solvant. Ensuite, on va faire une analyse approfondie des membranes élaborées, images MEB, ATD-ATG, Zeta potentiel, AFM, angle de contact, ATR-FTIR, et enfin on va comparer l'élaboration des membranes auto-supporté avec une membrane supportée sur une PES commercial d'ultrafiltration.

Une fois l'analyse psycho-chimique réalisé, on va enchaîner avec les tests de filtration, perméance à l'eau, rétention de sel (NaCl, Na₂SO₄ à 2 g.L⁻¹ et à pH neutre), eau de mer synthétique et un colorant : Tropaeoline O.

Enfin on va finir par le test de colmatage et villesissement accélérer des membranes. Le test de colmatage a été réalisé par un effluent modèle laitier. Le rejet des effluents du modèle laitier nous a permis de faire une estimation de la taille des pores. Le villesissement accéléré quant à lui a été réalisé par NaOCl.

4.3.1 Impact du temps d'évaporation de la NMP avant immersion dans l'eau

Aiming at the fabrication of a dense membrane, we have selected long evaporation time compared to current practices that often privileged less than 1 min evaporation and the starting duration was arbitrary 5 min.

For the sake of a better understanding, comparison between M1, M2 and M3 composition were discussed for membranes prepared a given day (same relative humidity and same temperature of the non-solvent bath).

For this set of experiments, the time in the non-solvent bath was only 2 min, but membranes were soaked 24 h in water prior further use.

4.3.1.1 Perméance

Results are shown in **Table 4-3**. For 5 min (M1-2017(5) membrane), the PES was sufficiently porous to allow quick permeation of water at few mbar (not shown here) suggesting that the membrane was in the MF or high UF range. With 10 and 15 min (M1-2017(10) and M1-2017(15)), the permeance were measurable. Evaporation longer than 15 min was not selected because the permeance were too low to further make filtration experiments in reasonable time with the self-supported membranes (200 µm casted film). In the following the two evaporation times, 10 min and 15 min, were used to prepare GO/PES membranes (**Table 4-3**).

Table 4-3 : Perméance à 20°C des membranes auto-supportées (Mx-2017) à l'eau déionisée en fonction du temps d'évaporation avant immersion du film dans le non-solvant

membranes	Autre nomenclature	Humidité relative	Temperature du bain de non-solvant °C	Temps dans le bain de non-solvant	GO (wt %)	Lp water** LMH bar-1
M1-2017 (5*)	OSS1	51	14	2 min	0.000	in the MF/high UF range***
M1-2017 (10*)	OSS2	51	14	2 min	0.000	0.71 ± 0.08
M1-2017(15*)	OSS3	53	13	2 min	0.000	0.15± 0.01
M2-2017 (10)	OS1G2	53	16	2 min	0.025	0.84 ±
M2-2017(15)	OS1G3	(53)	(16)	2 min	0.025	BREAK
M3-2017(10)	OS2G2	53	13	2 min	0.050	1.36 ±
M3-2017 (15)	OS2G3	53	13	2 min	0.050	0.38 ±

*le chiffre entre parenthèse correspondant au temps d'évaporation en minutes avant l'immersion dans le bain de non-solvant

** Lp were measured in the 10-30 bar range after 60 min compaction in cross-flow filtration conditions at 30 bar in deionised water

*** réalisée avec une fiole à vide montrant une filtration facile et rapide d'eau, dont la valeur précise n'a pas été mesurée

Figure 4-2 suggests that the same densification trends was obtained with and without GO. Membrane seemed denser after 15 min evaporation and this evaporation time was selected as standard evaporation time in the following.

As expected and regardless of the evaporation time GO induced an increase in the permeance that was about twice that of the PES membrane with the GO (0.050 wt%)/PES.

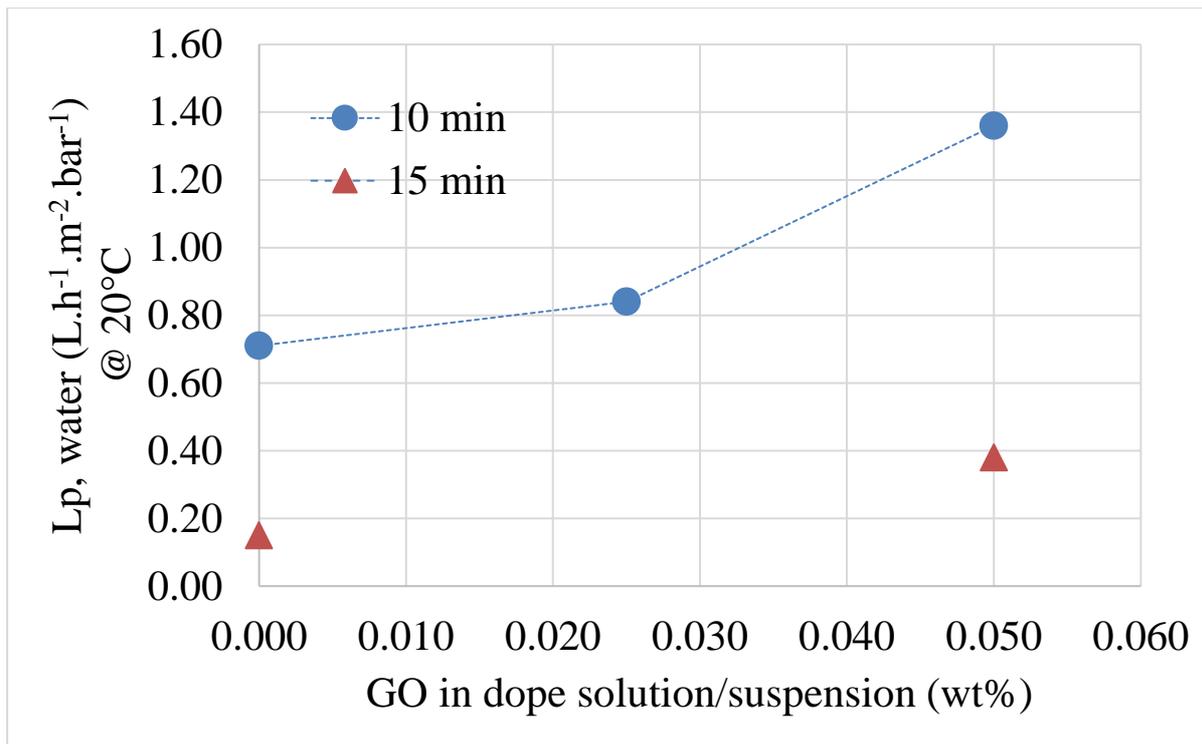


Figure 4-2: Permeance of self-supported membranes (Mx-2017) in deionized water versus GO in dope solution/suspension.

4.3.1.2 Morphologie

At first sight, that the surface of the active layer of all elaborated membranes looks relatively smooth and free from holes and cracks (see § 3.7 ageing part). Moreover, they were flexible and not brittle.

In order to evaluate more precisely the morphology, SEM analyses of the different membranes were achieved (**Figure 4-3 & Figure 4-4**).

Regardless of the evaporation time, the active layer of the PES membranes - M1-2017(10) & M1-2017 (15) - looks relatively smooth, homogenous and free from holes and cracks. On the contrary, asperities appeared on the GO/PES membranes that could be due to GO-nanosheet agglomeration.

The membranes have a dense skin layer with a sponge-like sub-structure while the support layer is a finger-like structure as depicted by the cross-section pictures. However, the increase in the evaporation time induced a decrease of the overall thickness of about 10 μm (in dried state). Simultaneously, the relative proportion of the finger-like zone decreased contrary to that of the sponge-like zone. Moreover, lateral pores were observed for all membranes between the two zone. They could perhaps improve the water flux but also make the membrane structure fragile and prone tearing parallel to the surface. Note that similar lateral pores were observed by S. Zinadini et al. [14] in GO/PES.

4.3.1.3 Perméabilité

Taking into account the membrane thicknesses (in dried state), roughly 70 μm for Mx-2017(10) or 60 μm for Mx-2017(15), the comparison of the dense state of the two series of membranes can be made. Thus, the membrane permeability that corresponds to the permeance per μm thickness was calculated from permeances of **Table 4-3**.

In the case of the PES membrane, the permeability of the M1-2017(10) was found to be about 4 times that of the M1-2017(15), in good accordance with a possible densification with the evaporation time increase. Similarly, the permeability of the M3-2017(10) was found to be about 3 times that of the M3-2017(15).

These results suggest that the hydrophilic nature of GO affects the morphology of the membranes in a way that is not fully detectable by SEM. This could be attributed to a variation of the viscosity and the hydrophilicity of the polymeric dope solution/suspension as suggested by [62]. The mass transfer rate between the solvent and the non-solvent during the phase inversion would be changed because of the hydrophilic nature of GO [63].

Note that membrane thickness was reproducible; the value measured by SEM was 60 μm for the Mx-2019(15) series (**Figure 4-6**).

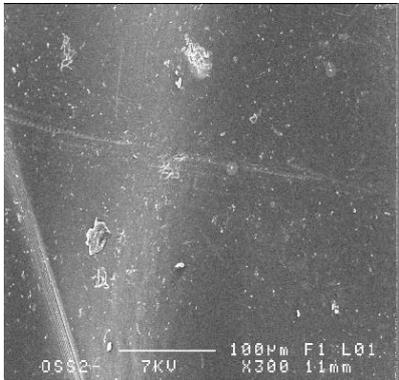
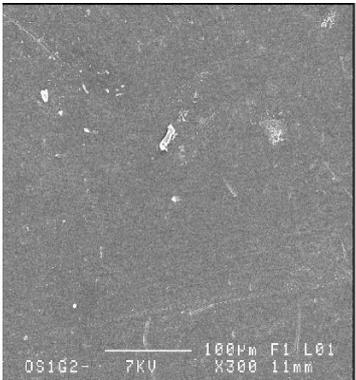
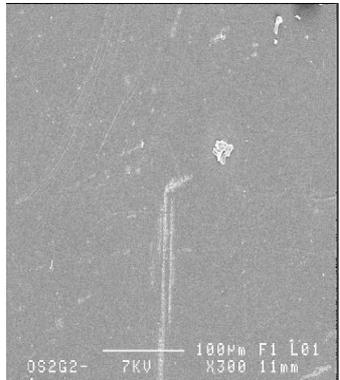
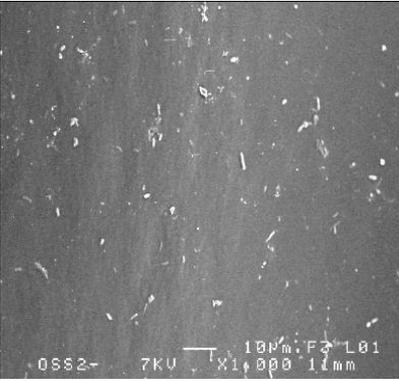
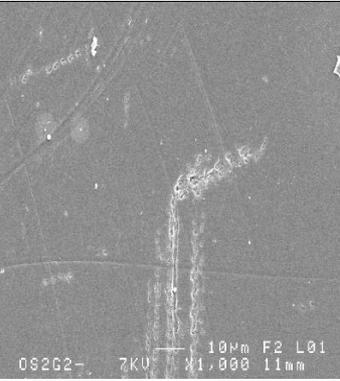
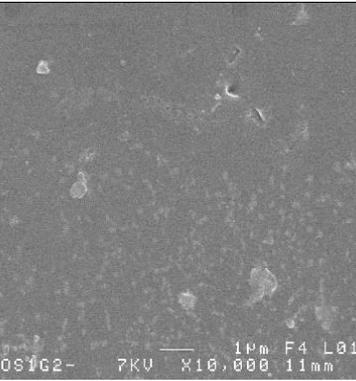
M1-2017 (10)	M2-2017 (10)	M3-2017 (10)
Active layer		
		
		
nd		nd

Figure 4-3: SEM pictures of the self-supported membranes Mx-2017 (10)

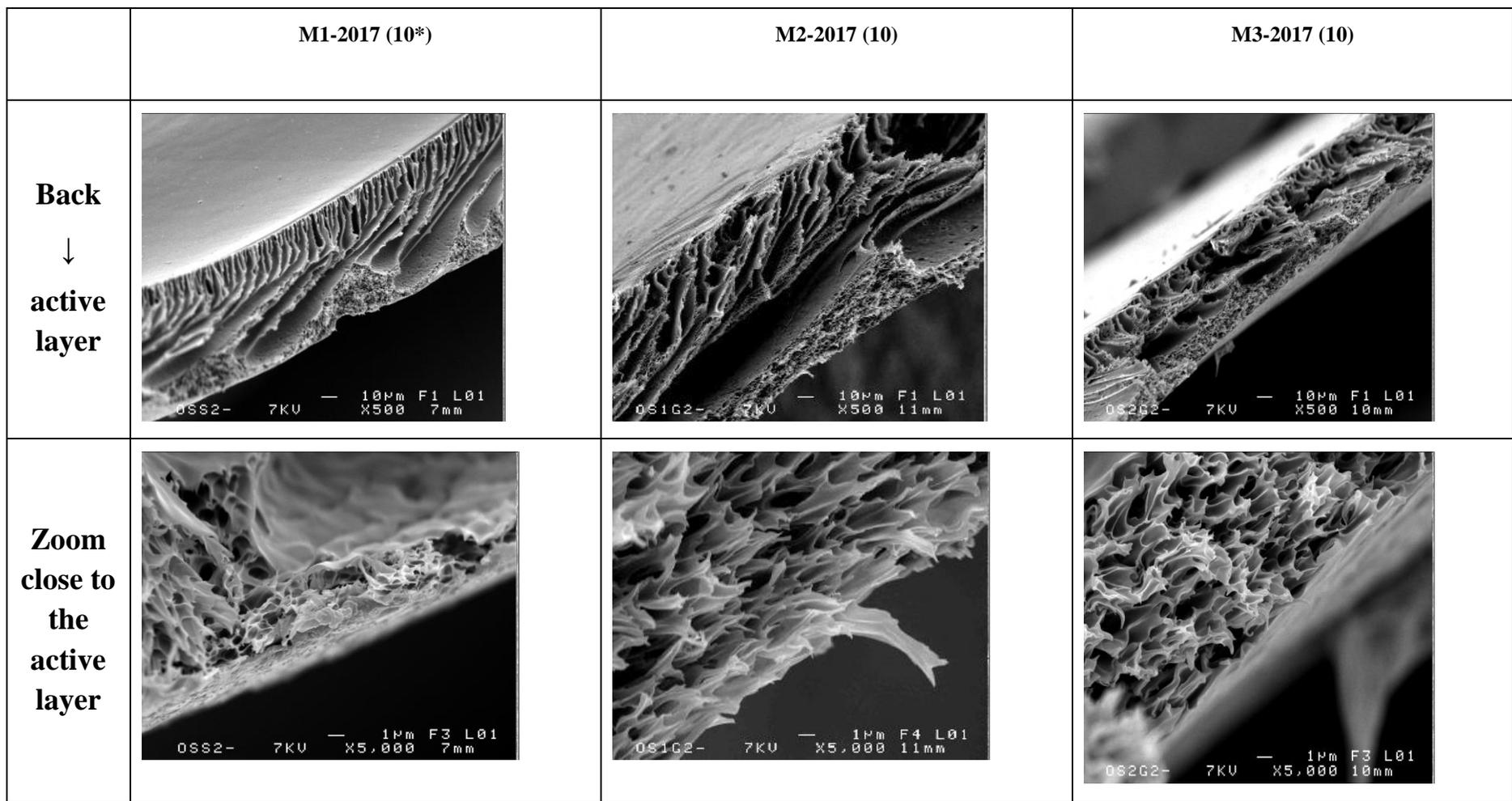


Figure 4-3 (suite): SEM pictures of the self-supported membranes Mx-2017 (10)

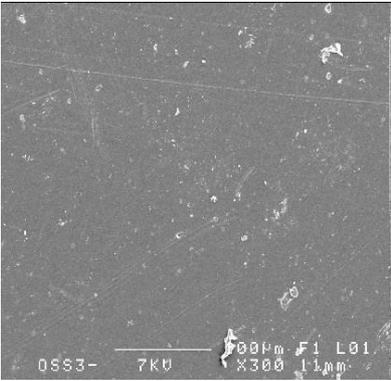
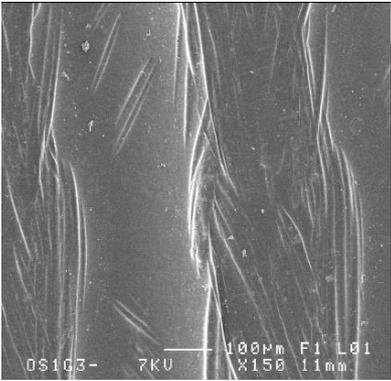
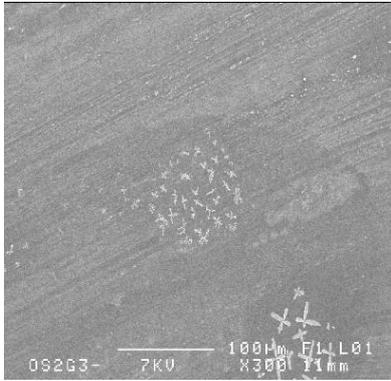
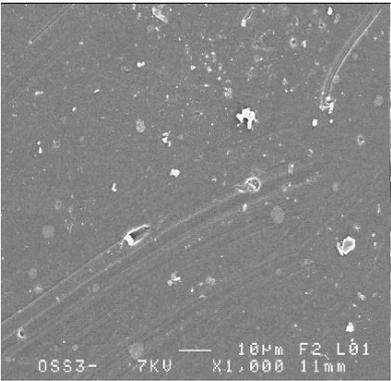
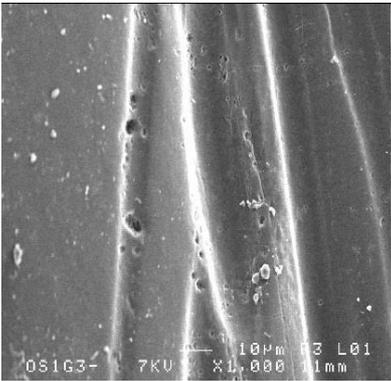
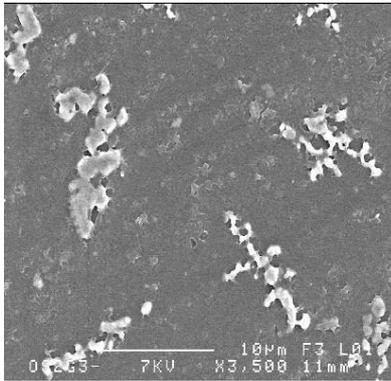
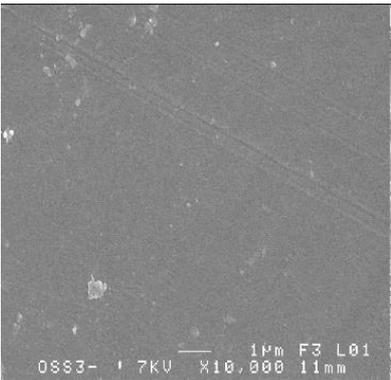
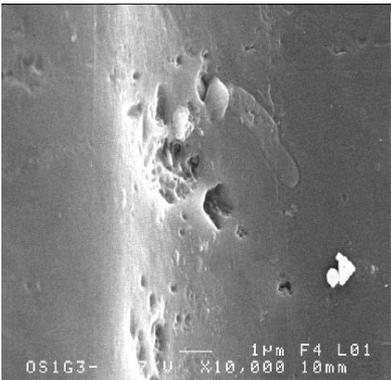
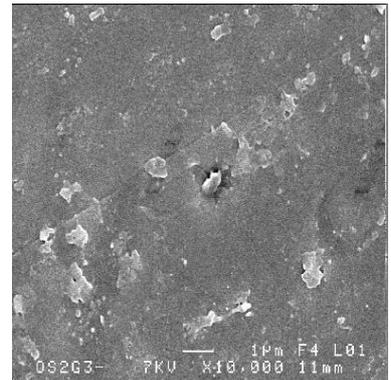
M1-2017 (15) GO: 0.000 wt%	M2-2017 (15) 0.025 wt%	M3-2017 (15) 0.050 wt%
Active layer		
		
		
		

Figure 4-4: SEM pictures of the self-supported membranes Mx-2017 (15)

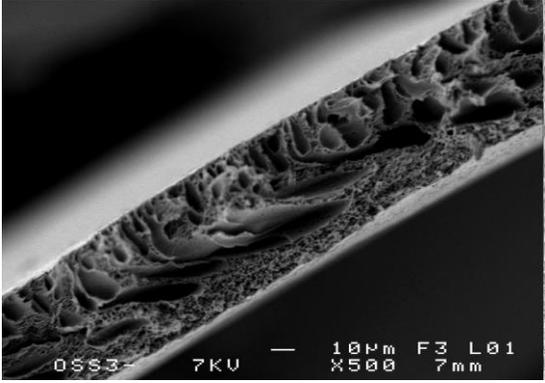
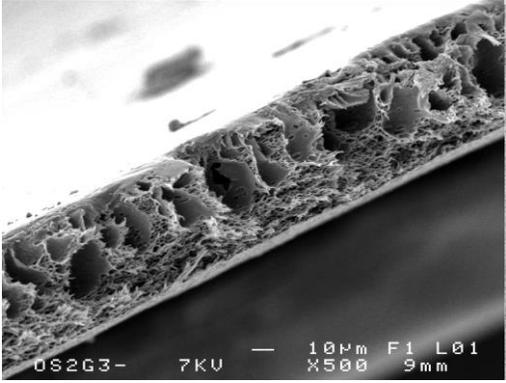
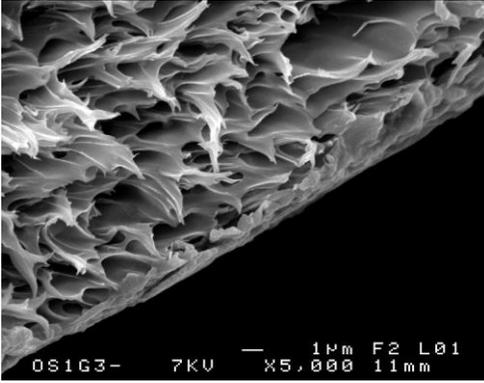
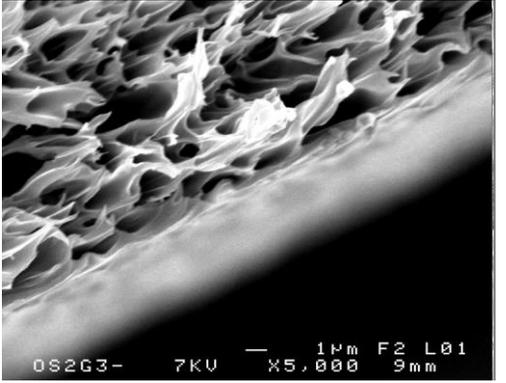
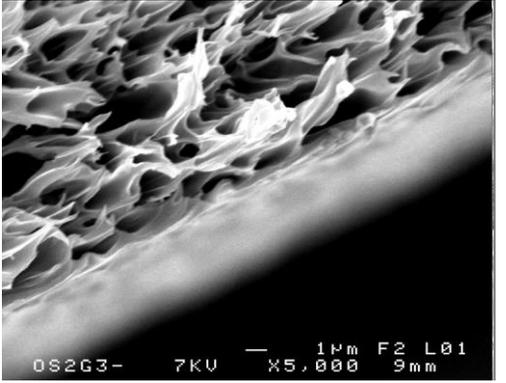
GO	M1-2017 (15) 0.000 wt%	M2-2017 (15) 0.025 wt%	M3-2017 (15) 0.050 wt%
<p>Back ↓ active layer</p>			
<p>Zoom close to the active layer</p>			

Figure 4-4 (suite): SEM pictures of the self-supported membranes Mx-2017 (15)

4.3.2 Impact du temps d'immersion dans le non-solvant (après évaporation 15 min)

Comme vu ci-dessus, certaines membranes présentaient des pores latéraux et par suite des possibilités de fissures. Nous avons supposé que cela pouvait être dû à un temps d'immersion trop court dans le bain de non-solvant, qui n'avait pas pu permettre à tous les échanges de se produire correctement.

Une nouvelle série de membranes a donc été préparée avec l'idée d'allonger le temps d'immersion. En pratique après environ 15 min, les membranes se détachaient naturellement de la plaque de verre et remontaient à la surface du bain d'eau. Elles étaient alors collectées et de nouveau plongée dans de l'eau déminéralisée pour 24h.

A l'œil les membranes semblent homogènes dans la mesure où elles semblent lisses et seule la teinte homogène légèrement grise permet de voir la présence de GO alors que la membrane PES est blanche (**Figure 4-5**).

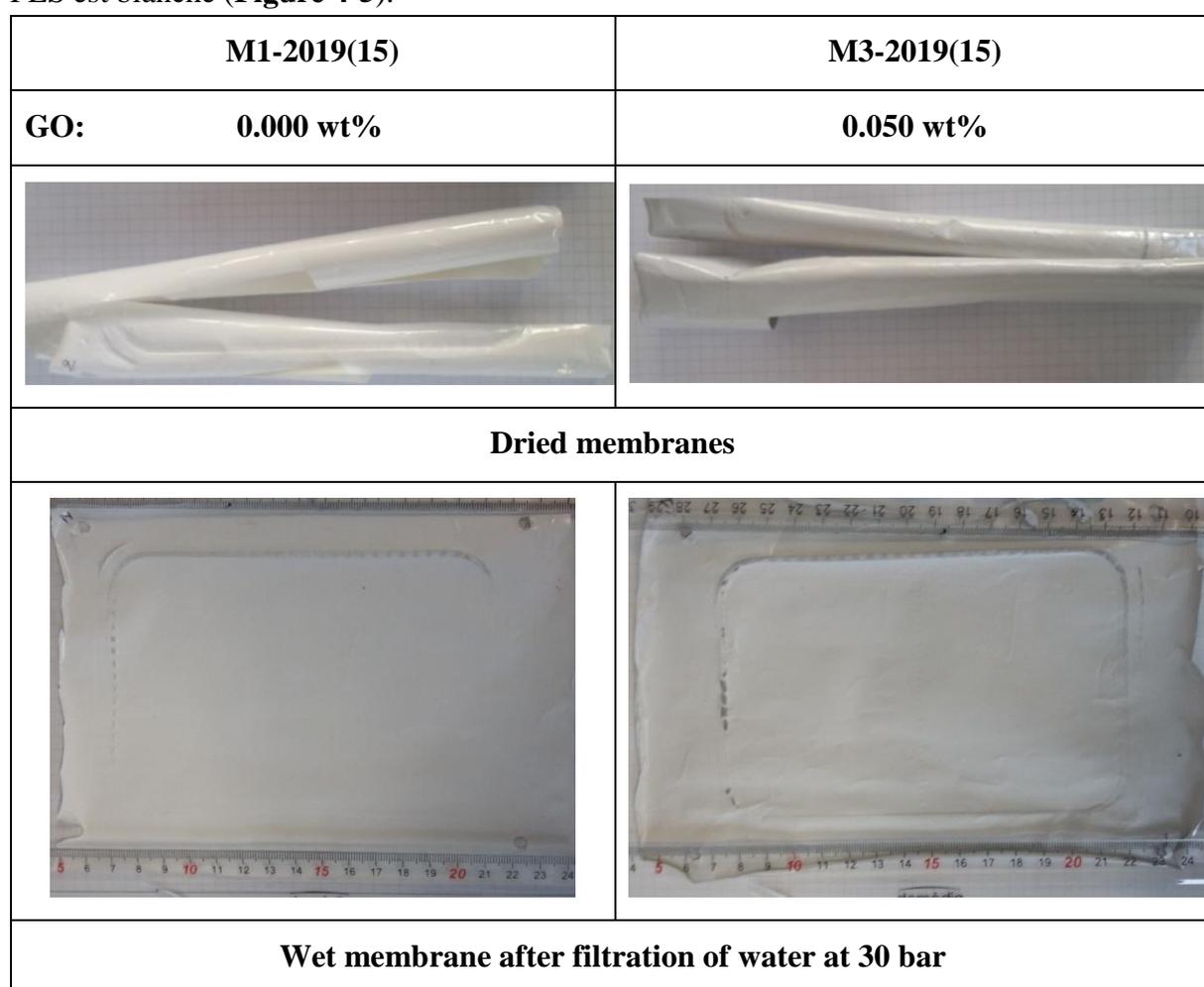


Figure 4-5 : Photo des membranes M1-2019(15) et M3-2019(15)

Les photos SEM qui ont été prises pour les membranes préparées selon cette approche sont typiquement celles montrées **Figure 4-6**.

On y distingue clairement que la partie support présente des pores de grande taille de l'ordre du micron tandis que la partie couche active est plus dense.

Les photos en coupe confirment que les structures avec et sans GO sont très similaires, et ceci est particulièrement visible également dans la zone spongieuse.

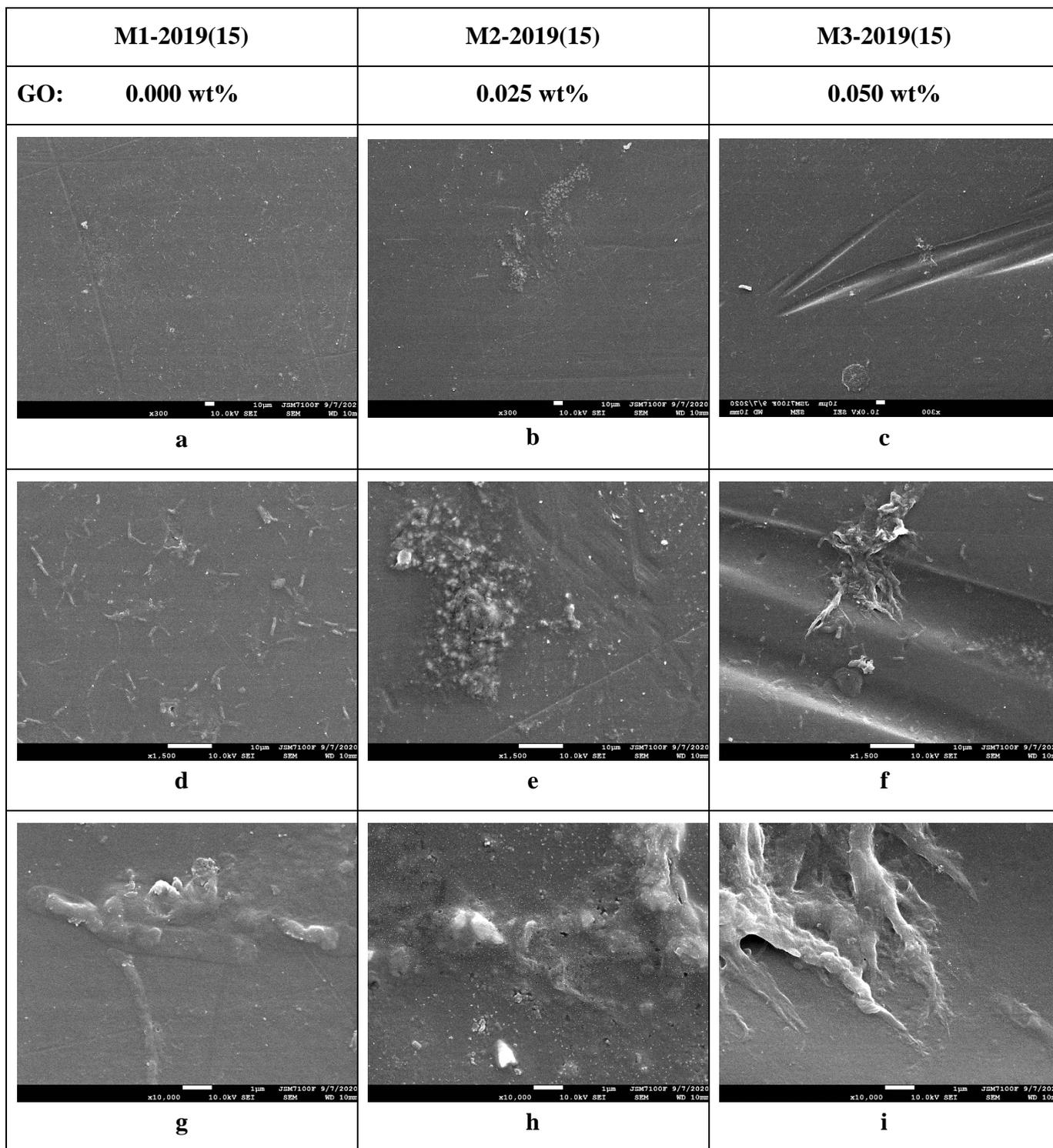


Figure 4-6: SEM pictures of the 3 self-supported membranes Mx-2019(15) obtained with 15 min immersion in the non-solvent bath. 67% Relative Humidity- non-solvent bath temperature: 13°C. active layer

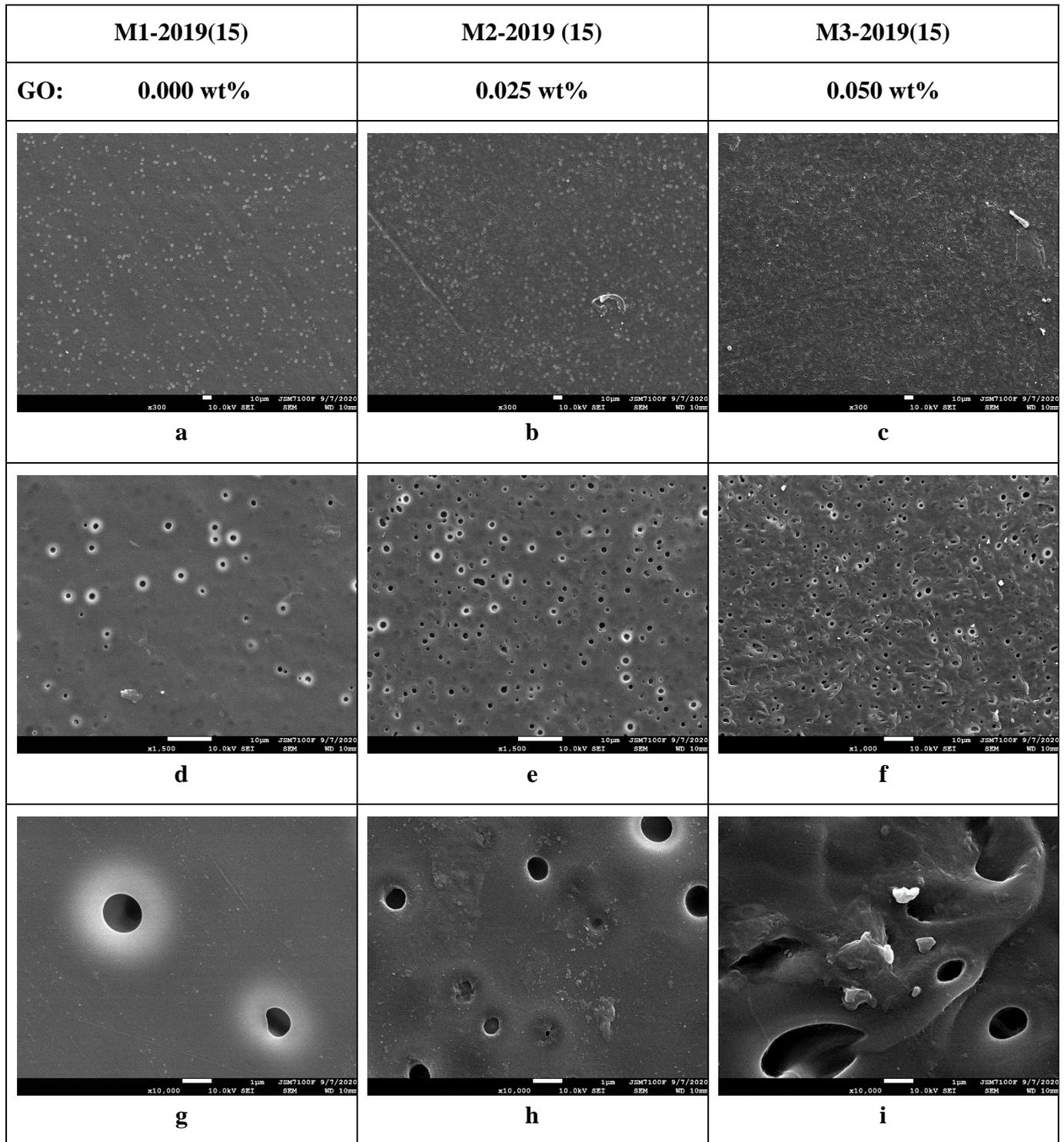


Figure 4-6 (suite): SEM pictures of the 3 self-supported membranes Mx-2019(15) obtained with 15 min immersion in the non-solvent bath. 67% Relative Humidity- non-solvent bath temperature: 13°C. **back side**

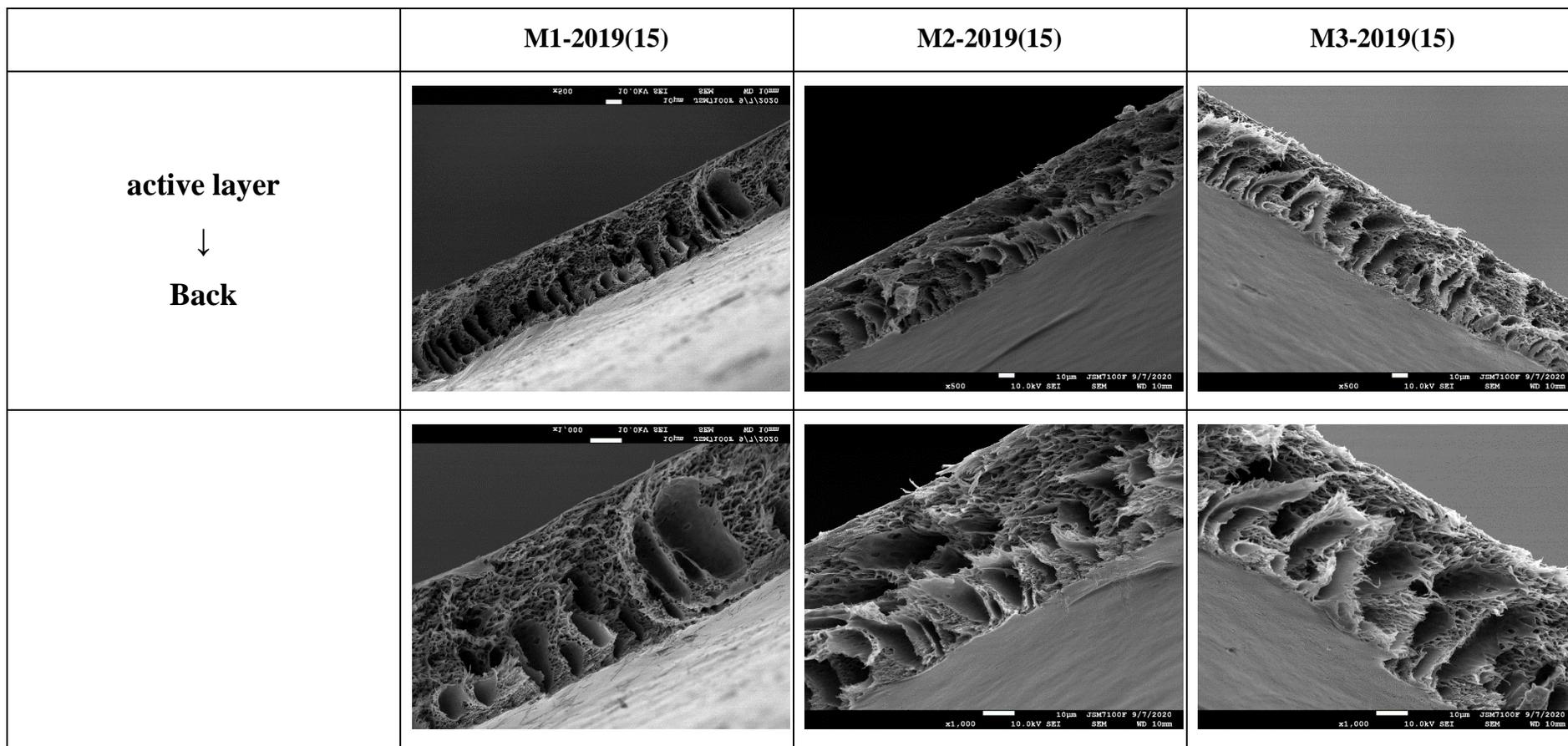


Figure 4.-6 (suite): SEM pictures of the 3 self-supported membranes Mx-2019(15) obtained with 15 min immersion in the non-solvent bath. 67% Relative Humidity- non-solvent bath temperature: 13°C. **cross-section**

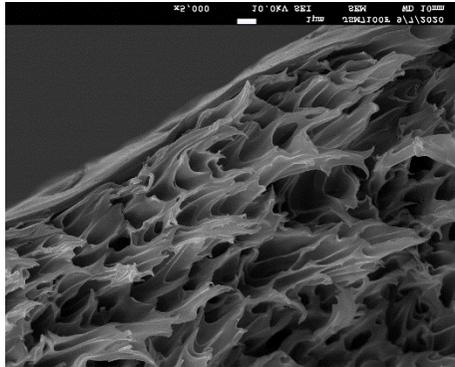
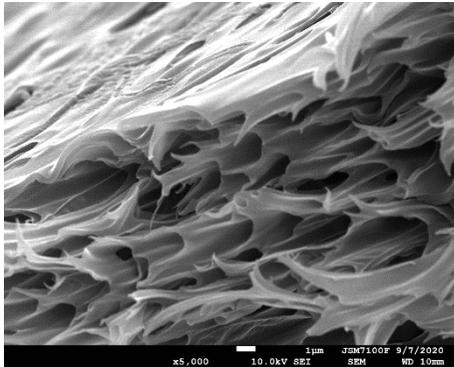
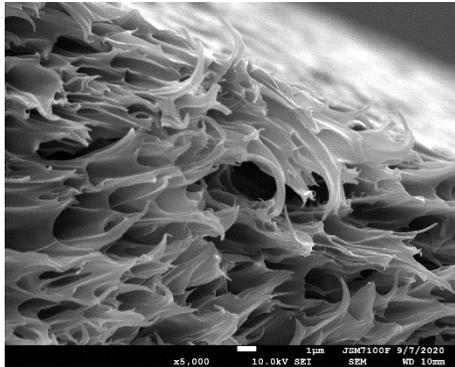
	M1-2019(15)	M2-2019(15)	M3-2019(15)
GO	0.000 wt%	0.025 wt%	0.050 wt%
Zoom in the sponge-like zone of the active layer	 <p style="text-align: center;">j</p>	 <p style="text-align: center;">k</p>	 <p style="text-align: center;">l</p>

Figure 4-6 (suite): SEM pictures of the 3 self-supported membranes Mx-2019(15) obtained with 15 min immersion in the non-solvent bath. 67% Relative Humidity- non-solvent bath temperature : 13°C. **Cross-section**

4.3.3 Analyse approfondie des membranes élaborées avec 15 min d'évaporation et #15 min dans le non-solvant

Les membranes ont été soumises à différentes analyses avec l'objectif de voir si la teneur en GO pouvait être mise en évidence dans la composition malgré sa faible valeur (SEM-EDX, ATR-FTIR).

Dans un second temps l'impact de la présence de GO sur des propriétés globales (ATD/ATG, WCA, SP, rugosité par AFM) a été mis en évidence.

Les impacts sur les performances en filtration et sur le vieillissement au chlore des membranes font l'objet de sections séparées.

Except for streaming potential measurement, the membranes were dried at least 48h in desiccator under dynamic vacuum to get rid of water.

4.3.3.1 SEM-EDX was not able to evidence GO in GO/PES membranes

Oxygen, carbon and sulfur were evidenced for the 3 membranes composition M1, M2, M3 (Table 4-4). First, the results were similar within the accuracy for membranes prepared in 2017 and 2019. Second, unfortunately, EDX failed at evidencing the presence of GO in the GO/PES membrane, probably due to the low amounts of GO with respect to the detection limits of the technique.

Table 4-4: SEM-EDX analysis of the active layer side of the elaborated membranes: atomic ratio using S as internal probe representing PES (each value is the average of 3 analyses per membrane)

	PES*	M1- 2017 (15)	M1- 2019 (15)	M2- 2017 (15)	M2- 2019 (15)	M3- 2017 (15)	M3- 2019 (15)
GO in dope solution/suspension		0.000 wt%		0.025 wt%		0.050 wt%	
C/S ($\pm 5\%$)	12.00	16.99	16.83	18.69	16.54	16.47	18.09
O/S ($\pm 16\%$)	3.00	3.47	3.45	3.89	3.17	3.08	3.36

*theoretical values calculated from the PES formula

4.3.3.2. Thermal stability was increased by GO addition

TGA and TDA analyses were performed to investigate the impact of the incorporation of GO on the thermal property of the GO/PES membranes.

Figure 4-7 shows the TGA curves. The first weight loss before 100°C corresponded to the evaporation of the sample moisture as suggested by [64]. The second weight loss starting at 415 °C for M1-2019 (15) membrane was attributed to the PES decomposition, while it started at 431 °C for M3-2019 (15) [19].

The two membranes decomposed above 415°C evidencing a high thermal stability. However, the incorporation of GO improved the thermal stability. A higher decomposition temperature means that the addition of GO increased the miscible properties of the PES. This could be due to the occurrence of hydrogen binding between oxygen of the PES sulfone group and OH and COOH of GO [18].

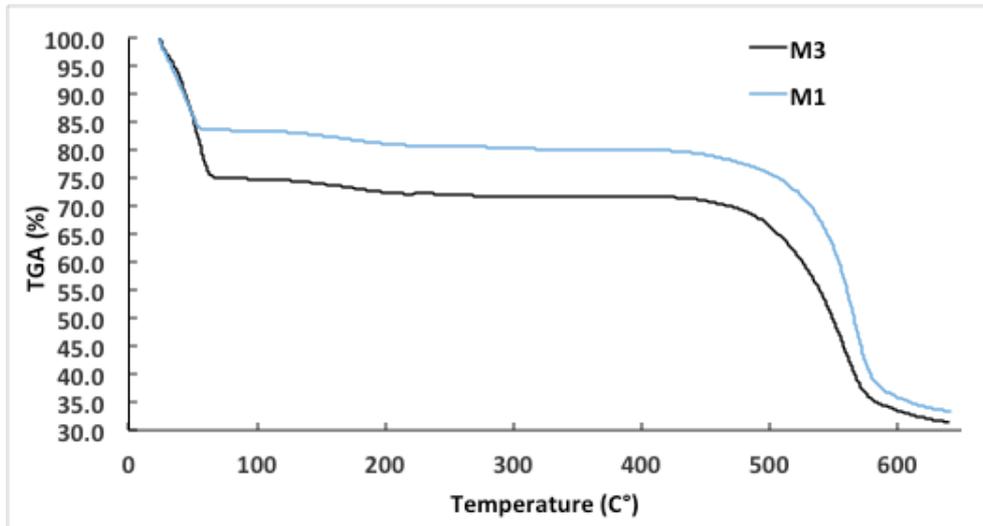


Figure 4-7: TGA analyses of unfilled PES (M1-2019 (15)) and GO (0.050 wt%)/PES (M3-2019 (15)).

Figure 4-8 shows the TDA curves of the unfilled GO membranes M1-2019 (15) and the GO (0.050 wt%)/PES membrane M3-2019 (15). The endothermic peak around 50°C was attributed to water evaporation from membrane structures as suggested by [65]. An exothermic peak was observed at 445 °C for the GO (0.050 wt%)/PES membrane and at 487 °C for the PES membrane. It was attributed to the decomposition of PES in good agreement with the weight loss in the same temperature range.

Finally, the thermal stability of the PES membrane was improved in presence of very low amount of GO, which also confirm GO presence in the composite membrane.

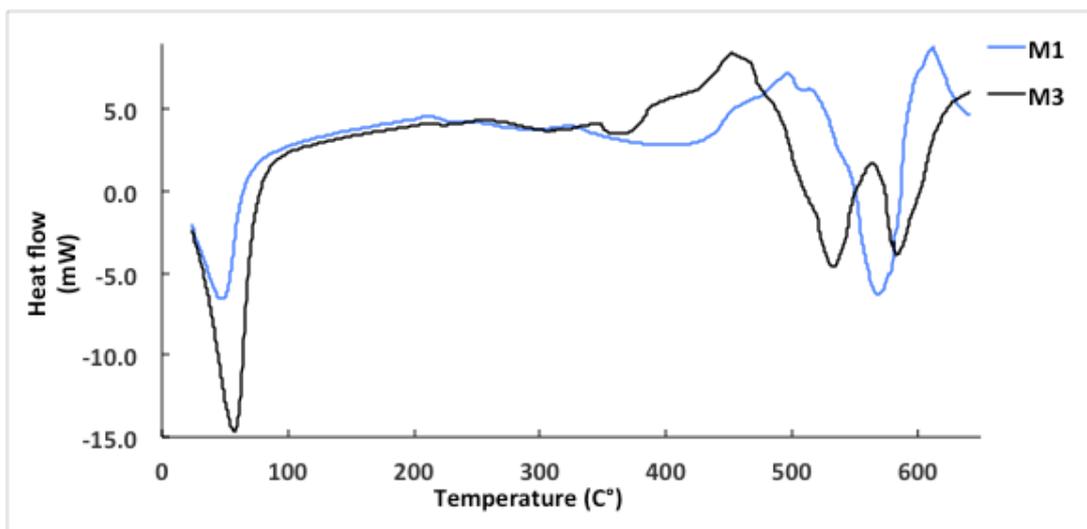


Figure 4-8: DTA analyses of unfilled PES (M12019 (15)) and GO (0.050 wt%)/PES(M3-2019 (15)).

4.3.3.3. Zeta potential analyses: GO increased the membrane negative charge.

Figure 4-9 shows the zeta potential along the surface of the elaborated membranes as function of pH. The isoelectric pH was $pI = 4.0$ for the unfilled membrane and remained the same with the lower GO amount while it slightly decreased for the GO (0.050 wt%)/PES membrane. The zeta potential at $pH = 6.0$ was -14, -20 and -29 mV for the unfilled PES, GO (0.025 wt%)/PES and GO (0.05 wt%)/PES membranes, respectively. As expected, the zeta potential decreased with the added GO increased in the elaborated membrane, due to the functional groups of GO ($-COOH$ and $-OH$) that progressively turn to anion at alkaline pHs.

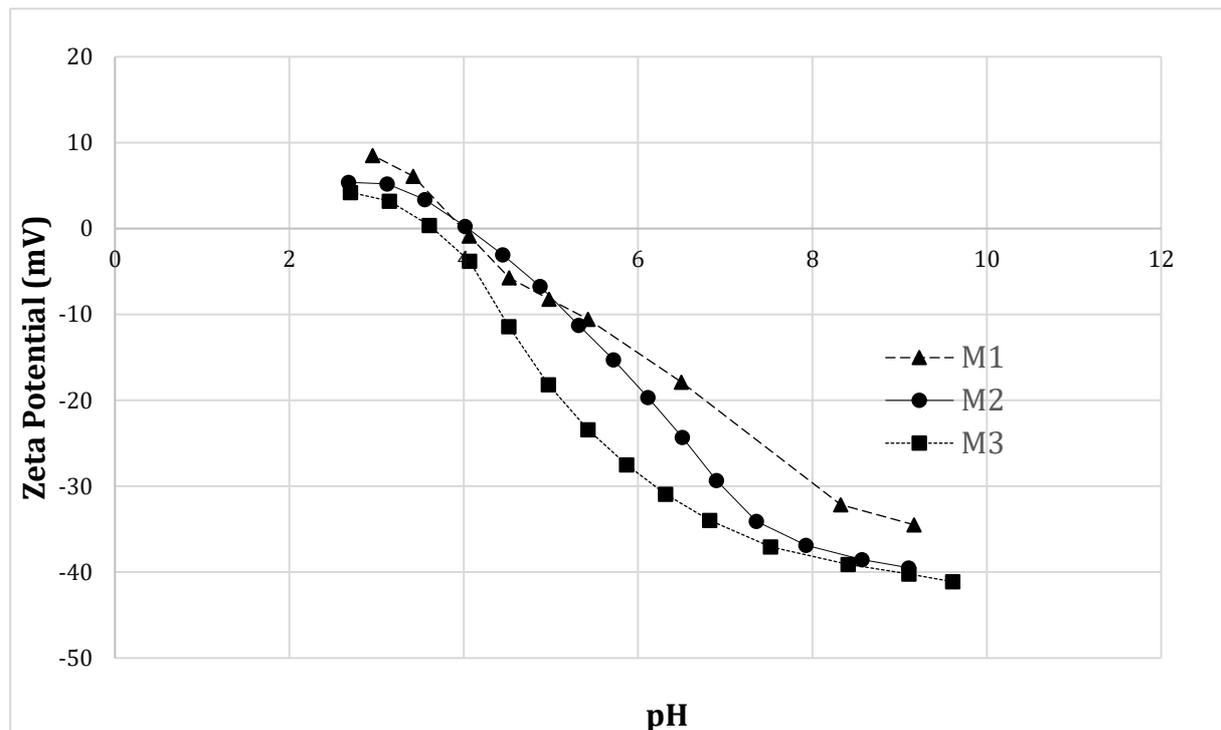


Figure 4-9: Zeta potential of the self-supported membranes (Mx-2019(15)) deduced from streaming potential measurements in KCl 1 mM and Helmutz Schmolukowski equation (§2.2.4, equation 2) as function of pH

4.3.3.4. AFM analyses: GO increased both hydrophilicity & rugosity

Figure 4-10 shows the two-dimensional phase image of the three elaborated membranes. The higher the small shift is, the lighter the color of the image becomes. Remember that, a large phase shift is related to a hydrophilic surface, while a small phase shift is related to a hydrophobic surface with respect to the hydrophilic tip [75]. The image of the unfilled membrane is darker than those of membranes containing GO. Moreover, the colour intensity decreased with the GO amount increase. Accordingly, as expected, AFM depicts an increase in hydrophilicity with GO.

The roughness parameters (R_a) of the membranes are depicted on the topography images (**Figure 4-11**), where the lighter is the colour, the higher are the spots. All the elaborated membranes have a ridge and valley structure. The added GO seemed to induce the presence of more ridges that were moreover wider than with the pure PES membrane. This observation is in good agreement with the SEM images of **Figure 4-6a** to **4-6i**.

The variation of the mean roughness of the membranes' surface was not clearly related with

the increase in the GO content, indeed the mean roughness was roughly the same for M1 and M3 (**Figure 4-11**).

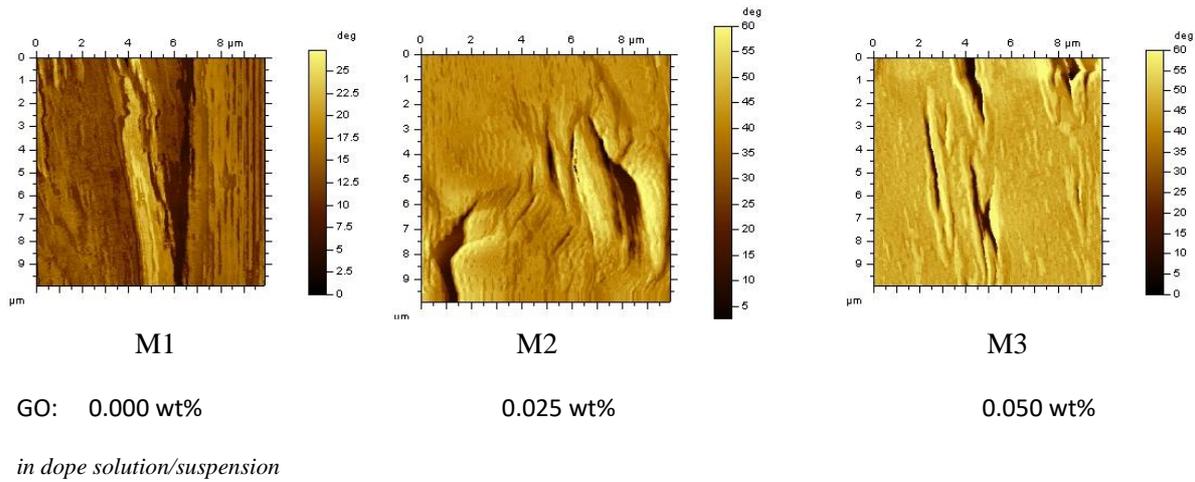


Figure 4- 10: Two-dimensional AFM phase images ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) of the three elaborated membranes Mx-2019 (15)

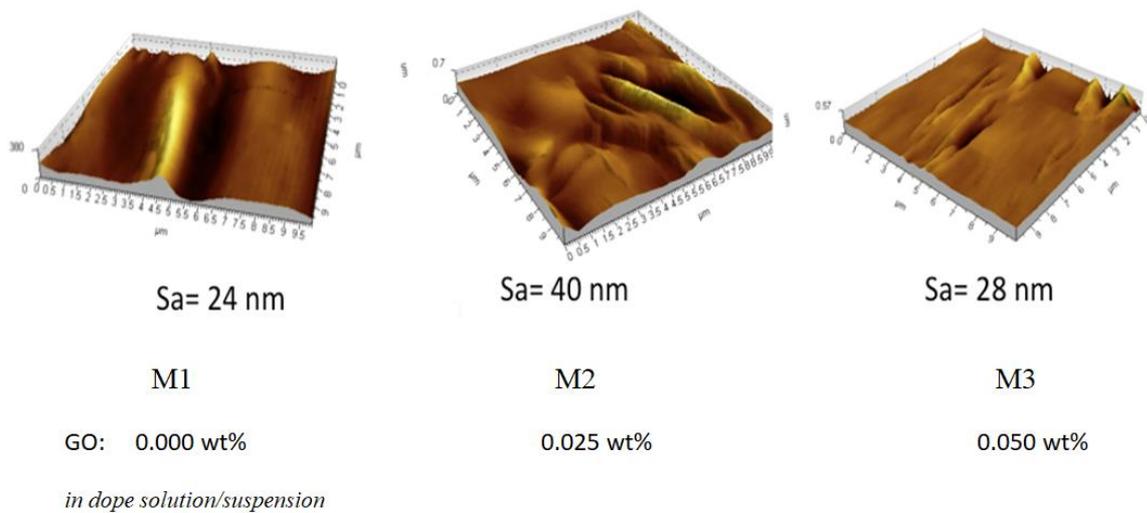


Figure 4-11: Tridimensional AFM topography images ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) of the three elaborated membranes Mx-2019 (15)

In literature, authors report that the addition of GO in polymeric matrix can either increase the roughness of the membrane [12,76] or decrease it [13,17]. In this study, the GO nanoparticles has a disarranging effect on the homogeneity of the membrane structure.

4.3.3.5 WCA and deionized water permeation confirmed the GO/PES membrane hydrophilicity

The static WCA decreased roughly linearly with the GO/PES w/w ratio (**Figure 4-12**). This is in good agreement with the presence of negatively charged functional groups of GO [68-70] and with the negative zeta potential measured at neutral pH (**Figure 4-9**).

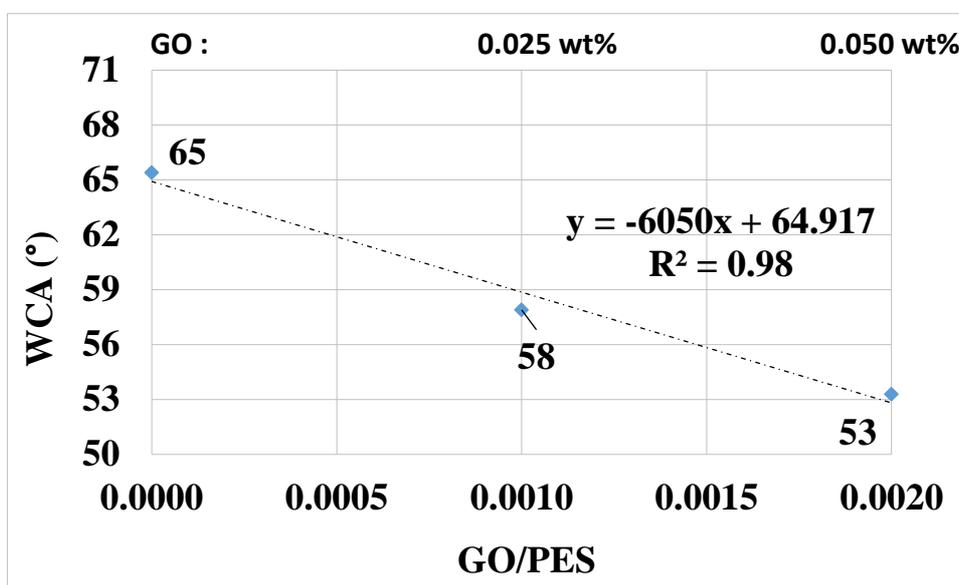


Figure 4-12: Static WCA ($\pm 4^\circ$) of self-supported membranes (Mx-2019(15)) versus GO/PES wt/wt in the dope solution/suspension.

The (deionised) water contact angle (WCA) is an easy measurement of the intrinsic wettability of a dense and smooth material surface. In these cases, the WCA decrease suggests that a membrane is more hydrophilic while a WCA increase indicates that a membrane is more hydrophobic. However, WCA variations are less easy to interpret in the case of superimposition of intrinsic and apparent origins with less smooth surfaces. Accordingly, a decrease in WCA do not automatically mean an increase in hydrophilicity.

The apparent variations are related to roughness, surface porosity and surface morphologic alterations during the measurement. For instance, WCA of porous membranes lower than for dense membrane of a given polymer have been reported [67]. However, in this study, M1 and M3 had similar roughness as shown by AFM and the increase in WCA can, unambiguously, be attributed to an increase in the hydrophilicity.

The permeance of the prepared membranes to deionised water are shown in **Figure 4-13 and Table 4-4**. The permeance were slightly higher for Mx-2019(15) than for Mx-2018(15). However, for both series, the permeance increased with the GO increase, as expected. Moreover, the water permeance was linearly related to the WCA (**Figure 4-13b**). It should be noted that an excessive addition of a hydrophilic additive in PES membrane could lead to water permeance decrease, caused by pore blocking or agglomeration [71][82] that was logically not the case in this study with respect to low GO amounts.

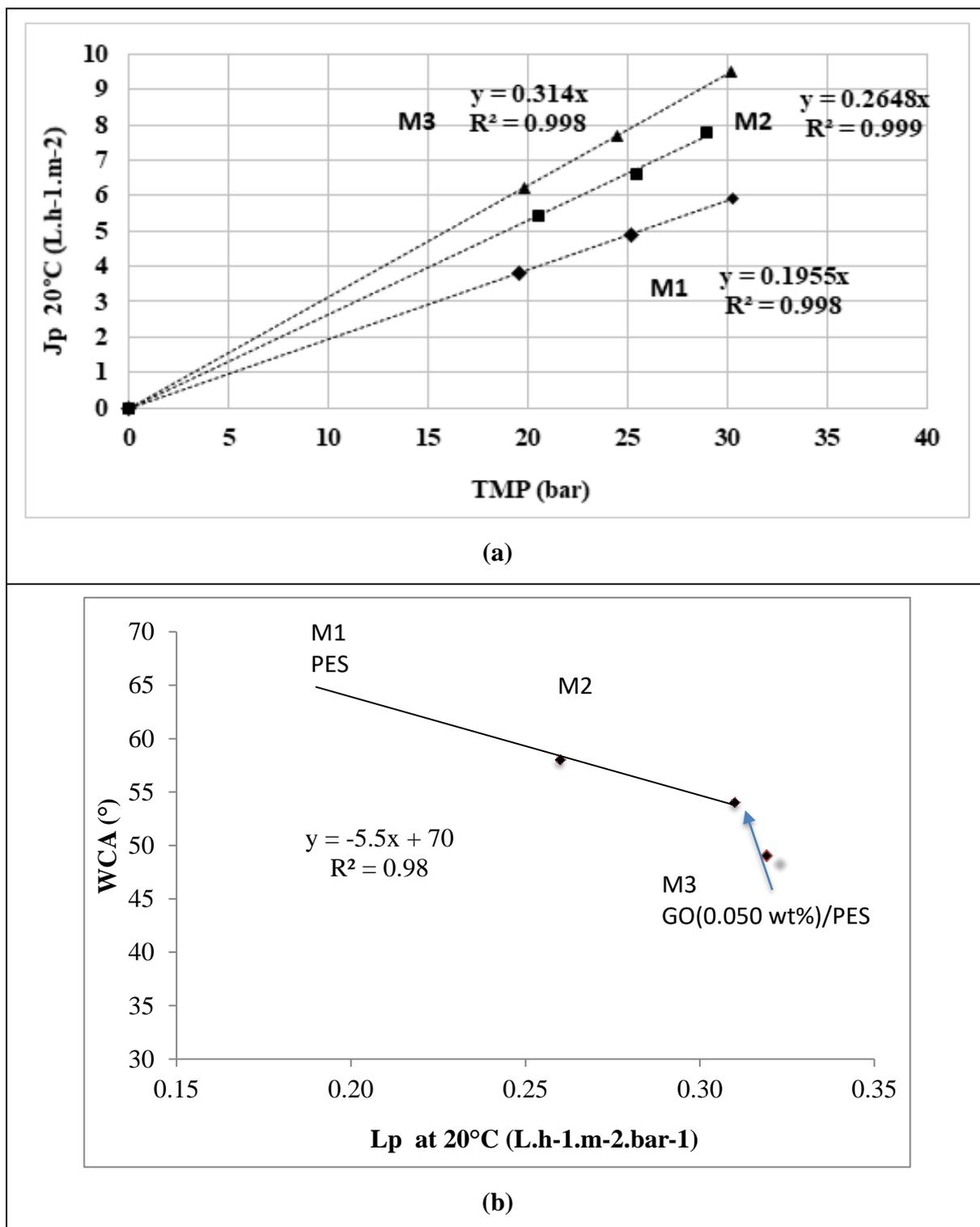


Figure 4-13: (a) Permeate flux (J_p at 20°C) of the self-supported membranes in deionised water and (b) linear relationship between WCA and water permeance of Mx-2019(15) membranes.

The permeance is a global measure depending on the membrane thickness contrary to the permeability. The thickness determined from SEM pictures is not the appropriate one because the membrane is in dried form. Thickness of the wet membranes were thus measured with a

calliper (10 measures per membrane, **Table 4-5**). More or less it was 90 μm that must be compared to 60 μm in dried state (SEM; see § 3.1.2) (the swelling coefficient was then estimated to $90/60 = 1.5$).

Table 4-5 compares the elaborated membranes to commercial PES UF & NF composite membranes. The thickness of the PES layer of the commercial NF and UF membranes were measured on SEM pictures of literature and the swelling coefficient was assumed to be 1.5 for un-cross-linked UF membrane and between 1 and 1.5 for NF cross-linked membranes.

Accordingly, the permeability of the prepared membrane was close to the permeability of the commercial UF membrane.

Table 4-5: Comparison of permeance and permeability in deionised water at 20°C of the elaborated membranes Mx-year (15) and commercial PES/PVP UF and NF membranes.

Membranes	M1			M2			M2			HFK-131	NP 30	PES 10
	2017	2018	2019	2017	2018	2019	2017	2018	2019	UF (Koch)	NF (Nadir)	
GO**** (wt%)	0.000			0.025			0.050			none		
Permeance (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.19 ± 0.01	nd	0.17 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.31 ± 0.01	25 [83]	1-2 [84] 1.5 [84]	5-10 [85] 5.6 [85]
Dry membrane thickness (SEM, µm)	63	nd	60	63	nd	60	60	nd	60	0.8 [83]*	1.2 [84]*	2.0 [85]*
Wet membrane thickness (calliper, µm)	nd	nd	89.9 ± 0.5	nd	nd	89.8 ± 0.5	nd	nd	90.3 ± 0.5	1.25**	1.6****-2.5**	1.2****-1.8**
Permeability (10 ⁻⁶ L.h ⁻¹ .m ⁻¹ .bar ⁻¹)			17			23			28	31**	2.5****-3.7**	6.8****-10.2****

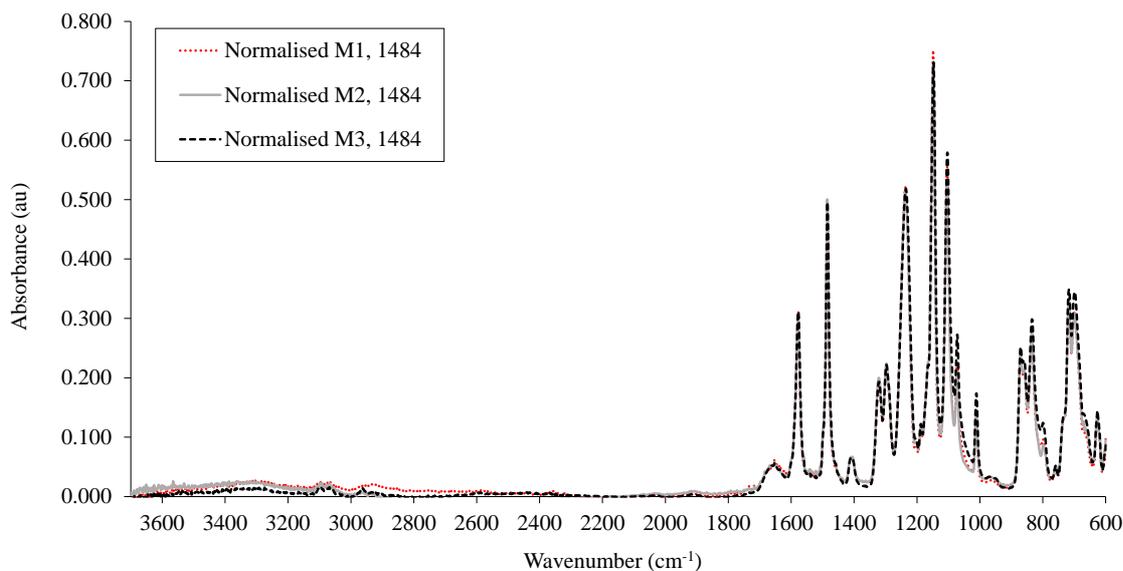
*measured on SEM pictures of the given reference, ** assuming 1.5 as swelling coefficient, *** assuming no swelling because membranes could be highly cross-linked, **** in dope solution/ suspension

4.3.3.6 ATR-FTIR allowed to evidence GO in GO/PES membranes

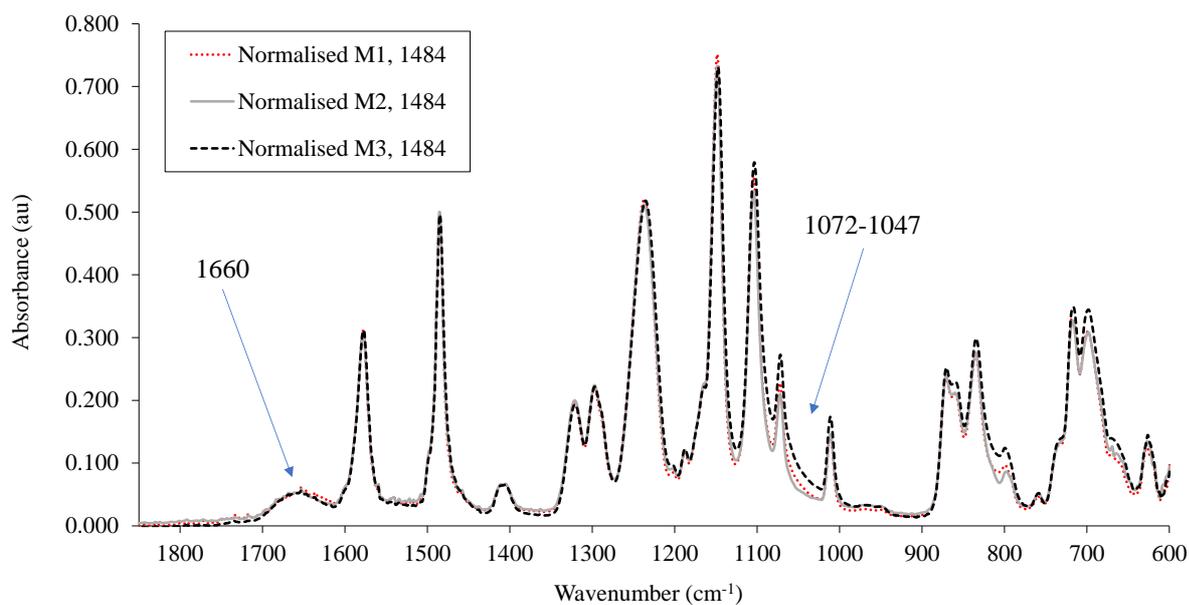
Figure 4-14 depicts the ATR-FTIR spectra of the self-supported PES membrane. All bands can be attributed to PES except the broad band located at 1660 cm^{-1} assigned to residual NMP as previously shown in the lab. by David Delaunay [86] who prepared PES films with the same PES as those used in this study, either with NMP or chloroform.

Figure 4-14 shows the superimposition of ATR-FTIR spectra of M1-2019 (15) & M2-2019(15) & M3-2019(15) after normalization to the peak located at 1484 cm^{-1} (see explanation in the 2.4 section). At first sight the spectra appeared more or less similar, except a tricky difference in the $1072\text{-}1047\text{ cm}^{-1}$ range between M1 & M3. This difference is quite subtle as it is only a broad and diffuse absorption, higher on M3 than on M1 & M2 spectra.

In order to investigate the presence of GO in the 3 elaborated membranes, the spectrum of 10 samples of each membrane were registered and the H_{1072}/H_{1484} , H_{1047}/H_{1484} , H_{1390}/H_{1484} and H_{870}/H_{1484} ratios were calculated (**Figure 4-15**). All the ratios increased with the GO increase in the dope solution/suspension. More specifically, the relationship vs GO was linear for H_{1390}/H_{1484} and H_{870}/H_{1484} . Nevertheless, variations were more pronounced for H_{1072}/H_{1484} and H_{1047}/H_{1484} .



(a) entire spectra



(b) zoom in the 1850-600 cm⁻¹ region

Figure 4-14: ATR-FTIR spectra of the self-supported PES membranes M1-2019(15 & M2-2019(15) & M3-2019(15) after normalisation at 1484 cm⁻¹. Note that for M1-2019(15) the registered spectrum is similar after 24 h in deionised water and after more than 6 months in deionised water.

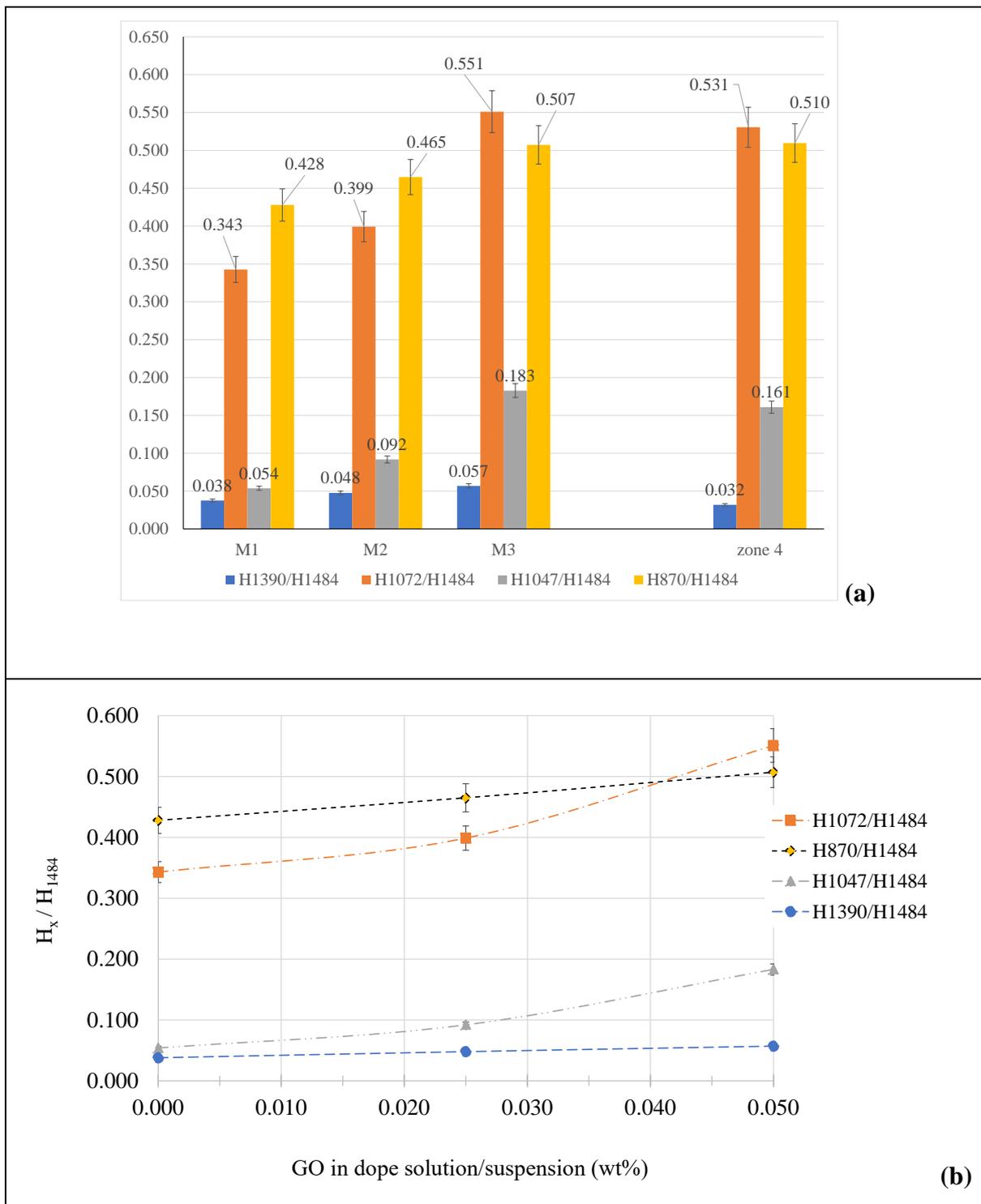


Figure 4-15: (a) Histogram of ATR-FTIR ratios of selected bands of the self-supported PES membranes M1-2019(15) & M2-2019(15) & M3-2019(15) and zone 4 (see PES+GO:4 of picture 4w-e and f). (b) variation of height band ratio with GO content - The band heights were measured using a one-point baseline at 1850 cm^{-1} with spectra manager software, accuracy on ratio: $\pm 5\%$).

4.3.3.7 Membrane auto-supportée vs membrane supportée

Seule la membrane GO (0.050 wt%)/PES a été également fabriquée en la déposant sur une membrane d'UF PES/PVP servant de support (HFK-131, Koch, MWCO = 5-10 kg.mol⁻¹).

La membrane HFK-131 est une membrane d'UF non réticulée. A ce titre elle se compacte fortement avec l'augmentation de la pression, néanmoins la perméance atteint un plateau après 25 min de compaction à 31 bar et $L_p = 33 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ constitue la référence du support après compaction (**Figure 4-16**).

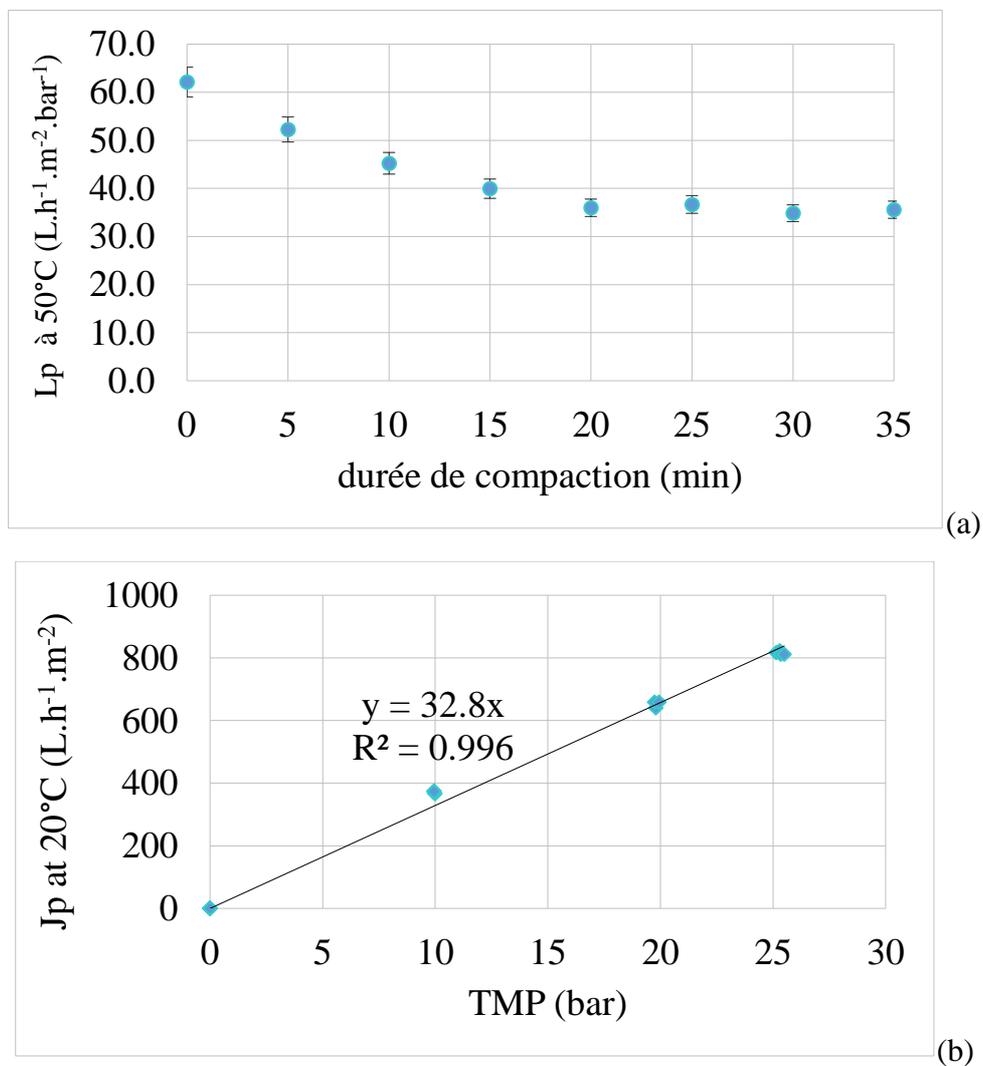


Figure 4-16: Water flux at 20°C of the virgin HFK-131 membrane in the 10-31 bar pressure range - (a) Permeance in deionised water during compaction at 31 bar and 20°C– (b) stabilised permeance after compaction

Le dépôt de la couche GO (0.50 wt%)/PES a été réalisé sur une seconde membrane HFK-131 neuve (non compactée) avec un temps d'évaporation de 15 min avant immersion dans le bain de non-solvant. Après compaction à 31 bar, la perméance de la membrane supportée était $L_p = 0.3 \pm 0.1$ (**Figure 4-17**). Bien que cette couche active soit plus fine que dans le cas des membranes auto-supportées, la perméance de la membrane supportée est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la membrane auto-supportée correspondante qui était 0.38 ± 0.01 (**Table 4-5**).

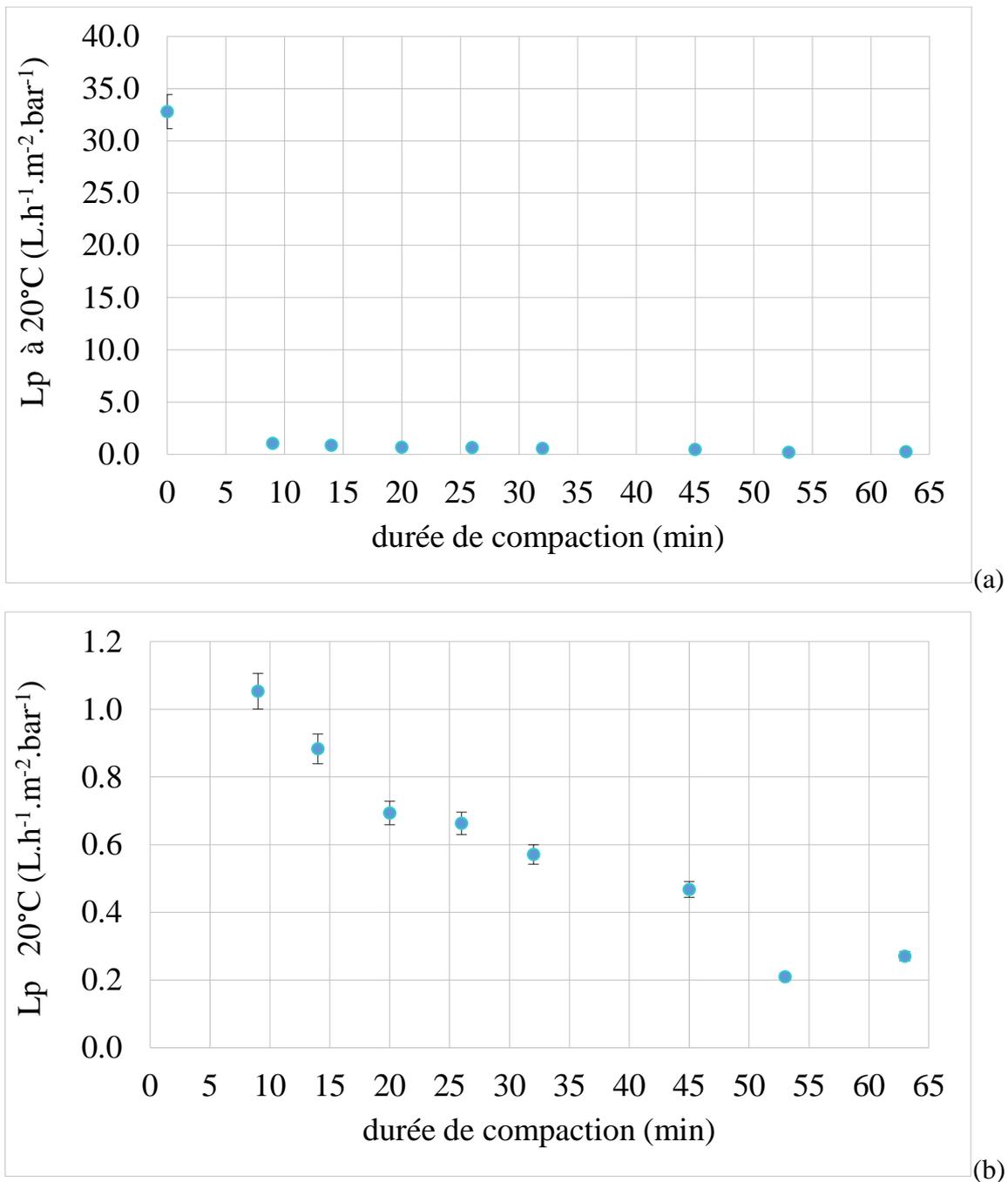


Figure 4-17: Water flux at 20°C of the GO (0.050 wt%)/PES supported on HFK-131 membrane in the 10-31 bar pressure range - (a) Permeance in deionised water during compaction at 31 bar and 20°C– (b) zoom

4.3.4. Rétention de solutés dans la gamme 10-30 bar

The filtration performance of the elaborated membranes were evaluated using inorganic salts in single solutions (NaCl, Na₂SO₄) at 2 g.L⁻¹, synthetic seawater (36g.L⁻¹ dry matter) and an anionic azo dye (Tropaeoline O at 1 mM, pH=6.8).

The filtrations were conducted in a cross-flow mode at transmembrane pressure ranging from 15 to 30 bar allowing to measure significant permeate fluxes.

4.3.4.1 NaCl and Na₂SO₄ in single solution at 2 g.L⁻¹ and neutral pH

Whatever the membrane, the rejections were roughly similar; NaCl rejection was close to 2-5% while Na₂SO₄ rejection was close to 20% (**Figure 4-18**).

Table 4-6 compares permeance and rejections of the self-supported membranes to those reported in literature with commercial NF PES membranes. The elaborated membranes were lesser efficient than the NP30 TFC membrane (pore radius= 0.93 nm [87]). However, dealing with NaCl rejection, the elaborated membranes were close to NP1010 (pore radius = 1.29 nm [87]) but the rejection of sodium sulfate was lower for either our PES or GO/PES membranes.

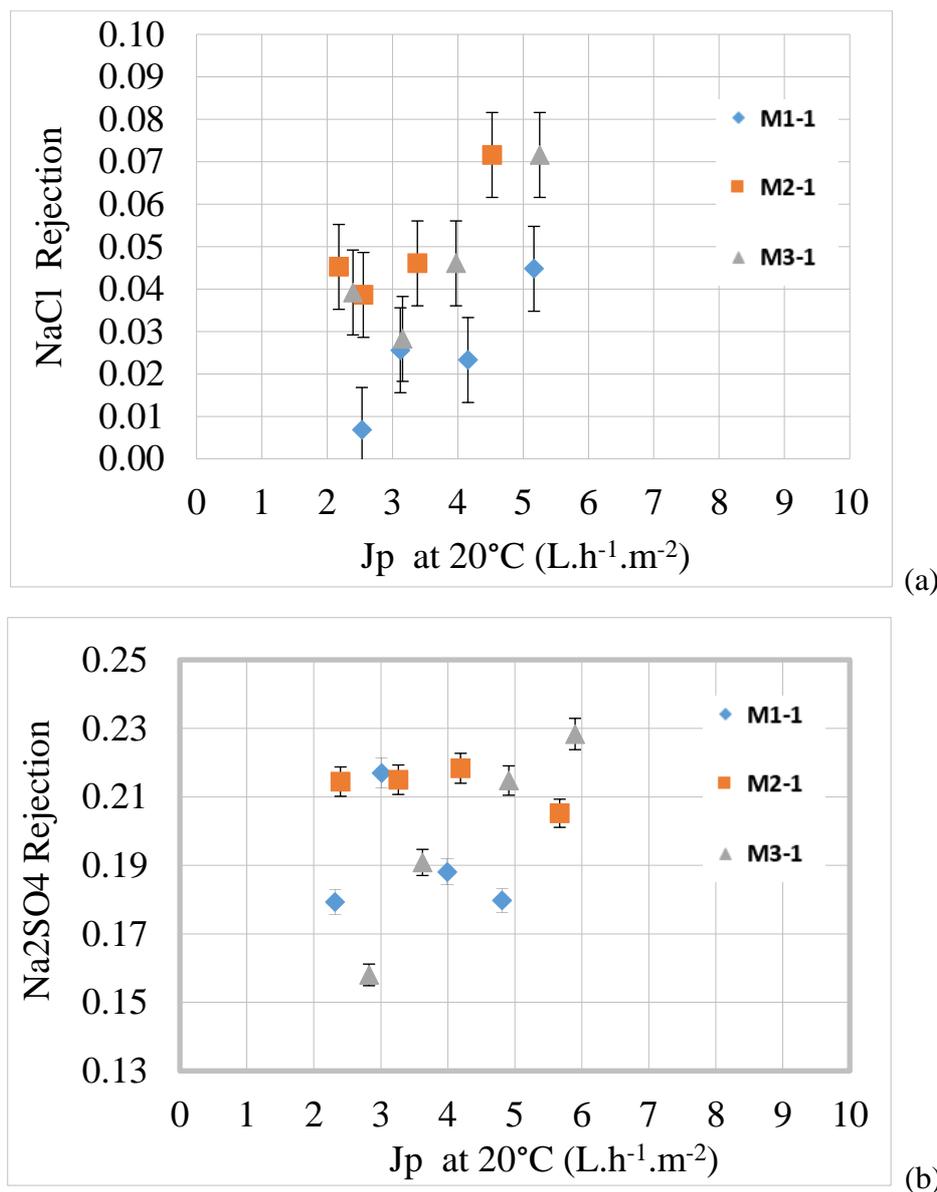


Figure 4-18: Rejection of inorganic salts in single solution at 2 g.L⁻¹ by the self-supported Mx-2018(15) membranes in the 15-30 bar pressure range - (a) NaCl, osmotic pressure = 1.66 bar) - (b) Na₂SO₄, osmotic pressure = 0.68 bar

Table 4-6: Permeance of the self-supported membranes and rejection of inorganic salt single solutions at 2 g.L⁻¹ and neutral pH in the 15-30 bar range compared to literature data using commercial NF membranes.

Membrane	M1-2018(15)	M2-2018(15)	M3-2018(15)	NP30 PES/PVP	NF-PES-10 PES/PVP
GO (wt%) *	0.000	0.025	0.050		
L _p water (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	0.17±0.01	0.17±0.01	0.21±0.01	1.5 [88]	5.6 [88]
NaCl					
L _p in NaCl 15-30 bar, 2 g.L ⁻¹ (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) 5-20 bar, 1.5 g.L ⁻¹ [88]	0.16±0.01	0.14±0.01	0.16±0.01	1.5	5.0 [88]
NaCl rejection 15-30 bar, 2 g.L ⁻¹ 5-20 bar, 1.5 g.L ⁻¹ [88] 40 bar, 5 g.L ⁻¹ [89]	0.02±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.25 0.25-0.35	0.05 [88] 0.10-0.20
Na ₂ SO ₄					
L _p in Na ₂ SO ₄ 15-30 bar, 2 g.L ⁻¹ (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) 5-20 bar, 3.5 g.L ⁻¹ [88]	0.15±0.01	0.17±0.01	0.19±0.01	1.5	5.0 [88]
Na ₂ SO ₄ rejection 15-30 bar, 2 g.L ⁻¹ 5-20 bar, 3.5 g.L ⁻¹ [88] 40 bar, 10 g.L ⁻¹ [89]	0.19±0.01	0.21±0.01	0.20±0.01	0.80 0.85-0.95	0.50 0.40-0.70

* In dope solution/suspension during the membrane fabrication

Filtration of 2 g.L⁻¹ NaCl achieved with the GO (0.050 wt%)/PES supported on HFK-131 membranes depicts the same rejection as that observed with the corresponding self-supported membrane (**Figure 4-19**). It can be drawn that we were able to transpose the membrane fabrication on a UF support (no rejection of NaCl) without a significant loss in rejection performances of the active GO/PES layer.

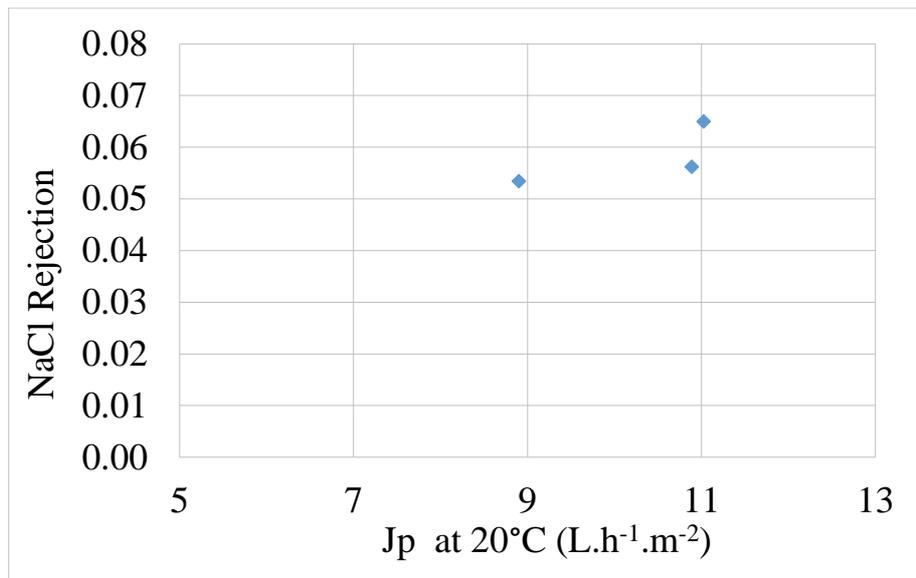


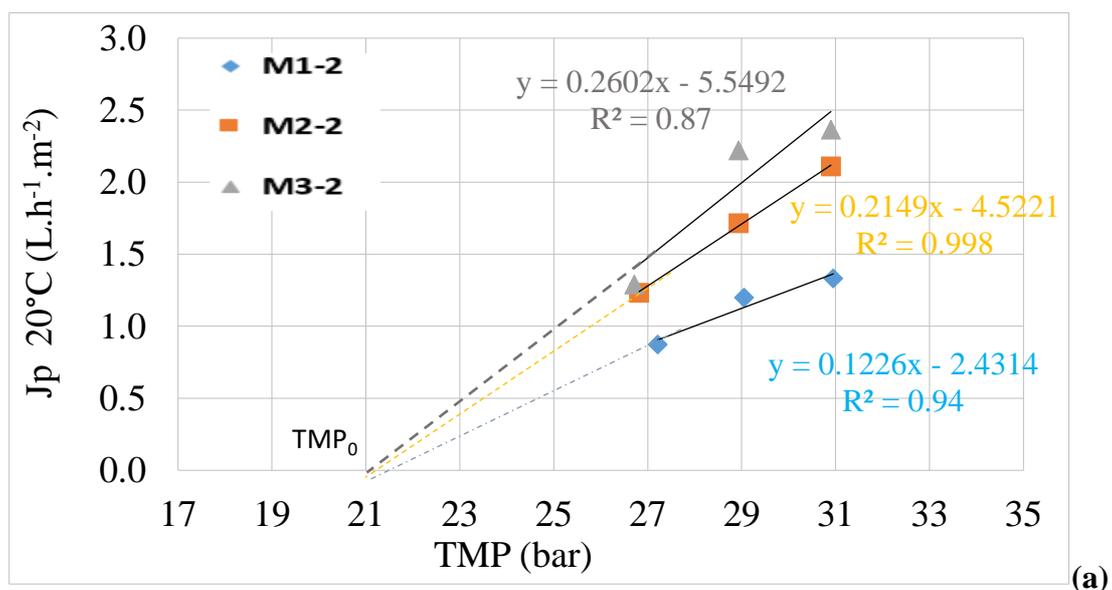
Figure 4-19: Rejection of NaCl in single solution at 2 g.L⁻¹ at neutral pH (osmotic pressure 1.66 bar) in the 15-30 bar pressure range with the GO (0.050 wt%)/PES supported on HFK-131 membrane

4.3.4.2. Synthetic seawater filtration.

The osmotic pressure of the synthetic seawater was estimated to be 25 bar at 20°C.

Figure 4-20 and **Table 4-M** show the performances of the elaborated self-supported membranes during the filtration of the synthetic seawater.

The membrane permeance was not significantly affected by the synthetic sea water when compared to deionised water. However, extrapolation at zero flux was estimated at the same TMP₀ equal to 21 bar (**Figure 4-20a**). The best performances were reached with the GO (0.050 wt%)/PES membrane (the most negatively charged membrane, **Figure 4-7**); however, the rejections remained low (close to 5%). With respect to the salt rejection, the difference between the osmotic pressure of the retentate and the permeate was close to zero and cannot explain the TMP₀ value.



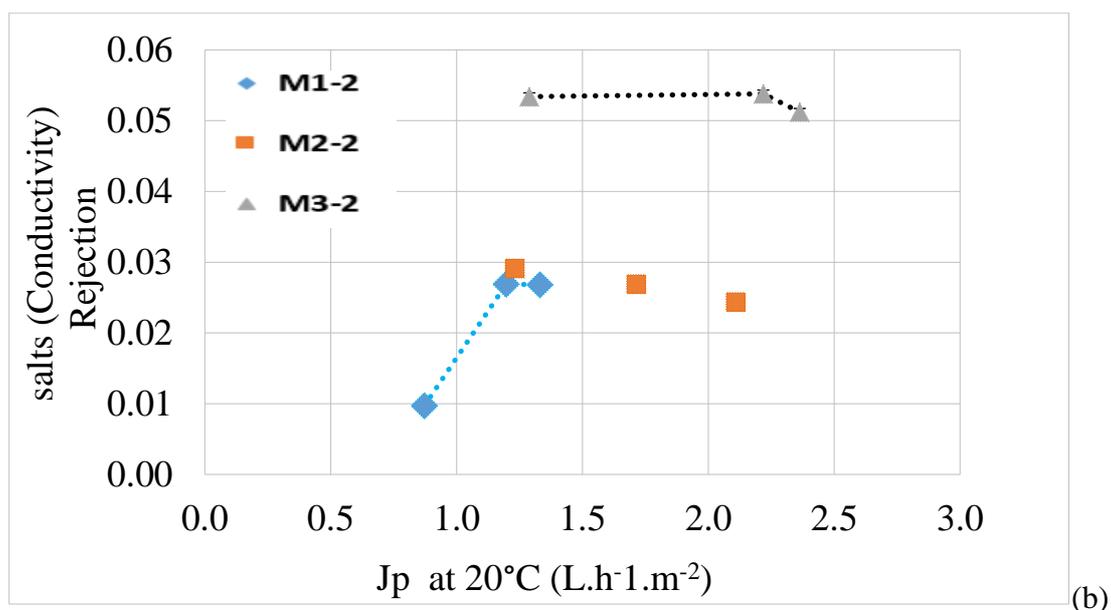


Figure 4-20: Filtration of synthetic sea water by the self-supported Mx-2019(15) membranes in the 15-30 bar pressure range – (a) flux - (b) overall rejection of salts (as measured from conductivity)

Table 4-7: Performances of the self-supported Mx-2019(15) membranes in the 15-30 bar pressure range during filtration of synthetic sea water (osmotic pressure = 25 bar) at 20°C.

Membrane	M1-2019(15)	M2-2019 (15)	M3-2019 (15)
GO (wt%) *	0.000	0.025	0.050
$L_{p_{deionised\ water}}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	0.13 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.29 ± 0.01
$L_{p_{seawater}}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	0.12 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.26 ± 0.01
TMP ₀ (bar)	21	21	21
overall salts rejection ("conductivity rejection")	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.01
permeate pH	8.18	8.13	8.15
retentate pH	8.17	8.13	8.14

* in dope solution/suspension during membrane fabrication

4.3.4.3 Tropaeolin O (divalent anionic azo dye at pH= 6.8)

Figure 4-21 and **Table 4-8** present the self-supported membranes performances during the filtration of the divalent anion Tropaeolin O.

The rejection was close to 80% regardless of the membrane and the pressure. This was the result of the combination of electrostatic repulsion between the dye and the membranes (**Figure 4-21**), all of them being negatively charged at pH= 6.8.

During Tropaeolin O filtration, the flux loss was only a little as shown by the $L_{pTropaeolin}/L_{pwater}$ ratio (**Table 4-8**). After rinsing by deionized water, the flux recovery was better than 90%. This evidenced that few concentration polarisation and very few irreversible fouling were responsible of the $L_{pTropaeolin}/L_{pwater}$ values lower than 1.

At the end of the alkaline cleaning with a formulated detergent a full water flux recovery was observed within an acceptable accuracy. Note that adsorption of hydrophilic surfactants(s) of the detergent together with the elevation of the pH during the cleaning can explain the recovery greater than 100%. The negatively charged membranes were able to swell at alkaline pH, leading to a flux increase but it was only a transient state, and the membranes deswell after an extensive water rinsing (not shown).

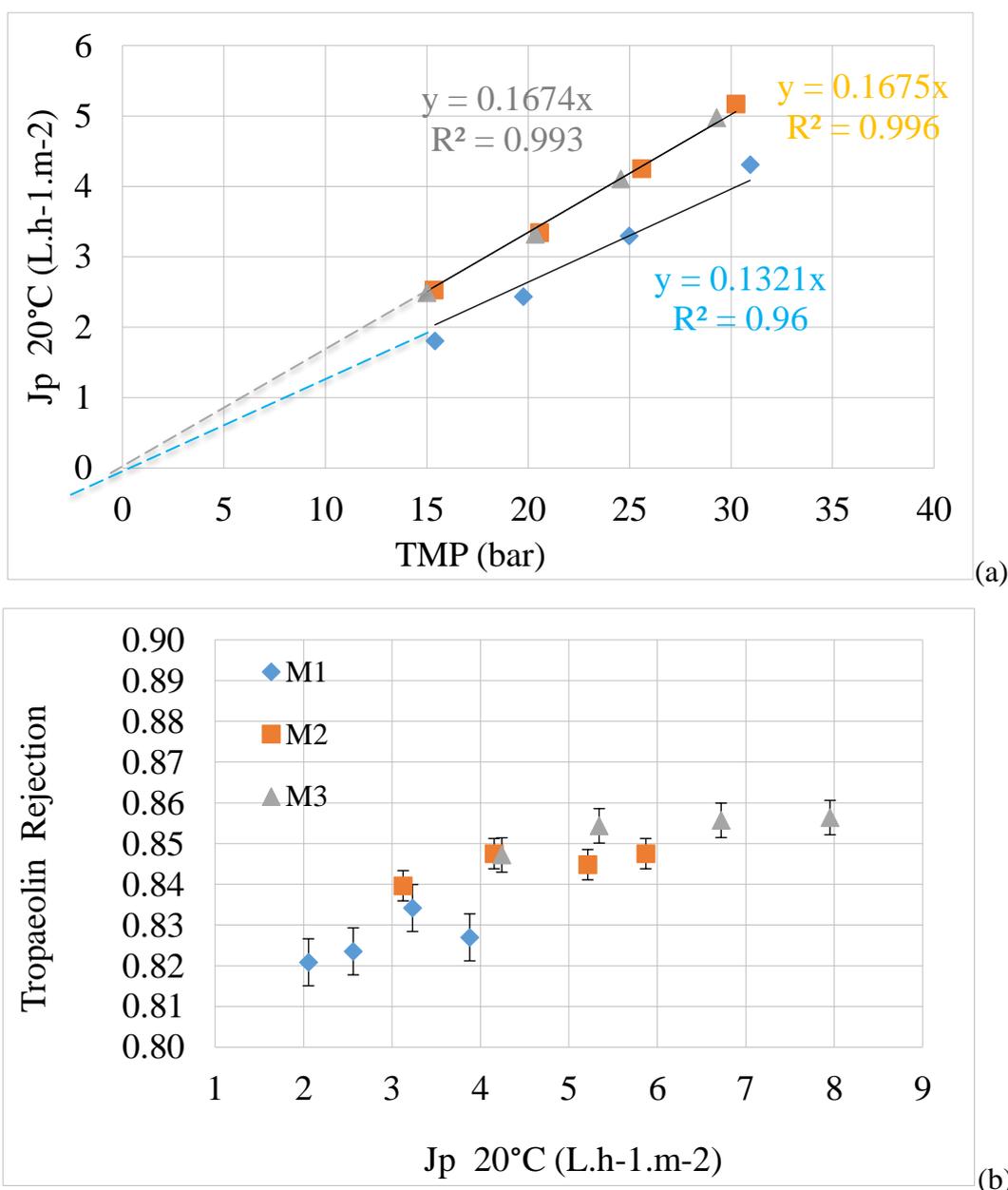


Figure 4-21: Filtration of 1 mM Tropaeolin O at pH= 6.8 (divalent anion) in the 15-30 bar range with the self-supported Mx-2018(15) membranes at 20°C.

Table 4-8: Filtration of 1 mM Tropaeolin O at pH= 6.8 (divalent anion) in the 15-30 bar range with the self-supported Mx-2018(15) and Mx-2019(15) membranes at 20°C

Membrane	M1		M2		M3	
	2018(15)	2019(15)	2018(15)	2019(15)	2018(15)	2019(15)
GO (wt%) *	0.000		0.025		0.050	
$L_{p_{Tropaeolin}}/L_{p_{water}}$	0.94	1.00	1.00	0.86	0.85	0.93
$L_{p_{rinsed}}/L_{p_{water}}$ **	nd	1.00	nd	0.91	nd	1.00
$L_{p_{CIP}}/L_{p_{water}}$ ***	1.17	1.15	nd	1.08	1.04	1.03
Tropaeolin rejection (15-30 bar)	0.77±0.08	0.82±0.08	0.79±0.08	0.84±0.08	0.84±0.09	0.85±0.09
permeate pH	6.66	6.68	7.09	6.73	7.01	6.66
retentate pH	6.84	6.88	6.72	6.91	6.55	6.87

*in dope solution/suspension during membrane fabrication, ** flux recovery in water after rinsing, *** final flux recovery at the end of the alkaline cleaning at temperature (20°) by 0.14g.L⁻¹ ultrasil 10 alkaline cleaning solution

4.3.5. Antifouling performances and cleanability of the elaborated membranes

One of the biggest membrane issues is fouling. To tackle the antifouling performances associated to GO in self-supported membranes, 1/20 diluted skim milk was used as a dairy model effluent as already reported in [90,91]. The osmotic pressure of skim milk is close to 7 bar meaning that those of the model effluent is roughly 0.4 bar.

Figure 4-22 sums up the flux behaviour versus time for the 3 elaborated self-supported Mx-2019(15) membranes. The 3 consecutive steps of the experiment included(1) a water flux, (2) filtration of 1/20 skim milk with a volunteer transmembrane pressure (TMP) increase over time aiming at evidencing the limiting flux ($J_{limiting}$), if any, (3) a water flux after rinsing aiming at the removal of the reversible fouling.

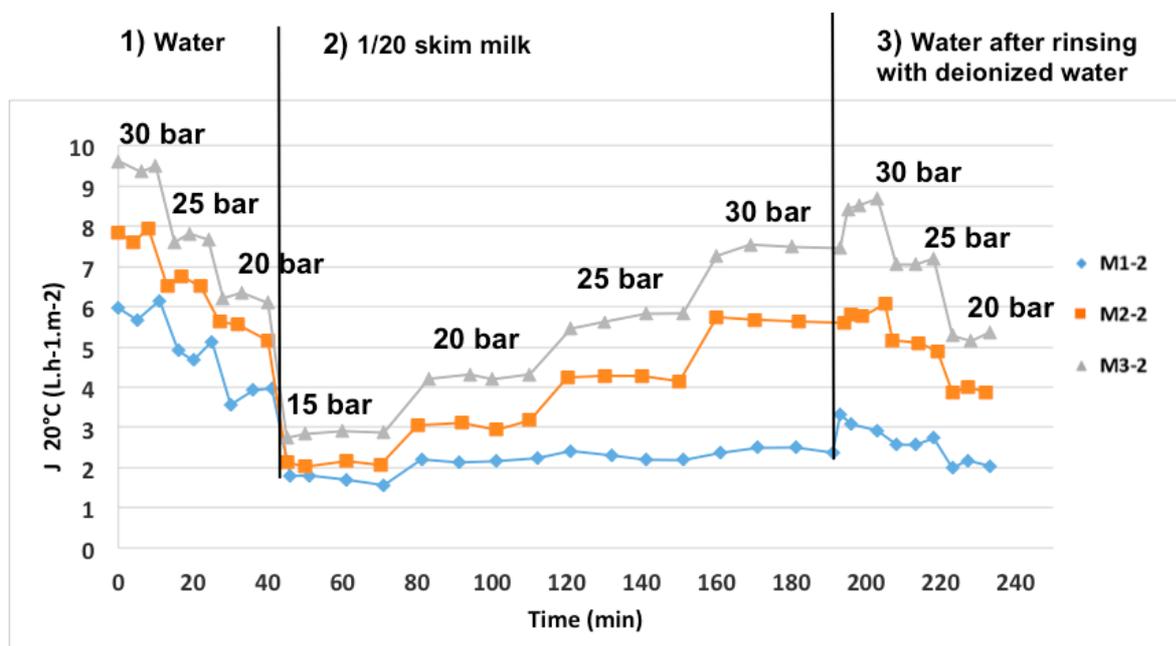


Figure 4-22: Filtration of 1/20 skim milk at natural pH= 6.6-6.7 in the 15-30 bar range with the self-supported Mx-2019(15) membranes at 20°C.

4.3.5.1. Overall fouling

Figure 4-23 shows the flux either in water or in 1/20 skim milk as function of the TMP for the 3 elaborated membranes.

Whereas a limiting flux ($J_{limiting} = 2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) was reached at 20 bar for the unfilled M1 membrane, the flux in diluted skim milk increased linearly at least up to 30 bar for the GO/PES membranes.

Moreover, the permeance in diluted skim milk of the GO (0.025 wt%)/PES M3 was higher than that of the GO (0.050 wt%)/PES M2 evidencing the positive impact of the GO content on the overall fouling (**Figure 4-24**).

These results were in good agreement with expected ones with respect to the hydrophilicity increase with GO.

Moreover, the lower fouling of M3 compared to M2 was also in good accordance with its lower roughness (AFM, see §3.3.4).

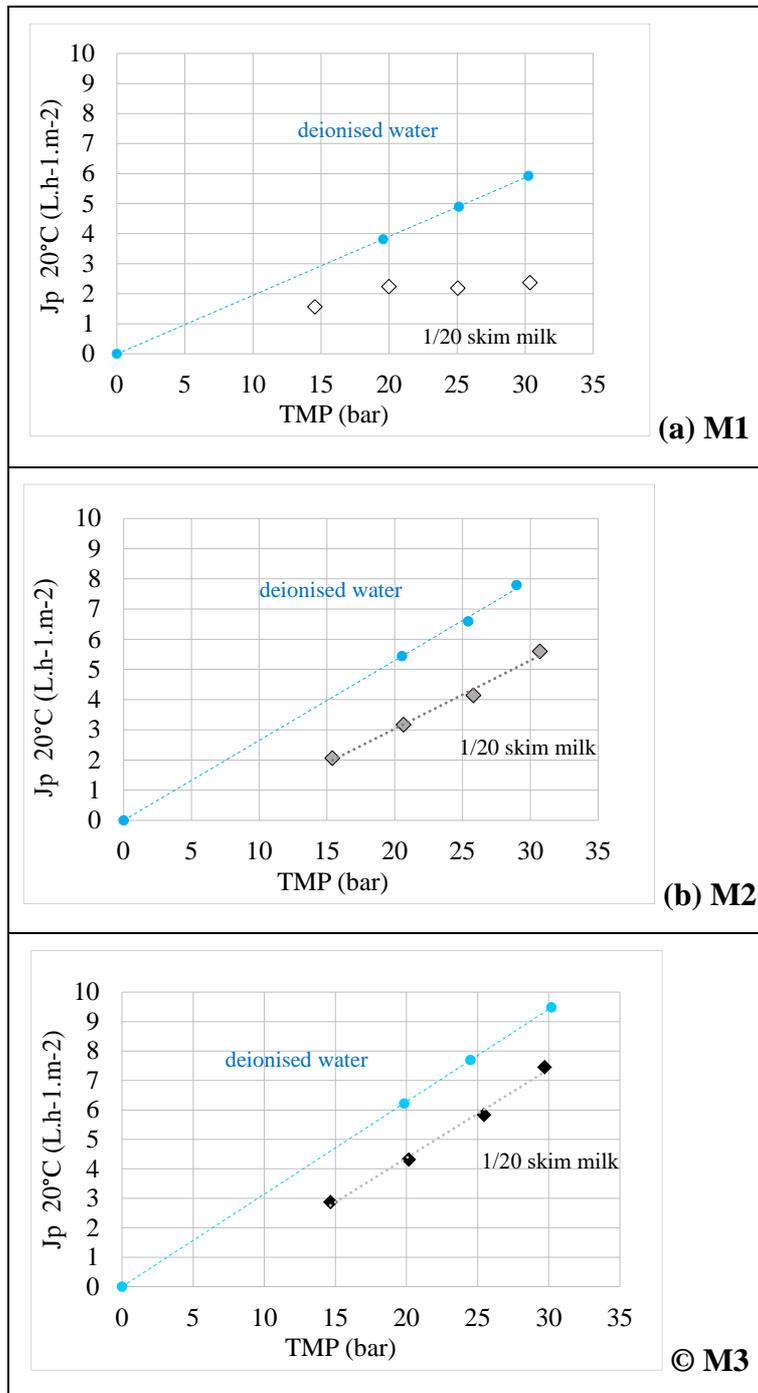


Figure 4-23: Filtration of 1/20 skim milk at natural pH= 6.6-6.7 in the 15-30 bar range with the self-supported Mx-2019(15) membranes at 20°C

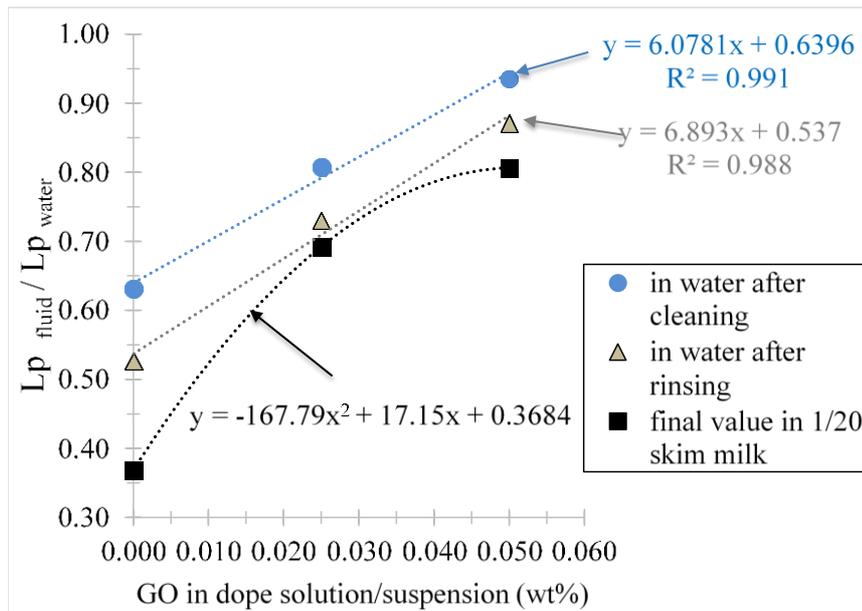


Figure 4-24: Permeance to water permeance ratio at 30 bar for the self-supported Mx-2019(15) membranes at 20°C - ■: in 1/20 skim milk at natural pH= 6.6-6.7 and 30 bar; ▲: in water after fouling and water rinsing; ●: in water after alkaline cleaning and water rinsing.

4.3.5.3. irreversible fouling and cleanability by alkaline detergent

Table 4-9: Filtration of 1/20 diluted skim milk in the 15-30 bar range with the self-supported Mx-2018(15) and Mx-2019(15) membranes at 20°C

Membrane	M1		M2		M3	
	2018(15)	2019(15)	2018(15)	2019(15)	2018(15)	2019(15)
GO (wt%) *	0.000		0.025		0.050	
$L_{p_{\text{diluted skim milk}}}/L_{p_{\text{water}}}$ ****		0.37		0.69		0.81
$L_{p_{\text{rinsed}}}/L_{p_{\text{water}}}$ **		0.53		0.73		0.87
$L_{p_{\text{post-CIP}}}/L_{p_{\text{water}}}$ ***	0.58	0.63		0.81	0.95	0.94

*in dope solution/suspension during membrane fabrication, ** flux recovery in water after rinsing, *** water flux recovery after alkaline cleaning at 20°C by 4 g.L⁻¹ ultrasil 10 alkaline cleaning solution, ****final value at higher TMP.

Table 4-9 shows the permeance recovery ratio ($L_{p_{\text{rinsed}}}/L_{p_{\text{water}}}$) after water rinsing. The increase compared to the $L_{p_{\text{diluted skim milk}}}/L_{p_{\text{water}}}$ ratio evidences the partial removal of fouling, meaning that both reversible and irreversible fouling were built up in/on the membranes. The rinsing step removed more fouling from the unfilled membrane than for the GO/PES ones. Moreover, the rinsing efficiency varied linearly with the GO content (**Figure 4-N**). Once again these results were in good agreement with the hydrophilicity and roughness relative values. The higher the roughness of the membrane is, the higher the fouling propensity becomes, because of the molecule accumulation in the valleys.

As none of the membrane was clean, an alkaline cleaning was achieved with a formulated detergent commonly used in dairy for PES/PVP ultrafiltration membranes. The hydraulic cleanliness

commonly defined as $L_{p_{\text{post-CIP}}}/L_{p_{\text{water}}} \geq 0.90$ was reached only for the GO (0.050 wt%)/PES membrane. Figure 4-N depicts that the cleanability of the membranes linearly increased with the GO content.

Finally, it can be drawn that the Go (0.050 wt%)/PES M3 membrane has the best antifouling performances, probably because it is the smoother and the more hydrophilic surface compared to the other elaborated ones.

4.3.6. Rejections in dairy model effluent and pore size estimation

4.3.6.1. Rejections were not significantly modified by GO

The protein rejection by the GO/PES membranes was better than 97% for all the self-supported membranes (**Figure 4-25a**). Note that the same rejection is commonly reached with the HFK-131 UF membrane in the 2-4 bar pressure range.

Simultaneously, lactose rejection was close to $38 \pm 2\%$ regardless of the membrane (**Figure 4-25b**). Note that lactose is a neutral solute, the molecular weight of which is $MW = 342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ while MW of Traopeolin O is $293 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. The rejection of these two components were significantly different: the rejection of Tropaeolin O was more than two times higher than that of lactose, moreover in absence of significant fouling contrary to diluted milk (**Figure 4-25**). This is in good agreement with the enhanced rejection due to electrostatic repulsion mentioned above.

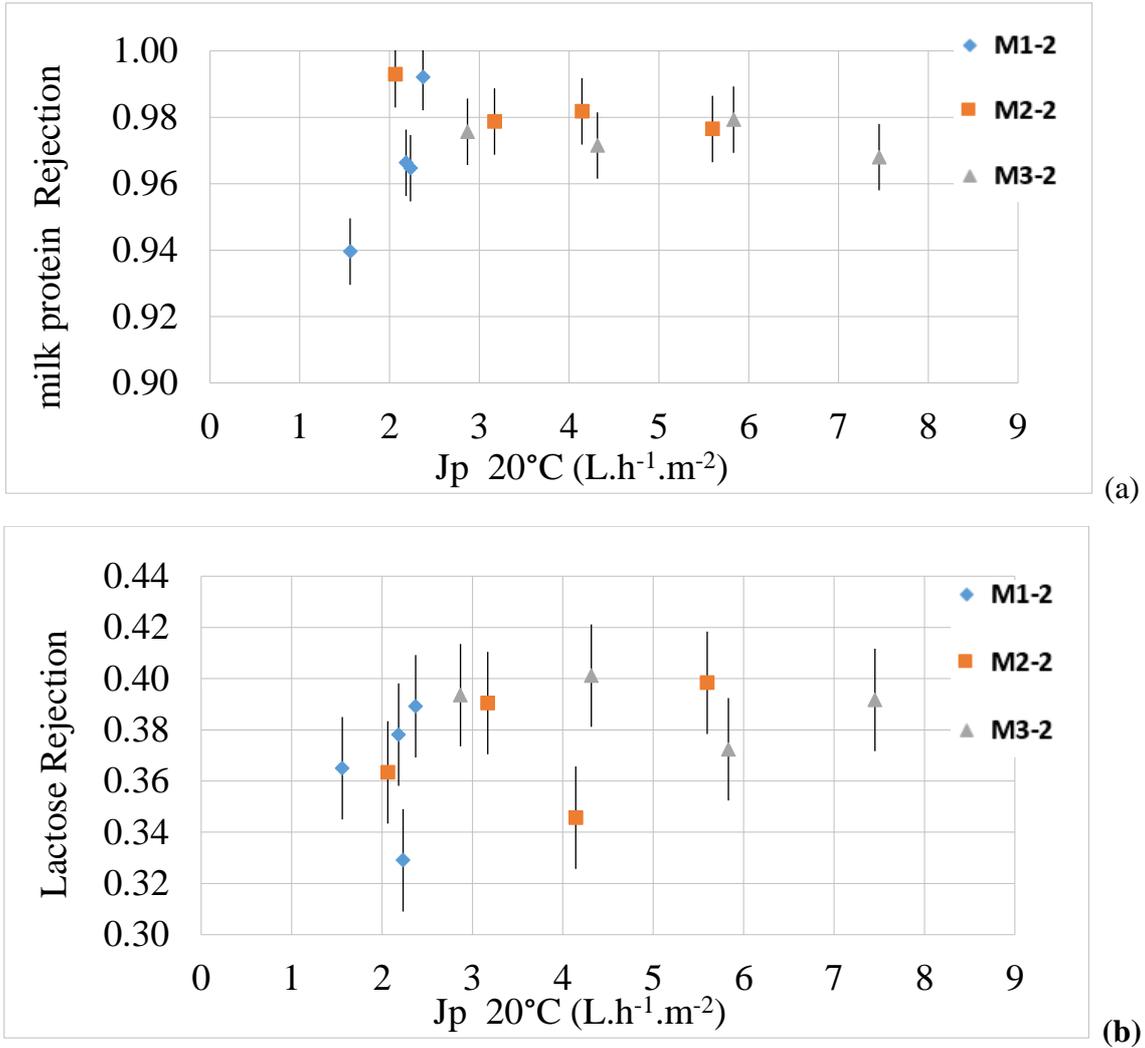


Figure 4-25: Filtration of 1/20 diluted skim milk (natural pH = 6.6 ± 0.1) in the 15-30 bar range with the self-supported Mx-2019(15) membranes at 20°C – (a) protein rejection – (b) lactose rejection

4.3.6.2. Pore size estimation

As the rejection of lactose appeared more or less to be the same whatever the membrane, all the experimental rejection of lactose was fitted with the Spiegler Kedem model [92] (**Figure 4-26a**). Accordingly, the adjusted parameter $\sigma_{SK} = 0.40$.

Then combining the σ_{SK} value with the Steric Hindrance Pore (SHP) model (**eq. 4-1**) [93], the solute radius to the fouled pore radius ratio $\lambda = 0.24$.

$$\sigma_{SHP} = 1 - \left(1 + \frac{16r_s^2}{9r_p^2}\right) \times \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \times \left[2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right] \quad (\text{eq. 4-1})$$

With:

σ_{SHP} : the reflection coefficient of the solute by the membrane obtained from the SHP model

r_p : average membrane pore radius; here fouled membrane

r_s : neutral solute radius, here that of lactose.

$$\lambda = r_s/r_p$$

Knowing that lactose radius is 0.42 nm [94], the pore radius of the 3 fouled membranes was found to be 1.74 nm.

According to the Poiseuille equation, the membrane flux J_p is proportional to r_p^4 . Assuming that flux reduction during 1/20 skim milk filtration was mainly due to the pore size reduction, then $L_{p_{\text{diluted skim milk}}}/L_{p_{\text{water}}}$ is proportional to the $(r_{p,\text{fouled membrane}} / r_{p,\text{virgin membrane}})^4$ ratio. And $r_{p,\text{virgin membrane}}$ can be estimated from values of **Table 4-9**. The pore radii of the membranes were found to be close to 2.0 ± 0.2 nm (**Figure 4-26b**). These results mean that the elaborated membranes were in the low UF range.

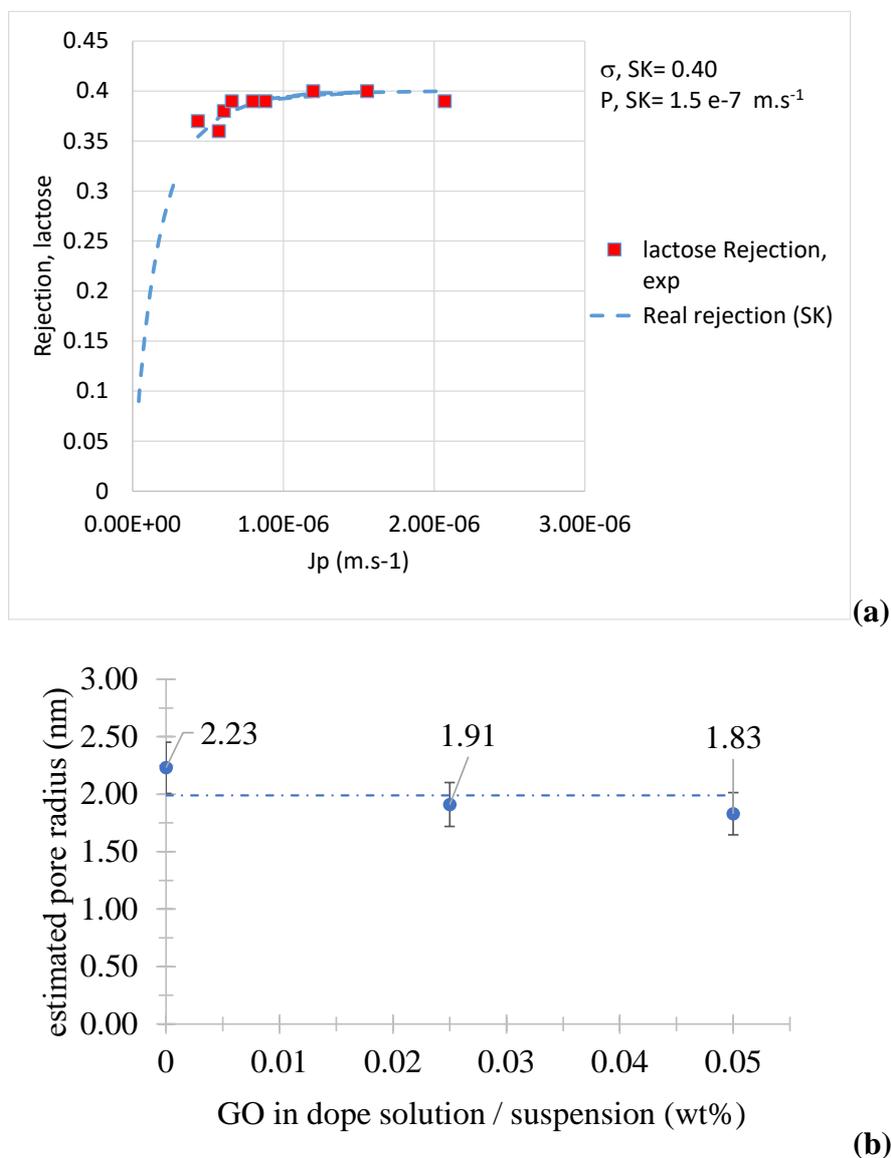


Figure 4-26: Modelling of lactose rejection in 1/20 skim milk considering a single distribution for the 3 self-supported Mx-2019(15) membranes – (a) Spiegler Kedem model – (b) estimated pore

radius of the virgin membranes combining Spiegler Kedem and SHP models and Poiseuille equation.

4.3.7 Vieillessement accéléré des membranes GO/PES au chlore

PES membranes are well known to be much more stable than polyamide membranes as already explained above. In PES/PVP, whereas the PVP is the minor component in the blend it is also the Achille' heel of the composite membrane. For instance, Koch guarantee the UF HFK-131 membrane for a chlorine dose of 5 000 ppm.d. According to our knowledge this limitation is mainly due to the PVP degradation.

As PES is much more stable than PES/PVP blend, the main question is here that of the GO influence on the membrane stability.

Figure 4-28 depicts pictures of the membrane coupons that have received chlorine dose from about 8 000 to 221 000 ppm.d. The PES membrane seemed to keep its integrity over the whole chlorine range, whereas in presence of GO, either 0.025 or 0.050 wt% the MMM appeared more fragile.

ATR-FTIR analysis evidenced a more accurate information. The H_{1047}/H_{1484} and H_{1072}/H_{1484} depict the same trends. With the PES membrane, the ratio increased with the NaOCl dose. This is in good agreement with evolution of the PES backbone already known in literature (**Figure 4-30**).

For the GO (0.050 wt%)/PES membrane, the trend was opposite up to 150 000 ppm.d. This means that GO content decreased in the membrane until zero (same value of the ratio with M3 at 150 000 ppm.d and new M1). Then the ratio increased again, evidencing the PES degradation.

The GO (0.025 wt%)/PES membrane was intermediate between the two others: the ratios first increased then decreased with the chlorine dose. The increase can only be attributed to PES degradation whereas the decrease can only be assigned to GO removal. These last results suggest that both PES degradation and GO departure occurred simultaneously.

Finally, the expected protection of GO toward NaOCl was not evidenced. Moreover, the GO/PES membranes were less stable on a mechanical point of view than the pure PES.

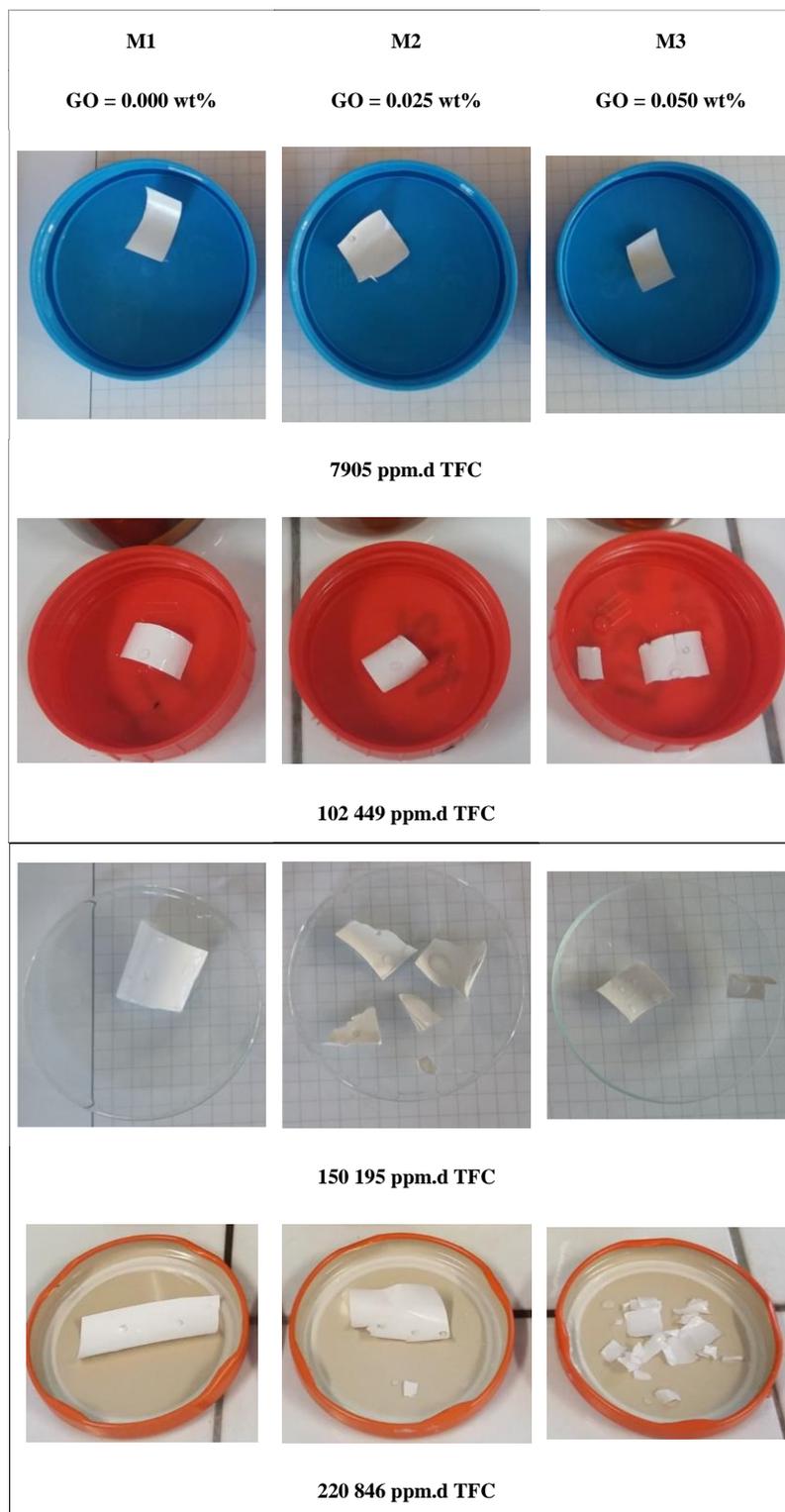


Figure 4-28: Pictures of self-supported Mx-2019(15) membranes soaked in 7905 ppm TFC NaOCl up to 28 days. *Circular traces on membranes are footprint of ATR-FTIR press.*

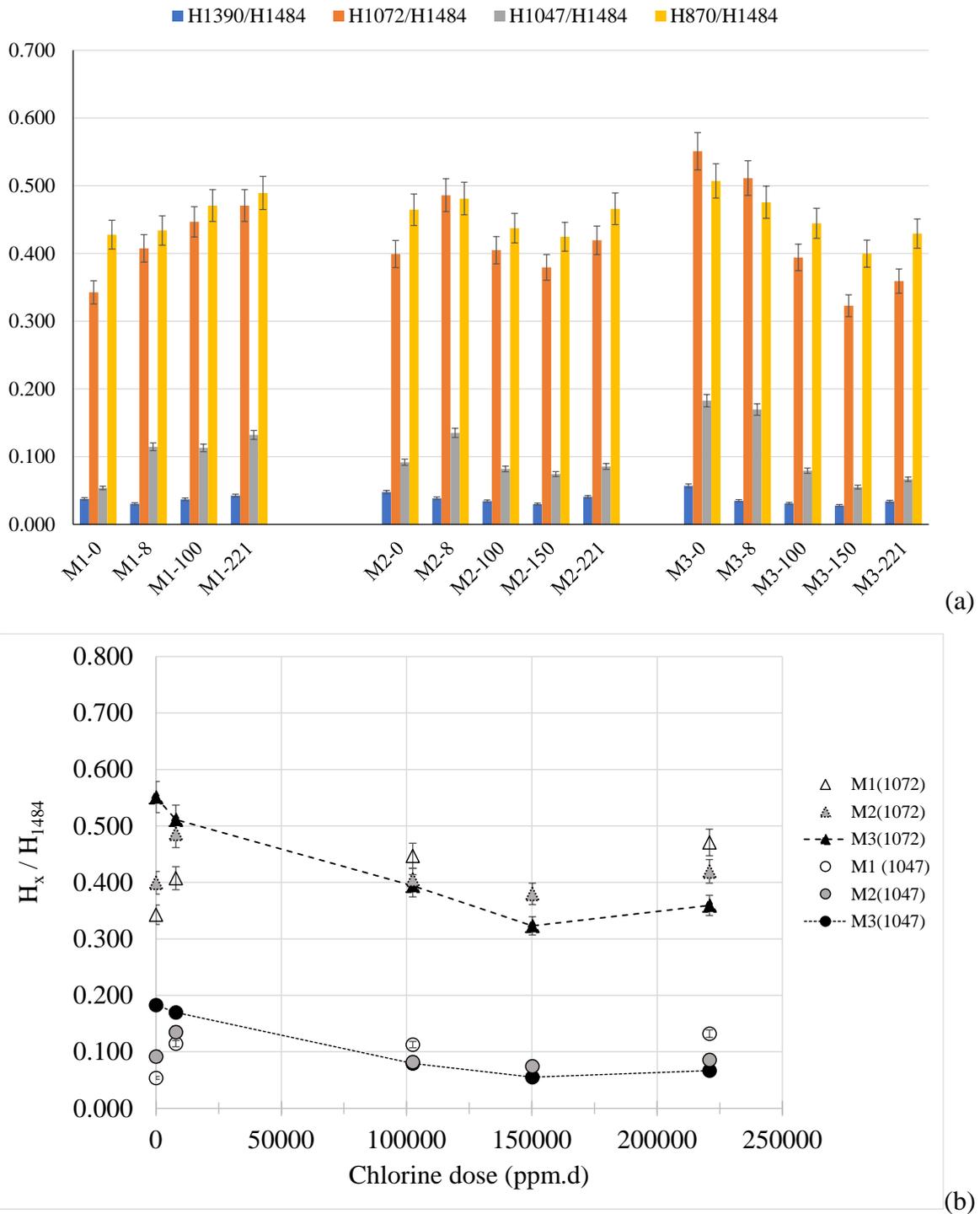
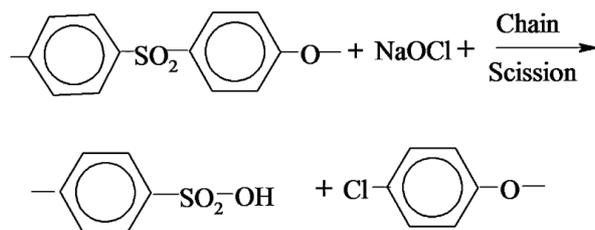
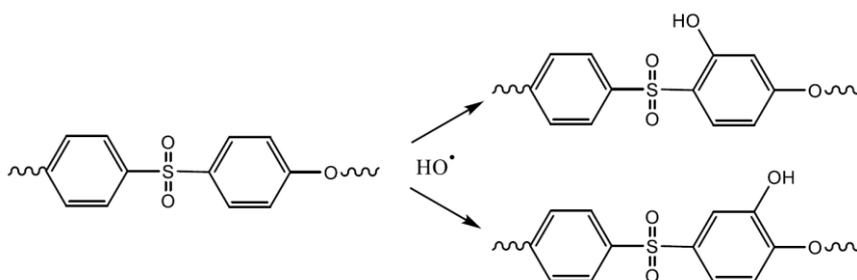


Figure 4-29: (a) Histogram of ATR-FTIR ratios of selected bands of the self-supported PES membranes Mx-2019(5) according to the received chlorine dose at pH 12.01 - (b) variation of height band ratio with chlorine dose - The band heights were measured using a one-point baseline at 1850 cm^{-1} with spectra manager software, accuracy on ratio: $\pm 5\%$).



(a) PES chain scission in the pH range 9-12 according to Yadav et al [52,53]



(b) PES hydroxylation by HO° radicals at pH 7- 8, according to Pruhlo et al. [55]

Figure 4-30: PES possible degradations according to literature, both leading to an increase in absorbance close to $1030 - 1040 \text{ cm}^{-1}$.

4.4. Conclusion

This chapter describes the elaboration of novel PES/GO membranes. The membranes were manufactured by the dry/wet phase inversion method. Two concentration of GO were used 0.025 wt% and 0.05 wt%. To elaborate dense membranes, the evaporation time was firstly investigated, longer is the evaporation time denser would be the membrane.

The morphology of the membranes was investigated by SEM images, the membranes looked relatively smooth, homogenous and free from holes and cracks. However, asperities appeared on the GO/PES membranes, we supposed that could be due to GO-nanosheet agglomeration. The AFM analyses showed that All the elaborated membranes have a ridge and valley structure. The AFM analyses were in a good agreement with SEM observatio, since the added GO seemed to induce the presence of more ridges that were moreover wider than with the pure PES membrane.

The presence of GO was also evidenced by other analyses. The zeta potential decreased when the added GO increases, it is due to the functional groups of GO ($-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$) that progressively turn to anion at alkaline pHs. ATR-FTIR analyses were also performed in order to investigate the presence of GO in the 3 elaborated membranes. Ratios were calculated ($\text{H}_{1072}/\text{H}_{1484}$, $\text{H}_{1047}/\text{H}_{1484}$, $\text{H}_{1390}/\text{H}_{1484}$ and $\text{H}_{870}/\text{H}_{1484}$). All the ratios increased with the GO increased in the dope solution/suspension. More specifically, the relationship vs GO was linear for $\text{H}_{1390}/\text{H}_{1484}$ and $\text{H}_{870}/\text{H}_{1484}$. Variations were more pronounced for $\text{H}_{1072}/\text{H}_{1484}$ and $\text{H}_{1047}/\text{H}_{1484}$.

The deposition of the higher amount of GO (0.50 wt%) was carried out on a commercial UF membrane (HFK-131 membrane). Although the active GO layer was thinner than in the case of self-supported membranes, the permeance of the supported membrane was of the same order of magnitude as that obtained with the corresponding self-supported membrane.

The pore size of the membranes was estimated to be close to 2.0 ± 0.2 nm. These results mean that the elaborated membranes were in the low UF range. However, the membranes could get < 80% of rejection in Tropaeline O, but very low rejection of salt. The presence of GO, even at low concentration allowed reducing the fouling. The Go (0.050 wt%)/PES membrane has the best antifouling performances, probably because it is the smoother and the more hydrophilic surface compared to the other elaborated ones. However, we do not know what GO's outfit is after NEP. Finally, chlorine resistance of the elaborated membranes was evaluated. The expected protection of GO toward NaOCl was not evidenced. It can be explained by the fact that, since the GO are trapped into the PES matrix, when the PES start degrading the GO particles leaching out of the matrix. The prespectiv of this work, is to understand how to make thinner layer of GO with the same or more density. To get an NF membrane. The thickness of the membrane was relatively high compared to commercial and membrane in the litterature, we must go towards lower molar masses of PES to have a chance of making denser membranes with higher permeance. Using a different solvent that evaporates differently like chloroform or DMAc or other according to the litterature, can also allow us to have denser and thinner layer.

References du chapitre 4

- [1] H.-R. Chae, J. Lee, C.-H. Lee, I.-C. Kim, P.-K. Park, Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance, *Journal of Membrane Science*. 483 (2015) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.045>.
- [2] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification, *Desalination*. 379 (2016) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>.
- [3] M.E.A. Ali, L. Wang, X. Wang, X. Feng, Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination, *Desalination*. 386 (2016) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.034>.
- [4] N. Akther, Z. Yuan, Y. Chen, S. Lim, S. Phuntsho, N. Ghaffour, H. Matsuyama, H. Shon, Influence of graphene oxide lateral size on the properties and performances of forward osmosis membrane, *Desalination*. 484 (2020) 114421. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114421>.
- [5] S. Bano, A. Mahmood, S.-J. Kim, K.-H. Lee, Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 2065–2071. <https://doi.org/10.1039/C4TA03607G>.
- [6] G.S. Lai, W.J. Lau, P.S. Goh, A.F. Ismail, N. Yusof, Y.H. Tan, Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance, *Desalination*. 387 (2016) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.03.007>.
- [7] J. Wang, C. Zhao, T. Wang, Z. Wu, X. Li, J. Li, Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification, *RSC Adv*. 6 (2016) 82174–82185. <https://doi.org/10.1039/C6RA17284A>.
- [8] X. Kang, X. Liu, J. Liu, Y. Wen, J. Qi, X. Li, Spin-assisted interfacial polymerization strategy for graphene oxide-polyamide composite nanofiltration membrane with high performance, *Applied Surface Science*. 508 (2020) 145198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145198>.
- [9] Y. Kang, M. Obaid, J. Jang, I.S. Kim, Sulfonated graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane to enhance permeation and antifouling properties, *Desalination*. 470 (2019) 114125. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114125>.
- [10] Z. Wang, H. Yu, J. Xia, F. Zhang, F. Li, Y. Xia, Y. Li, Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes, *Desalination*. 299 (2012) 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.015>.

- [11] J. Zhang, Z. Xu, W. Mai, C. Min, B. Zhou, M. Shan, Y. Li, C. Yang, Z. Wang, X. Qian, Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 3101–3111. <https://doi.org/10.1039/C2TA01415G>.
- [12] B.M. Ganesh, A.M. Isloor, A.F. Ismail, Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane, *Desalination*. (2013). <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201500091089> (accessed October 10, 2019).
- [13] M. Khajouei, M. Najafi, S.A. Jafari, Development of ultrafiltration membrane via in-situ grafting of nano-GO/PSF with anti-biofouling properties, *Chemical Engineering Research and Design*. 142 (2019) 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.033>.
- [14] S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, *Journal of Membrane Science*. 453 (2014) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>.
- [15] S. Zinadini, V. Vatanpour, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, Z. Rahimi, M. Kian, Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment, *Journal of Water Process Engineering*. 7 (2015) 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.005>.
- [16] E. Igbiginun, Y. Fennell, R. Malaisamy, K.L. Jones, V. Morris, Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce organic fouling, *Journal of Membrane Science*. 514 (2016) 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.024>.
- [17] M. Safarpour, V. Vatanpour, A. Khataee, Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance, *Desalination*. 393 (2016) 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.003>.
- [18] S. Aditya Kiran, Y. Lukka Thuyavan, G. Arthanareeswaran, T. Matsuura, A.F. Ismail, Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent, *Chemical Engineering Journal*. 286 (2016) 528–537. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.091>.
- [19] T.A. Makhetha, R.M. Moutloali, Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection, *Journal of Membrane Science*. 554 (2018) 195–210. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.003>.
- [20] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon*. 47 (2009) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>.
- [21] H.V. Kumar, S.J. Woltornist, D.H. Adamson, Fractionation and characterization of graphene oxide by oxidation extent through emulsion stabilization, *Carbon*. 98 (2016) 491–495. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.083>.
- [22] P. Feicht, R. Siegel, H. Thurn, J.W. Neubauer, M. Seuss, T. Szabó, A.V. Talyzin, C.E. Halbig, S. Eigler, D.A. Kunz, A. Fery, G. Papastavrou, J. Senker, J. Breu, Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus, *Carbon*. 114 (2017) 700–705. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.065>.
- [23] F. Mouhat, F.-X. Coudert, M.-L. Bocquet, Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles, *Nat Commun*. 11 (2020) 1566. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15381-y>.
- [24] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 8535–8539. <https://doi.org/10.1021/jp060936f>.
- [25] D. Pandey, R. Reifenger, R. Piner, Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets, *Surface Science*. 602 (2008) 1607–1613. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.025>.

- [26] A.V. Talyzin, V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, T. Szabó, I. Dékány, A. Kurnosov, V. Dmitriev, Colossal pressure-induced lattice expansion of graphite oxide in the presence of water, *Angew Chem Int Ed Engl.* 47 (2008) 8268–8271. <https://doi.org/10.1002/anie.200802860>.
- [27] S. Daer, J. Kharraz, A. Giwa, S.W. Hasan, Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities, *Desalination.* 367 (2015) 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.030>.
- [28] J. GLATER, J.W. McCUTCHAN, S.B. McCRAY, M.R. ZACHARIAH, The Effect of Halogens on the Performance and Durability of Reverse-Osmosis Membranes, in: *Synthetic Membranes*., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1981: pp. 171–190. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0153.ch012>.
- [29] J. Glater, M.R. Zachariah, S.B. McCray, J.W. McCutchan, Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants, *Desalination.* 48 (1983) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(83\)80001-0](https://doi.org/10.1016/0011-9164(83)80001-0).
- [30] J. KOO, ESCA characterization of Chlorine-Damaged Polyamide Reverse Osmosis Membrane, *Polym. Preprints.* 27 (1986) 391–392.
- [31] S. Avlonitis, W.T. Hanbury, T. Hodgkiess, Chlorine degradation of aromatic polyamides, *Desalination.* 85 (1992) 321–334. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(92\)80014-Z](https://doi.org/10.1016/0011-9164(92)80014-Z).
- [32] R. Singh, Polyamide polymer solution behaviour under chlorination conditions, *Journal of Membrane Science.* 88 (1994) 285–287. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)87015-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)87015-2).
- [33] A. Etori, E. Gaudichet-Maurin, J.-C. Schrotter, P. Aimar, C. Causserand, Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science.* 375 (2011) 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.044>.
- [34] S. Wu, J. Xing, G. Zheng, H. Lian, L. Shen, Chlorination and oxidation of aromatic polyamides. II. Chlorination of some aromatic polyamides, *Journal of Applied Polymer Science.* 61 (1996) 1305–1314. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960822\)61:8<1305::AID-APP10>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960822)61:8<1305::AID-APP10>3.0.CO;2-Y).
- [35] N.P. Soice, A.R. Greenberg, W.B. Krantz, A.D. Norman, Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis, *Journal of Membrane Science.* 243 (2004) 345–355. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.039>.
- [36] Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties, *Journal of Membrane Science.* 283 (2006) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.008>.
- [37] G.-D. Kang, C.-J. Gao, W.-D. Chen, X.-M. Jie, Y.-M. Cao, Q. Yuan, Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane, *Journal of Membrane Science.* 300 (2007) 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.025>.
- [38] T. Shintani, H. Matsuyama, N. Kurata, Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane, *Desalination.* 207 (2007) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.009>.
- [39] H.D. Raval, J.J. Trivedi, S.V. Joshi, C.V. Devmurari, Flux enhancement of thin film composite RO membrane by controlled chlorine treatment, (2010). <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2009.05.005>.
- [40] D.H. Shin, N. Kim, Y.T. Lee, Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance, *Journal of Membrane Science.* 376 (2011) 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.045>.
- [41] G. Barassi, T. Borrmann, N-chlorination and Orton Rearrangement of Aromatic Polyamides, Revisited, *J Membra Sci Technol.* 02 (2012). <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000115>.
- [42] V.T. Do, C.Y. Tang, M. Reinhard, J.O. Leckie, Degradation of Polyamide Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes by Hypochlorite, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 852–859. <https://doi.org/10.1021/es203090y>.
- [43] Y.-N. Kwon, S. Hong, H. Choi, T. Tak, Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement, *Journal of Membrane Science.* 415–416 (2012) 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.056>.

- [44] N.P. García, F. del Vigo, S.P. Chesters, M.W. Armstrong, R. Wilson, M. Fazel, A STUDY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL DAMAGE ON REVERSE OSMOSIS MEMBRANES DETECTED BY AUTOPSIES, in: 2013.
- [45] R. Sandín, E. Ferrero, C. Repollés, S. Navea, J. Bacardit, J.P. Espinós, J.J. Malfeito, Reverse osmosis membranes oxidation by hypochlorite and chlorine dioxide: spectroscopic techniques vs. Fujiwara test, *Desalination and Water Treatment*. 51 (2013) 318–327. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.700010>.
- [46] J.-H. Lee, J.Y. Chung, E.P. Chan, C.M. Stafford, Correlating chlorine-induced changes in mechanical properties to performance in polyamide-based thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*. 433 (2013) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.026>.
- [47] J. Powell, J. Luh, O. Coronell, Bulk Chlorine Uptake by Polyamide Active Layers of Thin-Film Composite Membranes upon Exposure to Free Chlorine—Kinetics, Mechanisms, and Modeling, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 2741–2749. <https://doi.org/10.1021/es4047632>.
- [48] A. Antony, A. Branch, G. Leslie, P. Le-Clech, Impact of membrane ageing on reverse osmosis performance – Implications on validation protocol, *Journal of Membrane Science*. 520 (2016) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.036>.
- [49] R. Verbeke, V. Gómez, I.F.J. Vankelecom, Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes, *Progress in Polymer Science*. 72 (2017) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003>.
- [50] R. Ling, L. Yu, T.P.T. Pham, J. Shao, J.P. Chen, M. Reinhard, Catalytic effect of iron on the tolerance of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes to hydrogen peroxide, *Journal of Membrane Science*. 548 (2018) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.009>.
- [51] E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, N. Gitis, M. Vinogradov, S. Kuiry, V. Gitis, Hypochlorite Cleaning Causes Degradation of Polymer Membranes, (2007). <https://doi.org/10.1007/S11249-007-9253-6>.
- [52] K. Yadav, K. Morison, M.P. Staiger, Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 1955–1961. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.027>.
- [53] K. Yadav, K.R. Morison, Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulphone ultrafiltration membranes, *Food and Bioproducts Processing*. 88 (2010) 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.09.005>.
- [54] B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Therias, J.L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Hypochlorite Cleaning of Polyethersulfone/Polyvinylpyrrolidone Ultrafiltration Membranes: Impact on Performances, *Procedia Engineering*. 44 (2012) 472–475. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.454>.
- [55] R. Prulho, S. Therias, A. Rivaton, J.-L. Gardette, Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water., *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 1164–1172.
- [56] M. Rabiller-Baudry, C. Leperoux, D. Delaunay, H. Diallo, L. Paquin, Using microwaves to accelerate ageing of an ultrafiltration PES membrane by NaOCl to obtain a similar ageing state to that for membranes working at the industrial scale, *Filtration*. 14 (2014) 38–48.
- [57] B. Pellegrin, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Mechano-chemical ageing of PES/PVP ultrafiltration membranes used in drinking water production, *Water Science & Technology: Water Supply*. 13 (2013) 541–551.
- [58] B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Thérias, J.-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation, *Journal of Membrane Science*. 447 (2013) 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.026>.
- [59] Y. Hanafi, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced

- Electrokinetic Characterizations, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13419–13426. <https://doi.org/10.1021/es5027882>.
- [60] B. Pellegrin, F. Mezzari, Y. Hanafi, A. Szymczyk, J.-C. Remigy, C. Causserand, Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged PES/PVP ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 474 (2015) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.028>.
- [61] M. Rabiller-Baudry, A. Bouzin, C. Hallery, J. Girard, C. Leperoux, Evidencing the chemical degradation of a hydrophilised PES ultrafiltration membrane despite protein fouling, *Separation and Purification Technology*. 147 (2015) 62–81. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.056>.
- [62] Z. Zhou, G. Huang, Y. Xiong, M. Zhou, S. Zhang, C.Y. Tang, F. Meng, Unveiling the Susceptibility of Functional Groups of Poly(ether sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes to NaOCl: A Two-Dimensional Correlation Spectroscopic Study, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 14342–14351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03952>.
- [63] M. Rabiller-Baudry, P. Thomas, T.K.H. Nguyen, J. Girard, M. El Mansour El Jastimi, P. Loulergue, Simulation of membrane ageing to go ahead in fouling and cleaning understanding during skim milk ultrafiltration, *Food and Bioproducts Processing*. 113 (2019) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.10.004>.
- [64] J. Chokki, G. Darracq, P. Poelt, J. Baron, H. Gallard, M. Joyeux, B. Teychené, Investigation of Poly(ethersulfone)/Polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membrane degradation by contact with sodium hypochlorite through FTIR mapping and two-dimensional correlation spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*. 161 (2019) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.017>.
- [65] M. Rabiller-Baudry, L. Paquin, C. Lepéroux, H. Diallo, H.A. Jawad, C. Sepré, How microwaves can help to study membrane ageing, *Environmental Technology*. 40 (2019) 1–46. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1564072>.
- [66] M. Sadrzadeh, S. Bhattacharjee, Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives, *Journal of Membrane Science*. 441 (2013) 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.009>.
- [67] A. Abdel-Karim, S. Leaper, M. Alberto, A. Vijayaraghavan, X. Fan, S.M. Holmes, E.R. Souaya, M.I. Badawy, P. Gorgojo, High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications, *Chemical Engineering Journal*. 334 (2018) 789–799. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.069>.
- [68] J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, and M. Yang, “Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine,” *New Carbon Materials*, vol. 27, no. 5, pp. 370–376, Oct. 2012, doi:10.1016/S1872-5805(12)60022-5.,
- [69] W. Gao, M. Majumder, L.B. Alemany, T.N. Narayanan, M.A. Ibarra, B.K. Pradhan, P.M. Ajayan, Engineered graphite oxide materials for application in water purification, *ACS Appl Mater Interfaces*. 3 (2011) 1821–1826. <https://doi.org/10.1021/am200300u>.
- [70] L. Yu, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, H. Zhang, C. Song, Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties, *Journal of Membrane Science*. 447 (2013) 452–462. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.042>.
- [71] J.H. Choi, J. Jegal, W.N. Kim, Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes, *J MEMBR SCI*. 284 (2006) 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.013>.
- [72] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, B. Astinchap, Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite, (2011). <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/1018552> (accessed September 25, 2019).
- [73] M.S. Haider, G.N. Shao, S.M. Imran, S.S. Park, N. Abbas, M.S. Tahir, M. Hussain, W. Bae, H.T. Kim, Aminated polyethersulfone-silver nanoparticles (AgNPs-APES) composite membranes with controlled silver ion release for antibacterial and water treatment applications, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 62 (2016) 732–745. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.025>.

- [74] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A.F. Ismail, Chitosan/Polyethersulfone Composite Nanofiltration, (n.d.) 8.
- [75] K. Boussu, B. Van der Bruggen, A. Volodin, J. Snauwaert, C. Van Haesendonck, C. Vandecasteele, Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM, *Journal of Colloid and Interface Science*. 286 (2005) 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.095>.
- [76] L. Wang, N. Wang, J. Li, J. Li, W. Bian, S. Ji, Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance, *Separation and Purification Technology*. 160 (2016) 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.024>.
- [77] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance, *Journal of Membrane Science*. 489 (2015) 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.010>.
- [78] E. Mahmoudi, L.Y. Ng, M.M. Ba-Abbad, A.W. Mohammad, Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates, *Chemical Engineering Journal*. 277 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.107>.
- [79] R. Mukherjee, P. Bhunia, S. De, Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane, *Chemical Engineering Journal*. 292 (2016) 284–297. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.015>.
- [80] C. Feng, B. Shi, G. Li, Y. Wu, Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation, *Journal of Membrane Science*. 237 (2004) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.007>.
- [81] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, A.R. Khataee, E. Salehi, S. Zinadini, H.A. Monfared, TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance, *Desalination*. 292 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.006>.
- [82] J. Shen, H. Ruan, L. Wu, C. Gao, Preparation and characterization of PES–SiO₂ organic–inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pretreatment, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 1272–1278. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.039>.
- [83] M. Rabiller-Baudry, P. Loulergue, J. Girard, M. El Mansour El Jastimi, A. Bouzin, M. Le Gallic, A. Moreac, P. Rabiller, Consequences of membrane aging on real or misleading evaluation of membrane cleaning by flux measurements, *Separation and Purification Technology*. 259 (2021) 118044. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118044>.
- [84] J.V. Nicolini, C.P. Borges, H.C. Ferraz, Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*. (2016) 10.
- [85] Provider, Alting, NF Nadir filtration, update GMG 2000-10-25,
- [86] D. Delaunay, Nettoyage éco-efficace de membranes planes et spirales d'ultrafiltration de lait écrémé. Approches physico-chimiques et hydrodynamiques concertées, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2007.,
- [87] Z. Kovács, W. Samhaber, Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes, *Membrantechnika* 12 (2008) 22–36.,
- [88] João Victor Nicolini, Cristiano P. Borges, Helen C. Ferraz, Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 171 (2016) 238–247, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.042>,
- [89] Provider, Alting, NF Nadir filtration, update GMG 2000-10-25,
- [90] Habib Bouzid, Rôle de la physico-chimie sur les flux limites et critiques en ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Application à des effluents laitiers modèles", PhD thesis Université Rennes 1 (France), 2008,
- [91] H. Bouzid, M. Rabiller-Baudry, Z. Derriche, N. Bettahar, Fluxes in reverse osmosis of model acidic and alkaline transient effluents issued from skim milk filtration, *Desalination and Water Treatment*. 43 (2012) 52–62. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.672202>.
- [92] K.S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination* 101 (1966) 311–326,

- [93] S.-I. Nakao, S. Kimura, Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data., *J. Chem. Eng. Japan.* 15 (1982) 200–205. doi:10.1252/jcej.15.200.,
- [94] B. Cuartasuribe, M. Vincentvela, S. Alvarezblanco, M. Alcainamiranda, E. Sorianocosta, Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem–Spiegler and Donnan Steric Partitioning models, *Separation and Purification Technology.* 56 (2007) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.006>.,
- [95] N.F.D. Junaidi, N.H. Othman, M.Z. Shahrudin, H. Alias, W.J. Lau, A.F. Ismail, Effect of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) additives on the hydrophilicity of composite polyethersulfone (PES) membrane, 15 (2019) 6.
- [96] J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, M. Yang, Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine, *New Carbon Materials.* 27 (2012) 370–376. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60022-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60022-5).
- [97] Y. Hanafi, P. Loulergue, S. Ababou-Girard, C. Meriadec, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, A. Szymczyk, Electrokinetic analysis of PES/PVP membranes aged by sodium hypochlorite solutions at different pH, *Journal of Membrane Science.* 501 (2016) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.041>.
- [98] L. Gutierrez, A. Keucken, C. Aubry, N. Zaouri, B. Teychene, J.-P. Croue, Impact of operation conditions, foulant adsorption, and chemical cleaning on the nanomechanical properties of ultrafiltration hollow fiber membranes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 549 (2018) 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.003>.
- [99] E. J. Abbott and F. A. Firestone, Specifying Surface Quality – A Method Based on Accurate Measurement and Comparison, *Journal of Mechanical Engineering.* No. 55, 1933, pp. 569–572
- [100] W.P. Dong, P.J. Sullivan, K.J. Stout, Comprehensive study of parameters for characterising three-dimensional surface topography IV: Parameters for characterising spatial and hybrid properties, (n.d.) 16.
- [101] A. Datta, R.G. Cavell, Claus catalysis. 3. An FTIR study of the sequential adsorption of sulfur dioxide and hydrogen sulfide on the alumina catalyst, (2002). <https://doi.org/10.1021/j100249a016>.
- [102] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5856–5857. <https://doi.org/10.1021/ja800745y>.
- [103] J.A. Prince, S. Bhuvana, V. Anbharasi, N. Ayyanar, K.V.K. Boodhoo, G. Singh, Ultra-wetting graphene-based PES ultrafiltration membrane – A novel approach for successful oil-water separation, *Water Research.* 103 (2016) 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.042>.
- [104] M.J. Atkinson, C. Bingman, Elemental composition of commercial seasalts, (n.d.) 5.
- [105] K.K.P. Amar, THE FORMATION MECHANISM OF ASYMMETRIC, (n.d.) 25.
- [106] W. Albrecht, Formation of hollow fiber membranes from poly(ether imide) at wet phase inversion using binary mixtures of solvents for the preparation of the dope, *Journal of Membrane Science.* 192 (2001) 217–230. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00504-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00504-X).
- [107] Aroon et al. - 2010 - Morphology and permeation properties of polysulfon.pdf,
- [108] Y. Liu, G.H. Koops, H. Strathmann, Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution, *Journal of Membrane Science.* 223 (2003) 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00322-3).
- [109] Z. Zhang, Q. An, Y. Ji, J. Qian, C. Gao, Effect of zero shear viscosity of the casting solution on the morphology and permeability of polysulfone membrane prepared via the phase-inversion process, *Desalination.* 260 (2010) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.002>.
- [110] Gh. Bakeri, T. Matsuura, A.F. Ismail, The effect of phase inversion promoters on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membrane using in gas–liquid contacting process, *Journal of Membrane Science.* 383 (2011) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.048>.
- [111] M. Peydayesh, M. Bagheri, T. Mohammadi, O. Bakhtiari, Fabrication optimization of polyethersulfone (PES)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membranes using Box–Behnken response surface method, *RSC Adv.* 7 (2017) 24995–25008. <https://doi.org/10.1039/C7RA03566G>.

- [112] R.M. Boom, Th. van den Boomgaard, C. a. Smolders, Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system: Evaluation with the system PES—PVP—NMP—water, *Journal of Membrane Science*. 90 (1994) 231–249. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)80074-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)80074-X).
- [113] J. Won, H. Chae Park, U. Young Kim, Y. Soo Kang, S. Hyun Yoo, J. Young Jho, The effect of dope solution characteristics on the membrane morphology and gas transport properties: PES/ γ -BL/NMP system, *Journal of Membrane Science*. 162 (1999) 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00152-0).
- [114] Z.-L. Xu, F. Alsalhy Qusay, Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution, *Journal of Membrane Science*. 233 (2004) 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.01.005>.
- [115] B. Wang, Z. Lai, Finger-like voids induced by viscous fingering during phase inversion of alumina/PES/NMP suspensions, *Journal of Membrane Science*. 405–406 (2012) 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.020>.
- [116] B. Al-Ghafri, T. Bora, P. Sathe, S. Dobrestov, M. Al-Abri, Photocatalytic microbial removal and degradation of organic contaminants of water using PES fibers, *Applied Catalysis B: Environmental*. 233 (2018) 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.095>.
- [117] R.A. Lusiana, V.D.A. Sangkota, N.A. Sasongko, G. Gunawan, A.R. Wijaya, S.J. Santosa, D. Siswanta, M. Mudasir, M.N.Z. Abidin, S. Mansur, M.H.D. Othman, Permeability improvement of polyethersulfone-polyethylene glycol (PEG-PES) flat sheet type membranes by tripolyphosphate-crosslinked chitosan (TPP-CS) coating, *International Journal of Biological Macromolecules*. 152 (2020) 633–644. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.290>.
- [118] C. Kahrs, J. Schwellenbach, Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: A comparative study, *Polymer*. 186 (2020) 122071. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122071>.
- [119] J. Barzin, B. Sadatnia, Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems, *Polymer*. 48 (2007) 1620–1631. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.049>.
- [120] S. Mazinani, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh, B. Van der Bruggen, Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology, *Journal of Membrane Science*. 526 (2017) 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.031>.
- [121] L. Shen, L. Li, J. Chen, H. Hong, H. Yu, Z. Hou, H. Lin, X. Lu, Effects of molecular weight distribution (Md) on the performances of the polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 490 (2015) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.068>.

Chapitre 5:

Transmission of small charged and uncharged organic pollutants in reverse osmosis of salty & sea waters.

Chapitre 5: Transmission of small charged and uncharged organic pollutants in reverse osmosis of salty & sea waters

5.1. Introduction.

Water covers 72% of the earth surface for a total volume estimated at 1,400 million km³. Over the past centuries, human has not damaged the availability of water. However, the modern world, the development and control of the water available in nature have transformed the water regime and disrupted their natural functions. Water is an essential resource of all kind of lives in earth. But, not all available water resources in earth can be used. To learn more about the nature of these waters, you have to look at the inland seas, the oceans, but also certain groundwater tables which represent 97.2% of the volume [1]. Our blue planet is therefore, above all, the planet of salt water. All fresh water therefore represents 2.8% of the overall volume. Of this small percentage, permanent ice and snow represents 2.1% and available fresh water 0.7%. Half of this 0.7% is groundwater [2]. So, at the end, humans can only use less than 1% of the total volume of water on Earth, or about 0.028% of the hydrosphere. This includes watercourses, natural or artificial reservoirs (coastal bays, lakes, rivers, watercourses, dams, etc.) and groundwater tables (aquifers) whose shallow depth allows exploitation at high cost. Currently, more than a third of the world population lives in a country under water stress and it is estimated that this proportion will reach almost two thirds by 2025[3]. This is why it has become a potentially conflicting planetary issue. Since saline water represents more than 97% of earth water, and most of the countries has access to it, desalination can be a good alternative to solve the water supply. Currently, desalination has a capacity of 100 million cubic meters per day, which represents 1% of water consumed. North Africa and middle east by themselves are holding 50% of the global desalination [4]. There are a lot of techniques when it comes to desalination from primitive to new technologies. They can be classified into two groups: thermal process and membrane technology. Thermal desalination consists on separate salt from water by evaporation and condensation, and membrane technique consists on filtration through a membrane. Multi-stage flash distillation and reverse osmosis are the most widely used techniques in desalination. The choose of a desalination process should be influenced by the feedwater, the quality of water, degree of salinity, energy cost [5]. The reverse osmosis technology is competitive with the others in terms of cost by m³ [6]. However, contamination of feed water by endocrine-disrupting chemicals (EDC), micropollutants, pharmaceutically compounds, chemicals products can be problematic for human health [7]. Accordingly, the pollution of seawater becomes increasingly problematic for desalination purposes [8].

Although, RO membranes were for a long time guessed as dense polymer, they were recently proved, from microscopic studies, to be heterogeneous and made of at least two phases instead of a continuous dense one: (i) non-interconnected aqueous domains the continuity of which being not still demonstrated and (ii) dense polymer domains [9–12]and perhaps an intermediate or interfacial phase making the link between them [13]. This could probably be part of the explanation of high water flux because it was suggested that the dense polymer parts may account only for a fifth of the total water permeability [11].

Perhaps could it be also an origin of traces of organic micropollutants that can be recovered in the permeate? The leakage of small components such as ethanol (46 g.mol⁻¹) is well known for RO

dealcoholisation of wine and beer and distillery condensates [14–16]. Experimental proofs underlined the possible transmission of small organics of 200–300 g.mol⁻¹ in the permeate side, regardless of the filtered fluid [13,17–21]. This raises a very interesting research question: how can small organic molecules pass through the RO swollen polymer membrane?

Besides the role of osmotic pressure difference that controlled the permeate flux, the solution-diffusion model is generally accepted to describe the transfer through the RO membranes [22].

However, it is becoming increasingly clear that the physicochemical interactions between the polymer membrane and the organic solute need to be considered with a more accurate approach. A global partition coefficient (adsorption) at the membrane wall based only on the intrinsic affinity between the polymer membrane and the solute appears to be a too simple approach, and it is now necessary to integrate the physico-chemical environment that will modulate this affinity. In the same way, the modulation of the diffusion inside the heterogeneous structure of the membrane must be taken into account by integrating the changes of domains but also the physico-chemical interactions which could be expressed with variable intensities in the membrane according to these domains.

In this chapter, only the variation of the physico-chemical environment of the organic compound/membrane couple will be considered and the challenge is to determine in what extent it induces a significant impact.

On the one hand, hydrophobic interactions between the polymer membrane and the organic solute are decisive when dealing with the adsorption step. Such interactions are known to increase with the ionic strength (I) increase; it is even the basis of hydrophobic interaction chromatography (HIC).

It can also be appreciated at first sight from LogK_{ow} where K_{ow} is the partitional coefficient of the solute between water and octanol. Heo et al [21] reported on the correlation between LogK_{ow} and the binding energy between several organic solutes and a RO membrane (BW30) leading to favourable adsorption and higher rejection. However, exceptions were evidenced depending on the organic solute structure and ability to π - π stacking and hydrogen bonding.

On the second hand, electrostatic interactions between the charged polyamide membrane and a charged organic solute could be decisive when dealing with the adsorption step: adsorption can be decreased in the case of repulsion or increased up to a significant fouling in the case of attraction.

Heo al. [21] reported on the negligible impact of the pH variation on the set of ionisable compounds they have selected with respect to the adsorption. These authors considered that LogK_{ow} was a better descriptor than the pH. However, the literature (ultrafiltration, nanofiltration (NF)) is abundant with regard to adsorption/fouling of membranes by organic counter-ions, as well as on the strategies for minimizing the fouling by varying the pH to favour the organic solute co-ions forms and electrostatic repulsion that tend to limit adsorption.

Besides the adsorption/fouling item, it seems us logical to consider that the rejection mechanism is a combination of at least size exclusion and diffusion in the RO charged polyamide membrane, but could also involve electrostatic interactions before the membrane entrance (in close vicinity to the membrane wall) or inside the membrane (as in NF). Could it also be a brake or an accelerator for diffusion inside the charged membrane (as in NF as described by the extended Nernst Planck equation)?

Knowing (i) that electrostatic interactions decrease with increasing ionic strength (I) and (ii) that the intensity of hydrophobic interactions varies in the opposite direction, how will the balance of these two forces be managed at different pHs and in different saline environments?

In this study, to go ahead in a better comprehension, two organic solutes (Tropaeolin O and Thiamine) of close molecular weight of about 270 g.mol^{-1} were selected for RO filtration by TFC-HR, Koch. The model molecules were selected because of their close hydrophobicity but also because one can be a monovalent/ divalent anion and the other a monovalent/divalent cation depending on the pH. They were filtered at acid and slightly alkaline pH (4.5-4.9 and 7.5-8.2) either in single solution or in NaCl and synthetic seawater to address the case of seawater pollution induce by human activities and evidence the impact of the seawater matrix compared to NaCl.

5.2. Results and discussion.

First the synthetic sea water was compared to NaCl at neutral pH and various concentration to select the NaCl concentration having a close behaviour (flux, salt rejection) to the synthetic sea water. Second, every organic solute was study in single solution, varying the pH from the natural acidic pH of the solution to the slightly alkaline one of the synthetic seawater. Then every organic compound was added either in NaCl or synthetic sea water to study the impact of the salts on the pollutant rejection.

5.2.1 Zeta potential of the TFC-HR membrane

In water, the TFC-HR membrane is negatively charged above $\text{pH} = 3$ as evidenced Figure 5-1 from the streaming potential measurements we have achieved in KCl (1 mM) with SurPass (Anton Paar).

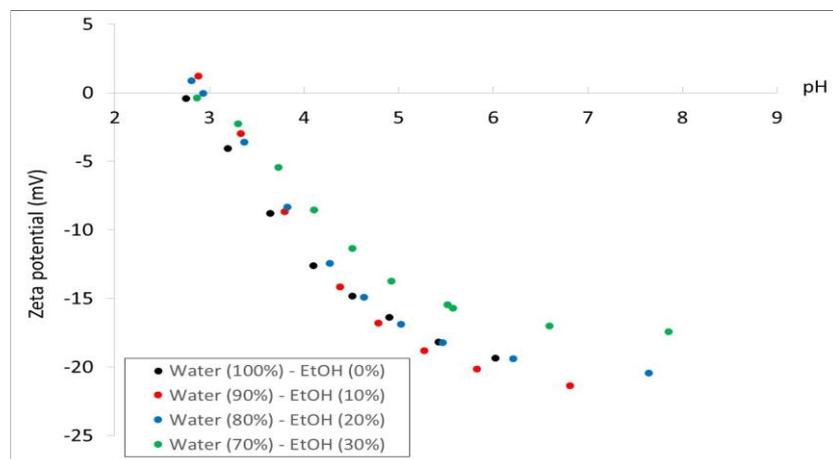


Figure 5-1: Zeta potential of: (a) the TFC-HR membrane deduced from streaming potential measurements in 1 mM KCl for various water/ethanol mixtures (vol%). –Li *et al.*[30]

This could have an impact on electrostatic interactions during RO, if any ones take part in the transport/transfer mechanisms.

5.2.2 NaCl vs synthetic seawater.

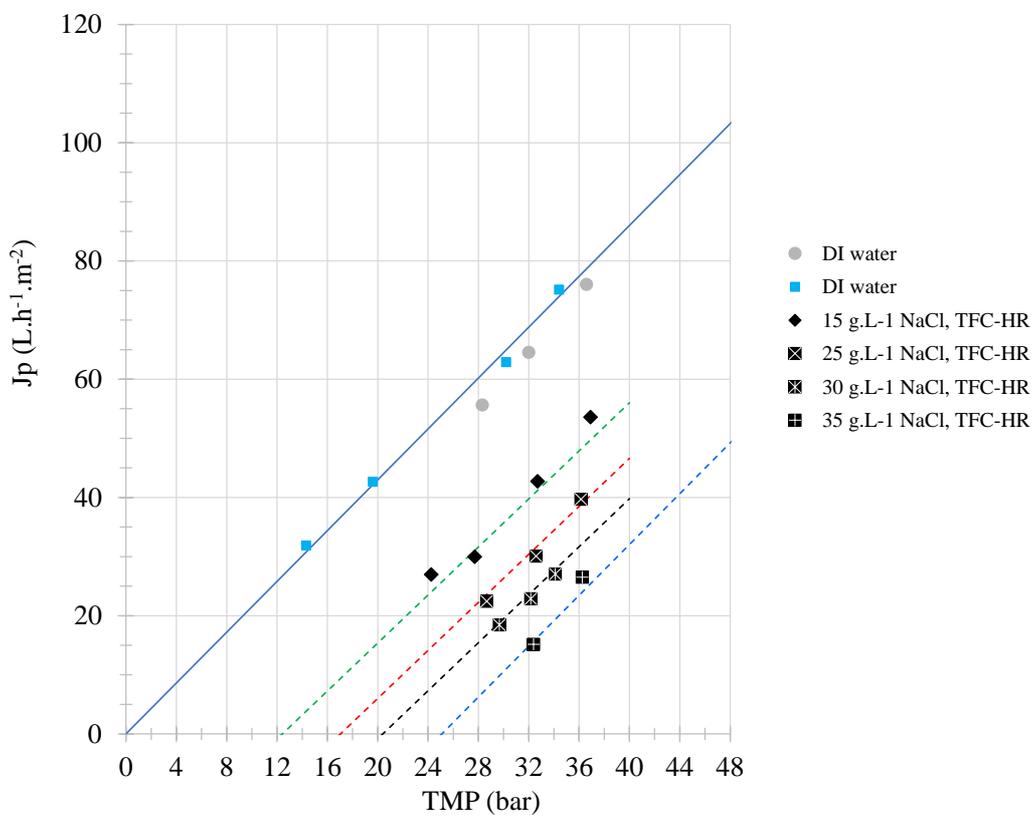
The permeance of the membrane in DI water was $L_{p0} \approx 2.03 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

5.2.2.1. Flux

Different concentration of NaCl at neutral pH were filtrated ranging from 15 to 35 g.L⁻¹ (Figure 5-2a). As expected, $\Delta\pi_0$ increase with NaCl concentration (Table 5-1) and at a given TMP, the permeate flux decreased with the NaCl concentration increase. This is in good agreement with the increase of the osmotic pressure difference.

The osmotic pressure difference was calculated from the NaCl rejection (see below) at every TMP for all NaCl concentrations, assuming no concentration polarisation ($\pi_{\text{feed, membrane}} = \pi_{\text{feed}}$, Table 5-1). The values matched well with the experimental $\Delta\pi_0$ (Table 5-1). The concentration polarisation modulus (M) was evidenced to be close to 1 (details not shown). Both results agree with a negligible concentration polarisation.

The permeance in synthetic seawater is depicted Figure 5-2b, highlighting their good accordance from one membrane to the other and with the 30 g.L⁻¹ NaCl solution.



(a)

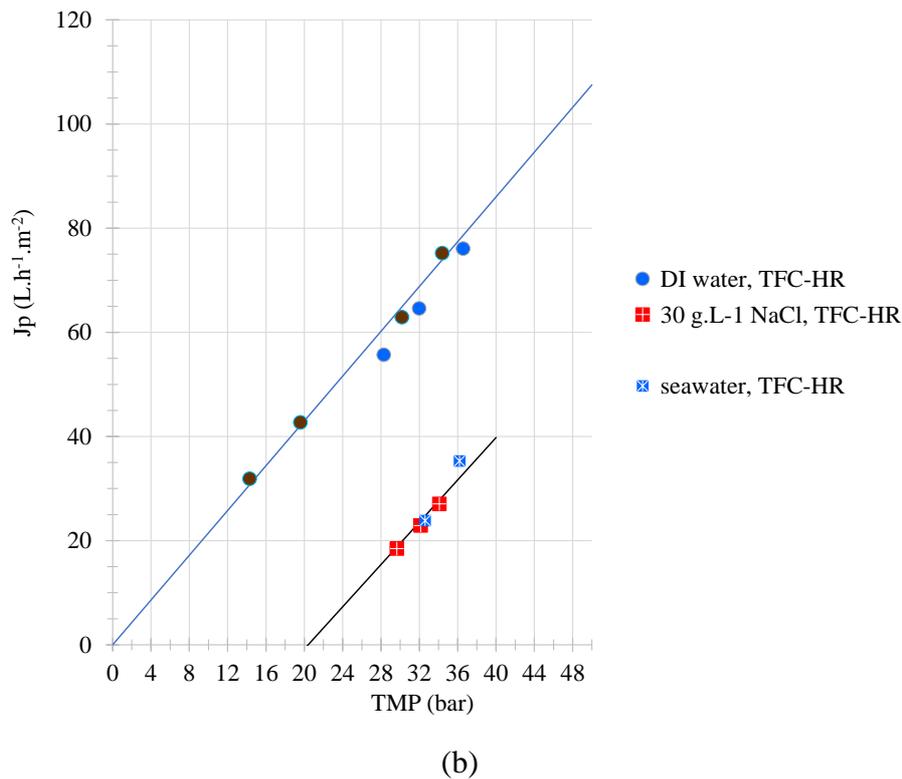


Figure 5-2: Permeate flux of TFC-HR in DI water and in NaCl at natural neutral pH and different concentrations (30°C).

Table 5-1: $\Delta\pi_0$ measured with the TFC-HR membrane (\pm accuracy on TMP) and average $\Delta\pi$ calculated from feed osmotic pressure of Table 5-3 and rejection (\pm variation due to rejection)

NaCl (g.L ⁻¹)	15	25	30	35
$\Delta\pi_0$ (bar)	12 ± 1	17 ± 3	21 ± 3	25 ± 4
$\Delta\pi$	12.4 ± 0.1	20.0 ± 0.2	23.6 ± 0.6	27.7 ± 0.4

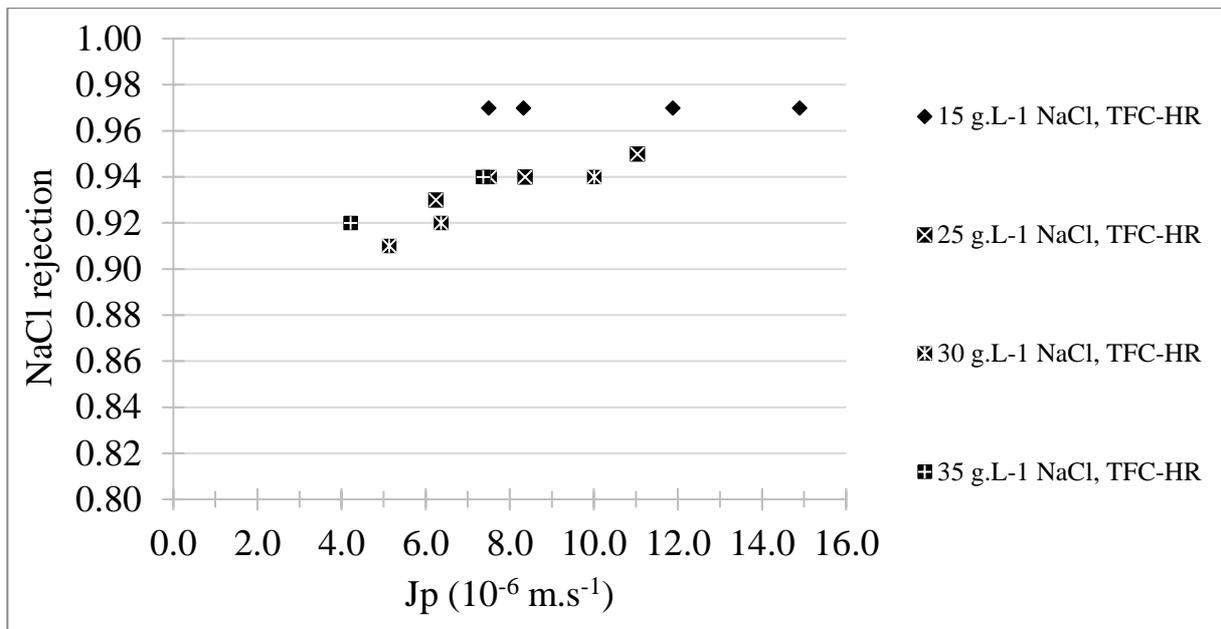
5.2.2.2. Rejections.

The NaCl rejection by the 2 membranes was above 0.90 for $J_p \geq 5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (Figure 5-3a). The plateau value of rejection was close to 0.94-0.95 for both membranes in the 25-35 g.L⁻¹NaCl concentration range.

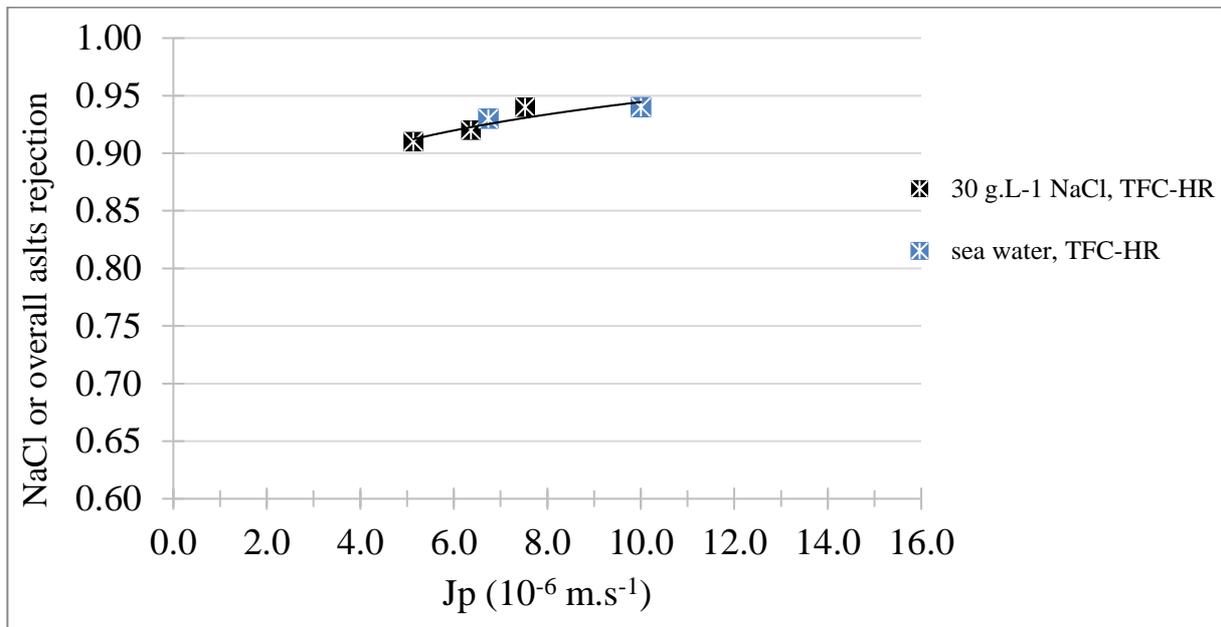
Figure 5-3b evidences the good agreement between the overall salts' rejection of sea water and those in 30 g.L⁻¹ NaCl.

Table 5-2 sums up the results with 30-35 g.L⁻¹ NaCl and synthetic sea water. A result that raises question is the evolution of the pH in the permeate. In NaCl solutions, that were at neutral pH, the pH remained neutral either in the retentate and in the permeate. However, in the synthetic sea water, the pH was more acid in the permeate than in the retentate suggesting a negative rejection of the proton.

Note that, the same experiments achieved with a SW30 RO membrane reports no significant pH difference. For the moment we do not have a satisfactory explanation of these observations [31].



(a)



(b)

Figure 5-3: NaCl rejection at different concentration, TFC-HR membrane – TMP 30-35 bar at 30 °C

Table 5-2: Comparison of NaCl and synthetic sea water during RO by the two membranes (30°C)

membrane	TFC-HR		
	NaCl		Synthetic sea water
solution	30g.L ⁻¹	35g.L ⁻¹	
$\Delta\pi_0$ (bar)	21	25	21
salts' rejection * (TMP range, bar)	0.93 ± 0.02 (32-36)	0.93 ± 0.02 (32-36)	0.934 ± 0.004 (32-36)
pH feed/retentate	6.69	6.68	8.20 ± 0.07
pH permeate	6.52	6.45	6.04 ± 0.01
H ₃ O ⁺ rejection	≈ 0	≈ 0	-144
OH ⁻ rejection	≈ 0	≈ 0	0.99

*By conductimetry for synthetic sea water

** average of 3 RO tests

5.2.3 RO of charged organic molecules.

To study the impact of the seawater matrix on the rejection of small organic molecules, two organic molecules of close molecular weight were selected. However, depending on the pH, the one (Tropaeolin O) can be either a monovalent or divalent anion, whereas the other (Thiamine) can be a monovalent or divalent cation. RO was achieved at two selected pHs, either 4.5-4.8 (natural pH of the Thiamine-Tropaeolin O solutions with or without NaCl addition or pH= 8.2 (synthetic sea water). The net charge of Tropeolin O is $z = -1.1$ and -1.7 at pH 4.8 and 8.2, while the net charge of Thiamine is $z = +1.7$ and $+0.9$ at pH 4.5 and 8.2, respectively. Moreover, for a given compound, the higher its net charge is, the more hydrophilic is the component.

With respect to the zeta potential, the membrane is more or less negatively charged for these pHs. Thus, the fouling was expected to be different due to attraction or repulsion between the membrane and Thiamine or Tropaeolin O, respectively, even if concentrations were low ($0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Will this have an impact on the rejections? Particularly in 30 g.L^{-1} NaCl and synthetic sea water having a high ionic strength of $0.5\text{-}0.6 \text{ mol.L}^{-1}$, respectively, are electrostatic interactions sufficiently screened to cancel every associated impact ?

5.2.3.1 Tropaeolin O

Tropaeolin O was filtered in water.

Figure 5-4a shows RO (with the TFC-HR membrane) of Tropaeolin O in single solution at two different pHs (5.2 and 6.8) leading either to a monovalent or a divalent anion. Regardless of the pH, no reduction of the water flux was evidenced. This is in good agreement with the occurrence of

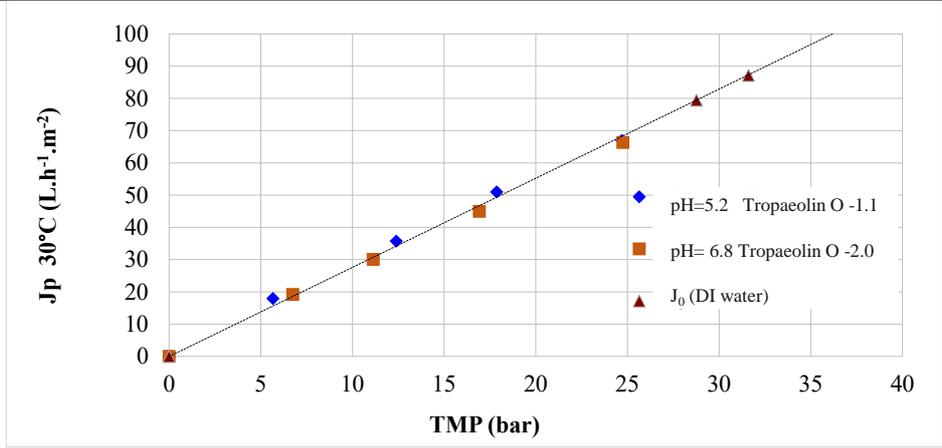
electrostatic repulsions between the negatively charged dye and the RO membrane, also negatively charged at start. The pH of the permeate was close to that of the retentate (Table 5-3).

Figure 5-4b shows the RO of Tropaeolin O mixed either with NaCl at 30 g.L⁻¹, pH= 4.8 (monovalent anion) or synthetic sea water (pH 8.2, divalent anion). In both cases the permeate flux was clearly controlled by the salt. At $J_p=0$, $\Delta\pi_0 = 22$ bar was similar to the extrapolated value for the same solutions without any dye dissolved in (Table 5-2).

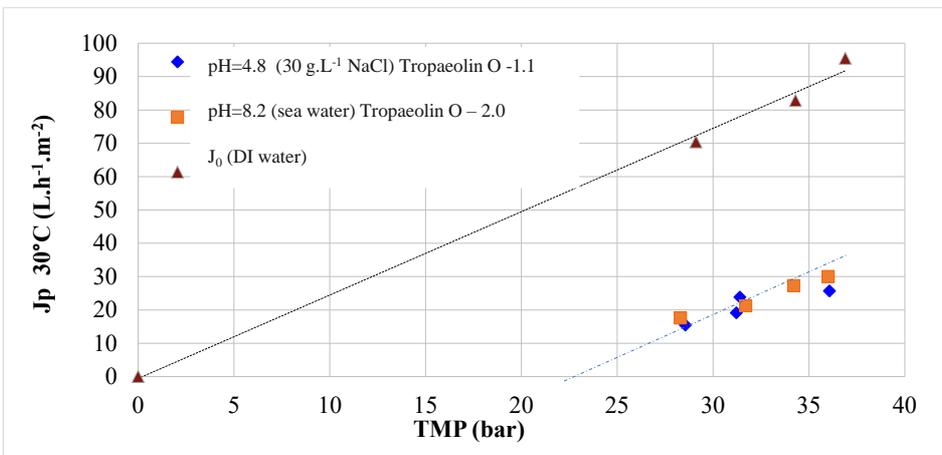
Figure 5-4c compares the Tropaeolin O rejections with the TFC-HR membrane initially negatively charged. In the case of Tropaeolin O adsorption, that is probable even if it was not evidenced from flux measurement, the active membrane would have remained negatively charged.

In single solution, the rejection was higher when Tropaeolin O was the more negatively charged (and simultaneously in its more hydrophilic form) suggesting an impact of electrostatic repulsions between the negative membrane and its monovalent or divalent co-ion. The pH of the permeate was close to that of the retentate (Table 5-3).

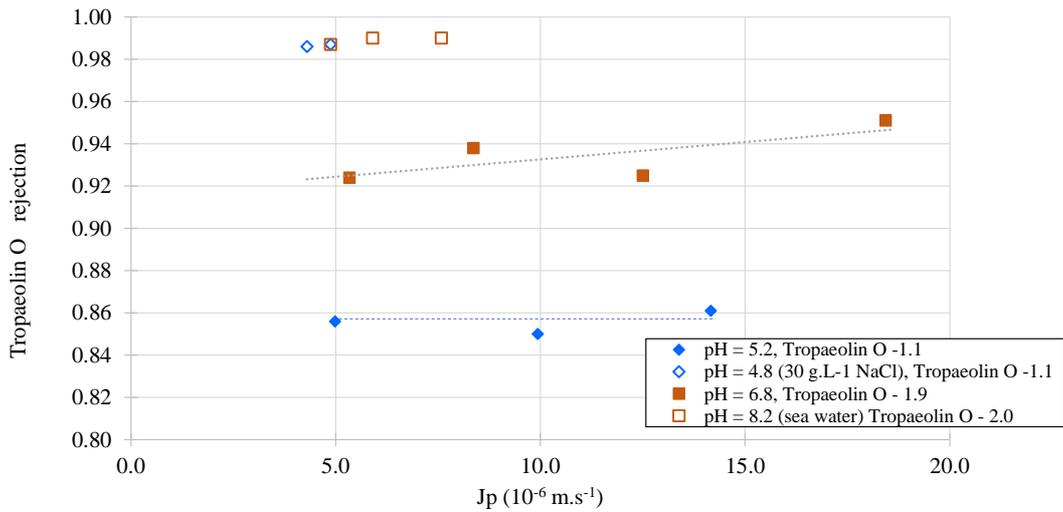
In presence of salts, either 30 g.L⁻¹ NaCl or synthetic sea water, the rejection increased compared to the single solutions and no more significant difference can be associated with the dye net charge. The rejection of salts was not affected by the presence of Tropaeolin (Table 5-3). In NaCl, the pH of the permeate was close to that of the retentate. In the synthetic sea water, the permeate acidification was less in presence of Tropaeolin O than without it (Table 5-3). As the ionic strength was in the 0.5-0.6 M range, electrostatic interactions were strongly lowered compared to those during single solution filtration. This result might suggest that by cancelling the repulsive electrostatic interactions between membrane and Tropaeolin O it is possible to increase the rejection. This appear not logical at all if rejections are controlled by electrostatic repulsion. Thus, the origin of rejection variation has to be found elsewhere. When increasing the ionic strength, the charged solute hydrophilicity would be decreased and hydrophobic interactions could be increased (reversal trends than that of electrostatic interactions). This suggests that rejection was improved when increasing the solute hydrophobicity.



(a) Single solutions



(b) In NaCl or sea water



(c)

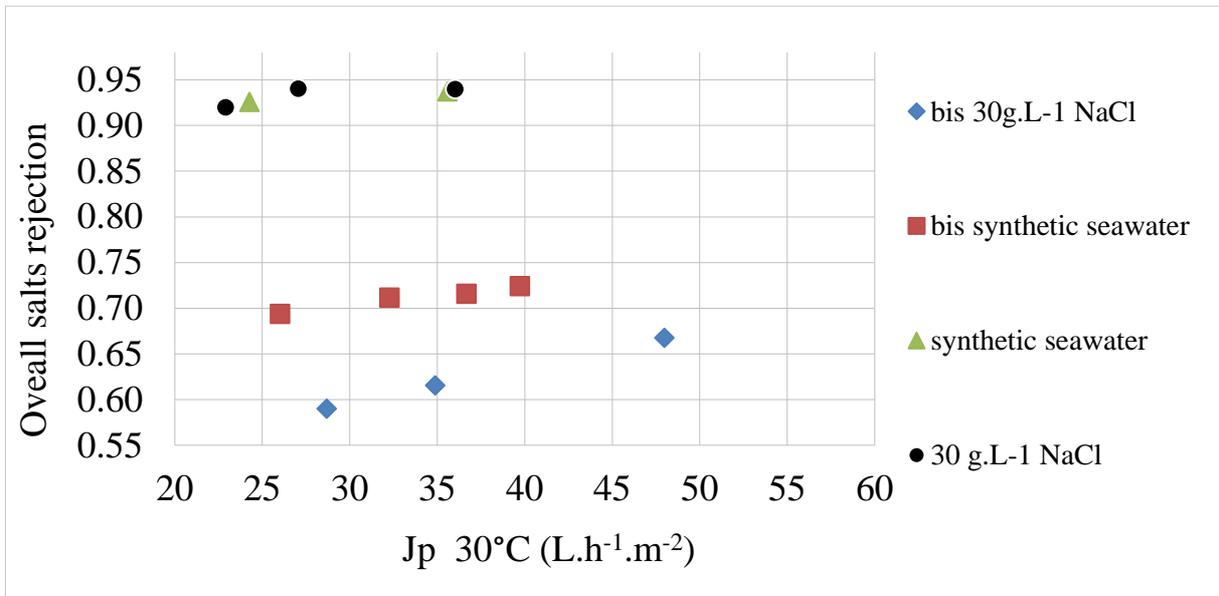
Figure 5-4: Tropaeolin O (0.5 mM) RO by TFC-HR membrane at 30°C – (a) Flux in single solution– (b) Flux in 30 g.L⁻¹ NaCl pH 4.8 and sea water pH 8.2 – (c) rejection

Table 5-3: Tropaeolin O (0.5 mM) reverse osmosis by TFC-HR membrane at 30°C

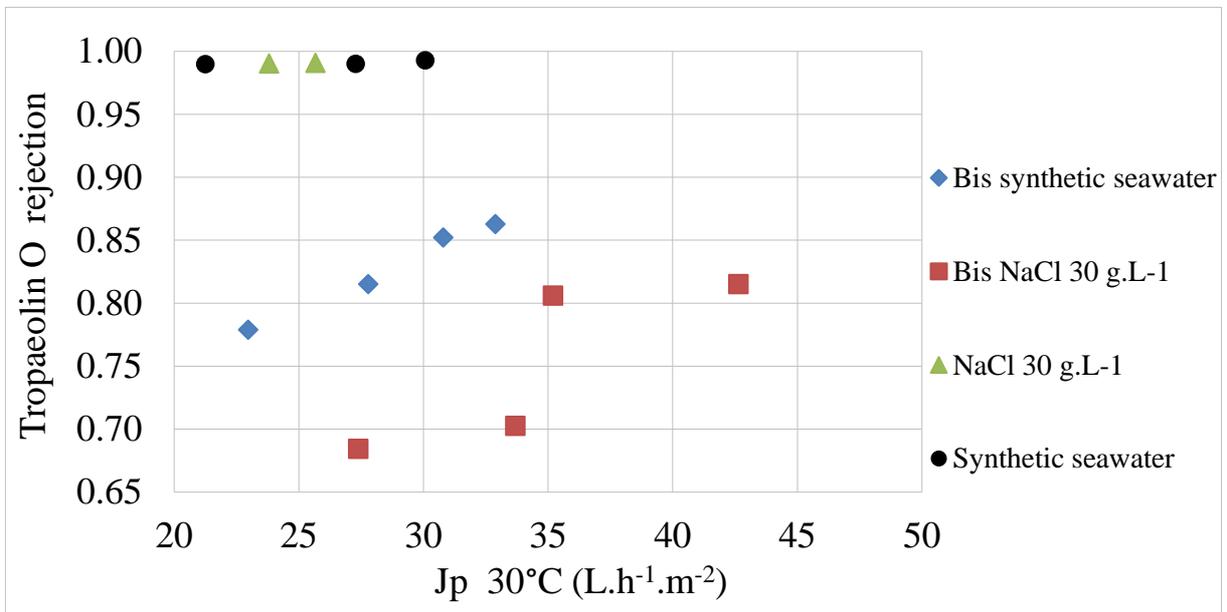
Tropaeolin	Monovalent anion			Divalent anion		
	Tropa.O, pH 5.2	30 g.L-1 NaCl		Tropa.O, pH 6.8	Sea water	
Without, Tropa. O		With Tropa. O	Without, Tropa. O		With Tropa. O	
NaCl rejection (28-36 bar)	-	0.93±0.02	0.93±0.01	-	-	-
salts rejection (28-36 bar)	-	-	-	-	0.93±0.01	0.94±0.01
Tropaeolin O rejection (28-36 bar)	0.86±0.01	-	0.98±0.01	0.94±0.01	-	0.99±0.01
pH retentate	5.24	6.69	6.52±0.08	6.79	8.20±0.07	8.29±0.05
pH permeate	5.97	6.52	6.75±0.09	6.30	6.04±0.01	7.49±0.1
H ₃ O ⁺ rejection	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-144	-5
OH ⁻ rejection	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.99	0.84

5.2.3.1.3 Effect of mechanical damage on TFC-HR membrane performances

The TFC-HR membrane was accidentally exposed to 56 bar during less than 5 minutes (the provider guaranty was given around 41 bar). Figure 5-5 shows that all rejections dramatically dropped down after this mechanical damage.

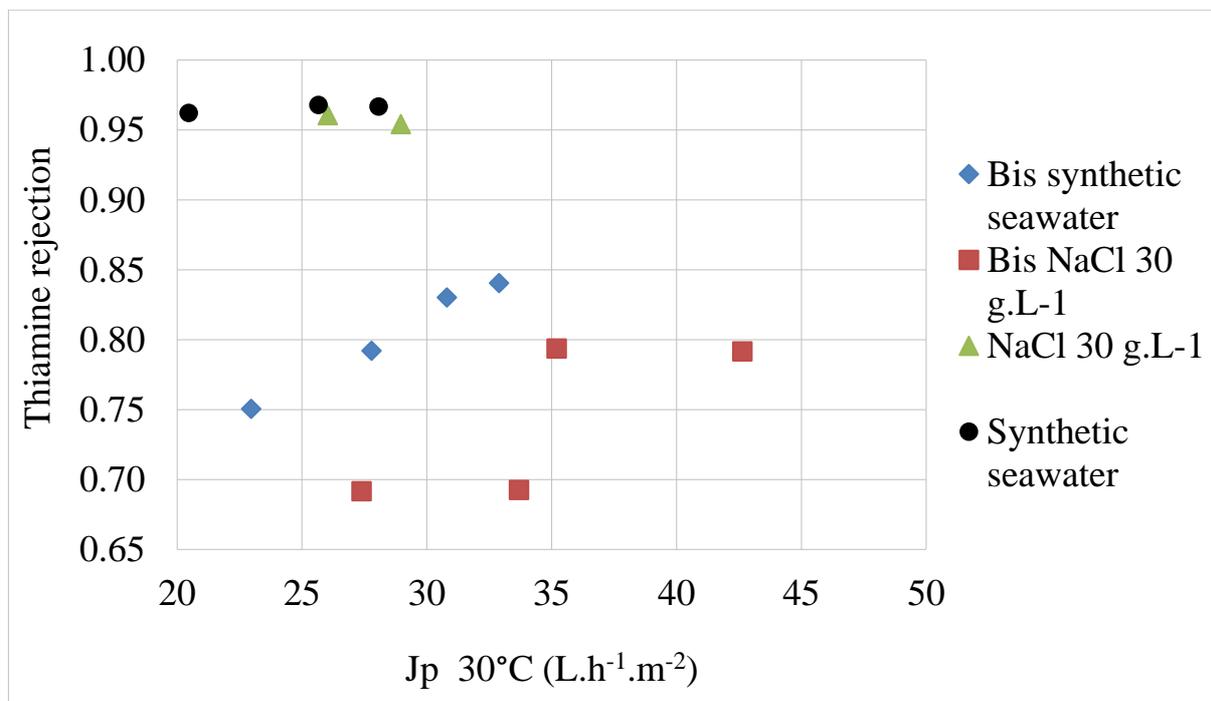


(a) NaCl and salts' rejection



(b) Tropaeolin O (0.5 mM) rejection in 30 g.L⁻¹ (pH 4.8) and synthetic seawater (pH 8.2)

(c)



(c)

Thiamine (0.5 mM) rejection in 30 g.L⁻¹ NaCl (pH= 4.5) and synthetic sea water (pH = 8.2)

Figure 5-5: RO of 30 g.L⁻¹ NaCl and synthetic seawater rejection with the new TFC-HR membrane and the damaged membrane after 56 bar exposure few minutes (denoted “bis”).

5.2.3.2 Thiamine

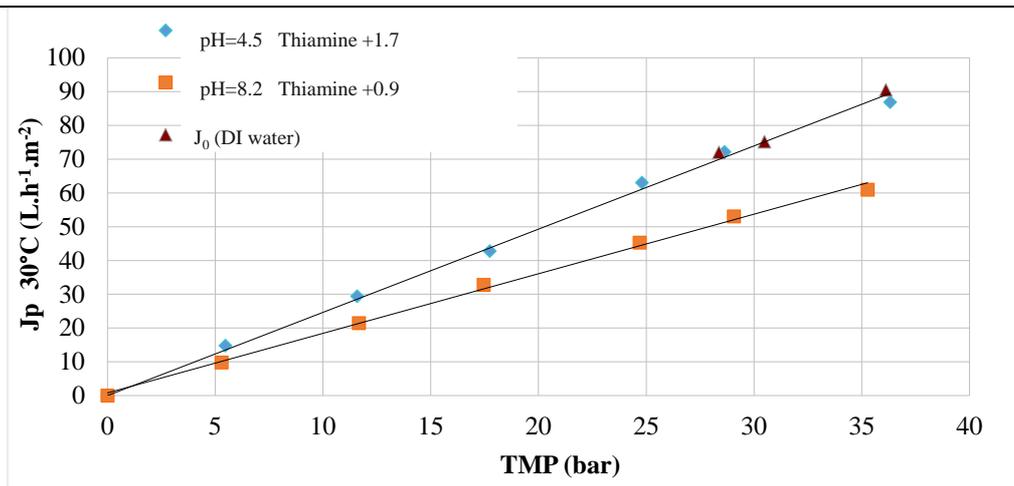
Thiamine was only filtered with the TFC-HR membrane in the 5-36 bar range. Figure 5-6a shows RO of single Thiamine vs the applied TMP. At pH= 4.5 the flux in water and in Thiamine were the same, while the flux decreased significantly at pH 6.4. This result highlights that Thiamine^{+1.7} (pH 4.5, virgin membrane zeta potential \approx -15 mV, Figure 5-5) had less impact on the permeate flux than Thiamine^{+0.9} (pH 6.4, similar charge to pH 8.2, virgin membrane zeta potential \approx -20 mV, Figure 5-1). This result appeared as counter-intuitive at first sight knowing that the membrane was negatively charged at RO start (see discussion).

Figure 5-6b shows the RO of Thiamine mixed either with NaCl at 30 g.L⁻¹, pH= 4.5 or synthetic seawater (pH 8.2). In both cases the permeate flux was clearly controlled by the salt. At $J_p=0$, $\Delta\pi_0 = 21$ bar as for the same solutions without any Thiamine dissolved in (Table 5-4).

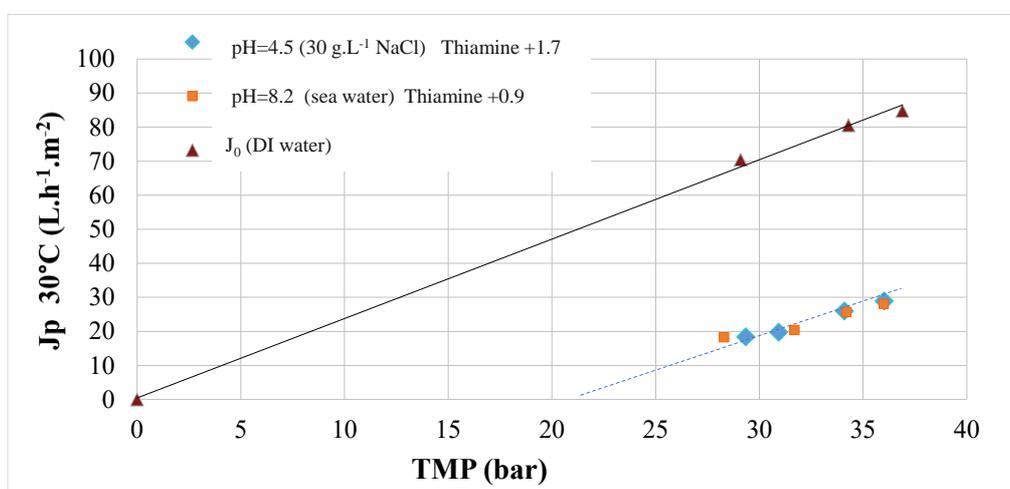
Figure 5-6c compares the Thiamine rejections.

In single solution, the rejection ranged from 0.92 to 0.96 and varied linearly with the flux. The more charged (and hydrophilic) is the Thiamine the less it is rejected.

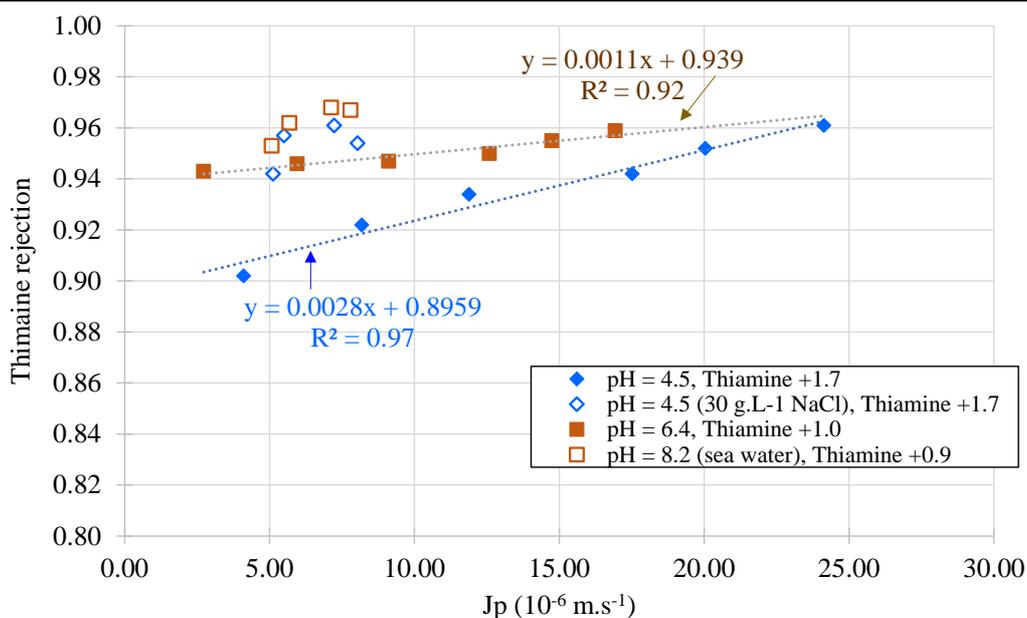
In presence of salts, either NaCl or sea water, Thiamine rejection increased compared to single solutions, the difference between the two pHs was negligible.



(a) Single solution



(b) In NaCl or sea water



(c)

Figure 5-6: Thiamine (0.5 mM) RO by TFC-HR membrane at 30°C – (a) Flux in single solution at pH 4.5 and 8.2 – (b) Flux in 30 g.L⁻¹ NaCl pH 4.5 and sea water pH 8.2 – (c) rejection

Table 5-4: Thiamine (0.5 mM) reverse osmosis by TFC-HR membrane at 30°C

Thiamine	Divalent cation			Monovalent cation		
	Thiamine, pH 4.5	30 g.L ⁻¹ NaCl		Thiamine, pH 6.4	Sea water	
Without Thiamine		With Thiamine	Without Thiamine		With Thiamine	
NaCl rejection (29-36 bar)	-	0.93±0.02	0.91±0.02	-	-	-
salts rejection (29-36 bar)	-	-	-	-	0.934±0.004	0.94±0.02
Thiamine rejection (29-36 bar)	0.95±0.01	-	0.95±0.01	0.95±0.01	-	0.96±0.01
pH retentate	4.00±0.07	6.69± 0.05	4.45±0.04	6.44 ± 0.4	8.20±0.07	8.30±0.04
pH permeate	4.59±0.05	6.52± 0.04	4.75±0.07	5.75± 0.2	6.04±0.01	7.34±0.13
H ₃ O ⁺ rejection	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-4	-144	-8
OH ⁻ rejection	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.80	0.99	0.89

5.3.Conclusion.

In this study we have selected a commercial mixture of sea salts (Instant ocean) and shown that its behaviour during RO by a TFC-HR membrane was close to that of 30 g.L⁻¹ NaCl with respect to the salt rejection as it can be studied without any selectivity from conductivity measurements.

Then we have selected two organics of similar molecular weight, one being negatively charged (Tropaeolin O, azo dye) and the other positively charged (Thiamine) in order to study the impact of the sea water overall matrix on their respective transfer through polyamide membrane.

The transfer of the two organic compounds were more fundamentally studied with the TFC-HR membrane. By playing on the hydrophilic/hydrophobic balance of the solutes, thanks to the pH and the ionic strength of the physico-chemical environment, the rejections were changed. A negative rejection of protons corresponding to an acidification of the permeate (difference close to one pH unit) was systematically observed during RO in the synthetic sea water, regardless of the added organic pollutant.

The hydrophobic form of a given solute was systematically more highly rejected than the hydrophilic ones. Moreover, the selectivity between the different hydrophilic forms of a given solute (more or less charged) was evidenced. A subtle mechanism involving a balance between hydrophilic interactions and electrostatic ones allowed to discriminate a given solute according to its charge. The better transfer of the more charged counter-ion (Thiamine^{+1.7}) of the membrane was shown compared to the monovalent cation form. The higher rejection of the more charged co-ion (Tropaeolin O^{-2.0}) was evidenced compared to the monovalent anion form.

In our future work, one issue that absolutely must be addressed is that of mixtures of micro-pollutants. It is probably necessary to distinguish between mixtures of micro-pollutants that only lead to an overall increase in concentration that could have an impact on the amount adsorbed at the membrane wall and those that could, like ethanol, induce a better transfer due to an increased affinity for the

BGS. In our opinion, the first case is widely studied in many papers, but not the second one that make the junction between water and organic solvent filtration either in nanofiltration or reverse osmosis.

References du chapitre 5

- [1] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin, State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination*. 216 (2007) 1–76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.12.009>.
- [2] K. Elsaid, E.T. Sayed, M.A. Abdelkareem, A. Baroutaji, A.G. Olabi, Environmental impact of desalination processes: Mitigation and control strategies, *Science of The Total Environment*. 740 (2020) 140125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140125>.
- [3] M. Elimelech, W.A. Phillip, The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment, *Science*. 333 (2011) 712–717. <https://doi.org/10.1126/science.1200488>.
- [4] E. Jones, M. Qadir, M.T.H. van Vliet, V. Smakhtin, S. Kang, The state of desalination and brine production: A global outlook, *Science of The Total Environment*. 657 (2019) 1343–1356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.
- [5] K. Wangnick, 2004 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory: Worldwide Inventory of Land-based Desalting Plants Capable of Producing 100 M/unit Or More of Fresh Water Daily and Contracted, Delivered Or Under Construction as of December 31, 2003, Wangnick, 2004.
- [6] I. Ullah, M. Rasul, Recent Developments in Solar Thermal Desalination Technologies: A Review, *Energies*. 12 (2018) 119. <https://doi.org/10.3390/en12010119>.
- [7] K.E. Murray, S.M. Thomas, A.A. Bodour, Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 3462–3471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009>.
- [8] The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems | *Science*, <https://science.sciencemag.org/content/313/5790/1072> (accessed August 25, 2020).
- [9] H. Yan, X. Miao, J. Xu, G. Pan, Y. Zhang, Y. Shi, M. Guo, Y. Liu, The porous structure of the fully-aromatic polyamide film in reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*. 475 (2015) 504–510. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.052>.
- [10] F. Pacheco, R. Sougrat, M. Reinhard, J.O. Leckie, I. Pinnau, 3D visualization of the internal nanostructure of polyamide thin films in RO membranes, *Journal of Membrane Science*. 501 (2016) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.061>.
- [11] L. Lin, R. Lopez, G.Z. Ramon, O. Coronell, Investigating the void structure of the polyamide active layers of thin-film composite membranes, *Journal of Membrane Science*. 497 (2016) 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.020>.
- [12] M.M. Kłosowski, C.M. McGilvery, Y. Li, P. Abellan, Q. Ramasse, J.T. Cabral, A.G. Livingston, A.E. Porter, Micro-to nano-scale characterisation of polyamide structures of the SW30HR RO membrane using advanced electron microscopy and stain tracers, *Journal of Membrane Science*. 520 (2016) 465–476. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.063>.
- [13] E. Dražević, K. Košutić, M. Svalina, J. Catalano, Permeability of uncharged organic molecules in reverse osmosis desalination membranes, *Water Research*. 116 (2017) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.019>.
- [14] M. Mietton-Peuchot, V. Milisic, P. Noilet, Grape must concentration by using reverse osmosis. Comparison with chaptalization, *Desalination*. 148 (2002) 125–129. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00665-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00665-3).
- [15] C. Sagne, C. Fargues, R. Lewandowski, M.-L. Lameloise, M. Gavach, M. Decloux, A pilot scale study of reverse osmosis for the purification of condensate arising from distillery stillage concentration plant, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 49 (2010) 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.002>.

- [16] I.Ramsey, Q. Yang, I. Fisk, C. Ayed, R. Ford, Assessing the sensory and physicochemical impact of reverse osmosis membrane technology to dealcoholize two different beer styles, *Food Chemistry: X.* (2021) 100121. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2021.100121>.,
- [17] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Research.* 38 (2004) 2795–2809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.034>.,
- [18] N. Al-Bastaki, Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 43 (2004) 1561–1567. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.03.001>.,
- [19] L. Wang, C. Albasi, V. Faucet-Marquis, A. Pfohl-Leskowicz, C. Dorandeu, B. Marion, C. Causserand, Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane, *Water Research.* 43 (2009) 4115–4122. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.007>.,
- [20] M. Xie, L.D. Nghiem, W.E. Price, M. Elimelech, Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis, *Water Research.* 46 (2012) 2683–2692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.023>.,
- [21] J. Heo, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, H. Lee, N. Her, Y.-G. Park, Y. Yoon, Comparison of flux behavior and synthetic organic compound removal by forward osmosis and reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science.* 443 (2013) 69–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.063>.,
- [22] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science.* 107 (1995) 1–21. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-I),
- [23] Atkinson, M. J.; Bingman, C. Elemental composition of commercial sea salts. *J. Aquaculture Aquatic Sci.* 1997, 8(2), 39-43.,
- [24] V.O. Doroschuk, S.A. Kulichenko, S.O. Lelyushok, “The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 291, Issue 1, 2005, Pages 251-255, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.107>.,
- [25] https://www.chemsrc.com/en/cas/70-16-6_585810.html, consulté en mai 2021,
- [26] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Koch-Fluid-Systems-TFC-4820-HR-L.pdf>, consulté en Mai 2021,
- [27] L. Le Petit, M. Rabiller-Baudry, R. Touin, R. Chataignier, P. Thomas, O. Connan, R. Périon, Efficient and rapid multiscale approach of polymer membrane degradation and stability: Application to formulation of harmless non-oxidative biocide for polyamide and PES/PVP membranes, *Sep. Purif. Technol.* 259 (2021) 118054, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118054>.,
- [28] I. Sutzkover, D. Hasson, R. Semiat, Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system, *Desalination* 131 (2000), 117–127..
- [29] E.M. Van Wagner, A.C. Sagle, M.M. Sharma, B.D. Freeman, Effect of crossflow testing conditions, including feed pH and continuous feed filtration, on commercial reverse osmosis membrane performance, *Journal of Membrane Science.* 345 (2009) 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.033>.,
- [30] Q. Li, J. Song, H. Yu, Z. Li, X. Pan, B. Yang, Investigating the microstructures and surface features of seawater RO membranes and the dependencies of fouling resistance performances, *Desalination.* 352 (2014) 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.015>.
- [31] O.Samhari, F-Z Charik, A.Belouatek, S.Alami-Younssi, M.Rabiller-Baudry, “Transmission of small charged and uncharged organic pollutants in reverse osmosis of salty & sea waters”. *Desalination and water treatment* 2021-0585.

conclusión
générale

Conclusion générale

Bien que l'eau soit abondante, près de la moitié de la population mondiale est confrontée à des crises de l'eau qui malheureusement augmentent à un rythme alarmant, surtout dans les pays en développement. Le dessalement est devenu une nouvelle source importante d'eau douce en puisant dans les vastes réserves d'eau de mer et d'eau saumâtre. Cependant, les technologies actuelles de dessalement par les membranes RO sont très sensibles au colmatage. Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont été menées dans ce sens, pour voir comment on peut réduire le colmatage des membranes. La solution communément développée est l'hydrophilisation des membranes, plus une membrane est hydrophile et lisse moins elle est susceptible d'être colmatée. Beaucoup de recherches ont été mené dans ce sens, essayant de doper les membranes avec des additifs hydrophiles. Une membrane plus hydrophile est une membrane qui peut avoir un meilleur flux car elle oppose une résistance moindre au transfert vers le perméat. Durant la filtration, une surface hydrophile peut adsorber des molécules d'eau et former une sorte de couche d'eau, ce qui peut retarder l'adsorption d'autres molécules organiques. Dans cette thèse on a essayé d'aborder les différentes étapes à membrane du procédé de dessalement, en commençant par les membranes de MF et UF, qui sont utilisées pour le prétraitement de l'eau de mer. Le but de ces membranes est d'éviter ou de minimiser le colmatage.

Dans la première partie de la thèse, notre contribution dans l'amélioration du pré-traitement par MF/UF a consisté à proposer des membranes peu onéreuses et moins sujettes au colmatage.

Dans ce sens le 3eme chapitre décrit l'élaboration d'une membrane plane de microfiltration à base de kaolinite naturelle qui est abondante au Maroc. L'amidon a été utilisé comme agent de porosité dans l'optimisation des propriétés de la membrane en termes de porosité, perméabilité et résistance mécanique. Différents pourcentages d'amidon (0-15% en poids) ont été utilisés pour optimiser les caractéristiques de la membrane. L'ajout d'amidon a permis d'augmenter la perméabilité et la porosité de la membrane ; cependant, il a diminué la résistance mécanique. La membrane avec 10% en poids d'amidon a été considérée comme une membrane optimisée. Elle présente une taille moyenne de pores de $2.3 \mu\text{m}$, une porosité de 40%, une perméabilité de $2129 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ ainsi qu'une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité chimique. La membrane optimisée a été testée en prétraitement en termes de turbidité et de rejets de DCO de l'eau de mer brute. La membrane a permis de réduire la turbidité de 73.2% et la DCO de 49.6%. La membrane MF de kaolinite a ensuite été utilisé comme support pour une couche d'oxyde de graphène qui a conduit à une membrane d'ultrafiltration. Glymo a été utilisé comme agent de greffage pour assurer une forte adhérence interfaciale entre le support céramique et la couche d'oxyde de graphène de la membrane. Une étude a été réalisée sur l'effet de la concentration de GO sur les paramètres de la membrane. Une concentration élevée de GO conduit à une couche de GO plus épaisse et plus dense ce qui réduit la perméabilité de la membrane et augmente les rétentions. La membrane optimisée avec le meilleur rapport (perméabilité/rétention) est la membrane avec une perméabilité de $6.9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et un rejet de 43% d'orange de méthylène à 50 ppm. Les premiers tests sur la membrane sont prometteurs, la caractérisation fine de la membrane doit être faite pour mieux comprendre l'adhérence de la couche GO sur le support en kaolinite.

Dans la deuxième partie de la thèse, des membranes polymère de PES dans lesquelles l'oxyde de graphène été dispersé ont été fabriquées par inversion de phase. Deux concentrations de GO ont été utilisées 0.025% en poids et 0.05% en poids. Le but étant d'élaborer des membranes denses

en PES (collodion à 25 wt% en polymère dans la NMP). Pour ce faire, le temps d'évaporation avant l'inversion de phase a d'abord été étudié, car la membrane est plus dense quand le temps d'évaporation est plus long. La morphologie des membranes PES a été étudiée par des images SEM, les membranes semblaient relativement lisses, homogènes et exemptes de trous et de fissures. Cependant, des aspérités sont apparues sur les membranes GO / PES, nous avons supposé que cela pouvait être dû à une agglomération de nanofeuillets de GO. Les analyses AFM ont montré que toutes les membranes élaborées ont une structure présentant des crêtes et des vallées. Les analyses AFM étaient en bon accord avec l'observation SEM, puisque le GO ajouté semblait induire la présence de plus de crêtes qui étaient en outre plus larges qu'avec la membrane PES pure. La présence de GO a également été mise en évidence par d'autres analyses. Le potentiel zêta diminue lorsque le GO ajouté augmente, il est dû aux groupes fonctionnels de GO ($-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$) qui se transforment progressivement en anion aux pH alcalins. Des analyses ATR-FTIR ont également été réalisées afin d'étudier la présence de GO dans les 3 membranes élaborées. Les rapports de bandes spécifiques du GO ont été calculés par rapport à une bande de la PES utilisée comme étalon interne ($\text{H}_{1072} / \text{H}_{1484}$, $\text{H}_{1047} / \text{H}_{1484}$, $\text{H}_{1390} / \text{H}_{1484}$ et $\text{H}_{870} / \text{H}_{1484}$). Tous les rapports ont augmenté avec l'augmentation de GO dans le collodion. Plus spécifiquement, la relation entre la teneur en GO et certains ratio était linéaire pour $\text{H}_{1390} / \text{H}_{1484}$ et $\text{H}_{870} / \text{H}_{1484}$. Les variations étaient plus prononcées pour $\text{H}_{1072} / \text{H}_{1484}$ et $\text{H}_{1047} / \text{H}_{1484}$. Le dépôt de la quantité la plus élevée de GO (0.050% en poids) a été réalisé sur une membrane UF du commerce (membrane HFK-131 en PES/PVP). Bien que la couche active de GO soit plus mince que dans le cas des membranes autoportées, la perméance de la membrane supportée était du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la membrane autosupportée correspondante. On a estimé que la taille des pores des membranes était proche de 2.0 ± 0.2 nm. Ces résultats signifient que les membranes élaborées étaient dans la gamme UF faible ce qui se rapproche de la NF sans y être tout à fait. Néanmoins, les membranes permettaient environ 80% de rejet du colorant anionique Tropaeoline O, mais un très faible rejet de sel. La présence de GO, même à faible concentration a permis de réduire le colmatage. La membrane GO (0.050% en poids) / PES a les meilleures performances antifouling, probablement parce qu'elle avait la surface la plus lisse et la plus hydrophile par rapport aux autres élaborées. Cependant, nous ne savons pas quelle est la tenue de GO après nettoyage en place de la membrane. Enfin, la résistance au chlore des membranes GO/PES élaborées a été évaluée. La protection attendue de GO vis-à-vis du NaOCl n'a pas été mise en évidence : les nanofeuillets de GO sont lixiviés hors de la matrice et la membrane GO/PES se dégrade plus rapidement que la PES pure, car il y a une combinaison de vieillissements mécanique et chimique, le premier étant plus rapidement observé que le second. Cependant, il faut préciser que ces vieillissements interviennent pour des temps des doses de NaOCl reçues par la membrane qui sont très élevées.

L'épaisseur des membranes GO/PES élaborées était relativement élevée par rapport aux membranes commerciales et la littérature, ce qui est logique pour des membranes autosupportées. Néanmoins les perméances étaient dans des ordres de grandeur comparable. Il faut donc trouver un moyen de préparer des membranes encore plus denses et simultanément plus fines. Parmi les perspectives de ce travail, une des pistes qui nous semble à étudier est d'utiliser des masses molaires de PES plus faibles et de poursuivre la réflexion sur les temps d'évaporation avant immersion dans le bain de non-solvant. Aussi, l'utilisation d'un solvant différent qui s'évapore différemment comme le chloroforme ou le DMAc ou autre selon la littérature, pourrait peut être également nous permettre d'avoir une couche plus dense et plus fine si nous restons dans l'optique d'une membrane sans PVP.

Dans la troisième et dernière partie de thèse, deux solutés organiques demasse molaire ($\approx 270 \text{ g.mol}^{-1}$) et d'hydrophobie ($\text{LogKow} \approx 1.2-1.5$) proches ont été sélectionnés comme micropolluants modèles afin d'étudier l'impact de la matrice eau de mer sur leur transfert respectif à travers une membrane polyamide commerciale de RO. La Tropaeoline O peut être un anion monovalent / divalent alors que la Thiamine peut être un cation monovalent / divalent. Leur balance hydrophile / hydrophobe peut être modulée en jouant sur le pH et la force ionique (par addition de sel). Dans cette étude l'eau de mer utilisée était un mélange commercial de sels marins (Instant Ocean) de composition proche de celle de l'Océan Atlantique. Le transfert des deux composés organiques a été étudié au plan fondamental avec la membrane TFC-HR de Koch. En jouant sur la balance hydrophile / hydrophobe des solutés par l'intermédiaire de leur environnement physico-chimique, les rejets ont été modifiés. Une rétention négative des protons correspondant à une acidification du perméat (différence proche d'une unité de pH) a été systématiquement observé lors de la RO dans l'eau de mer synthétique, quel que soit le polluant organique ajouté.

La forme la plus hydrophobe d'un soluté donné était systématiquement plus fortement rejetée que ses différentes formes hydrophiles. De plus, la sélectivité entre les différentes formes hydrophiles d'un soluté donné (plus ou moins chargé) a été mise en évidence. Un mécanisme subtil impliquant un équilibre entre les interactions hydrophiles et électrostatiques permet de discriminer un soluté donné en fonction de sa charge. Le meilleur transfert du contre-ion le plus chargé (Thiamine $^{+1.7}$) de la membrane a été montré par rapport à la forme cationique monovalente. Le rejet plus élevé du co-ion le plus chargé (Tropaeolin O $^{-2.0}$) a été mis en évidence par rapport à la forme anionique monovalente. Comme perspective de cette partie, une question qui doit absolument être abordée est celle des mélanges de micropolluants. Il est probablement nécessaire de faire la distinction entre les mélanges de micropolluants qui ne conduisent qu'à une augmentation globale de la concentration qui pourrait avoir un impact sur la quantité adsorbée au niveau de la paroi de la membrane et ceux qui pourraient, comme l'éthanol, induire un meilleur transfert du fait d'une augmentation d'affinité pour le solvant (mélange hydro-organique). À notre avis, le premier cas est largement étudié dans de nombreux articles, mais pas le second qui fait la jonction entre la filtration en milieux aqueux et dans les solvants organiques que ce soit en nanofiltration ou en osmose inverse.

Les progrès de la technologie des membranes ont contribué à réduire la consommation d'énergie pour le dessalement de l'eau de mer. Les facteurs clés sont une membrane avec une plus grande perméance, un minimum de colmatage et une sélectivité plus élevée. Nous espérons que cette thèse va contribuer à une meilleure connaissance de la fabrication des membranes modifiées par des nanoparticules et à promouvoir des études approfondies sur la durée de vie des membranes à matrice mixtes, sujet qui jusqu'à présent n'a pas été dans le cœur des débats. Car malgré leurs nombreux avantages, la mise en œuvre de membranes modifiées par des nanoparticules à grande échelle reste un défi. L'un des grands défis de la commercialisation de ces membranes est le risque de lixiviation de nanoparticules hors de la membrane pendant la filtration, phénomène facilité par l'absence de liaisons covalentes entre le polymère et les nanoparticules. Ceci peut avoir deux conséquences : (i) diminuer de l'efficacité de la membrane au cours du temps (plus faible perméance, augmentation du colmatage et (ii) compromettre la qualité de l'eau filtrée qui est l'un des principaux problèmes, la présence de nanoparticules dans le perméat peut causer des problèmes de santé humaine.

Titre : Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer

Mots clés : Dessalement, Oxyde de graphène, membrane à matrice mixte, colmatage, résistance au chlore, polymère, céramique, colorant, vitamine

Résumé : Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse (OI) est l'une des solutions pour répondre à la demande mondiale croissante d'eau douce. Cependant, il subsiste au moins deux défis majeurs : (i) la limitation du colmatage des membranes et (ii) la maîtrise de la rétention des micropolluants organiques présents dans les eaux à traiter pour assurer la potabilité de l'eau traitée. Le colmatage des membranes d'OI peut être limité en pré-traitant l'eau à filtrer (traitements physico-chimiques, microfiltration) et en augmentant l'hydrophilie des matériaux membranaires. La maîtrise de la rétention des micro-polluants organiques passe par une meilleure compréhension fondamentale des origines des transferts à travers les membranes d'OI polymères qui sont actuellement les plus performantes pour le dessalement. Le but de ce travail est de contribuer à apporter des réponses à ces différents niveaux.

Les travaux de thèse se sont déroulés selon 3 axes :
(i) élaboration de membrane de microfiltration à faible coût en argile naturelle marocaine, utilisée comme membrane MF de prétraitement d'eau de mer puis comme support pour élaborer une membrane d'ultrafiltration par greffage d'oxyde de graphène (GO).

(ii) élaboration de membranes auto-supportées à matrice mixte en PES et de GO, utilisées pour la filtration de sels, de petites molécules organiques et d'effluent modèle. Les membranes PES/GO se colmatent moins que les membranes PES. Leur résistance au chlore a été évaluée.

(iii) étude de la rétention de deux micropolluants modèles (colorant, vitamine) dans de l'eau de mer synthétique. Les micropolluant modèles était deux molécules organiques de poids moléculaire proche ($\approx 270 \text{ g.mol}^{-1}$) de charge opposée et d'hydrophobie comparable.

Title: Graphene oxide modified ceramic and polymer membranes for organic molecules' rejection and desalination of brackish and seawater

Keywords: Desalination, graphene oxide, mixed matrix membrane, fouling, resistance to chlorine, polymer, ceramic, dye, vitamin

Abstract: Seawater desalination by reverse osmosis (RO) is one of the solutions to meet the growing global demand for fresh water. However, at least two major challenges remain: (i) to limit the membrane fouling and (ii) to control the rejection of organic micropollutants present in the water to be treated to ensure the potability of the treated water. The RO membrane fouling can be limited by pre-treating the water to be filtered (physico-chemical treatments, microfiltration) and by increasing the hydrophilicity of the membrane materials. The control of the organic micro-pollutants' rejection requires a better fundamental understanding of the origins of transfers through polymeric RO membranes which are currently the most efficient for desalination. The aim of this work is to contribute to provide answers at these different levels.

The thesis work was carried out along 3 axes:

(i) development of low-cost microfiltration membrane made of natural Moroccan clay, used as MF membrane for seawater pretreatment and then as a support to develop an ultrafiltration membrane by graphene oxide (GO) grafting.

(ii) development of self-supported mixed matrix membranes with PES and GO, used for the filtration of salts, small organic molecules and model effluent. PES/GO membranes fouled less than PES membranes. Their resistance to chlorine was evaluated.

(iii) study of the rejection of two model micropollutants (dye, vitamin) in synthetic seawater. The model micropollutants were two organic molecules of close molecular weight ($\approx 270 \text{ g.mol}^{-1}$) of opposite charge and comparable hydrophobicity.