



THÈSE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De

**L'INSTITUT INTERNATIONAL D'INGENIERIE DE L'EAU
ET DE L'ENVIRONNEMENT (2iE)**

Ecole doctorale Sciences et Technologies de l'Eau, l'Energie et l'Environnement
Spécialité : **Eau**

Et de

L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER (UM)

Ecole doctorale Sciences des Procédés – Sciences des Aliments
Spécialité : **Génie des procédés**

Présentée et soutenue publiquement par

AHOULÉ Dompé Ghislain Maxime

Le 14 janvier 2016

Titre :

Réf/2016-01

**Performances comparatives des techniques de nanofiltration et
d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation
contaminée à l'arsenic au Burkina Faso**

JURY

M. Kouassi Benjamin YAO , Professeur, INPHB, Côte D'Ivoire	Examineur/Président
Mme Raja Ben AMAR , Professeur, Université de Sfax, Tunisie	Rapporteur
M. Amor HAFFIANE , Professeur, CRTE, Tunisie	Rapporteur
M. Stephan BROSILLON , Professeur, UM, France	Directeur de Thèse
M. Amadou Hama MAÏGA , Professeur, 2iE, Burkina Faso	Directeur de Thèse

**Laboratoire Eau, Dépollution Ecosystème et Santé (LEDES), 2iE
Institut Européen des Membranes (IEM), UM**

RÉSUMÉ :

Une étude a été menée sur la faisabilité technique du traitement de potabilisation des eaux de forage contaminées à l'arsenic par procédé membranaire. Pour ce faire, l'efficacité de deux membranes commerciales (NF270 et TW30) vis-à-vis de la rétention des espèces d'arsenic, arsénite [As (III)] et arséniate [As (V)], a été d'abord comparée sous différentes conditions expérimentales. Ensuite, la contribution des différents mécanismes intervenant dans l'élimination des espèces d'arsenic a été identifiée. Enfin, la membrane la plus performante a été utilisée pour le traitement d'une eau souterraine naturellement riche en arsenic. Il ressort de cette étude que la pression opératoire et le pH sont les paramètres importants sur lesquels il faut agir pour améliorer l'efficacité du système membranaire pour le traitement de l'arsenic. L'As(V) est facilement éliminé par rapport à l'As (III) aussi bien avec la membrane de nanofiltration que d'osmose inverse. Toutefois, la membrane d'osmose inverse (TW30) permet une meilleure élimination des différentes espèces d'arsenic que la membrane NF270. Cela est dû au fait que la membrane TW30 est une membrane dense. L'application de cette membrane pour la production d'eau potable à partir d'une eau de forage contenant 413,74µg/L d'arsenic total dont 405,63µg/L d'As (V) et 8,11 µg/L d'As (III) a donné une concentration d'arsenic total dans l'eau traitée de 9,99 µg/L soit un taux de rétention de 97,6% et un volume d'eau traité correspondant à 70% du volume d'eau brute. Il est donc possible de mettre en place un procédé de traitement de ces eaux de forage à partir de la membrane TW30 afin de produire de l'eau potable pour les populations du nord du Burkina Faso. La performance de ce procédé peut être encore améliorée en oxydant l'As (III) en As (V) avant filtration.

Mots clés : Arsénite ; arséniate ; nanofiltration ; osmose inverse

Comparative performance of nanofiltration and reverse osmosis for arsenic contaminated water treatment in Burkina Faso

ABSTRACT:

In order to produce potable water for human consumption, a study was carried out on the technical feasibility of arsenic-rich borehole water treatment by membrane process. Firstly the efficiency of two commercial membranes (NF270 and TW30) for different arsenic species removal, arsenite [As (III)] and arsenate [As (V)], was compared under various experimental conditions. Afterward, the contribution of mechanisms in As species removal was determined. Finally, the most efficient membrane was used for As-rich groundwater treatment. Results show that, applied pressure and feed pH are the important parameters which must be considered if As removal wants to be improved. As (V) is much easily removed than As (III) both NF270 and TW30 membranes. Nevertheless, TW30 membrane has a better removal of As species than NF270 membrane. It is due to the fact that TW30 membrane is a compact membrane. The application of this membrane for potable water production from naturally contaminated groundwater containing 413.74 µg/L of total arsenic (405.63 µg/L of As (V) and 8.11 µg/L of As (III)) gave a treated water of 9.99 µg/L (97.6% of rejection) of total As concentration and water produced volume equivalent to 70% of raw water volume. Therefore, it is possible to implement a treatment process with TW30 membrane to remove arsenic from naturally contaminated groundwater coming from the northern part of Burkina Faso. The efficiency of this process can be improved again by oxidizing As (III) in As (V) before filtration.

Keywords: Arsenite; arsenate; nanofiltration; reverse osmosis

REMERCIEMENTS

Avant tous propos, je voudrais remercier Dieu qui m'a accordé la vie et la santé pour pouvoir effectuer ces travaux mis par écrit. Qu'il soit béni éternellement. Amen !

Mes remerciements vont à l'endroit :

de l'Agence Américaine pour le Développement (USAID), à la Direction du développement et de la coopération Suisse (DDC) et l'Agence Française pour le Développement dans le cadre du projet INOV-Eau.*

de Monsieur Amadou Hama MAÏGA, Directeur de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) et de Monsieur Stéphan BROSILLON, Professeur à l'Université de Montpellier, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je leur sais gré et leur exprime ma sincère gratitude ;

de Monsieur Franck LALANNE, Enseignant-chercheur à 2iE et à Madame Julie MENDRET, Maître de conférences à l'Université de Montpellier pour leurs conseils et l'attention particulière qu'ils ont accordé à la réalisation de mes travaux. Je leur suis infiniment reconnaissant.

Je tiens également à remercier le Responsable du Laboratoire Eau, Dépollution, Ecosystème et Santé (LEDES), Monsieur Konaté YACOUBA, Maître assistant à 2iE, pour avoir accepté et facilité la réalisation de mes travaux expérimentaux au sein dudit laboratoire.

De la même manière, je tiens à remercier le Directeur de l'Institut Européen des Membranes (IEM), Professeur Philippe MIELLE, de m'avoir accueilli au sein dudit laboratoire lors de mes mobilités doctorales.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux rapporteurs, Professeur Amor HAFIANE et Professeur Raja Ben AMAR, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en prenant de leur temps pour rapporter ce travail. Mes remerciements vont aussi à l'endroit du Professeur Kouassi Benjamin YAO qui a accepté de juger ce travail. Je leur sais gré et leur exprime ma sincère gratitude.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les membres du LEDES, mes collègues doctorants, mes parents et à toute ma famille qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réalisation de ce travail de doctorat.

*INOV-Eau : Réseau de plates-formes technologiques dédiées au traitement d'eau par membrane.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES SYMBOLES & ABREVIATIONS	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	2
PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
Chapitre I : L'ARSENIC.....	5
INTRODUCTION.....	5
I.1. Chimie environnementale de l'arsenic.....	5
I.1.1. Propriété physico-chimique de l'arsenic	5
I.1.2. Différentes formes d'arsenic	6
I.1.2.1. Formes inorganiques	6
I.1.2.2. Formes organiques	9
I.2. Métabolisme, toxicité et réglementation	10
I.2.1. Métabolisme.....	10
I.2.2. Toxicité de l'arsenic	11
I.2.3. Réglementation sur l'arsenic pour les eaux destinées à consommation humaine	13
I.3. Origine et répartition de l'arsenic dans l'environnement	14
I.3.1. Origine de l'arsenic	14
I.3.1.1. Origine naturelle.....	14
I.3.1.2. Origine anthropique.....	14
I.3.2. Répartition de l'arsenic dans l'environnement.....	15
I.3.2.1. Arsenic dans le sol.....	15
I.3.2.2. Arsenic dans l'atmosphère	16
I.3.2.3. Arsenic dans l'eau	17
I.3.3. Pays confrontés au problème de l'arsenic	18
I.4. Analyse et élimination de l'arsenic	19
I.4.1. Méthodes d'analyse de l'arsenic des eaux	19
I.4.1.1. Méthodes spectrométriques.....	20
I.4.1.2. Méthode de plasma à couplage inductif (ICP)	20
I.4.1.3. Chromatographie couplée à différentes détections.....	21
I.4.1.4. Méthodes électrochimiques	21

I.4.1.5. Autres méthodes d'analyse de l'arsenic	22
I.4.2. Technique d'élimination de l'arsenic	23
I.4.2.1. Procédés de coagulation	23
I.4.2.2. Procédés d'adsorption	24
I.4.2.3. Echange ionique	25
I.4.2.4. Filtration membranaire	25
CONCLUSION	26
Chapitre II : TECHNIQUES MEMBRANAIRES.....	27
INTRODUCTION.....	27
II.1. Généralité sur les procédés membranaires	27
II.1.1. Historique.....	27
II.1.2. Principe de fonctionnement	28
II.1.3. Différents procédés de séparation membranaire.....	30
II.1.3.1. Procédés à transfert électrique	30
II.1.3.2. Procédés à gradient de concentration.....	30
II.1.3.3. Procédés à gradient de température.....	30
II.1.3.4. Procédés à gradient de pression	31
II.1.4. Structure des membranes	32
II.1.4.1. Membranes symétriques (ou isotropes).....	32
II.1.4.2. Membranes asymétriques (ou anisotropes).....	34
II.1.5. Nature chimique des matériaux.....	35
II.1.5.1. Membranes organiques	35
II.1.5.2. Membranes inorganiques (céramique).....	35
II.1.6. Configurations des membranes.....	36
II.1.6.1. Module plan	36
II.1.6.2. Module tubulaire	36
II.1.6.3. Module spiralé.....	37
II.1.6.4. Module à fibres creuses.....	37
II.2. Caractérisation des membranes	37
II.2.1. Structure chimique d'une membrane	37
II.2.2. Seuil de coupure.....	38
II.2.3. Pression transmembranaire et perméabilité	38
II.2.4. Hydrophobicité de la membrane	39

II.2.5. Charge de surface.....	40
II.2.5.1. Origine de la charge de la surface d'une membrane	40
II.2.5.2. Double couche électronique (DCE)	41
II.2.5.3. Potentiel zêta	42
II.2.6. Techniques microscopiques	43
II.3. Phénomène limitant le transfert de matière	44
II.3.1. Colmatage	44
II.3.1.1. Nettoyage physique (mécanique).....	45
II.3.1.2. Nettoyage chimique	45
II.3.2. Polarisation de concentration.....	46
II.4. Transfert en nanofiltration et en osmose inverse.....	48
II.4.1. Transport en Nanofiltration.....	48
II.4.1.1. Mécanisme par convection sélective.....	48
II.4.1.2. Mécanisme par solubilisation-diffusion.....	49
II.4.1.3. Mécanisme liées aux interactions électrostatiques.....	49
II.4.2. Transport en Osmose inverse.....	49
II.5. Application des membranes dans l'élimination de l'arsenic de l'eau	51
II.5.1. Application de MF dans l'élimination de l'As de l'eau.....	52
II.5.2. Application d'UF dans l'élimination de l'As de l'eau.....	52
II.5.3. Application de NF dans l'élimination de l'As de l'eau.....	53
II.5.4. Application de l'OI dans l'élimination de l'As de l'eau	55
CONCLUSION	56
PARTIE B : MATERIEL & METHODES	57
Chapitre III : ZONE D'ETUDE	57
INTRODUCTION.....	57
III.1. Cadre géographique et climatologique.....	57
III.1.1. Cadre géographique.....	57
III.1.2. Cadre climatique.....	57
III.2. Géologie et hydrogéologie de la région	58
III.2.1. Cadre géologique.....	58
III.2.2. Cadre hydrogéologique.....	59
III.3. Qualité de l'eau de la région et impact sanitaire	59
III.3.1. Qualité de l'eau.....	59
III.3.2. Impact sanitaire.....	61
CONCLUSION	61

Chapitre IV : ETUDE EXPERIMENTALE.....	62
INTRODUCTION.....	62
IV.1. Dispositif expérimental	62
IV.1.1. Description du pilote	62
IV.1.2. Module membranaire	63
IV.1.3. Membranes utilisées	64
IV.2. Expérimentations	65
IV.2.1. Solutions d'alimentation.....	65
IV.2.1.1. Eau Synthétique.....	65
IV.2.1.2. Eau brute naturelle.....	65
IV.2.2. Protocole de filtration.....	65
IV.2.3. Caractérisation des membranes	66
IV.2.3.1. Perméabilité à l'eau	66
IV.2.3.2. Rétention des sels individuels.....	67
IV.2.3.3. Rétention des ions.....	67
IV.2.4. Comparaison des performances de NF270 et TW30 sur la rétention d'As	67
IV.2.4.1. Influence de la pression opératoire et du taux de conversion.....	67
IV.2.4.2. Influence du pH, de la concentration initiale d'As et de la force ionique	68
IV.2.5. Contribution des différents mécanismes dans la rétention d'As	69
IV.2.5.1. Détermination de la charge de surface des membranes.....	69
IV.2.5.2. Mécanisme d'élimination d'As (III) et As (V).....	69
IV.2.6. Performance du procédé sur l'eau brute naturelle	70
IV.2.6.1. Caractérisation de l'eau brute naturelle	70
IV.2.6.2. Application du procédé membranaire au traitement de l'eau brute naturelle	70
IV.3. Méthodes analytiques.....	71
IV.3.1. Méthode de détermination de l'arsenic	71
IV.3.1.1. Description du voltampéromètre	71
IV.3.1.2. Principe de la méthode	72
IV.3.1.3. Protocole de détermination de l'As	73
IV.3.2. Méthode d'analyse des autres paramètres	76
PARTIE C : RESULTATS & DISCUSSION.....	77
Chapitre V : PERFORMANCE INITIALE DES MEMBRANES NF270 ET TW30.....	77

INTRODUCTION.....	77
V.1. Perméabilité à l'eau pure et au NaCl des membranes NF270 et TW30.....	77
V.1.1. Perméabilité à l'eau pure	77
V.1.2. Perméabilité à une solution de NaCl.....	78
V.2. Rétention de NaCl, CaCl ₂ et MgSO ₄ par NF270 et TW30	79
V.3. Rétention des ions Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ et SO ₄ ²⁻ par NF270 et TW30	81
CONCLUSION	84
Chapitre VI : COMPARAISON DES PERFORMANCES DES MEMBRANES NF270 ET TW30 POUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC	85
INTRODUCTION.....	85
VI.1. Elimination d'As (III) et (V) en fonction de la pression et du taux de conversion.....	85
VI.1.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30	85
VI.1.1.1. Rétention d'As (III) par la NF270	85
VI.1.1.2. Rétention d'As (III) par la TW30.....	87
VI.1.2. Elimination d'As (V) par NF270 et TW30.....	88
VI.1.2.1. Rétention d'As (V) par la NF270	88
VI.1.2.2. Rétention d'As (V) par la TW30	89
VI.1.3. Comparaison des performances de NF270 et TW30.....	90
VI.2. Elimination d'As (III) et (V) en fonction du pH.....	91
VI.2.1. Elimination d'As (III) à différents pH par NF270 et TW30.....	91
VI.2.2. Elimination d'As (V) à différents pH par NF270 et TW30.....	93
VI.3. Elimination d'As (III) et (V) en fonction de la concentration d'As.....	94
VII.3.1. Influence de la concentration d'As à pH 7.....	94
VI.3.1.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30	94
VI.3.1.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30	96
VI.3.2. Influence de la concentration d'As à pH 10	97
VI.3.2.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30	97
VI.3.2.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30	98
VI.4. Effet de la force ionique sur la rétention d'As (III) et (V)	99
VI.4.1. Influence de la force ionique sur la rétention d'As (III) et (V) à pH 7.....	100
VI.4.1.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30	100
VI.4.1.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30	101
VI.4.2. Effet de la force ionique sur la rétention d'As (III) et (V) à pH 10.....	102
VI.4.2.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30	102

VI.4.2.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30	103
CONCLUSION	104
Chapitre VII : MECANISME DE RETENTION DE L'ARSENIC PAR LES MEMBRANES NF270 ET TW30	105
INTRODUCTION.....	105
VII.1. Détermination des charges à la surface des membranes.....	105
VII.2. Mécanisme d'élimination d'As (III)	107
VII.3. Mécanismes d'élimination d'As (V)	109
CONCLUSION	112
Chapitre VIII : APPLICATION DE LA MEMBRANE TW30 AU TRAITEMENT DE L'EAU BRUTE NATURELLE.....	113
INTRODUCTION.....	113
VIII.1. Composition de l'eau brute naturelle	113
VIII.2. Traitement de l'eau brute naturelle	114
VIII.2.1. Evolution du flux de perméat avec le temps.....	114
VIII.2.2. Qualité de l'eau après traitement	115
VIII.2.3. Influence du facteur de concentration sur la performance du système	116
VIII.2.4. Influence de P et Y sur la concentration d'As (III) et As (V).....	117
VIII.3. Comparaison de la rétention d'As entre l'eau brute et l'eau synthétique	119
CONCLUSION	120
CONCLUSION GENERALE	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic.	6
Tableau I.2 : Classement des toxicités des différentes formes arséniées.	11
Tableau I.3 : DL50 de quelques composés arsenicaux.....	12
Tableau I.4 : Quelques méthodes de spéciation de l'arsenic et leur limite de détection	22
Tableau II : Caractéristiques de quelques solutés.....	51
Tableau IV.1 : Caractéristiques des membranes utilisées	64
Tableau IV.3 : Différentes valeurs de facteur de concentration et les volumes d'eau utilisés.	71
Tableau IV.4 : Synthèse des méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux.	76
Tableau V : Caractéristiques initiales des membranes NF270 et TW30.	83
Tableau VI : Taux de rétention d'As (III) et As (V) par NF270 et TW30.	90
Tableau VIII.1 : Caractéristique de l'eau de forage étudiée.....	114
Tableau VIII.2 : Qualité de l'eau après traitement.....	116
Tableau VIII.3 : Valeurs des taux de rétention d'As (III) et (V) obtenues avec ES et EB. .	119

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Diagramme Eh-pH pour la spéciation de l'As dans le système As-O ₂ -H ₂ O	7
Figure 1.2 : Spéciation de l'arsénite (a) et de l'arséniate (b) en fonction du pH	8
Figure 1.3: Métabolisme de l'arsenic	9
Figure 1.4 : Présence et intoxication par l'As dans le monde	19
Figure 2.1 : Schéma simplifié d'une opération de séparation membranaire	28
Figure 2.2 : Modes de filtration d'une membrane	29
Figure 2.3 : Procédés de séparation membranaire	31
Figure 2.4 : Description des différents types de membrane	34
Figure 2.5 : Pression transmembranaire dans un module de filtration tangentielle.	38
Figure 2.6 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution.....	42
Figure 2.7 : Effets électrocinétiques et leur principe	43
Figure 2.8 : Mécanismes simplifiés du colmatage des membranes poreuses.	44
Figure 2.9 : Phénomène de polarisation de concentration sur une membrane.....	47
Figure 3.1 : Carte géologique simplifiée du Craton Ouest Africain montrant les formations birimiennes et les granitoïdes éburnéennes	58
Figure 3.2 : Carte géologique de la région de Ouahigouya, montrant les concentrations d'arsenic dans des échantillons d'eaux de puits et forages	60
Figure 4.1 : Unité pilote de filtration membranaire de NF et OI	63
Figure 4.2 : Module spiralé	64
Figure 4.3 : Schéma de principe de l'unité pilote	66
Figure 4.4 : Voltampéromètre relié à un ordinateur de contrôle.	72
Figure 4.5 : Exemple d'analyse d'As (III) par voltampérométrie	74
Figure 4.6 : Exemple d'analyse d'As (V) par voltampérométrie	75
Figure 5.1 : Flux de l'eau pure en fonction de la pression à 25°C	78
Figure 5.2 : Flux de NaCl à 2 g/L en fonction de la pression à 25°C.	79
Figure 5.3 : Rétention de NaCl, CaCl ₂ et MgSO ₄ à 2 g/L en fonction de la pression sur NF270	80
Figure 5.4 : Rétention de NaCl, CaCl ₂ et MgSO ₄ à 2 g/L en fonction de la pression sur TW30.....	80
Figure 5.5 : Rétention de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ et Cl ⁻ en fonction de la pression sur NF270.....	82
Figure 5.6 : Rétention de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ et Cl ⁻ en fonction de la pression sur TW30.....	82
Figure 6.1 : Concentration d'As (III) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur NF270	86

Figure 6.2 : Concentration d'As(III) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur TW30	87
Figure 6.3 : Concentration d'As (V) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur NF270	88
Figure 6.4 : Concentration d'As (V) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur TW30	89
Figure 6.5 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différents pH.....	92
Figure 6.6 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différents pH.....	93
Figure 6.7 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (III) dans la solution d'alimentation.....	95
Figure 6.8 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (V) dans la solution d'alimentation.....	96
Figure 6.9 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (III) dans la solution d'alimentation.....	97
Figure 6.10 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (V) dans la solution d'alimentation.....	99
Figure 6.11 : Concentration d'As (III) dans le perméat à différentes conductivités.....	100
Figure 6.12 : Concentration d'As (V) dans le perméat à différentes conductivités	101
Figure 6.13 : Concentration d'As (III) dans le perméat à différentes conductivités.....	102
Figure 6.14 : Concentration d'As (V) dans le perméat à différentes conductivités	103
Figure 7.1 : Evolution de la rétention de K^+ et Cl^- en fonction du pH NF270.....	106
Figure 7.2 : Evolution de la rétention de K^+ et Cl^- en fonction du pH TW30.....	106
Figure 7.3 : Rétention d'As (III) et flux de perméat à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (3,3), P : 2 bars (NF270).	108
Figure 7.4 : Rétention d'As (III) et flux de perméat à pH inférieur, égal, et supérieur au point isoélectrique (4,3), P : 6 bars (TW30).	108
Figure 7.5 : Rétention d'As (V) et flux de perméat à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (3,3), P : 2 bars (NF270).	110
Figure 7.6 : Rétention d'As (V) et flux de perméat à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (4,3), P : 6 bars (TW30).	111
Figure 8.1 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps, 6 bars, 25 °C.....	115
Figure 8.2 : Influence de FC sur la performance du système.....	117
Figure 8.3 : Influence de P et Y sur la concentration d'As (III) dans l'eau de forage.	118
Figure 8.4 : Influence de P et Y sur la concentration d'As (V) dans l'eau de forage.	119

LISTE DES SYMBOLES & ABREVIATIONS

Ψ_0	: Potentiel de surface
Ψ_β	: Potentiel au Plan d'Helmholtz Interne
Ψ_d	: Potentiel au Plan d'Helmholtz Externe ou potentiel au plan de Stern
ζ	: Potentiel électrocinétique ou zêta
AAS	: Spectrométrie d'absorption atomique
AB	: Arsenobétaine
AC	: Arsenocholine
AES	: Spectrométrie d'émission atomique
AFM	: Microscopie à force atomique
AFS	: Spectrométrie à fluorescence atomique
AIRC	: Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer
A_m	: Surface de la membrane
AMMA	: Acide monométhylarsonique
ADMA	: Acide diméthylarsinique
APHA	: American Public Health Association
As	: Arsenic
As (III)	: Arsénite
As (V)	: Arséniate
ASV	: Voltammétrie par redissolution anodique
CA	: Acétate de cellulose
$C_{A,i}$: Concentration du soluté i dans l'alimentation
CC	: Couche compacte
CD	: Couche diffuse
CE	: Conductivité électrique
CLSM	: Microscopie confocale à balayage laser
$C_{p,i}$: Concentration du soluté i dans le perméat
CSV	: Voltammétrie par redissolution cathodique
CZE	: Electrophorèse capillaire de zone

D	: Coefficients de diffusion
DCE	: Double couche électrique
DL50	: Dose létale médiane
DMA ^{III}	: Diméthyle arsénite
DMA ^V	: Diméthyle arséniate
EB	: Eau brute
EC	: Electrophorèse capillaire
EDS ou EDX	: Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie
EDTA	: Acide Ethylènediamine Tétracétique
Eh	: Potentiel redox
ES	: Eau Synthétique
ET	: Electrothermique
FC	: Facteur de concentration
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GF	: Four graphite
GSH	: Glutathion
H ₃ AsO ₃	: Acide arsénieux
H ₃ AsO ₄	: Acide arsénique
HG	: Génération d'hydrure
HPLC	: Chromatographie liquide à haute performance
ICP	: Plasma à couplage inductif
J _v	: Flux d'eau
L _p	: Perméabilité hydraulique
MEB	: Microscopie électronique à balayage
MET	: Microscopie électronique à transmission
MF	: Microfiltration
MMA ^{III}	: Méthyle arsénite
MMA ^V	: Méthyle arséniate
MS	: Spectrométrie de masse

NAA	: Analyse par activation neutronique
NF	: Nanofiltration
OI	: Osmose inverse
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
OTMA	: Oxyde de Triméthylarsine
P _A	: Pression alimentation
PA	: Polyamide
PES	: Polyéthersulfone
pH	: Potentiel d'Hydrogène
PHI	: Plan d'Helmholtz Interne
PHE	: Plan d'Helmholtz Externe
P _p	: Pression perméat
PP	: Polypropylène
P _r	: Pression retentât
PS	: Polysulfone
PTM	: Pression transmembranaire
PVC	: Polychlorure de vinyle
PVDF	: Polyfluorure de vinylidène
Q _p	: Débit du perméat
Q _A	: Débit d'alimentation
Q _r	: Débit du retentât
R _i	: Taux de rétention du soluté <i>i</i>
SIMS	: Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
TFC	: Thin-Film Composite
TW	: Tap Water
UF	: Ultrafiltration
USEPA	: Agence de Protection Environnemental des Etats-Unis
XPS	: Spectroscopie à électron pour analyses chimiques
Y	: Taux de conversion

INTRODUCTION GENERALE

La contamination des eaux destinées à la consommation humaine par l'arsenic représente un problème dans plusieurs régions du monde et constitue de nos jours un enjeu important et un défi pour les ingénieurs, les scientifiques et les décideurs. En effet, l'arsenic est un élément omniprésent dans l'environnement. On le retrouve dans les trois couches de la biosphère (pédosphère, hydrosphère et atmosphère) (Matschullat, 2000). Il rentre dans la constitution de plus de 200 minéraux (Mandal & Suzuki, 2002 ; Smedley & Kinniburgh, 2002; Nriagu *et al.*, 2007) et sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de l'ordre de 1,5 à 5 mg/kg (Ning, 2002). Il peut former de nombreux composés par combinaison avec d'autres éléments (Mandal & Suzuki 2002). La plupart des composés arsenicaux sont inodores et insipides et se dissolvent facilement dans l'eau (Wang & Mulligan 2006) ce qui en fait la principale voie de contamination. L'exposition à long terme aux eaux contenant des concentrations élevées d'arsenic peut causer de graves problèmes de santé incluant des lésions de la peau telles que l'hyperkératose, la mélanose et la maladie de Bowen, des problèmes cardiovasculaires, des diabètes et des cancers de la vessie, du poumon, du rein et du foie (Smith *et al.*, 1992; Rahman *et al.*, 2003 ; Kapaj *et al.*, 2006 ; Gbaruko *et al.*, 2010). Du fait de sa grande toxicité et de son omniprésence dans l'environnement, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé la valeur guide de la concentration maximale admissible de l'arsenic dans les eaux de consommation à 10 µg/L.

Les récentes découvertes, dans des villages du nord du Burkina Faso, des forages contenant des concentrations élevées d'arsenic ($>1000 \mu\text{g L}^{-1}$) ainsi que des cas de lésions de la peau (COWI, 2005 ; Ouedraogo, 2006 ; Smedley *et al.*, 2007 ; Somé *et al.*, 2012) ont provoqué de nombreuses inquiétudes chez les gouvernants, entraînant même la fermeture des forages contaminés dans une région où la ressource est rare. Cependant jusqu'à ce jour, à notre connaissance, aucun procédé de traitement n'a été proposé pour l'élimination de l'arsenic des eaux contaminées au Burkina Faso afin de garantir à la population une eau sûre pour leur santé, ce que se propose de faire cette étude.

De nombreuses études sur le développement de méthodes appropriées pour le traitement des ressources contaminées par l'arsenic ont été menées à travers le monde. Les technologies telles que la coagulation-floculation, l'adsorption et l'échange ionique ont été utilisées pour l'élimination de l'arsenic de l'eau. Ces technologies sont largement documentées et les expériences ont été menées à grandes échelles. Même si ces technologies sont efficaces et

peuvent permettre de produire des eaux respectant la norme en vigueur, elles présentent de nombreux inconvénients. Pour les procédés de coagulation-floculation l'utilisation de grande quantité de coagulant augmente le coût de traitement de l'eau. Les procédés d'adsorption présentent le problème de régénération des adsorbants utilisés ainsi que celui des ions compétiteurs (PO_4^{3-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-}) qui interfèrent et nuisent à l'efficacité du système. Quant aux procédés d'échange ionique, ils sont incapables d'éliminer la forme trivalente de l'arsenic (l'arsénite). L'échange ionique présente aussi des problèmes d'interférences avec d'autres ions et le coût de mise en œuvre est élevé. Enfin, il faut noter pour l'ensemble de ces procédés la production de sous-produits de traitement souvent toxiques et dangereux pour l'environnement (Mondal *et al.*, 2013 ; Baig *et al.*, 2015).

L'une des technologies qui fait l'objet actuellement de nombreux études est la filtration membranaire. En effet, les procédés membranaires se révèlent être des méthodes viables, qui peuvent éliminer une large gamme de polluants de l'eau (Shih, 2005). Ils permettent de produire de manière constante une eau de haute qualité et peuvent donc être appliqués aux traitements de l'eau pour l'atteinte d'une réglementation de plus en plus stricte. Les études ont montré que ces technologies permettent d'atteindre des taux d'élimination d'arsenic total de plus de 99% (Saitúa *et al.*, 2005 ; Gholami *et al.*, 2006 ; Harisha *et al.*, 2010). Cependant, les études réalisées jusqu'à présent ont démontré un taux de rétention d'arsénite relativement faible (Xia *et al.*, 2007 ; Walker *et al.*, 2008 ; Ahmed *et al.*, 2010). De plus, la plupart de ces études ont été réalisées sur des eaux synthétiques (eaux reconstituées en laboratoire) qui ont une composition physico-chimique parfois très éloignée de celle des eaux brutes naturelles rencontrées.

L'objectif de cette étude est de tester un procédé membranaire pour le traitement de potabilisation d'une eau de forage naturellement riche en arsenic collectée dans la région nord du Burkina Faso. Pour ce faire dans un premier temps, l'efficacité de deux types de membranes sur l'élimination de l'arsenic a été comparée, à savoir une membrane de nanofiltration et une membrane d'osmose inverse afin d'en déterminer la plus performante. Dans un second temps, nous avons tenté de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu dans l'élimination de l'arsenic par ces deux types de membranes. Enfin, la membrane la plus performante a été utilisée pour le traitement d'une eau brute naturellement riche en arsenic.

Le présent document s'articule autour de trois grandes parties. La première partie traite des généralités sur l'arsenic et les procédés membranaires, et, présente aussi un résumé des travaux déjà réalisés sur l'élimination de l'arsenic de l'eau par ces procédés. La seconde partie donne

un aperçu de la zone d'échantillonnage de l'eau brute utilisée et présente le matériel et les méthodes utilisés pour la conduite de cette étude. La troisième partie, quant à elle, présente les résultats de cette étude. Elle donne les éléments de justification du choix de la membrane la plus performante, dans le cadre de ce travail, pour l'élimination de l'arsenic de l'eau. Elle donne les conditions opératoires optimales pour la mise en œuvre d'un procédé efficace de traitement, met en évidence les mécanismes d'élimination de l'arsenic et enfin présente les résultats du traitement d'une eau brute naturellement riche en arsenic par la membrane la plus performante.

PARTIE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : L'ARSENIC

INTRODUCTION

Le problème de l'arsenic est de plus en plus préoccupant en Afrique et dans plusieurs autres parties du monde en raison de sa forte toxicité et de son omniprésence dans l'environnement. Il est largement distribué dans les roches, les sols et les eaux naturelles, et est présent sous forme de traces dans toute la matière vivante. La présence de concentration élevée d'arsenic est la conséquence à la fois des phénomènes naturels et anthropiques. La plupart des composés arsenicaux sont inodores et sans saveur et se dissolvent facilement dans l'eau, ce qui crée un risque élevé pour la santé humaine. De nombreux cas d'intoxication aiguë et chronique liés à l'arsenic ont été signalés dans diverses parties du monde. Le niveau d'intoxication est généralement lié à la forme chimique et physique de l'arsenic ingéré, à sa concentration aussi bien qu'à d'autres facteurs liés à l'individu exposé. Ainsi, ce premier chapitre présente une revue bibliographique sur la chimie de l'arsenic, son origine, sa répartition dans l'environnement, sa toxicité ainsi que les méthodes d'analyse et d'élimination de l'arsenic dans les eaux.

I.1. Chimie environnementale de l'arsenic

I.1.1. Propriété physico-chimique de l'arsenic

L'arsenic (de symbole chimique As et de numéro atomique 33) est le vingtième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (Matschullat, 2000) et le quarante septième élément le plus abondant sur Terre parmi les quatre-vingt-huit éléments existants (Vaughan, 2006). C'est un métalloïde largement répandu dans la nature (dans l'air, l'eau et le sol) et il peut se retrouver naturellement sous des formes inorganiques ou organiques (Matschullat, 2000). Ce composé est connu comme un agent thérapeutique et comme un poison. Découvert par Albertus Magnus en 1250, l'arsenic natif existe sous trois formes allotropiques : jaune, noire et grise. La forme grise la plus stable et la plus commune, se cristallise dans le système rhomboédrique. Dans ce cas, l'arsenic apparaît sous un aspect gris métallique, assez cassant. Il est classé dans le groupe Va du tableau périodique comme l'azote et le phosphore, il possède de ce fait les mêmes propriétés que ces éléments (Michel, 1993). Il se retrouve sous trois degrés d'oxydation

fondamentaux : -III, +III, +V. Sa masse atomique est de 74,9216 g/mol. Le seul isotope stable est ^{75}As (Michel, 1985). Le tableau I.1 présente quelques propriétés physico-chimiques de l'arsenic.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic.

Symbole chimique	As						
Numéro atomique	33						
Masse moléculaire (g/mol)	74,9216						
Point de sublimation	613 °C						
Point de fusion	817 °C (à 28 atmosphères)						
Densité	5,72						
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³						
Degrés d'oxydation	-III, 0, +III, +V						
Principaux isotopes	71	72	73	74	75	76	77
Durée de $\frac{1}{2}$ vie	2,72 j	26,0 h	80,3 j	17,8 j	∞	26,3 j	38,8 h

I.1.2. Différentes formes d'arsenic

L'arsenic se présente sous différentes formes de composés inorganiques et organiques dans l'environnement.

I.1.2.1. Formes inorganiques

Sous sa forme inorganique, l'arsenic peut présenter plusieurs états d'oxydation : As (-III) - arsine, As (0) - arsenic métallique, As (+III) - arsénite et As (+V) - arséniate. Dans l'eau les formes trivalentes (III) et pentavalente (V) sont les plus dominantes. Selon Henken & Hutchison (2009), on retrouve l'arsenic principalement sous la forme d'arséniates dans les eaux de surfaces, tandis que dans les eaux souterraines et hydrothermales, les arsénites sont généralement plus abondants. Les principaux facteurs qui contrôlent cette spéciation de l'arsenic sont les conditions d'oxydoréduction et de pH (figure 1.1). Par conséquent, si ces conditions changent, la forme de l'arsenic inorganique change aussi.

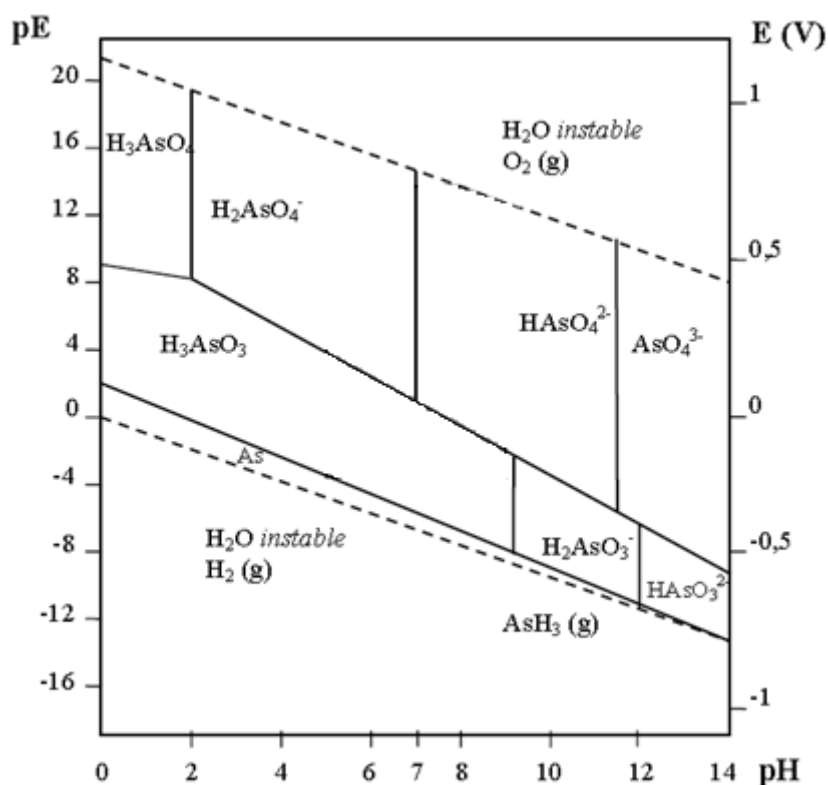
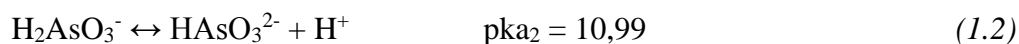
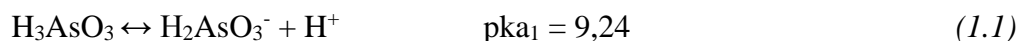


Figure 1.1 : Diagramme Eh-pH pour la spéciation de l'As dans le système As-O₂-H₂O (Lombi *et al.*, 1999).

L'arsenic (III) est généralement hydraté en acide arsénieux (H₃AsO₃) et sa chimie dépend fortement du pH (figure 1.2a). Cette prédominance de l'acide arsénieux est due à la valeur élevée de pK_{a1} (valeurs de pK_a selon Westall *et al.* (1976) sous les conditions de 25°C et de 1 bar). Les réactions de dissociation de l'acide arsénieux et ses anions respectifs sont présentés ci-dessous, avec les valeurs de pK_a associés (où pK_a = -log(K_a), et K_a = constante d'équilibre de la réaction acido-basique) :



L'arsenic (V), quant à lui, est généralement hydraté en acide arsénique (H₃AsO₄) et sa chimie est aussi dépendante du pH (figure 1.2b). Les espèces les plus communes sont le H₂AsO₄⁻ et HAsO₄²⁻, dues à une faible valeur du pK_a (valeurs de pK_a rapportées par Westall *et al.*, (1976)). Les réactions de dissociation de l'acide arsénique et ses anions respectifs sont présentés ci-dessous, avec les valeurs de pK_a associés :

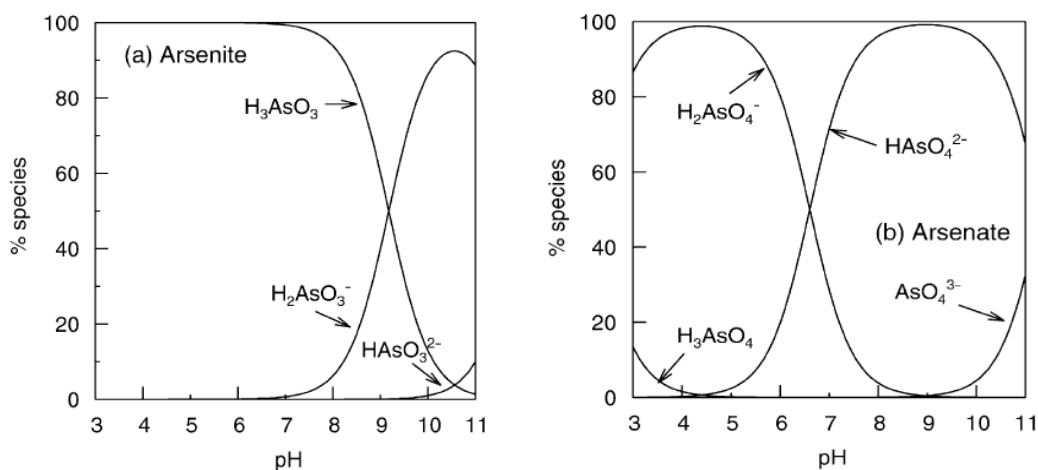
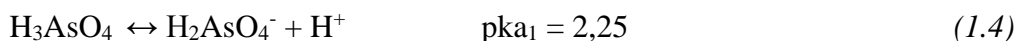


Figure 1.2 : Spéciation de l'arsénite (a) et de l'arséniate (b) en fonction du pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Généralement, il est plus difficile d'éliminer l'arsénite [As (III)] que l'arséniate [As (V)] de l'eau contaminée. En effet, à pH naturel des eaux (6 à 9), l'arsénite se trouve sous sa forme non chargée (H_3AsO_3) alors que les espèces chargées (H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_4^{3-}) n'apparaissent que lorsque le pH est élevé, supérieur à 9. Contrairement à l'arsénite, les espèces négatives de l'arséniate (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) sont rencontrées à pH naturel des eaux. Ils sont donc plus facilement éliminés que les espèces non chargées, car les oxyanions d'arséniate formés leur permettent d'être éliminés par sorption, par échange ionique ou par précipitation/co-précipitation (Henken & Hutchison, 2009). Par ailleurs, on peut améliorer l'élimination d'As(III) par élévation du pH en ajoutant de la soude ou l'oxyder en As (V) par ajout d'un oxydant tel que le chlore ou le permanganate de potassium (Ning, 2002). Il faut préciser que l'arsenic sous sa forme trivalente est plus toxique que sous sa forme pentavalente (APHA *et al.*, 2005 ; Sharma & Sohn, 2009). Les espèces d'arsenic dans l'eau peuvent avoir plusieurs voies de transformations : (1) méthylation ou déméthylation par interaction avec les organismes biologiques, (2) oxydation ou réduction biotique ou abiotique, (3) sorption sur des solides, (4) précipitation et (5) co-précipitation (Lizama *et al.*, 2011). La chimie de l'arsenic est généralement dépendante de la chimie de l'eau (Henken & Hutchison, 2009). Elle est aussi fondée sur les propriétés de ses oxydes et leur capacité à former des sels avec de nombreux

cations. De plus, les possibilités de former des liaisons covalentes stables avec l'hydrogène et le carbone sont à la base d'une grande variété de composés organiques de l'arsenic, d'origine industrielle ou naturelle.

I.1.2.2. Formes organiques

Les formes organiques de l'arsenic peuvent être produites par l'activité biologique, surtout dans les eaux de surface, mais elles sont rarement en quantité importante (Smedley & Kinniburgh, 2002). Les formes organiques peuvent cependant être présentes lorsque les eaux sont significativement influencées par la pollution industrielle. Les deux composés d'arsenic organiques les plus souvent rencontrés dans l'environnement sont l'acide monométhylarsonique (AMMA) et l'acide diméthylarsonique (ADMA). Ces composés dérivent de la transformation de l'As (V) (Figure 1.3).

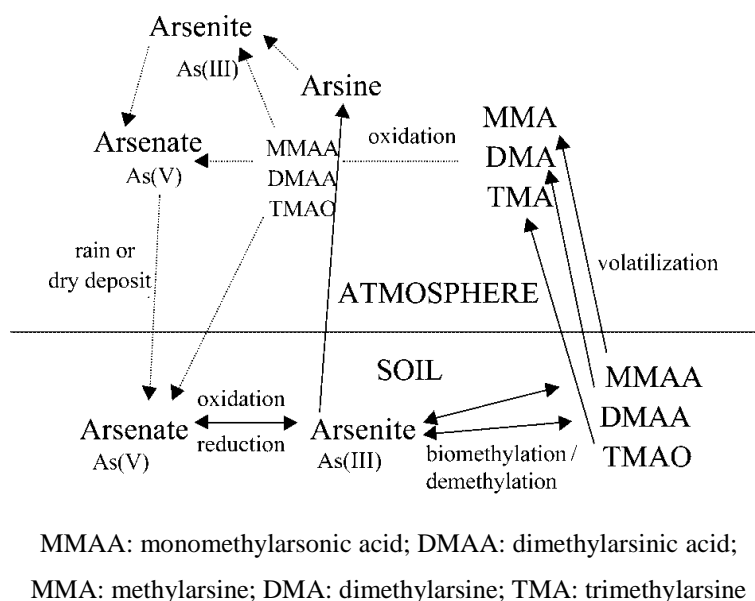


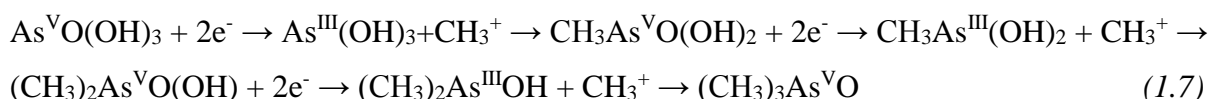
Figure 1.3: Métabolisme de l'arsenic (Turpeinen *et al.*, 2002).

Il est aussi reconnu une sous-classe de composés organiques nommée arsenic alimentaire. Il s'agit de l'arsénobétaine (AB) et de l'arsénocholine (AC) que l'on trouve principalement dans les poissons, les mollusques et les crustacés.

I.2. Métabolisme, toxicité et réglementation

I.2.1. Métabolisme

Le métabolisme de l'arsenic a un rôle important dans ses effets toxiques (Hughes, 2002). De nombreuses études médicales et biologiques ont été effectuées sur les effets de l'arsenic sur l'homme et les organismes vivants, car de fortes doses d'arsenic et de ses composés sont toxiques pour les humains et les animaux (Dangić, 2007). L'homme est exposé à de nombreuses formes d'arsenic inorganique et organique au travers des aliments et principalement de l'eau de consommation. Les voies d'apport d'arsenic in vivo considérées sont les voies respiratoires pour les poussières et fumées, et les voies orales pour l'arsenic dans l'eau, les boissons et la nourriture (Mandal & Suzuki, 2002). Une fois dans l'organisme, l'arsenic est adsorbé dans le flux sanguin au niveau cellulaire et repris par des globules rouges, globules blancs et d'autres cellules qui réduisent l'arséniate en arsénite ce qui est nécessaire avant que la méthylation puisse se produire (Sorlini & Collivignarelli, 2011). L'arsenic inorganique est métabolisé par un processus séquentiel comportant une réduction à deux électrons de l'arsenic pentavalent en arsenic trivalent, suivie d'une méthylation oxydative en arsenic organique pentavalent. La réduction peut se produire sans enzyme en présence d'un thiol tel que le glutathion (GSH) (Hughes, 2002). La méthylation de l'arsenic trivalent en arsenic pentavalent dans le foie se fait par transfert enzymatique du groupement méthyle pour former le méthyle arséniate (MMA^{V}) et le diméthyle arséniate (DMA^{V}) (Sorlini & Collivignarelli, 2011).



Le principal métabolite de l'arsenic inorganique, l'acide diméthylarsinique ($(\text{CH}_3)_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})$), est rapidement excrété par la plupart des mammifères. L'oxyde de Triméthylarsine (OTMA, $(\text{CH}_3)_3\text{As}^{\text{V}}\text{O}$) est le produit final dans ce schéma, mais on le trouve en très faibles quantités dans l'urine, le cas échéant, après une exposition à l'arsenic inorganique (Hughes, 2002). Certaines études de métabolisme de l'arsenic suggèrent que la méthylation de l'arsenic inorganique peut être une intoxication, plutôt qu'une voie de détoxication et que les métabolites méthylés de l'arsenic trivalent, en particulier l'acide monométhylarsoneux (AMMA^{III}) et l'acide diméthylarsoneux (ADMA^{III}), sont exceptionnellement capables d'interagir avec des cibles cellulaires telles que les protéines et l'ADN (Sorlini & Collivignarelli, 2011). L'arsenic a tendance à être excrété naturellement dans l'urine par les reins (Hossain, 2006 ; Sorlini &

Collivignarelli, 2011). Toutefois, en cas d'ingestion plus rapide que l'excrétion, l'arsenic s'accumule dans les cheveux et les ongles (Hossain, 2006).

I.2.2. Toxicité de l'arsenic

La toxicité de l'arsenic varie avec les formes chimiques et physiques du composé, la voie par laquelle il pénètre dans le corps, la posologie et la durée de l'exposition, les compositions alimentaires d'éléments en interaction, l'âge et le sexe des individus exposés (Hossain, 2006). Les composés inorganiques de l'arsenic dans lesquels l'arsenic trivalent est présent sont connus pour être les plus toxiques (Petrusevski *et al.*, 2007). La toxicité de l'As (III) est principalement liée à la désactivation d'enzymes (par exemple : le pyruvate déshydrogénase, le glutathion réductase, le glutathion peroxydase, la thiorédoxine réductase et la thiorédoxine peroxydase) par formation de liaison avec les groupements –SH et –OH, principalement s'il y a deux groupements –SH dans l'enzyme (Mandal & Suzuki, 2002 ; Sharma & Sohn, 2009). L'ordre de toxicité des composés arsenicaux sont présentés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Classement des toxicités des différentes formes arséniées.

Classification de la toxicité	Références
MMA ^{III} > As (III) > As (V) > MMA ^V ; DMA ^V	(Petrick <i>et al.</i> , 2000)
As (III) > MMAO ^{III} > DMA ^{III} > DMA ^V > MMA ^V > As (V)	(Vega <i>et al.</i> , 2001)
DMA ^{III} > MMA ^{III} > As (III); As (V) > MMA ^V > DMA ^V > TMAO ^V	(Dopp <i>et al.</i> , 2004)
DMA ^{III} ; MMA ^{III} > As (III) > As (V) > MMA ^V ; DMA ^V > TMAO ^V	(Hirano <i>et al.</i> , 2004)

La toxicité est exprimée en nombre de milligrammes du composé par kilogramme de poids corporel, qui se traduira par la mort en quelques jours de la moitié de ceux qui l'ingèrent en une seule dose. Cette concentration est connue sous le nom DL50 ; plus la DL50 est grande moins le composé est toxique (Petrusevski *et al.*, 2007). L'exemple de DL50 de quelques composés arsenicaux est donné dans le tableau I.3. En ce qui concerne sa manifestation dans le corps d'une personne, les symptômes de la toxicité de l'arsenic peut prendre plusieurs mois à plusieurs années à apparaître. Cette période diffère d'une personne à l'autre, en fonction de la quantité de l'arsenic ingéré, l'état nutritionnel de la personne, le niveau de l'immunité de l'individu et la durée totale de l'ingestion d'arsenic. La malnutrition et les mauvaises conditions socio-

économiques aggravent les risques de la toxicité. Bien que l'arsenicisme ne soit pas une maladie infectieuse, contagieuse ou héréditaire, il crée plusieurs problèmes sociaux pour les victimes et leurs familles (Hossain, 2006).

Tableau I.3 : DL50 de quelques composés arsenicaux (Petrusevski *et al.*, 2007).

Forme d'arsenic	DL50 orale (mg/kg de poids corporel)
Arsénite de sodium	15 - 40
Trioxyde d'arsenic	34
Arséniat de calcium	20 - 800
Arsenobétaine	> 10.000

Deux types de toxicité de l'arsenic peuvent être observés, les toxicités aiguës et subaiguës ou chroniques (Jain & Ali, 2000; Hughes, 2002). La toxicité aiguë nécessite une attention médicale rapide et se produit généralement par ingestion d'aliments ou des boissons contaminées (Jain & Ali, 2000). Les premières manifestations majeures liées à l'intoxication aiguë par l'arsenic comprennent des brûlures et une sécheresse de la bouche et de la gorge, une dysphasie, des douleurs anormales, des vomissements en jet, une diarrhée profuse, une hématurie et une anurie. Des crampes musculaires, un œdème du visage et des anomalies cardiaques, des chocs peuvent se développer rapidement en raison de la déshydratation, entraînant un coma et pouvant conduire à la mort (Jain & Ali, 2000; Hughes, 2002). Quant à la toxicité chronique, elle peut affecter plusieurs systèmes de l'organisme tels que la peau et les systèmes cardiovasculaire, nerveux, hépatique, hématologique, endocrinien et rénal (Hughes, 2002). Outre diverses affectations de ces systèmes, Guhamazumder (2003) fait mention d'autres manifestations cliniques liées à la toxicité chronique de l'arsenic. Il s'agit de la faiblesse, l'anémie, une sensation de brûlure des yeux, un gonflement des jambes, une fibrose du foie, une maladie pulmonaire chronique, la gangrène des orteils et le cancer de la peau. En plus du cancer de la peau, plusieurs autres études font mention des cancers du foie, du poumon, des reins et de la vessie liés à une exposition à l'arsenic (Smith *et al.*, 1992; Hopenhayn-Rich *et al.*, 1998; Saha *et al.*, 1999; Hughes, 2002; Ratnaïke, 2003; Kapaj *et al.*, 2006).

I.2.3. Réglementation sur l'arsenic pour les eaux destinées à consommation humaine

Depuis l'année 1958, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié une version internationale concernant la concentration maximale de l'arsenic dans l'eau potable. Cette première valeur guide relative à l'arsenic dans l'eau de boisson s'élevait à 200 µg/L (Yamamura *et al.*, 2004). Dans cette première version l'arsenic a été considéré comme faisant partie de la catégorie des substances toxiques qui, s'ils sont présents dans l'eau potable à des concentrations supérieures à certains niveaux, peuvent donner lieu à un danger réel pour la santé. La norme mise à jour en 1963 plaçait l'arsenic dans la même catégorie et a établi une concentration plus sévère de 50 µg/L. En 1993, en raison des divers effets néfastes de l'arsenic sur la santé humaine, l'OMS a abaissé la valeur guide de l'arsenic. La limite de concentration maximale admissible d'arsenic dans l'eau potable est passée de 50 µg/L à 10 µg/L (Petruševski *et al.*, 2007). Cette nouvelle valeur est une conséquence du nouveau classement des composés inorganiques de l'arsenic par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (AIRC) dans le groupe 1 (cancérogène pour l'homme). Ce nouveau classement se basant sur des preuves suffisantes de cancérogénicité chez l'homme et des preuves limitées de cancérogénicité chez l'animal, notamment à cause (i) de l'incidence accrue des cancers de la peau observée dans la population en Chine (province de Taiwan) et (ii) du risque à vie de cancer de la peau estimée en utilisant un modèle à plusieurs étages (Yamamura *et al.*, 2004). Selon ces auteurs, il existe deux raisons au moins pour lesquelles la valeur de 10 µg/L a été choisie comme valeur guide provisoire. Ce sont : (1) sur la base d'observations d'une population ingérant de l'eau de boisson contaminée par l'arsenic, la concentration associée à un excès de risque de cancer de la peau pendant une durée de vie humaine est de 10^{-5} pour 0,17 µg/L ; (2) cette valeur étant inférieure à la limite de quantification pratique des appareils analytiques, la valeur de 10 µg/L a été retenue. Dans ce cas, l'estimation de l'excès de risque de cancer à vie de la peau associée à l'exposition de cette concentration est de 6×10^{-4} . Cela est 60 fois plus élevé que le facteur normalement utilisé pour protéger la santé humaine. Toutefois, l'OMS déclare que la ligne directrice de l'arsenic pour l'eau potable devrait en réalité être de 0,17 µg/L (Kapaj *et al.*, 2006).

I.3. Origine et répartition de l'arsenic dans l'environnement

I.3.1. Origine de l'arsenic

L'arsenic dans l'environnement peut avoir deux types de source. Il peut être d'origine naturelle ou anthropique.

I.3.1.1. Origine naturelle

L'arsenic est présent dans les trois couches de la biosphère (pédosphère, hydrosphère et atmosphère) (Matschullat, 2000). Il rentre dans la constitution de plus de 200 minéraux (Mandal & Suzuki, 2002 ; Smedley & Kinniburgh, 2002; Nriagu *et al.*, 2007) et sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de l'ordre de 1,5 à 5 mg/kg (Ning, 2002). De fortes concentrations peuvent être observées dans certaines roches ignées et sédimentaires, particulièrement dans les minerais de fer et de manganèse. L'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (As₄S₄) et l'orpiment (As₂S₃) sont les minéraux les plus importants contenant l'arsenic, et sont généralement présents dans les minerais de sulfures et d'autres métaux incluant le cuivre, le plomb, l'argent et l'or (Ning, 2002 ; Smedley & Kinniburgh, 2002). L'arsenic peut être libéré de ces minerais dans le sol, l'eau (eau de surface et eau souterraine) et l'atmosphère. La concentration en arsenic dans le sol varie d'un pays à un autre de 0,1 à 40 mg/kg avec une moyenne de 6 mg/kg (Mandal & Suzuki, 2002 ; Ning, 2002). Les faibles concentrations sont rencontrées dans les sols sablonneux et ceux issus des granites, tandis que les fortes concentrations sont rencontrées dans les sols alluviaux et organiques (Mandal & Suzuki, 2002). L'arsenic contenu dans le sol peut être libéré dans l'eau par l'érosion et par des processus géochimiques naturels tels que l'oxydation des minéraux sulfurés, la désorption de l'arsenic à partir d'oxyhydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium et les remontées de sources thermales le long des failles (Jain & Ali, 2000; Mandal & Suzuki, 2002 ; Ning, 2002 ; Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006). La présence de l'arsenic dans l'atmosphère est principalement liée aux activités volcaniques estimées entre 28000 à 44000 tonnes par an (Ning, 2002).

I.3.1.2. Origine anthropique

L'exploitation minière, le raffinage du pétrole, la fabrication des métaux et d'alliages, des produits pharmaceutiques, des produits chimiques et des pesticides et l'application, la

transformation et la combustion des combustibles fossiles, la préservation du bois et l'incinération des déchets municipaux et industriels sont les grandes sources de rejets anthropiques de l'arsenic dans l'environnement (Ning, 2002; Smedley & Kinniburgh, 2002; Wang & Mulligan, 2006; Nriagu *et al.*, 2007 ; He & Charlet, 2013). L'arsenic ainsi rejeté, peut être largement dispersé et jouer un rôle important dans la contamination des sols, des eaux et de l'air. La plupart des rejets de l'arsenic par les activités humaines touche directement la terre ou le sol, principalement sous la forme de pesticides ou de déchets solides. Cependant, des quantités importantes sont aussi libérées dans l'air et l'eau (Wang & Mulligan, 2006). Les formes solubles de l'arsenic peuvent être entraînées dans la nappe phréatique et les eaux de surface par les eaux de ruissellement. Environ 19% de l'arsenic du sol est ruisselé et lessivé (Wang & Mulligan, 2006). Au cours des années 1970, environ 80% de la consommation d'arsenic étaient à des fins agricoles. À l'heure actuelle, l'utilisation agricole de l'arsenic est en baisse. Environ, 97% de l'arsenic produit entre dans la fabrication des produits finis sous la forme d'arsenic blanc et les 3% restants sont utilisés sous forme de métal pour les additifs métallurgiques, en plomb spécial et alliages de cuivre (Mandal & Suzuki, 2002).

I.3.2. Répartition de l'arsenic dans l'environnement

Tirant son origine dans les soubassements, l'arsenic inorganique entre dans les sols où sa concentration dépend de la roche mère, des activités anthropiques, du climat, des formes de l'arsenic et des conditions d'oxydoréduction du sol (Nriagu *et al.*, 2007). Les interactions entre l'eau, les roches et les sédiments associés au dépôt environnemental ont déclenché de multiples recyclages de l'arsenic à travers la biosphère. Différents minerais, métaux et charbons contribuent à la charge locale d'arsenic dans l'écosystème.

I.3.2.1. Arsenic dans le sol

L'arsenic peut être présent dans le sol à la fois sous les formes organique et inorganique (Sadiq, 1997; Smith *et al.*, 1998), toutefois, il est principalement sous sa forme inorganique (Mandal & Suzuki, 2002). En effet, les molécules organiques portent généralement une charge négative dans les solutions du sol ; et les formes chimiques d'arsenic dans les solutions du sol oxygéné ou non forment des oxyanions de charges négatives (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}). Ainsi, en raison de la similitude des charges entre les molécules organiques et les formes chimiques d'arsenic, l'arsenic démontre une affinité limitée pour la formation des complexes

organiques dans le sol (Sadiq, 1997). L'arsenic inorganique peut être méthylié par des microorganismes, dans des conditions oxydantes, en acide monométhylarsonique (AMMA), en acide diméthylarsinique (ADMA) et en oxyde de triméthylarsine (OTMA). Dans des conditions anaérobies, ceux-ci peuvent être réduits en composés volatils et facilement oxydés en méthylarsine (Mandal & Suzuki, 2002). L'arsenic est souvent présent dans le sol à l'état d'oxydation +V dans des conditions oxydantes ($E_h > 200$ mV, pH 5-8) ; alors que, As (III) est la forme prédominante dans des conditions réductrices (Smith *et al.*, 1998). Les formes de l'arsenic présent dans les sols est fonction du type et de la quantité de composés adsorbants du sol, du pH et du potentiel redox (Mandal & Suzuki, 2002). Bien que la source dominante de l'arsenic dans les sols soit géologique, et par conséquent dépend de sa concentration dans la roche mère, des entrées supplémentaires peuvent être obtenues localement à partir de sources industrielles telles que la fonte et la consommation des combustibles fossiles, la production du ciment, les activités minières et des sources agricoles telles que les pesticides et les engrais phosphatés (Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Nriagu *et al.*, 2007). Les arsénates de Fer et d'Aluminium ($AlAsO_4$, $FeAsO_4$) sont les phases dominantes dans les sols acides et sont moins solubles que l'arséniate de calcium (Ca_3AsO_4), qui est la forme chimique principale dans des sols alcalins et calcaires. La fraction adsorbée d'arséniate dans les sols est étroitement liée au pH du sol et au potentiel redox (E_h). Elle varie aussi avec le type de sol sous les mêmes conditions de pH (Mandal & Suzuki, 2002).

1.3.2.2. Arsenic dans l'atmosphère

L'arsenic est libéré dans l'atmosphère à partir des sources naturelles et anthropiques. Les entrées naturelles sont causées par l'érosion éolienne, les émissions volcaniques et par volatilisation à faible température à partir des surfaces du sol et de l'eau. Les principales sources anthropiques sont la consommation de combustibles fossiles (surtout le charbon), la production de métaux, les intrants agricoles et l'incinération des déchets (Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006). Les émissions mondiales de l'arsenic naturel ont été estimées à environ 7.900 tonnes par an, tandis que les sources anthropiques d'arsenic atmosphérique (environ 18.800 – 23.600 tonnes par an) s'élevait à environ 75% du flux d'arsenic atmosphérique mondial (Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006). L'arsenic dans l'atmosphère apparaît principalement sous forme de poussière de As_2O_3 (Smedley & Kinniburgh, 2002). Généralement absorbé sur les matières particulaires, l'arsenic se présente comme un mélange d'arsénite et d'arséniate, les espèces organiques étant d'une importance négligeable, sauf dans

les zones d'application des pesticides contenant l'arsenic ou d'activités biotiques (Mandal & Suzuki, 2002). Selon ce même auteur, l'exposition humaine à l'arsenic atmosphérique est généralement très faible et les concentrations d'arsenic dans l'air sont de l'ordre de 0,4 à 30 ng/m³. L'arsenic dans l'air est transféré aux masses d'eau par des dépôts secs ou humides et peut donc augmenter légèrement sa concentration aqueuse (Smedley & Kinniburgh, 2002).

1.3.2.3. Arsenic dans l'eau

L'arsenic est un polluant largement répandu dans les eaux de différentes régions du globe. Il peut être défini comme un contaminant omniprésent, étant donné que dans de nombreuses parties du monde, il est le contaminant chimique qui affecte plus que les autres les ressources en eau utilisées à des fins de consommation. L'arsenic est introduit dans l'eau à travers la dissolution des minéraux et des minerais. Sa concentration dans les eaux souterraines dans certaines régions est élevée en raison de l'érosion des roches locales. Cependant, les effluents industriels, les rejets miniers, les pesticides et les engrais phosphatés peuvent également contribuer à accroître sa concentration dans l'eau (Ning, 2002; Smedley & Kinniburgh, 2002; Wang & Mulligan, 2006). Quatre principales espèces d'arsenic sont présentes dans l'eau. Les formes inorganiques telles que l'arsénite et l'arséniat et les formes organiques comme l'acide monométhylarsinique [CH₃AsO(OH)₂] et l'acide diméthylarsinique [(CH₃)₂AsO(OH)] (Hossain, 2006). La teneur en arsenic total dissous dans les eaux océaniques semble peu variable, en particulier au-dessous de la couche euphorique. Elle se situe le plus souvent entre 0,5 et 2 µg/L (Michel, 1993). Dans les eaux douces non polluées, la teneur moyenne en arsenic est inférieure à 10 µg/L (Mandal & Suzuki, 2002). Cependant, les teneurs observées sont différentes selon qu'il s'agisse d'eaux souterraines, de rivière ou estuariennes et selon la nature du sol traversé (Smedley & Kinniburgh, 2002). Dans le cas particulier des eaux souterraines, les concentrations sont très variables et peuvent dépasser les 1000 µg/L (Mandal & Suzuki, 2002; Wang & Mulligan, 2006 ; Smedley *et al.*, 2007). Ces concentrations élevées d'arsenic dans les eaux souterraines peuvent être liées à la nature géochimique des sols mais aussi aux activités humaines telles que l'exploitation minière (Smedley & Kinniburgh, 2002) et peuvent entraîner des problèmes d'approvisionnement en eau potable pour les régions où les eaux souterraines sont les seules sources pérennes.

I.3.3. Pays confrontés au problème de l'arsenic

De nombreux aquifères dans diverses parties du monde sont confrontés à des pollutions liées à l'arsenic. Des concentrations de plus de 50 µg/L ont été identifiées. Les pollutions les plus remarquables sont rencontrées en Argentine, au Bangladesh, au Chili, en Chine, en Hongrie, en Inde (Bengale occidental), au Mexique, en Roumanie, en Taïwan, au Vietnam et dans plusieurs parties des Etats Unis d'Amérique (Smedley & Kinniburgh, 2002). Par exemples, il a été répertorié qu'en Chine plus de 583000 personnes ont été intoxiquées ou exposées à l'arsenic par les eaux de consommation (Yu *et al.*, 2007) et qu'environ 32 millions de personnes l'ont été au Bangladesh (Rahaman *et al.*, 2006). Aussi, il a été noté que respectivement plus d'un million et 41000 personnes ont été intoxiquées ou exposées à l'arsenic au Vietnam et aux Etats Unis (Berg *et al.*, 2001 ; Montgomery *et al.*, 2003). Outre ces pays, divers autres pays dans le monde sont confrontés aux problèmes de pollution des eaux par l'arsenic (figure 1.4). Concernant l'Afrique, selon Manlius *et al.* (2009) les pays confrontés aux fortes concentrations d'arsenic sont l'Afrique du sud, le Burkina Faso, le Ghana et le Zimbabwe. Cependant, il faut noter que l'étendue de la pollution des eaux par l'arsenic en Afrique reste peu connue (Ahoulé *et al.*, 2015). En effet, selon ces auteurs, il existe très peu d'études sur la présence de l'arsenic dans les eaux en Afrique. Aussi-notent-ils, du fait des similarités géologiques et de conditions environnementales de diverses parties de l'Afrique avec les régions du monde où les fortes concentrations d'arsenic ont été identifiées, que la probabilité de rencontrer de fortes concentrations d'arsenic dans les eaux dans d'autres parties de l'Afrique autres que celles relevées par les études actuelles est réelle. Le cas du Burkina Faso mérite une attention particulière. En effet, bien que les problèmes relatifs à l'arsenic soient relativement récents, de nombreux cas d'intoxication de la population par l'arsenic et de pollution des aquifères sont rencontrés. En 2005 une enquête sanitaire révélait des lésions de la peau, des cas de mélanose et de kératose au sein de la population de trois villages du nord du Burkina (COWI, 2005). En 2006, un rapport mentionnait deux décès liés à la consommation des eaux contaminées à l'arsenic (Ouedraogo, 2006). Des études d'évaluation de la qualité des aquifères de cette région qui ont suivi, ont mis en évidence de fortes concentrations d'arsenic atteignant parfois les 1630 µg/L (Smedley *et al.*, 2007). En outre, une étude plus récente menée dans la même région par Somé *et al.* (2012) a aussi révélé des cas de mélanose (29,3%) et de kératose (46,3%) sur une population de 240 personnes étudiées dans 20 villages.

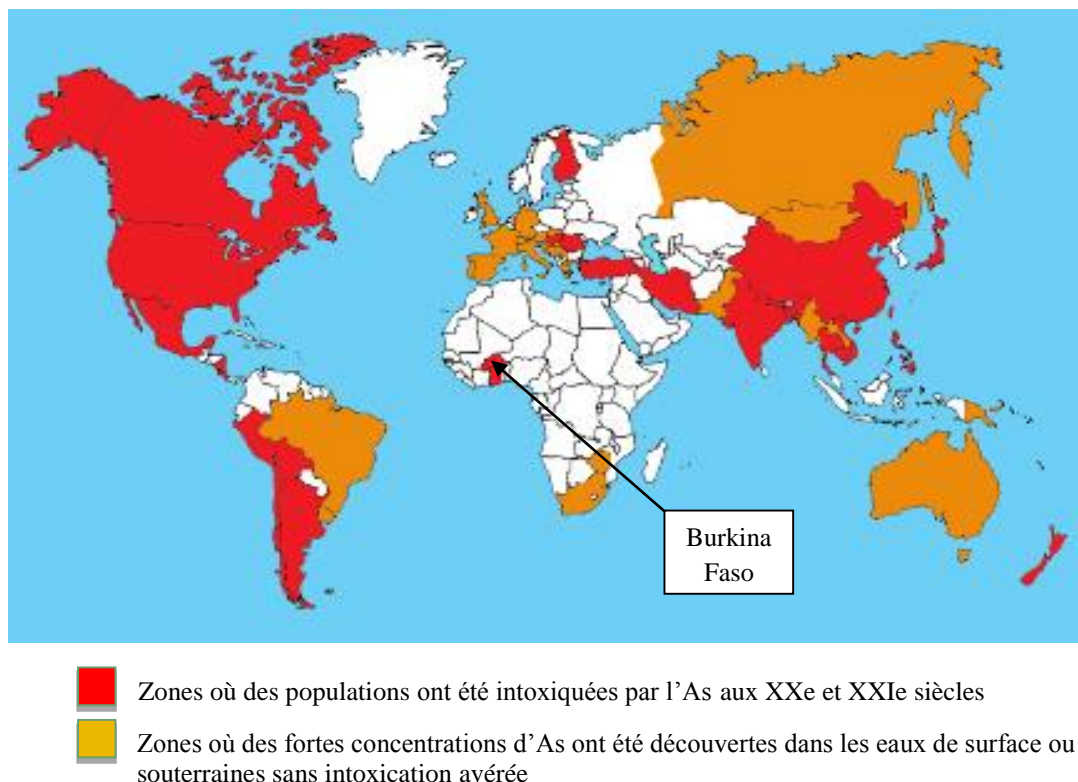


Figure 1.4 : Présence et intoxication par l'As dans le monde (Manlius *et al.*, 2009).

Il faut noter que les caractéristiques des ressources contaminées diffèrent d'un pays à un autre et le mécanisme de mobilisation de l'arsenic dans les eaux est souvent différent. Compte tenu de l'ubiquité de l'arsenic et de son effet néfaste sur la santé humaine, la seule alternative qui s'offre pour la réutilisation des sources d'eau polluées à l'arsenic dans ces pays reste le traitement de potabilisation de cette eau par l'utilisation de diverses méthodes qu'elles soient physiques, chimiques ou biologiques.

I.4. Analyse et élimination de l'arsenic

I.4.1. Méthodes d'analyse de l'arsenic des eaux

La détermination de la spéciation et de la concentration d'arsenic dans l'eau est la première étape dans l'évaluation de l'ampleur et de la gravité de la contamination par l'arsenic dans une région donnée. Il existe plusieurs méthodes de détermination de l'arsenic dans l'eau. Selon Jain & Ali (2000) et Hung *et al.* (2004), les méthodes communément utilisées sont : (i) la spectrométrie, (ii) le plasma à couplage inductif (ICP), (iii) la chromatographie et (iv) l'électrochimie.

1.4.1.1. Méthodes spectrométriques

Ce sont des méthodes simples et peu coûteuses basées sur une réaction colorée sélective impliquant l'As (III) ou As (V) et applicables pour des échantillons d'eaux naturelles (Francesconi & Kuehnelt, 2004). Ces méthodes comprennent la spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydruure (HG-AAS), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS) ou spectrométrie d'absorption atomique four graphite (GF-AAS) et la spectrométrie à fluorescence atomique à génération d'hydruure (HG-AFS) (Hung *et al.*, 2004; Petrusovski *et al.*, 2007). La méthode spectrométrique d'absorption atomique à génération d'hydruure (HG-AAS), qui convertit les composés arsenicaux en leurs hydruures qui sont par la suite décomposés dans une flamme d'hydrogène et d'argon, est la méthode de choix, bien que la méthode électrothermique (injection directe de l'échantillon dans le tube graphite) est plus simple en l'absence d'interférences (Petrusovski *et al.*, 2007). Le principal inconvénient des méthodes spectrométriques sont les problèmes d'interférences qui provoquent souvent des biais dans les résultats (Tyson, 2013).

1.4.1.2. Méthode de plasma à couplage inductif (ICP)

La méthode ICP a d'abord été employée dans le début des années 1960. L'ICP utilise la technique du plasma pour ioniser les composants, par lesquels l'échantillon est acidifié et pulvérisé dans le plasma. La température élevée du plasma atomise et ionise toutes les formes de l'arsenic de telle sorte que la réponse ne varie pas avec les espèces comme dans les méthodes plus traditionnelles (AAS) qui nécessitent une analyse approfondie avant la digestion (Hung *et al.*, 2004). La méthode ICP est utile pour des concentrations plus élevées (supérieures à 50 µg/L) (Petrusovski *et al.*, 2007). Souvent, l'ICP est utilisé conjointement avec d'autres techniques d'analyse, tels que la spectrométrie de masse (MS) et la spectrométrie d'émission atomique (AES), puisque l'inclusion de l'ICP élimine tout le temps de préparation de l'échantillon (Hung *et al.*, 2004). Selon ces auteurs, l'ICP-AES est une technique moins utilisée, elle est normalement requise pour une comparaison et une analyse plus précise d'un échantillon multiéléments. En revanche, la technique ICP-MS est l'un des protocoles analytiques les plus appliqués pour la détection d'arsenic. Les principaux avantages de l'ICP-MS sur ICP-AES sont les capacités d'analyse des isotopes de forte précision et les limites de détection plus basses. L'inconvénient éventuel de la méthode ICP-MS est la possibilité d'interférence avec le chlore en solution, probablement l'ion chlorure, grâce à la formation de chlorure d'argon ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$)

dans le plasma, qui présente la même masse que l'arsenic (^{75}As), toutefois le problème peut être contourné (Hung *et al.*, 2004 ; Tyson, 2013).

1.4.1.3. Chromatographie couplée à différentes détections

La chromatographie est une technique de séparation couramment utilisée dans la spéciation de l'arsenic. Elle offre d'excellentes possibilités pour la séparation de toutes les espèces d'arsenic (Jain & Ali, 2000). Diverses méthodes chromatographiques ont été utilisées dans la littérature pour la spéciation de l'arsenic. Il s'agit entre autres de la chromatographie à paire d'ions, de la chromatographie échangeuse d'ions, de la chromatographie à exclusion d'ions et à exclusion de taille et de la chromatographie multidimensionnelle (Gong *et al.*, 2002). De toutes ces formes de chromatographie, la plus communément utilisée est la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) (Kumaresan & Riyazuddin, 2001). Le couplage de HPLC-ICP-MS se révèle être une technique performante pour la détermination de l'As (III) et de l'As (V) et des espèces organiques (DMA et MMA) dans l'eau avec de très bonnes sensibilités (Jain & Ali, 2000; Hung *et al.*, 2004). De nombreuses méthodologies de détection employant la HPLC existent, mais selon Jain & Ali (2000), le principal inconvénient de cette approche tient à l'incompatibilité de la phase mobile du système utilisé avec les sources de flammes et de plasma couramment utilisés en spectrométrie atomique. Selon ces auteurs, les techniques de couplage HPLC-HG-AAS et HPLC-HG-AES sont maintenant largement utilisées pour la spéciation de l'arsenic. L'une des méthodes chromatographiques aussi utilisée est la chromatographie en phase fluide supercritique (SFC) (Gong *et al.*, 2002).

1.4.1.4. Méthodes électrochimiques

Diverses techniques électrochimiques ont été utilisées dans l'étude de la spéciation de l'arsenic dans les eaux. On distingue, la polarographie, la voltammétrie par redissolution cathodique (CSV) et la voltammétrie par redissolution anodique (ASV) (Hung *et al.*, 2004). La polarographie (ou voltammétrie à balayage linéaire à l'électrode à goutte de mercure pendante), bien qu'elle soit la plus ancienne méthode électrochimique pour la détermination des métaux traces, n'est cependant pas sensible à la détermination de l'arsenic à des concentrations ultra traces (Kumaresan & Riyazuddin, 2001). Contrairement à la polarographie directe, l'ASV est une des techniques électrochimiques la plus courante pour la détermination l'arsenic dissous dans l'eau (Mays & Hussam, 2009) ; elle est également sensible à l'As (III) et l'As (V) et adaptée

pour la mesure de faibles concentrations d'arsenic (Melamed, 2005). D'une manière générale, l'analyse par redissolution (ASV et CSV) est plus adaptée pour la détermination des éléments traces dans une matrice réelle par rapport à la polarographie directe (Hung *et al.*, 2004).

Le tableau I.4 présente quelques méthodes de détermination de l'arsenic et leur limite de détection d'après Kumaresan & Riyazuddin (2001).

Tableau I.4 : Quelques méthodes de spéciation de l'arsenic et leur limite de détection (Kumaresan & Riyazuddin, 2001).

Méthodes	Espèces d'As déterminées	Limite de détection ($\mu\text{g/L}$)
Spectrométrie	As (III) ; As (V)	0,3 ; 1
Echange ionique ICP-MS	As (III) ; As (V)	0,4 ; 0,4
HPLC-HG-AAS	As (III) ; As (V) ; MMA ; DMA	1 ; 1,6 ; 1,2 ; 4,7
HPLC-ICP-MS	As (III) ; As (V) ; MMA ; DMA ; AB ; AC	0,5 ; 0,3 ; 1 ; 1 ; 0,5 ; 0,5
CSV (électrochimie)	As (III) ; As (V)	0,52 ; 0,52
ASV (électrochimie)	As (III) ; As (V)	0,02 ; 0,02

I.4.1.5. Autres méthodes d'analyse de l'arsenic

Plusieurs autres méthodes peuvent être utilisées dans l'étude de la spéciation de l'arsenic. Il s'agit entre autres :

- des méthodes spectrométriques à rayons X : elles sont utilisées pour examiner les espèces d'arsenic par l'enregistrement in situ des données primaires sur l'environnement chimique de l'atome d'arsenic; dans une certaine mesure cette information est indépendante des autres formes de l'arsenic présentes dans l'échantillon, et donc l'information des espèces peut être obtenue sans la nécessité de séparer les espèces. Les échantillons solides peuvent être manipulés et par conséquent, les méthodes ne sont pas limitées aux espèces d'arsenic extractible; c'est une technique très importante pour l'examen des sédiments et des sols, et est de plus en plus appliquée à des échantillons biologiques contenant des concentrations suffisamment élevées d'arsenic (Francesconi & Kuehnelt, 2004) ;

- de l'analyse par activation neutronique (NAA) : dans le NAA, les nucléides cibles dans l'échantillon sont soumis à l'activation avec formation de nucléides radioactifs, qui, dans la plupart des cas se désintègrent grâce à l'émission de la particule bêta et des rayons gamma avec une demi-vie unique. Les rayons gamma produits sont détectés par NAA haute résolution spectromètre à rayon gamma. Le NAA est l'une des techniques les plus sensibles d'analyse et souvent utilisée comme une méthode de référence pour les nouvelles procédures. Cependant, il n'a pas trouvé une large application pour la détection de l'arsenic dans l'eau, probablement due à des teneurs en sels parfois élevées des eaux ce qui provoque des interférences spectrales. Ce problème pourrait être surmonté en utilisant $Pb(NO)_3$ et $TiCl_3$ comme transporteur et agent réducteur (Hung *et al.*, 2004) ;
- de l'électrophorèse capillaire (EC) : l'EC a été testée à plusieurs reprises pour la spéciation élémentaire, y compris spéciation de l'arsenic en raison de son efficacité de séparation élevée. L'arsénite (As (III)), l'arséniate (As (V)), l'acide monométhylelarsonique ($AMMA^V$), l'acide diméthylarsinique ($ADMA^V$) et l'arsénobétaine (AB) ont été séparés par électrophorèse capillaire de zone (CZE) connectée avec détection ICP-MS. Les constituants du tampon, la concentration et le pH affectent la séparation des espèces d'arsenic. L'As (V) ne peut pas être analysé à pH alcalin ou souffre d'une l'analyse de longue durée à pH acide (Gong *et al.*, 2002).

I.4.2. Technique d'élimination de l'arsenic

Un certain nombre de technologies a été développé pour l'élimination de l'arsenic dans les eaux de consommation humaine. La plupart de ces technologies est basée sur les traitements physico-chimiques. Il existe quatre principales méthodes d'élimination de l'arsenic de l'eau : la précipitation, l'adsorption, l'échange ionique et la filtration membranaire.

I.4.2.1. Procédés de coagulation

Les procédés de coagulation ont été largement utilisés pour l'élimination de l'arsenic de l'eau (Petruševski *et al.*, 2007). Généralement, quatre procédés de coagulation sont utilisés : la coagulation à l'aluminium, la coagulation au fer, l'adoucissement à la chaux et l'élimination d'une combinaison de fer et/ou de manganèse avec l'arsenic (Choong *et al.*, 2007). Cependant, la technique de traitement la plus utilisée pour l'élimination de l'arsenic de l'eau reste

l'adsorption co-précipitation avec l'hydrolyse des métaux tels que Al^{3+} et Fe^{3+} (Petrusevski *et al.*, 2007). Selon ces auteurs, la coagulation avec le fer et les sels d'aluminium, et l'adoucissement à la chaux sont considérés comme les procédés de traitement les plus efficaces pour l'élimination de l'arsenic de l'eau pour répondre à la réglementation sur l'arsenic de l'eau potable. Elle est également capable de traiter d'autres contaminants que l'arsenic, comme la dureté ou les métaux lourds. Cependant, les inconvénients sont : la production de boue toxique, une très grande dose de coagulant exigée et, la nécessité parfois d'une préoxydation et d'un réajustement du pH après traitement (Mohan & Pittman, 2007 ; Mondal *et al.*, 2013).

I.4.2.2. Procédés d'adsorption

L'adsorption a lieu dans la plupart des systèmes naturels physiques, biologiques et chimiques. Elle utilise des solides pour l'élimination d'une substance à partir de solutions gazeuses ou liquides. La substance est séparée d'une phase et accumulée ou concentrée à la surface d'un solide. Elle est principalement causée par les forces de Van Der Waals et les forces électrostatiques entre les molécules adsorbées et les atomes qui composent la surface adsorbante. Ainsi, les adsorbants sont d'abord caractérisés par les propriétés de surface telles que la superficie de la surface et la polarité (Choong *et al.*, 2007). L'utilisation de différents adsorbants est la méthode la plus commune d'élimination de l'arsenic de l'eau de consommation et des eaux usées (Sharma & Sohn, 2009). L'eau contaminée passe à travers un lit de particules, où l'arsenic est adsorbé et retiré de l'eau (Choong *et al.*, 2007). Plusieurs adsorbants ont montré de bons résultats dans l'élimination de l'arsenic de l'eau. Il s'agit notamment de l'alumine activée, d'oxyde de fer enrobés ou supportés par des milieux filtrants, des résines échangeuses d'ions, du sable, de la silice, des argiles, du fer, des composés à base de fer, et des polymères organiques (Goldberg & Johnston, 2001; Mohan & Pittman, 2007; Petrusevski *et al.*, 2007). Toutefois, pour être efficace certains de ces adsorbants nécessitent parfois une modification du pH, une élimination préalable de certains constituants comme les sulfates et les nitrates ou une oxydation de l'As (III) (Bacocchi *et al.*, 2005 ; Sharma & Sohn, 2009). Les principaux inconvénients liés à l'utilisation des procédés d'adsorption sont l'élimination à la fois des milieux utilisés et des eaux usées très arséniées produites lors de la régénération/nettoyage de la colonne, et l'interférence des compétiteurs tels que : PO_4^{3-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} (Choong *et al.*, 2007 ; Mondal *et al.*, 2013).

1.4.2.3. Echange ionique

Pour l'élimination de l'arsenic, une résine échangeuse d'ions, habituellement chargée avec des ions chlorure sur des "sites d'échange", est placée dans une colonne. L'eau arséniée s'écoule à travers la colonne et l'arsenic est échangé avec les ions chlorure. L'eau sortant de la colonne est moins chargée en arsenic, mais plus chargée en chlorure que l'eau entrant dans la cuve. Finalement, la résine devient «saturée», c'est-à-dire tout ou la plupart des "sites d'échange" qui étaient précédemment chargés par les ions chlorure se chargent d'arsenic ou d'autres anions (Choong *et al.*, 2007). L'échange d'ions ne supprime pas l'As (III), car l'As (III) survient principalement sous forme non chargée (H_3AsO_3) dans l'eau avec un pH inférieur à 9,0 (Petrusevski *et al.*, 2007). Les résines échangeuses d'ions sont moins dépendantes du pH, mais d'autres constituants communs des eaux naturelles tels que les sulfates et les nitrates, réduisent l'efficacité (Bacocchi *et al.*, 2005). Cette technologie reste coûteuse du fait des coûts élevés des résines et produit des effluents toxiques lors de la régénération des résines (Mohan & Pittman, 2007).

1.4.2.4. Filtration membranaire

La filtration sur membrane est une méthode viable qui permet d'éliminer un grand nombre de polluants de l'eau (Shih, 2005). Les technologies à membrane ont été d'abord utilisées pour la purification des eaux saumâtres et des eaux de mer pour leur potabilisation. Il existe plusieurs types de technologies membranaires. Celles basées sur les procédés à gradient de pression sont généralement utilisées dans le domaine du traitement de l'eau. Ces procédés à gradient de pression sont généralement divisés en quatre catégories basées sur des sélectivités croissantes: la microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et hyperfiltration ou osmose inverse (OI) (Choong *et al.*, 2007). Les procédés membranaires peuvent éliminer l'arsenic par répulsion stérique, par répulsion électrique et par adsorption sur des composés porteurs d'arsenic (Petrusevski *et al.*, 2007). La viabilité de la MF et de l'UF comme technique d'élimination de l'arsenic est fortement dépendante de la distribution de la taille des particules portant l'arsenic dans l'eau (Malik *et al.*, 2009). Alors que la NF et l'OI sont capables d'éliminer significativement l'arsenic dissous dans les eaux naturelles. Un taux d'élimination de plus de 99% pour l'arsenic total peut être atteint (Saitúa *et al.*, 2005; Gholami *et al.*, 2006 ; Harisha *et al.*, 2010). La filtration membranaire, notamment la NF et l'OI, est efficace dans l'élimination à la fois de l'As (III) que de l'As (V). Cependant, le taux d'élimination d'As (V) est plus élevé que celui d'As (III). Les systèmes à membrane sont donc bien adaptés pour l'application à

grande échelle où plusieurs contaminants doivent être retirés de l'eau (Shih, 2005). La génération de rétentat liquide concentré en arsenic pose cependant un problème.

CONCLUSION

La contamination par l'arsenic des eaux naturelles est un problème mondial. L'Afrique est aussi touchée, mais très peu d'études existent actuellement pour cerner l'ampleur de cette contamination. Les cas d'intoxication à l'arsenic notés au Burkina Faso méritent une attention particulière, et par conséquent, des solutions de remédiation des sources d'eau polluée doivent être trouvées. Il faut aussi noter que les effets toxiques de l'arsenic sont liés à son état d'oxydation, ce qui accroît les intérêts dans la détermination quantitative de chaque espèce et la mise en œuvre de technologies adéquates pour leur élimination. Les formes inorganiques As(III) et As(V) sont les plus courantes dans les eaux naturelles. Les technologies développées pour leur élimination (précipitation, adsorption, échange ionique) sont plus ou moins efficaces mais présentent de nombreux inconvénients entre autres l'interférence des compétiteurs, les coûts élevés de traitement et la production d'effluents toxiques. Ces dernières années, de nombreuses études ont mis en évidence la possibilité d'utilisation des procédés membranaires dans l'élimination de l'arsenic. Cette technologie semble être prometteuse pour l'élimination de l'arsenic des eaux polluées. Dans le chapitre suivant, il sera présenté les technologies membranaires ainsi qu'un résumé des travaux déjà réalisés sur l'élimination de l'arsenic de l'eau par ces technologies.

Chapitre II : TECHNIQUES MEMBRANAIRES

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, une attention croissante a été accordée aux risques à long terme possibles pour la santé associés à l'ingestion de faibles concentrations d'arsenic dans l'eau de consommation. La découverte d'un lien entre le cancer de la peau et l'ingestion d'arsenic dans l'eau de consommation a entraîné la révision à la baisse de la valeur initiale de 50 µg/L d'arsenic dans l'eau potable qui était en vigueur. Ainsi, en 1993, l'OMS a adopté une nouvelle ligne directrice de 10 µg/L comme concentration maximale admissible d'arsenic dans l'eau potable. En 2001, l'Agence de Protection Environnemental des Etats-Unis (USEPA) a promulgué une loi sur l'adoption de la nouvelle réglementation de 10 µg/L et a exigé que tous les systèmes d'eau communautaires aux États-Unis prennent des mesures correctives pour réduire les niveaux d'alors de l'arsenic dans l'eau potable (Ning, 2002). Cette nouvelle réglementation a entraîné l'augmentation des recherches sur le développement de technologies appropriées à l'élimination de l'arsenic. Plusieurs technologies telles que la précipitation, l'adsorption et l'échange ionique ont été ainsi utilisées pour l'élimination de l'arsenic de l'eau. Ces technologies ont été largement documentées et les expériences ont été menées à grandes échelles sur des usines de traitement d'eau municipales. L'une des méthodes prometteuses qui fait l'objet actuellement de nombreux études est l'utilisation de membranes. En effet, la filtration membranaire est une méthode intéressante, qui permet d'éliminer une large gamme de polluants de l'eau (Shih, 2005). Elle permet de produire de l'eau de haute qualité et peut donc être appliquée aux traitements de l'eau pour l'atteinte de réglementations de plus en plus strictes. Dans ce chapitre, il sera présenté les aspects fondamentaux sur les technologies membranaires ainsi qu'une synthèse des travaux déjà réalisés sur l'élimination de l'arsenic de l'eau par ces technologies.

II.1. Généralité sur les procédés membranaires

II.1.1. Historique

La première étude répertoriée sur l'utilisation de membrane est la découverte du phénomène d'osmose au milieu du 18^{ème} siècle. Lorsque Nollet a remarqué que l'éthanol traversait préférentiellement la vessie de porc quand cette vessie était mise au contact d'un mélange eau-éthanol d'un côté et de l'eau pure de l'autre côté (Strathmann *et al.*, 2011). Toutefois, le

développement de la technologie membranaire et son utilisation à grande échelle est relativement récente ; elle date des années 1960. A cette époque, les membranes n'étaient pas considérées comme performantes pour toutes applications. Plus tard dans les années 1970 et 1980 la technologie des membranes s'est développée et beaucoup pensaient qu'elles allaient résoudre tous les problèmes de séparation (Muralidhara, 2010). Aujourd'hui, la filtration membranaire a une place unique dans de nombreuses applications de traitement d'eau et d'effluents industriels (Muralidhara, 2010 ; Strathmann *et al.*, 2011). Au cours des 20 dernières années, certaines applications de membrane n'ont pas quitté le groupe des "technologies prometteuses" (par exemple, la pervaporation pour la récupération de l'arôme ou des réacteurs à membrane enzymatique), soit en raison des limitations inhérentes de la membrane (faible flux ou sélectivité) ou parce que le matériel ou les inconvénients techniques du système n'ont pas encore été surmontés (Muralidhara, 2010). L'application commerciale des membranes la plus importante aujourd'hui est l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau, l'hémodialyse et l'hémofiltration (Strathmann *et al.*, 2011).

II.1.2. Principe de fonctionnement

Par définition, une membrane est une barrière (fine couche de matière) de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force motrice de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare (figure 2.1).

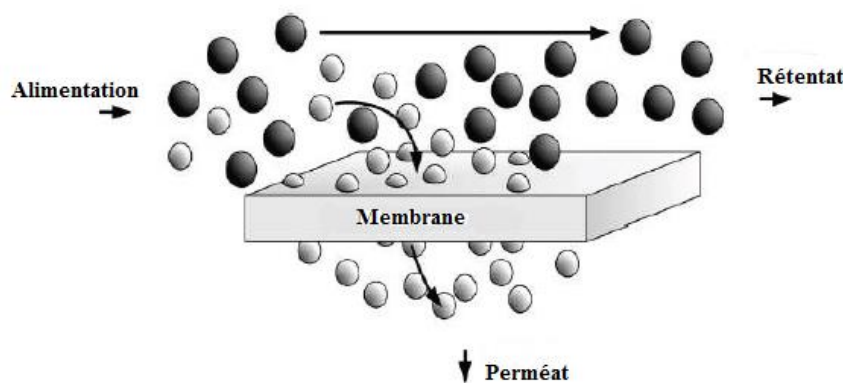


Figure 2.1 : Schéma simplifié d'une opération de séparation membranaire.

Le fluide d'alimentation se divise en deux fluides, le fluide qui traverse la membrane est appelé perméat ou filtrat et le fluide qui ne traverse pas la membrane est connu sous le nom de rétentat ou de concentrât (Towler & Sinnott, 2013). La séparation membranaire permet donc de purifier,

de concentrer ou de fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective.

Il existe deux modes standards de fonctionnement des membranes, la filtration frontale et la filtration tangentielle (figure 2.2). Dans le mode frontal, toute la solution d'alimentation traverse les pores de la membrane généralement par application d'une pression du côté alimentation. Dans ce cas les espèces retenues s'accumulent du côté rétentat. Cette accumulation entraîne la formation d'un dépôt et par conséquent une diminution rapide du flux de perméation au cours du temps. Ce mode de filtration n'est pas adapté au traitement de soluté colmatant car il est discontinu. Quant à la filtration tangentielle, la solution d'alimentation circule tangentiellement à la surface de la membrane et pénètre à travers la membrane grâce à la différence de pression. La contrainte tangentielle liée à la vitesse de circulation permet de réduire la formation du gâteau de filtration et de le minimiser.

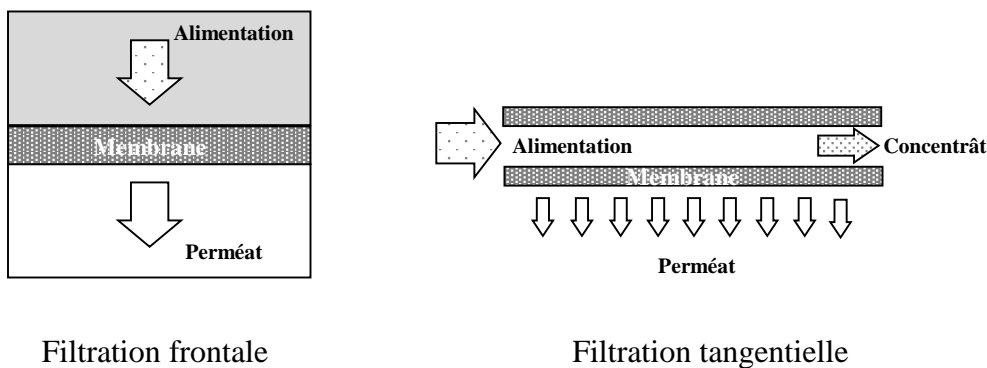


Figure 2.2 : Modes de filtration d'une membrane.

Selon Cui *et al.* (2010), les procédés de séparation par membrane, comme tous procédés de séparation, peuvent être évalués par deux paramètres importants, l'efficacité de rétention et la productivité. La productivité est caractérisée par le paramètre flux de perméat. Le flux d'une espèce donnée peut être défini comme la masse (ou le volume) de cette espèce qui traverse la membrane pendant un temps donné (Fane *et al.*, 2011). Dans le cas particulier du traitement de l'eau, le flux d'eau (J_V) est un paramètre très intéressant et permet d'exprimer la productivité du système.

$$J_V = \frac{Q_P}{A_m} \quad (2.1)$$

Où, Q_P représente le débit du perméat et A_m représente la surface de la membrane. J_V peut être exprimé en $[m^3/(m^2s)]$ ou $[L.h^{-1}.m^{-2}]$.

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

$$R_i = 100 \times \left(1 - \frac{C_{P,i}}{C_{A,i}}\right) \quad (2.2)$$

Avec, $C_{P,i}$ la concentration du soluté i dans le perméat et $C_{A,i}$ la concentration du soluté i dans l'alimentation ; la concentration peut être exprimée en mg/L.

Le transfert d'un soluté à travers la membrane s'effectue sous l'action d'une force motrice, qui peut être un gradient de concentration, de potentiel électrique, d'activité ou de pression.

II.1.3. Différents procédés de séparation membranaire

II.1.3.1. Procédés à transfert électrique

Les procédés à transfert de gradient électrique sont l'électrodialyse simple, l'électrodialyse à membranes, l'électrodialyse à membranes bipolaires, l'électro-ultrafiltration et l'électro-osmose. La force de transfert des espèces chargées dans ce processus est fournie par une différence de potentiel électrique. Ces procédés ne peuvent être utilisés qu'en présence d'espèces chargées.

II.1.3.2. Procédés à gradient de concentration

Toute différence de concentration de part et d'autre d'une membrane engendre un transfert aussi bien des solutés que du solvant. Selon la perméabilité de la membrane, on peut observer, soit le transfert du solvant seul du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré, il s'agit de l'osmose ; soit, le transfert des solutés du milieu concentré vers le milieu dilué, il s'agit de la dialyse.

II.1.3.3. Procédés à gradient de température

L'un des procédés à gradient de température couramment utilisé est la distillation sur membrane. La distillation sur membrane est une technique de séparation qui joint un procédé de distillation avec un procédé de séparation par membrane (Koschikowski *et al.*, 2009). C'est un procédé de séparation pour les solutions aqueuses, basée sur l'utilisation des membranes microporeuses hydrophobes. La force de transfert à travers la membrane est une différence de pression partielle entre les deux extrémités des pores des membranes qui peut être maintenue en agissant sur la différence de température à travers la membrane. La différence de température

fournit une force d'entraînement pour le transport de la vapeur d'eau (Fane *et al.*, 2011) tandis que la membrane, uniquement perméable à la phase vapeur, sépare le distillat pur de la solution.

II.1.3.4. Procédés à gradient de pression

Il existe quatre principaux procédés membranaires à gradient de pression, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (figure 2.3). Ces procédés se distinguent par la taille des pores, par le type d'espèces qu'ils peuvent séparer et par la pression transmembranaire requise (Cui *et al.*, 2010 ; Judd, 2011).

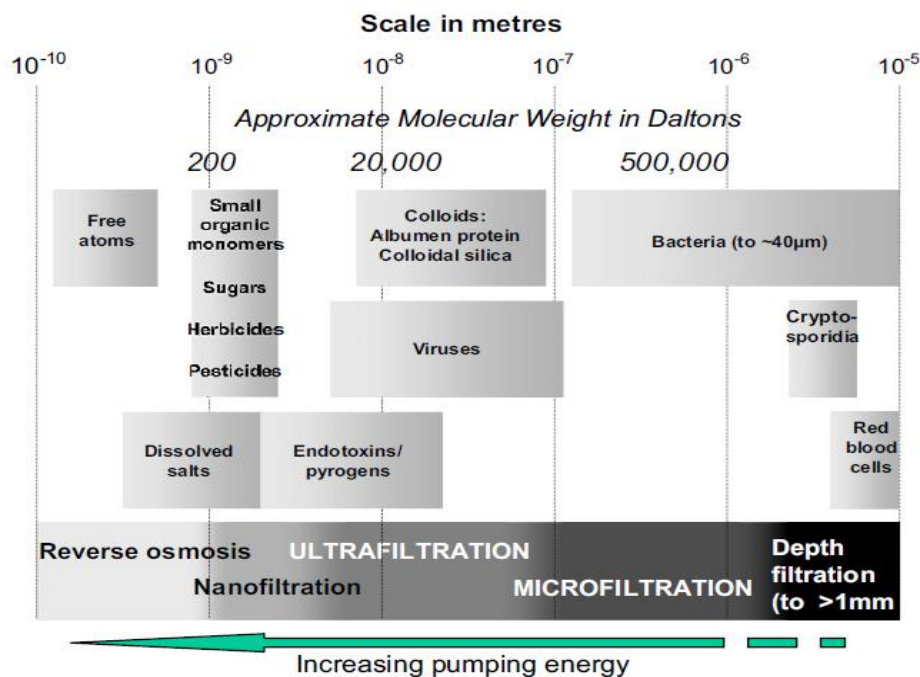


Figure 2.3 : Procédés de séparation membranaire (Judd, 2011).

- Microfiltration (MF)

Avec une taille des pores variant de 0,1 à 5 μm et une pression transmembranaire requise de 1 à 10 bars (Cui *et al.*, 2010), la MF est principalement utilisée pour la séparation des solides en suspension dans l'eau. Cette séparation se fait par tamisage à travers les macropores de la membrane (Judd, 2011).

- Ultrafiltration (UF)

L'UF est caractérisée par une taille de pores des membranes comprise entre 1 à 100 nm et des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 10 bars (Cui *et al.*, 2010). Elle est utilisée pour la séparation des solutés de poids moléculaire compris entre 500 et 100.000 Daltons tels que les colloïdes (protéines), les petites molécules (polysaccharides), etc. La séparation se fait essentiellement par « tamisage » (effet stérique) à travers les mésopores (Cui *et al.*, 2010 ; Judd, 2011).

- Nanofiltration (NF)

La NF est caractérisée par un poids moléculaire de coupure de 100 à 500 Daltons, une taille de pores des membranes comprise entre 0,5 à 10 nm et des pressions transmembranaires atteignant 30 bars (Cui *et al.*, 2010). La séparation par cette membrane se fait grâce à la combinaison rejet électrostatique, solubilité-diffusion et « tamisage » à travers des micropores (Judd, 2011).

- Osmose inverse (OI)

L'OI retient les solutés tels que les sels et les acides aminés de poids moléculaires inférieurs à 1000 Daltons (Charcosset, 2012). Sa taille de pores est inférieure à 0,5 nm et la pression transmembranaire peut atteindre les 100 bars (Cui *et al.*, 2010). La séparation se fait grâce à la différence de solubilité et au taux de diffusion du solvant et du soluté dans la membrane (Judd, 2011). L'OI est généralement utilisée pour le dessalement et la production d'eau pure.

II.1.4. Structure des membranes

II.1.4.1. Membranes symétriques (ou isotropes)

Les membranes symétriques ont une structure homogène (taille des pores uniforme) sur toute l'épaisseur de la membrane. Parmi les membranes isotropiques on distingue :

- Membranes poreuses

La porosité d'une membrane est définie comme étant le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. La structure et la fonction d'une membrane poreuse est très

similaire à celle d'un filtre classique (diamètre de pore supérieur au micron). Elle a une structure rigide avec un grand nombre de pores interconnectés distribués aléatoirement et de petite taille (0,01 à 1 micron). Les particules de taille plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille intermédiaire sont partiellement retenues et les particules de petites tailles passent quasi totalement (Satinder Ahuja, 2003). La séparation de soluté par les membranes poreuses se fait principalement en fonction de la taille des molécules et de la distribution de taille des pores ; et donc seulement les solutés qui diffèrent significativement en taille peuvent être séparés, comme c'est le cas en microfiltration et en ultrafiltration. Il existe plusieurs variétés de membranes poreuses :

- membranes microporeuses : diamètre des pores inférieur à 2 nm ;
- membranes mésoporeuses : diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm ;
- membranes macroporeuses : diamètre des pores supérieur à 50 nm.

Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant, celui-ci n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).

- Membranes denses

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, la membrane est qualifiée de dense. Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de pression, de concentration ou de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère. Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable.

- Membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions sont des membranes denses ou poreuses portant des charges. La membrane porte des ions fixes, qui peuvent être positivement ou négativement chargés. Lorsque les ions positifs sont fixés sur la membrane, on parle de membrane échangeuse

d'anion. Lorsque les ions de charge négatifs sont fixés, on parle de membrane échangeuse de cation. La séparation par une membrane électriquement chargée est réalisée par la taille pore de la membrane aussi bien que par l'exclusion de co-ions (ions de même charge que la charge fixe de la membrane) (Satinder Ahuja, 2003). Les membranes échangeuses d'ions sont généralement utilisées dans les techniques de dialyse ionique, d'électrodialyse, depiézodialyse, etc.

II.1.4.2. Membranes asymétriques (ou anisotropes)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine (la peau) déposée sur un support poreux plus épais (le corps de la membrane). La peau est très mince (0,1 à 1 μm d'épaisseur) et représente la couche active de filtration et le support a une épaisseur 0,1 à 1 mm (Satinder Ahuja, 2003). Cette structure est obtenue soit à partir de plusieurs matériaux polymères ou soit à partir d'un processus d'inversion de phase (Nunes & Peinemann, 2001). La plupart des membranes d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse sont de structure asymétrique, tandis que la plupart des membranes de microfiltration sont de structure microporeuse. Un exemple bien connu de membrane asymétrique est la membrane composite dont le développement a permis d'atteindre des taux de transport élevés.

Les différents types de membranes décrits ci-dessus sont présentés à la figure 2.4.

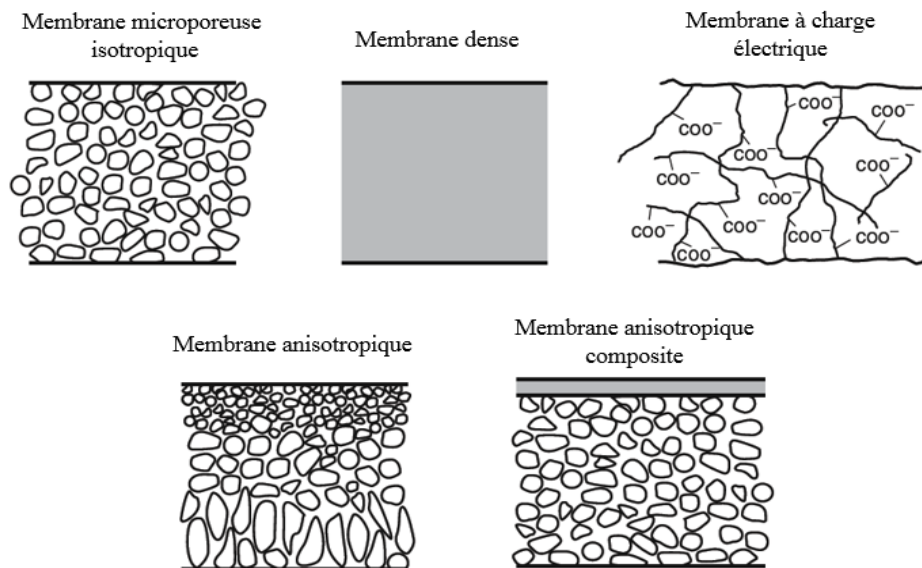


Figure 2.4 : Description des différents types de membrane (Baker, 2004).

II.1.5. Nature chimique des matériaux

En termes de matériaux de fabrication, les membranes peuvent être classées selon qu'elles sont polymériques (organiques) ou céramique (minérales).

II.1.5.1. Membranes organiques

Les membranes organiques sont généralement constituées à partir de polymères, dont l'acétate de cellulose (CA), le polyamide (PA), le polysulfone (PS), le polyéthersulfone (PES), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), polypropylène (PP), etc. (Cui *et al.*, 2010 ; Charcosset, 2012). Les membranes polymériques sont relativement moins onéreuses, faciles à fabriquer, disponibles dans une large gamme de tailles de pores ; et elles ont été largement utilisées dans diverses industries. Néanmoins, la plupart des membranes polymériques ont des limites sur une ou plusieurs conditions de fonctionnement (le pH, la température, la pression ou la tolérance au chlore, etc.) qui entravent une plus large application. Par exemple, l'acétate de cellulose est le matériau classique généralement utilisé pour produire la peau des membranes. Cependant, il présente de nombreux inconvénients tels qu'une température maximale d'exploitation basse (30 - 40 °C), une faible résistance chimique avec une étroite gamme de pH (2 - 8, de préférence 2 - 6) et une faible tolérance au chlore (moins de 1 mg/L de chlore libre) (Cui *et al.*, 2010).

II.1.5.2. Membranes inorganiques (céramique)

Les membranes inorganiques ont été commercialisées depuis le début de l'année 1980. Elles sont d'un grand intérêt en technologie membranaire grâce à leur forte résistance mécanique et chimique et à leur stabilité thermique par rapport à la plupart des membranes polymériques (Cui *et al.*, 2010 ; Charcosset, 2012). Les membranes inorganiques (telles que γ -alumina/ α -alumina, verre borosilicaté, carbone pyrolysé, zircone/acier inoxydable ou zircone/carbone) ont une forte tolérance aux conditions opératoires extrêmes (Cui *et al.*, 2010). Des températures opératoires de plus de 500 °C et des valeurs de pH extrêmes (1 et 14) peuvent être atteintes (Charcosset, 2012), tout en ayant une grande valeur limite de pression opératoire et une longue durée de vie (Cui *et al.*, 2010). De plus, les membranes inorganiques peuvent être nettoyées avec des produits chimiques agressifs, des solvants organiques ou par un courant d'eau chaude (Charcosset, 2012). Cependant, les membranes inorganiques sont très fragiles mécaniquement (cassantes), ainsi les membranes peuvent être facilement endommagées. En outre, il existe actuellement uniquement des membranes céramiques d'ultrafiltration et de microfiltration (Cui

et al., 2010). Aussi, il faut noter que le coût est un grand désavantage dans l'application des membranes inorganiques. En effet, elles sont de loin plus chères que les membranes organiques.

II.1.6. Configurations des membranes

Il existe plusieurs types de configuration c'est-à-dire plusieurs géométries et de manières dont la membrane est montée et orientée par rapport à l'écoulement de l'eau. Cette configuration est cruciale pour déterminer la performance globale du processus. Les modules membranaires couramment utilisés sont : (1) le module plan, (2) le module tubulaire, (3) le module spiralé et (4) le module à fibres creuses.

II.1.6.1. Module plan

Les modules plans sont parmi les premières configurations qui ont été développées pour des applications commerciales à grande échelle. Ils utilisent de multiples membranes en feuilles plates dans un agencement en sandwich comprenant une plaque de support (qui permet également le passage du perméat), la membrane et le séparateur (Charcosset, 2012). Cet arrangement présente beaucoup de flexibilité, et un bon accès aux membranes pour le nettoyage ou le remplacement. Ces systèmes sont cependant peu adaptés aux débits élevés, occupent trop de surface, se colmatent facilement et nécessitent généralement une préfiltration.

II.1.6.2. Module tubulaire

Les modules tubulaires sont composés d'un certain nombre de tubes de membrane assemblés en un agencement à enveloppe et à tube. Les diamètres intérieurs des membranes tubulaires sont généralement compris entre 5 et 25 mm, et les longueurs de tube sont dans l'intervalle de 0,6 à 6 m (Cui *et al.*, 2010). Le perméat est récupéré dans l'enveloppe du module à l'extérieur des tubes. En raison de leurs grands diamètres internes, les modules tubulaires sont capables de traiter le flux d'alimentation contenant des particules de tailles relativement grosses (Cui *et al.*, 2010). Ils sont plus résistants au colmatage (Charcosset, 2012) et peuvent être facilement nettoyés (Cui *et al.*, 2010). Les principaux inconvénients sont la nécessité d'un grand espace au sol pour fonctionner et des coûts d'investissement élevés (Charcosset, 2012).

II.1.6.3. Module spiralé

La conception des modules enroulés en spirale est similaire à celui de modules de feuille plate. Les modules spiralés sont constitués de feuilles de membrane plane enroulées successivement sur un tube perforé destiné à collecter le perméat. Cet arrangement est très compact et convient pour les traitements à haute pression. Ces modules sont largement utilisés dans les procédés de traitement d'eaux usées et d'eaux potables. On les rencontre également dans les industries pharmaceutiques et biotechnologiques (Charcosset, 2012). Le principal inconvénient des modules spiralés est qu'ils sont beaucoup plus sensibles au colmatage (Cui *et al.*, 2010). De plus, le nettoyage et la désinfection sont peu aisés et le débit d'opération est limité.

II.1.6.4. Module à fibres creuses

Les modules à fibres creuses se composent d'un réseau de fibres fines. La membrane comporte une couche de peau dense qui assure sa sélectivité tandis que la sous-structure poreuse assure le soutien mécanique nécessaire (Charcosset, 2012). Ces systèmes sont très compacts, peu coûteux et adaptés aux fluides peu visqueux présentant de faibles risques de colmatage (Cui *et al.*, 2010). Une préfiltration est donc recommandée.

II.2. Caractérisation des membranes

La performance des procédés membranaires est directement associée à toutes les propriétés de la membrane. L'information sur la structure chimique de la membrane, ses propriétés de perméabilité, sa taille de pore, la forme et la distribution ainsi que ses propriétés de surface sont importantes pour les fabricants et les utilisateurs de la membrane.

II.2.1. Structure chimique d'une membrane

La connaissance de la chimie de la surface d'une membrane aide à une meilleure compréhension de sa stabilité sous différentes conditions, dans la détermination des mécanismes de colmatage et dans l'optimisation des procédures de nettoyage (Charcosset, 2012). Les méthodes analytiques généralement utilisées pour étudier la composition chimique d'une membrane comprennent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de Raman, la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX), la spectroscopie à électron pour analyses chimiques (XPS), la spectroscopie électrons d'Auger

(AES) et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) (Fane *et al.*, 2011 ; Charcosset, 2012). XPS, AES et SIMS sont les méthodes les plus adaptées pour l'analyse des couches de peau des membranes, tandis que FTIR, la spectroscopie de Raman et EDX donnent des informations à la fois sur la peau et le corps de la membrane. En outre, la spectroscopie de Raman, EDX, XPS, AES et SIMS donnent plus d'informations détaillées sur la composition chimique de la surface de la membrane que FTIR (Charcosset, 2012).

II.2.2. Seuil de coupure

Le poids moléculaire de coupure est défini comme le poids moléculaire au-dessus duquel les molécules sont retenues par la membrane à au moins 90% (Charcosset, 2012). Il est exprimé en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais peu rigoureuse du point de vue scientifique, car il dépend aussi d'autres caractéristiques du soluté ainsi que les conditions opératoires. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné.

II.2.3. Pression transmembranaire et perméabilité

La pression transmembranaire (PTM) est la différence entre la pression côté alimentation et la pression côté perméat (Charcosset, 2012). En considérant la figure 2.5, l'expression de la pression transmembranaire (bar, Pa ou Nm^{-2}) est :

$$PTM = \frac{P_A + P_r}{2} - P_p \quad (2.3)$$

Où, P_A et P_r représentent respectivement les pressions d'entrée (alimentation) et de sortie du côté alimentation (retentât). P_p représente la pression côté filtrat (perméat), généralement négligeable.

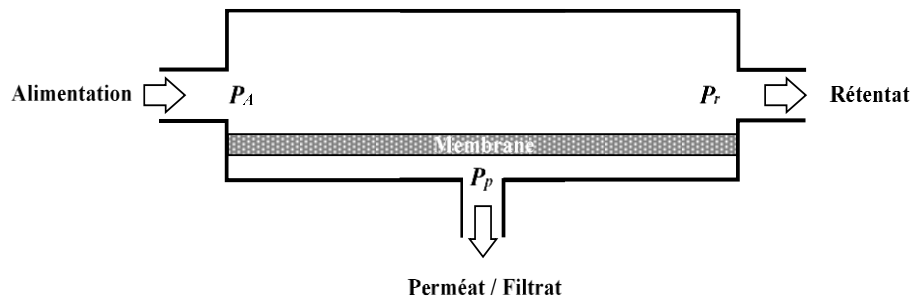


Figure 2.5 : Pression transmembranaire dans un module de filtration tangentielle.

Un indicateur important de la fonctionnalité de la membrane est sa perméabilité hydraulique (L_P). C'est un paramètre qui caractérise la facilité avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses. Pour un flux volumique de perméat J_V ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) qui traverse la membrane, la perméabilité ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) s'écrit :

$$L_P = \frac{J_V}{PTM} \quad (2.4)$$

Avec $J_V = \frac{Q_P}{A}$ (2.5)

Où, A la surface de la membrane (m^2) et Q_P représente le débit du perméat ($L \cdot h^{-1}$).

La perméabilité à l'eau pure permet de tester la résistance de la membrane à l'eau pure et de mettre en évidence le changement dans la structure poreuse de la membrane. Ainsi, si la variation de la pression en fonction du flux de l'eau s'écarte de la linéarité, la perméabilité à l'eau de la membrane n'est pas constante, ce qui indique des changements dans la structure poreuse de la membrane (Kosutić *et al.*, 2006).

II.2.4. Hydrophobicité de la membrane

Le degré d'hydrophobicité est donné par l'angle de contact d'une gouttelette d'eau avec la surface. Une surface hydrophile est une surface qui est complètement mouillée par l'eau, tandis que sur une surface hydrophobe, l'eau forme des billes ou des gouttelettes. Lorsque la surface est complètement mouillée, l'angle de contact est égal à zéro. Pour une surface fortement hydrophobe, l'angle de contact est supérieur 90° . Dans le traitement de l'eau, une membrane hydrophile présente certains avantages. Tout d'abord, la membrane est facilement mouillée, ce qui favorise une grande perméabilité. Ensuite, une surface hydrophile tend à diminuer l'adsorption des matières organiques et a donc une faible tendance au colmatage (Pearce, 2007). Toutefois, le caractère hydrophobe est essentiel pour maintenir la stabilité mécanique et chimique de la membrane, ainsi qu'une rétention élevée de sel (Mulder, 1996).

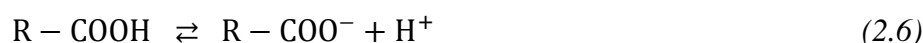
II.2.5. Charge de surface

II.2.5.1. Origine de la charge de la surface d'une membrane

D'une manière générale, les membranes acquièrent une charge électrique de surface lorsqu'elles sont mises au contact d'une solution aqueuse par le biais de divers mécanismes. Ces mécanismes peuvent inclure la dissociation des groupements fonctionnels et l'adsorption des ions, des surfactants ioniques, des polyélectrolytes ou des macromolécules chargées en solution (Elimelech *et al.*, 1994).

- Dissociation des groupes fonctionnels

Plusieurs membranes polymériques contiennent des groupes fonctionnels de surface ionisables tels que les fonctions amine (R-NH_3^+), carboxylique (R-COO^-) et sulfonique (R-SO_3^-). La charge de la surface des membranes provient donc de la protolyse de ces groupes fonctionnels suivant les réactions :



La charge de surface d'une membrane dépend de la nature chimique du matériau membranaire mais également de l'environnement physico-chimique dans laquelle la membrane se trouve. Elle dépend du degré d'ionisation et, donc, du pH de la solution aqueuse. Selon les équations 2.6 à 2.8, à faibles valeurs de pH, la surface d'une membrane possédant un groupe fonctionnel amine peut être chargée positivement, tandis qu'à valeurs élevées de pH, la surface d'une membrane possédant un groupe fonctionnel carboxylique peut être chargée négativement.

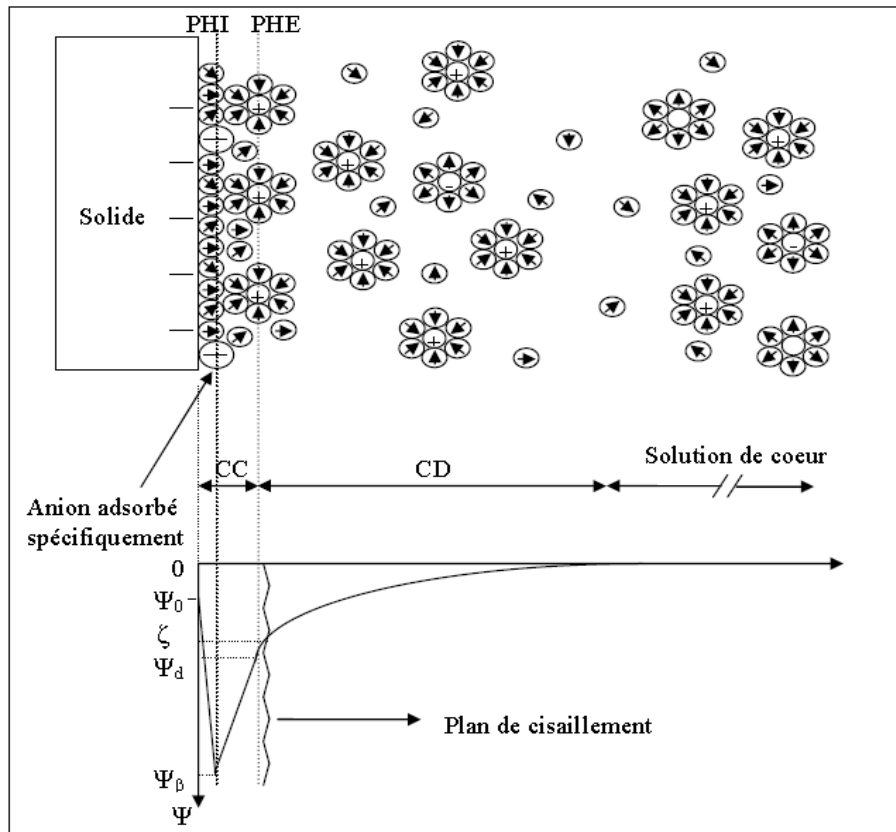
- Adsorption des ions, des surfactants, des polyélectrolytes ou des macromolécules chargées

En l'absence des groupes fonctionnels ionisables, la surface des membranes polymériques peut acquérir une charge de surface à travers l'adsorption des ions, des surfactants, des polyélectrolytes ou des macromolécules chargées en solution. Les anions sont généralement plus adsorbés par des surfaces n'ayant pas de groupes fonctionnels ionisables que les cations. En effet, les anions peuvent s'approcher plus près des surfaces non polaires ou hydrophobiques

parce qu'ils sont moins hydratés que les cations. Quant aux polyélectrolytes, ils sont adsorbés par interaction de Van der Waals, par liaison hydrophobique des segments non polaires, par liaison hydrogène, par attraction électrostatique et par réaction chimique avec des groupes fonctionnels de surface (Elimelech *et al.*, 1994).

II.2.5.2. Double couche électronique (DCE)

La charge peut apparaître aussi bien à la surface extérieure de la membrane qu'à l'intérieur de la surface des pores de celle-ci. Cette charge de surface a une influence sur la distribution des ions dans la solution adjacente du fait de l'exigence d'électroneutralité du système. Les ions portant une charge opposée à celle de la surface sont attirés tandis que ceux qui ont la même charge sont repoussés. Le réarrangement des charges à la surface du solide et dans la solution conduit à la formation d'une double couche électrique (DCE). Dans cette région, le potentiel électrostatique varie progressivement de la surface du solide à la solution. La DCE est généralement considérée comme étant constituée de deux couches : une couche hydrodynamique fixe, formée de molécules d'eau et d'ions fortement attirés par la surface (couche compacte ou couche de Stern) et une couche diffuse encore appelée couche de Gouy (ou Gouy Chapman) où les ions sont moins affectés par les forces électrostatiques (Delgado *et al.*, 2005). Cette couche contient un excès de contre ions (ions de charge opposée à la couche fixe) et un déficit de co-ions (ions de même charge que la couche fixe). Selon Delgado *et al.* (2007), la répartition de la DCE en couche de Stern et en couche de Gouy n'est pas suffisante pour l'interprétation des résultats expérimentaux. La couche de Stern est alors subdivisée en une couche interne Helmholtz, limitée par la surface et le Plan d'Helmholtz Interne (PHI) et une couche externe d'Helmholtz, localisée entre le PHI et le Plan d'Helmholtz Externe (PHE) (figure 2.6). Cette subdivision peut être rencontrée quand certains types d'ions (possédant une affinité chimique pour la surface en plus de l'interaction purement coulombienne), sont spécifiquement adsorbés sur la surface, tandis que les autres types d'ions interagissent avec la surface chargée à travers des forces électrostatiques. Le PHI est le lieu des premiers ions et le PHE détermine le début de la couche diffuse, qui est la partie générique de la DCE (c'est-à-dire la partie gouvernée purement par les forces électrostatiques).



PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ; Ψ_0 : Potentiel de surface ; Ψ_β : Potentiel au PHI ; Ψ_d : Potentiel au PHE ; ζ : Potentiel zêta

Figure 2.6 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution.

II.2.5.3. Potentiel zêta

Différents potentiels sont mis en évidence dans la figure 2.6. Ψ_0 , le potentiel de surface, Ψ_β , le potentiel au PHI, Ψ_d , le potentiel au PHE ou potentiel au plan de Stern et, ζ , le potentiel électrocinétique ou zêta. Bien que, le potentiel de surface est un paramètre important, le potentiel au plan de Stern est en pratique le potentiel le plus important (Peeters *et al.*, 1999). Toutefois, le potentiel du plan de Stern formé à la frontière entre la partie fixe c'est-à-dire la couche d'ions immobile près de la surface chargée et la partie diffuse (mobile) de la double couche électrique, ne peut pas être mesuré directement. Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ) est souvent considéré comme un substitut adéquat. Le potentiel zêta est le potentiel au plan de cisaillement entre la surface (couche de Stern) et la solution (couche diffuse) où il y'a un mouvement relatif entre elles (Elimelech *et al.*, 1994). Le potentiel zêta peut s'annuler à un certain pH appelé point isoélectrique (pie). Le point isoélectrique

correspond au pH pour lequel la charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) est globalement nulle. Du mouvement relatif entre une solution électrolyte et une surface solide chargée, résulte l'un des quatre effets électrocinétiques qui peut être utilisé pour évaluer le potentiel zêta : (1) Electrophorèse, (2) Electro-osmose, (3) Potentiel de sédimentation, (4) Potentiel d'écoulement. L'effet électrocinétique induit dépend de la force mise en œuvre et de la nature des phases solide et liquide (figure 2.7).

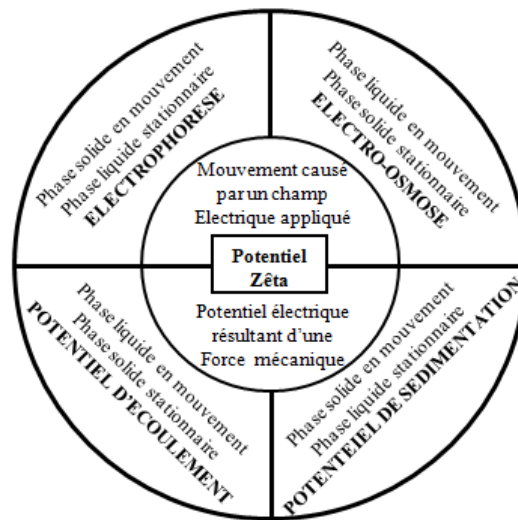


Figure 2.7 : Effets électrocinétiques et leur principe (Elimelech *et al.*, 1994).

Le potentiel zêta des surfaces planes, telles que les membranes de nanofiltration ou d'osmose inverse, peut être mesuré par les méthodes du potentiel d'écoulement ou de l'électro-osmose (Elimelech *et al.*, 1994). Toutefois, la méthode du potentiel d'écoulement est préférée à la méthode de l'électro-osmose parce qu'il est plus commode de mesurer des petits potentiels électriques plutôt que des petits débits de liquide écoulés.

II.2.6. Techniques microscopiques

Les méthodes microscopiques sont utilisées pour la visualisation de la morphologie et la structure de la membrane. Elles peuvent être utilisées pour étudier les caractéristiques de surface de la membrane aussi bien que sa section transversale (Fane *et al.*, 2011). Il existe plusieurs méthodes microscopiques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM) et microscopie confocale à balayage laser (CLSM). Mais selon Charcosset (2012), la MEB et l'AFM sont les techniques les plus utilisées pour la caractérisation de la structure et du colmatage des membranes.

II.3. Phénomène limitant le transfert de matière

II.3.1. Colmatage

L'un des principaux facteurs qui limitent l'utilisation des membranes dans presque toutes les applications est le colmatage (Charcosset, 2012). Le colmatage est généralement défini comme un processus résultant à une chute des performances (diminution de flux de filtrat et/ou de la sélectivité) d'une membrane en raison du dépôt de matières en suspension ou dissoutes sur sa surface extérieure (Cui *et al.*, 2010) ou à l'intérieur des pores de la membrane (Fane *et al.*, 2011). C'est une modification réversible ou irréversible de la membrane provoquée par des interactions physiques et/ou chimiques entre la membrane et les composants présents dans les solutions d'alimentation (Charcosset, 2012). Cette modification nécessite un nettoyage ou le remplacement de la membrane et ne peut généralement pas être résolue simplement en arrêtant le processus de filtration. Selon Cui *et al.* (2010), plusieurs paramètres peuvent influencer le degré d'encrassement d'une membrane : (1) la nature et concentration des solutés et des solvants, (2) le type de membrane, (4) la distribution de la taille des pores, (5) les caractéristiques de la surface et des matériaux membranaires et (6) l'hydrodynamique du module. Le colmatage peut être lié à différents modes tels que l'adsorption, la formation de gâteau et le blocage des pores par des particules. Ces mécanismes peuvent conduire à l'obstruction ou au blocage partiel de la zone active de la membrane ou au dépôt d'une couche sur la surface de la membrane (Cui *et al.*, 2010 ; Charcosset, 2012). Généralement, quatre mécanismes de colmatage des membranes poreuses peuvent être observés comme l'indique la figure 2.8 (Cui *et al.*, 2010).

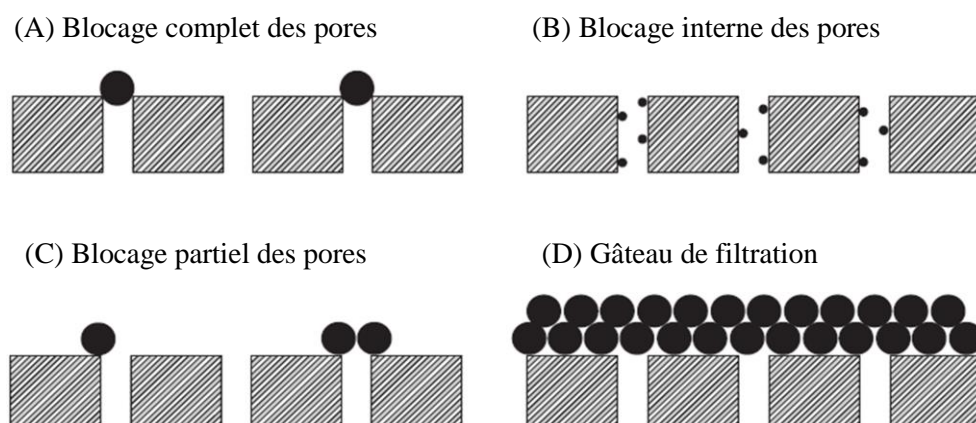


Figure 2.8 : Mécanismes simplifiés du colmatage des membranes poreuses.

Selon la nature des éléments colmatant, le colmatage peut être classé en tartre (précipitation des sels solubles), en colmatage colloïdal, en colmatage organique et en bio-colmatage (formation

de biofilm) (Fane *et al.*, 2011). L'effet net du colmatage est soit la réduction du flux d'eau à pression constante appliquée ou l'augmentation de la PTM pour maintenir un flux constant d'eau. Dans les deux cas, la demande d'énergie pour traiter une unité de volume d'eau peut être augmentée de manière significative. Il est donc nécessaire d'effectuer un nettoyage approprié de la membrane encrassée afin de retrouver ses caractéristiques initiales.

L'élimination des éléments colmatant des membranes peut se faire par nettoyage physique (ou mécanique) et/ou par l'utilisation d'une solution de nettoyage spécifique contenant des détergents appropriés et/ou des produits chimiques (acides et bases) (Charcosset, 2012).

II.3.1.1. Nettoyage physique (mécanique)

Le nettoyage physique consiste à décoller et retirer la matière accumulée sur la membrane par des forces mécaniques, d'origine hydrodynamique. La procédure généralement utilisée est le rétrolavage : une partie du perméat est retournée à contre-courant à travers la membrane. Une telle pratique nécessite une membrane qui soit en mesure de supporter physiquement un gradient de pression inversé. Une autre pratique consiste à utiliser des écoulements pulsés, ce qui permet d'augmenter périodiquement la vitesse tangentielle à la surface de la membrane. Enfin, par injection continue ou occasionnelle d'air (ou de gaz) à travers la membrane, la matière déposée en surface peut se décoller (Charcosset, 2012 ; Gupta & Ali, 2013). En cas de non restauration complète de la membrane, un processus de nettoyage chimique peut être appliqué.

II.3.1.2. Nettoyage chimique

Le nettoyage chimique se compose d'une séquence de lavage acide et basique, ainsi que de phases de rinçage. Le nettoyage à base d'acide, a pour but de solubiliser les couches d'entartrage contenant les sels de calcium (carbonate et phosphate) et les oxydes métalliques (Charcosset, 2012) et ainsi d'éviter la formation d'hydroxydes insolubles difficiles à éliminer. Les acides généralement utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide nitrique (HNO₃). Cependant, ces solutions acides sont très corrosives pour les membranes et leurs modules. L'acide phosphorique (H₃PO₄) est moins corrosif mais plus onéreux. Les acides organiques tels que l'acide citrique peuvent aussi être utilisés pour le nettoyage des oxydes métalliques et des calciums précipités. Ce sont des acides plus faibles, et ainsi causent moins de dommage aux membranes et à leurs modules (Porcelli & Judd, 2010 ; Charcosset, 2012). Le

nettoyage alcalin, quant à lui, a pour but d'hydrolyser la silice, les colloïdes inorganiques et, la matière organique et biologique. Les détergents alcalins agissent par plusieurs mécanismes, notamment la neutralisation des substances acides (par exemple les acides gras et les acides humiques), la saponification (hydrolyse) des graisses et des huiles et la dispersion/émulsion de matières colloïdales (Charcosset, 2012). Un grand nombre de détergents alcalins peut être utilisé, les hydroxydes (soude caustique, NaOH) les carbonates (carbonate de sodium, Na_2CO_3), les silicates (métasilicate de sodium, Na_2SiO_3) et les phosphates (le tripolyphosphate de sodium, phosphate trisodique) (Porcelli & Judd, 2010 ; Charcosset, 2012). L'hypochlorite de sodium (NaOCl) est également utilisé comme un nettoyant alcalin et est souvent recommandé par les fournisseurs de membranes en tant que produit de nettoyage. En fonction des matériaux membranaires et des caractéristiques de l'alimentation, NaOCl a démontré de grandes performances de nettoyage (Puspitasari *et al.*, 2010). Cependant, la propriété oxydante du NaOCl et son pH de travail élevé ont la capacité d'endommager la membrane (Charcosset, 2012).

Parmi les solutions de nettoyage des membranes, il faut aussi citer les tensioactifs qui ont une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ce sont des agents nettoyant efficaces en (1) déplaçant les éléments colmatant de la surface de la membrane en raison de leur forte adsorption de surface, (2) émulsionnant les huiles et (3) solubilisant les éléments colmatants hydrophobes (Charcosset, 2012). Les tensioactifs sont disponibles avec une large gamme de structure chimique. Ils peuvent posséder des groupes hydrophiles neutres (non ionique), chargés négativement (anionique) ou chargés positivement (cationique). Par exemple le tensioactif, le tween 20, est utilisé pour le nettoyage des membranes de polyéthersulfone (Kaplan *et al.*, 2002).

Le nettoyage d'une membrane doit éliminer efficacement et/ou dissoudre les éléments colmatants tout en respectant les limites mécaniques ou chimiques de la membrane. La procédure la plus courante pour évaluer l'efficacité d'un traitement de nettoyage est la mesure de la perméabilité à l'eau pure après lavage afin de la comparer à la perméabilité initiale.

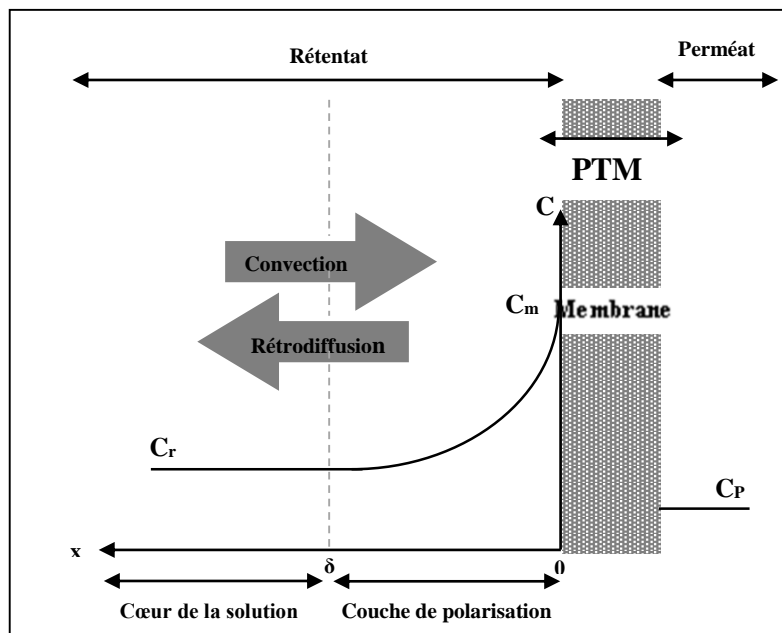
II.3.2. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est liée à l'accumulation des solutés totalement ou partiellement retenus à la surface amont de la membrane (Van Reis & Zydney, 2007). En effet, la concentration en soluté à proximité de la surface de la membrane est généralement plus élevée que la concentration au cœur de la solution en raison de la rétention des solutés par la

membrane. Le gradient de concentration au voisinage de la surface de la membrane conduit à une rétrodiffusion des molécules de soluté vers le cœur de la solution. Lorsque la rétrodiffusion s'équilibre avec le transport convectif des solutés vers la membrane, un profil de concentration de polarisation constante est établie (figure 2.9) (Fane *et al.*, 2011). C'est une conséquence naturelle de la sélectivité de la membrane et correspond à la limite de transfert de masse. Si la force motrice est stoppée, la perméation cesse, et le phénomène de polarisation de concentration disparaît (Cui *et al.*, 2010). A l'équilibre, le flux total du perméat correspond à la somme du flux rétro-diffusif et du flux convectif en supposant que la concentration varie de façon unidirectionnelle selon un axe perpendiculaire à la membrane (Blatt *et al.*, 1970). Dans ces conditions l'expression du flux (J_V) est donnée par la relation :

$$J_V = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{C_m - C_P}{C_r - C_P} \right) \quad (2.9)$$

Avec, δ , l'épaisseur de la couche de polarisation ; C_r , concentration dans le rétentat ; C_m , concentration à la membrane ; C_p , concentration dans le perméat ; D , le coefficient de diffusion des solutés dans la couche limite (souvent considéré comme égal au coefficient de diffusion en solution D_∞).



δ , l'épaisseur de la couche de polarisation ; C_r , concentration dans le rétentat ;
 C_m , concentration à la membrane ; C_p , concentration dans le perméat

Figure 2.9 : Phénomène de polarisation de concentration sur une membrane.

En raison de l'augmentation de la concentration en solutés à surface de la membrane, le phénomène de polarisation de concentration entraîne une modification du transfert des

particules solubles. Par contre, dans le cas où la suspension contient également des particules plus grosses non soumises à la diffusion, la couche de polarisation qui offre une résistance supplémentaire au transfert est susceptible de limiter le passage de ces particules à travers la membrane. Contrairement au phénomène de colmatage, la polarisation de concentration est un phénomène réversible qui peut être contrôlée en ajustant la conception de l'appareil et les conditions opératoires (Charcosset, 2012).

II.4. Transfert en nanofiltration et en osmose inverse

II.4.1. Transport en Nanofiltration

Les membranes de nanofiltration (NF) sont souvent classées comme des membranes "lâches" d'osmose inverse (OI). Les différences entre les deux, cependant, sont importantes. La différence la plus notable est la capacité des membranes NF à retenir sélectivement des ions bivalents, tandis que les ions monovalents peuvent se retrouver dans le perméat (Yacubowicz & Yacubowicz, 2005). Le mécanisme de transport et de rétention de la membrane NF est assez complexe et dépend fortement de la structure de la membrane et des interactions entre la membrane et les molécules à retenir. L'efficacité de la séparation peut être régie par l'effet de criblage (effet stérique- convection sélective), soit par les propriétés de diffusion des molécules de soluté (solubilisation-diffusion) et dans le cas des molécules chargées, le champ électrique a un rôle déterminant dans le transport (Nagy, 2012).

II.4.1.1. Mécanisme par convection sélective

Le transfert des solutés non chargés (principalement les composés organiques) de la solution aqueuse peut se faire par entraînement par le solvant. Ce transfert va être sélectif dans la mesure où la membrane va retenir des solutés dont le diamètre est plus grand que celui des pores, c'est l'effet de tamisage (Nagy, 2012). Ce transport à travers une membrane de nanofiltration est considéré comme étant déterminé par un mécanisme d'exclusion stérique (Yacubowicz & Yacubowicz, 2005). L'exclusion stérique est principalement responsable de la rétention des molécules neutres, et leur transport se fait par convection due à une différence de pression à travers la membrane. Toutefois, ce transfert des molécules neutres peut être influencé par l'effet de polarité au niveau de la surface des membranes (Braeken *et al.*, 2006).

II.4.1.2. Mécanisme par solubilisation-diffusion

La théorie de solubilisation-diffusion décrit la membrane sous forme de film poreux dans lequel l'eau et le soluté se dissolvent. Le soluté se déplace dans la membrane essentiellement du fait de gradient de concentration, tandis que le transport de l'eau dépend de la différence de pression hydraulique. Le transport du soluté à travers la membrane est dû aux phénomènes de diffusion et de convection (Yacubowicz & Yacubowicz, 2005). Ce modèle sera développé dans la section II.4.2.

II.4.1.3. Mécanisme liées aux interactions électrostatiques

Les membranes NF sont pour la plupart élaborées à partir de matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables en surface (essentiellement des acides carboxyliques, des acides sulfoniques ou des amines). Ces membranes possèdent donc une certaine charge fixe lorsqu'elles sont en solution. Lorsqu'une membrane chargée est mise au contact d'une solution ionique, les ions de charges de même signe que la membrane (co-ions) sont repoussés et ne peuvent pas passer à travers la membrane, tandis que les ions de charges de signe opposé à celles de la membrane (contre-ions) sont en principe capables de passer (Peeters *et al.*, 1999). Il s'agit du phénomène d'exclusion de Donnan. En raison de la charge de la membrane, une différence de concentration entre les ions de la solution et de la membrane est développée, conduisant à une différence de pression osmotique entre la membrane et la solution. Comme l'équilibre thermodynamique doit être maintenu, un potentiel supplémentaire traverse la membrane, le potentiel de Donnan, E_{Don} , qui compensera cette différence de pression osmotique. Pour des solutions idéales, le potentiel de Donnan est donné par :

$$E_{Don} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_{i,m}}{C_i} \quad (2.10)$$

Où R , la constante des gaz parfaits, T , la température (°K), z_i , nombre de charge d'une espèce i , et F , la constante de Faraday (C/mol) et avec C_i et $C_{i,m}$ la concentration de l'espèce i respectivement dans la solution et dans la membrane.

II.4.2. Transport en Osmose inverse

Le terme "osmose" signifie le transfert spontané de l'eau à partir d'une solution plus diluée vers une solution plus concentrée à travers une membrane. Afin de stopper le transfert osmotique de l'eau dans une solution, une certaine pression, dite pression osmotique, doit être exercée contre

le sens du transfert. L'application d'une pression plus forte que la pression osmotique provoque le transfert de l'eau dans la direction opposée, à partir de la solution concentrée dans le milieu moins concentrée. C'est le principe de l'osmose inverse. L'osmose inverse n'est pas un processus de filtration basé sur la répulsion stérique car la séparation des composants n'est pas uniquement fondée sur la taille des particules. Les membranes d'osmose inverse sont essentiellement homogènes, non poreuses, les matériaux sont comme un gel (Berk, 2009). Par conséquent, les théories de flux à travers un milieu poreux, telle que la loi de Darcy par exemple, ne sont pas applicables de manière satisfaisante à l'osmose inverse. Différents modèles ont donc été proposés pour le transfert de masse sélective au travers de membranes d'osmose inverse (Soltanieh & Gill, 1981). Le modèle de transfert le plus couramment utilisé est le modèle de solubilisation-diffusion. Le modèle de transport par solubilisation-diffusion a été proposé par Lonsdale *et al.* (1965). Ce modèle suppose que tant le soluté que le solvant se dissolvent dans la face amont de la membrane, puis traversent la membrane par diffusion moléculaire et sont libérés dans le perméat en contact avec la face aval. Le soluté et le solvant traverse la couche non poreuse de façon indépendante grâce à leur gradient de potentiel chimique respectif (Fane *et al.*, 2011). Ce modèle, aussi connu sous le nom de «modèle de solution-diffusion homogène», permet d'expliquer la séparation des solutés comme une conséquence des différences entre la solubilité et la diffusivité des espèces chimiques (Berk, 2009). Selon ce modèle, le flux d'eau (J_V) à travers une membrane d'osmose inverse est proportionnel à la pression nette appliquée ($\Delta P - \Delta \pi$), tandis que le flux de soluté (J_S) est proportionnel à la différence de concentration à travers la membrane (ΔC):

$$J_V = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.11)$$

Et,

$$J_S = B\Delta C \quad (2.12)$$

Où, **A** et **B** sont respectivement les coefficients de perméabilité ($m^{-1}.s$) de la membrane au solvant (eau) et au soluté ; ΔP , différence de pression de part et d'autre de la membrane ; $\Delta \pi$, différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane et ΔC , différence de concentration du soluté de part et d'autre de la membrane.

Le tableau II donne des exemples de coefficients de diffusion (D) de quelques solutés.

Tableau II : Caractéristiques de quelques solutés.

Soluté	Poids moléculaires (g/mol)	D (10^{-9} m ² /s)	Rayon hydraté (Å)	Références
Na ⁺	23	1,33	3,6	Vroenhoek & Waypa (2000)
K ⁺	39	1,96	3,31	Linde & Jönsson (1995) ; Nightingale (1959)
Mg ²⁺	24,3	0,71	4,28	Linde & Jönsson (1995) ; Nightingale (1959)
Ca ²⁺	40,1	0,92	4,1	Vroenhoek & Waypa (2000)
Cl ⁻	35,5	2,03	3,32	Vroenhoek & Waypa (2000)
SO ₄ ²⁻	96,1	1,06	3,79	Vroenhoek & Waypa (2000) ; Nightingale (1959)
HAsO ₄ ²⁻	140	0,32	-	Vroenhoek & Waypa (2000)
H ₂ AsO ₄ ⁻	141	0,42	-	Urase <i>et al.</i> (1998)
H ₃ AsO ₃	126	1,03	-	Vroenhoek & Waypa (2000) ; Urase <i>et al.</i> (1998)
H ₂ AsO ₃ ⁻	125	1,03	-	Urase <i>et al.</i> (1998)
NaCl	58,5	1,61	-	Peeters <i>et al.</i> (1998)
CaCl ₂	111,1	1,45	-	Peeters <i>et al.</i> (1998)
MgSO ₄	120,4	0,85	-	Schaep <i>et al.</i> (1998)

II.5. Application des membranes dans l'élimination de l'arsenic de l'eau

Les procédés membranaires ont été largement utilisés dans le domaine du traitement de l'eau. Ces techniques ont été utilisées pour l'élimination des polluants organiques aussi bien qu'inorganiques présents dans les eaux avec des résultats satisfaisants (Hilal *et al.*, 2004). Par exemple, Molinari *et al.* (2001) ont obtenu des taux de rétention de 98%, 94%, 99% et 95,5% respectivement pour la silice, le nitrate, le manganèse et l'acide humique avec une membrane d'osmose inverse. Diawara *et al.* (2011) ont obtenus des taux de rétentions de fluorure de 71% et 98,% avec des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, respectivement. Quant à l'arsenic, des études ont été aussi menées sur son élimination par les procédés membranes.

D'après ces études tous les procédés membranaires peuvent être utilisés pour l'élimination de l'arsenic de l'eau.

II.5.1. Application de MF dans l'élimination de l'As de l'eau

Les membranes MF sont seulement capables d'éliminer la forme particulaire de l'arsenic de l'eau. Les formes solubles de l'arsenic ont des tailles suffisamment petites pour passer à travers les pores de la membrane MF. Ainsi, l'efficacité d'élimination de l'arsenic est très dépendante de la distribution de la taille des particules portant l'arsenic dans l'eau (Shih, 2005). Ces membranes ne sont donc pas très efficaces pour l'élimination de l'arsenic de l'eau puisque les formes particulières de l'arsenic sont rares en milieu aquatique naturel. Pour améliorer leur efficacité d'élimination, certaines techniques ont été appliquées pour accroître la taille des particules, telles que la coagulation et la floculation (Chwirka *et al.*, 2004 ; Ghurye *et al.*, 2004). Cependant, Han *et al.* (2002) ont montré que l'adsorption de l'arsenic sur le complexe de Fe (III) pour les flocculants utilisés (FeCl_3 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) était affectée par le pH de la solution et par la présence d'autres ions. En conséquence, l'utilisation de MF pour l'élimination de l'arsenic de l'eau contaminée reste peu satisfaisante.

II.5.2. Application d'UF dans l'élimination de l'As de l'eau

Les membranes UF, semblables à MF, sont considérées comme non favorables pour l'élimination de l'arsenic de l'eau (Velizarov *et al.*, 2004 ; Ergican *et al.*, 2005). En effet, les pores de la membrane ne sont pas suffisamment petits pour supprimer l'arsenic dissous. Certes différentes études ont été menées (Gecol *et al.*, 2004 ; Iqbal *et al.*, 2007) dans le souci de limiter cet inconvénient, mais, les résultats n'ont pas été concluants. Par exemple, Gecol *et al.* (2004) et Ergican *et al.* (2005) ont trouvé que les membranes UF en polyéthersulfone et en cellulose régénérée n'étaient pas capables d'éliminer l'arsenic dissous en dessous de 10 $\mu\text{g/L}$. Toutefois, lorsque des flocs étaient formés par ajout de chlorure de cetylpyridinium, des concentrations d'arsenic inférieur à 10 $\mu\text{g/L}$ dans le perméat pouvaient être atteintes. Il a été, par ailleurs, montré que l'efficacité d'élimination de l'arsenic dépendait de la concentration de l'arsenic, et, des solutés organiques et inorganiques présents dans la solution d'alimentation (Gecol *et al.*, 2004 ; Ergican *et al.*, 2005 ; Agarwal *et al.*, 2013).

II.5.3. Application de NF dans l'élimination de l'As de l'eau

Les membranes NF sont capables d'éliminer significativement les différentes formes d'arsenic dissous dans les eaux naturelles. Des taux d'élimination de plus de 99% d'arsenic total peuvent être atteints (Saitúa *et al.*, 2005 ; Harisha *et al.*, 2010). Les membranes NF sont capables d'éliminer à la fois l'As (V) et l'As (III) de l'eau (Waypa *et al.*, 1997). Toutefois, les taux de rétention d'As (V) sont nettement supérieurs à ceux d'As (III) (Xia *et al.*, 2007 ; Ahmed *et al.*, 2010). Selon Nguyen *et al.* (2009), cette faiblesse du taux de rétention d'As (III) par rapport à celui d'As (V) peut s'expliquer par la prédominance de l'exclusion de Donnan sur l'exclusion stérique. En effet, l'exclusion de Donnan ne contrôle pas l'élimination de soluté neutre or As (III) est généralement non chargé, pour les pH de solution inférieurs à 9,24. Cela suppose que, la taille des pores des membranes n'a pas un effet significatif sur la rétention d'As en solution par les membranes NF. Cette même conclusion a été tirée par Seidel *et al.* (2001) lorsqu'ils ont comparé le taux de rétention des espèces d'arsenic de faibles différences de poids moléculaires, As (V) (HAsO_4^{2-} ; 140 g/mol) et de As (III) (H_3AsO_3 ; 126 g/mol). En effet, ils ont trouvé que la rétention des espèces négatives d'As (V) était toujours supérieure à celle de l'espèce neutre d'As (III) même en présence de sels en solution. Xia *et al.* (2007) ont trouvé des taux de rétention d'As (V) par la membrane NF compris entre 90 et 100% ; tandis que les taux de rétention d'As (III) étaient en dessous de 10% pour une concentration d'arsenic dans la solution d'alimentation comprise entre 20 et 90 $\mu\text{g/L}$. Ils ont, par ailleurs, montré que le taux de rétention d'As (III) augmentait avec l'augmentation de la quantité de matière organique dans la solution d'alimentation. Cela serait dû à la complexation de l'As (III) par les substances humiques dont les poids moléculaires plus élevés (1000 à 10000 Daltons) sont facilement éliminés par nanofiltration (Brandhuber & Amy, 2001). Quant à Uddin *et al.* (2007) dans leur étude réalisée sur deux membranes NF (NF 90 et NF 200), ils ont démontré que le taux de rétention d'As (V) était meilleur que celui d'As (III), et ce dernier ne pouvait pas être réduit en dessous de 10 $\mu\text{g/L}$ lorsque la solution d'alimentation en contenait 50 $\mu\text{g/L}$. Ils ont conclu que l'oxydation d'As (III) en As (V) était une étape de prétraitement essentielle.

Plusieurs études ont, par ailleurs, mis en évidence l'influence des paramètres opératoires et la composition de la solution d'alimentation sur le taux de rétention. Xia *et al.* (2007) et Figoli *et al.* (2010) ont montré que le pH est un paramètre important dont dépend l'élimination de l'arsenic. Selon ces auteurs, l'augmentation du pH entraîne l'augmentation de la rétention d'arsenic. Par exemple, Figoli *et al.* (2010) ont observé que le taux de rétention d'As (V) avec la membrane NF30 augmentait de 74 à 88% avec une augmentation du pH de 3,4 à 10. Selon

ces auteurs, ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que l'espèce monovalent d'As (V), H_2AsO_4^- , est l'espèce dominante dans la gamme de pH de 4 à 6, tandis qu'à pH supérieur à 7 l'ion divalent, HAsO_4^{2-} , est l'espèce dominante. En effet, les ions divalents sont mieux retenus par les membranes de NF que les ions monovalents du fait de leur rayon hydraté plus large (Vrijenhoek & Waypa, 2000).

Ahmed *et al.* (2010) ont mis en évidence l'augmentation de la rétention d'arsenic avec l'augmentation de la pression. Ils ont observé une augmentation du taux de rétention d'As (V) de 74 à 82,5% et d'As (III) de 13,5 à 21,5% lorsque la pression variait de 2 à 10 bars avec la membrane NTR-7450. Selon ces auteurs ce phénomène serait dû à l'effet de dilution. En effet, selon Waypa *et al.* (1997), lorsque la pression opératoire augmente le flux de perméat à travers la membrane augmente aussi, tandis que le flux de soluté reste virtuellement inchangé. Il en résulte une baisse de la concentration d'arsenic dans le perméat et donc une amélioration de la rétention. Padilla & Saitua (2010) ont également mis en évidence cette augmentation de la rétention d'arsenic avec la pression. Contrairement à ces auteurs, Figoli *et al.* (2010) ont, quant à eux, observé avec la membrane NF90 que l'augmentation de la pression n'améliorait pas la rétention de l'arsenic dans leur gamme de pression de 2 à 12 bars. Ils ont, par ailleurs, observé une baisse de la rétention de l'arsenic avec l'augmentation de la température de 15 à 40°C. Cette diminution de la rétention semble importante pour les températures de 15 à 25 et faible lorsque les températures varient de 25 à 40°C, notamment avec la membrane NF30. Selon eux cette diminution serait liée à l'augmentation de la diffusion de l'arsenic lorsque la température augmente.

Quant à la composition de la solution d'alimentation, l'étude de Nguyen *et al.* (2009) a montré que la présence d'ions plus mobiles (Cl^- et HCO_3^-) favorisait à la fois l'élimination des espèces d'As (V) monovalentes et divalentes alors que le SO_4^{2-} , moins mobile, réduisait l'élimination de l'arséniate monovalent. Cette même conclusion a été tirée par Saitua *et al.* (2011), qui a montré que la rétention de HAsO_4^{2-} augmentait en présence des ions plus mobiles tels que HCO_3^- , F^- , Cl^- et NO_3^- , ce qui compensait la décroissance exercée par SO_4^{2-} moins mobile. Ces auteurs ont également conclu que la rétention d'arsenic dans une solution à multiples espèces chimiques pouvait être significativement différente de celles qui ont un seul sel. Ils ont, par ailleurs, mis en évidence que la membrane exerçait la même sélectivité pour la rétention d'Arsenic d'une eau souterraine artificiellement contaminée à l'Arsenic qui a la même composition chimique qu'une eau souterraine naturelle contaminée. En somme, la membrane NF peut significativement éliminer l'arsenic de la source d'eau contaminée mais son efficacité

dépend des conditions opératoires et de la composition initiale de l'eau à traiter mais aussi de la membrane utilisée.

II.5.4. Application de l'OI dans l'élimination de l'As de l'eau

L'OI peut permettre un taux d'élimination élevé (99%) d'arsenic (Gholami *et al.*, 2006). Cependant, comme les membranes de NF, les taux de rétention d'As (V) restent nettement supérieurs à ceux d'As (III). Il faut donc l'oxyder en As (V) ou élever le pH de la solution afin d'améliorer sa rétention (Ning, 2002). Akin *et al.* (2011) ont étudié l'influence des paramètres opératoires sur la rétention d'As et trouvé que la rétention ne dépendait pas de la concentration initiale d'arsenic mais plutôt du pH et de la pression opératoire. Selon eux, le pH est un paramètre important dont dépend l'élimination de différentes espèces d'arsenic (As (III) et As (V)). Chang *et al.* (2014) ont observé que la rétention de l'As (III) était presque constante lorsque le pH variait de 4 à 9, en revanche pour des pH supérieurs à 9, ils ont noté une augmentation de la rétention. Kang *et al.* (2000) ont aussi constaté que le pH de la solution affectait l'élimination de l'arsenic en OI et que l'effet était beaucoup plus élevé pour l'As (III) que pour l'As (V). Les tendances similaires ont été obtenues par d'autres chercheurs (Brandhuber & Amy, 1998 ; Oh *et al.*, 2000 ; Geucke *et al.*, 2009). Quant à la pression opératoire, Akin *et al.* (2011) ont observé une augmentation de la rétention d'As (V) et d'As (III) avec l'augmentation de la pression.

L'effet des charges des membranes sur l'élimination de l'arsenic a été étudié par Yoon *et al.* (2009). Leur étude a montré une rétention importante d'oxyanion d'As (V), tandis que l'élimination de l'As (III), en dessous de pH 10, était faible en raison de l'existence des espèces d'As (III) non chargées en solution. Walker *et al.* (2008) ont montré que, la présence de l'As(III) jouait un rôle important pour l'élimination de l'arsenic total de l'eau afin d'atteindre la norme de potabilité. Ils ont ainsi constaté que l'efficacité de l'élimination de l'arsenic baisse à moins de 50% lors que l'As (III) était l'espèce dominante.

En somme, les membranes OI peuvent efficacement être utilisées pour l'élimination de l'arsenic de l'eau. A l'instar des membranes NF, l'efficacité de la membrane OI est fonction des conditions opératoires du système mais, elle est peu influencée par la composition initiale de l'eau à traiter.

CONCLUSION

Ces dernières années, les nombreuses études menées dans la mise en œuvre de technologies pour l'élimination de l'arsenic de l'eau en vue d'atteindre la réglementation en vigueur, ont orienté les choix sur les technologies membranaires. Ces technologies notamment la NF et l'OI sont capables d'éliminer l'arsenic particulaire et dissous de l'eau. Elles permettent d'atteindre des taux d'élimination de plus de 99% d'arsenic total. Cependant, les études réalisées jusqu'à présent ont démontré un taux de rétention d'As (III) relativement faible. De plus, la plupart de ces études ont été réalisées sur des eaux synthétiques (eaux reconstituées en laboratoire) qui ont une composition physico-chimique parfois très éloignée de celle des eaux brutes naturelles rencontrées. L'évaluation de l'efficacité réelle d'un système de traitement membranaire sur une eau brute naturelle contaminée à l'arsenic est donc très intéressante. Dans les prochains chapitres, il sera présenté la démarche méthodologique adoptée pour le développement d'un procédé membranaire pour la potabilisation d'une eau brute naturellement contaminée à l'arsenic collectée dans la région nord du Burkina Faso.

PARTIE B : MATERIEL & METHODES

Chapitre III : ZONE D'ETUDE

INTRODUCTION

Le développement d'un système de traitement adapté à une source d'eau dans une région donnée nécessite une bonne connaissance de la composition de l'eau à traiter. La composition de l'eau, quant à elle, dépend de divers facteurs physiques, chimiques et biologiques qui interagissent sur la ressource. Ce chapitre donne un bref aperçu de quelques caractéristiques physiques de notre zone d'étude ainsi qu'un aperçu de la qualité physico-chimique des puits et forage de la région et leur impact sur la santé des populations.

III.1. Cadre géographique et climatologique

III.1.1. Cadre géographique

Situé dans la boucle du Niger entre les latitudes 9°200' et 15°540 Nord et les longitudes 2°200' Est et 5°300' Ouest, le Burkina Faso s'étend sur une superficie de 274.200 km² et est limité au Nord et à l'Ouest par le Mali, au Nord-Est par le Niger, au Sud-Est par le Bénin et au Sud par le Togo, le Ghana et la Côte d'Ivoire. Notre zone d'étude qui correspond au département de Ouahigouya, est située dans la région nord du Burkina Faso plus précisément dans la province du Yatenga. Ce département était composé jusqu'en 2006 d'une population de 122.677 habitants (Ministère de l'Economie et du Développement, 2007). Le relief est peu marqué et caractérisé par une vaste pénéplaine avec une altitude d'environ 250 à 300 m (Gamsonré, 2003). La végétation est constituée de steppe. Il n'existe pas de rivières pérennes dans la zone. Les principales activités de la population sont l'agriculture et l'élevage qui constituent de ce fait les principales sources de revenu des ménages.

III.1.2. Cadre climatique

Le climat au Burkina Faso est à dominante sahélienne avec une zone plus humide au Sud. Ce climat est subdivisé en trois principales zones climatiques en fonction de la pluviométrie moyenne annuelle, la zone sahélienne au Nord (300- 600 mm/an), la zone sub-sahélienne (ou soudano-sahélienne) au centre (600-900 mm/an) et la zone nord soudanienne au Sud (900-

1200mm/an). Ce climat se caractérise par une saison sèche qui dure 5 mois à 9 mois et une saison des pluies de 3 à 7 mois, bien distinctes. Le nombre de jours pluvieux varie de 40 à 80 jours. Les températures moyennes journalières sont de 27 à 28°C ; ce qui favorise une forte évaporation (0,5 à 1cm par jour) (DGRE, 2001). Notre zone d'étude se trouve dans la zone climatique sahélienne.

III.2. Géologie et hydrogéologie de la région

III.2.1. Cadre géologique

Notre zone d'étude comme la majeure partie du territoire Burkinabé est constituée de socle paléoprotérozoïque formé au cours de l'orogénèse éburnéenne (2200-2000 Ma) (Bessoles 1977 ; Lemoine, 1988 ; Boher *et al.* 1992, Castaing *et al.* 2003) et qui contient des ceintures de roches vertes birimiennes et des rides granitiques (figure 3.1) (Naba 1999, Sattran & Wenmenga 2002, Kagambèga 2005).

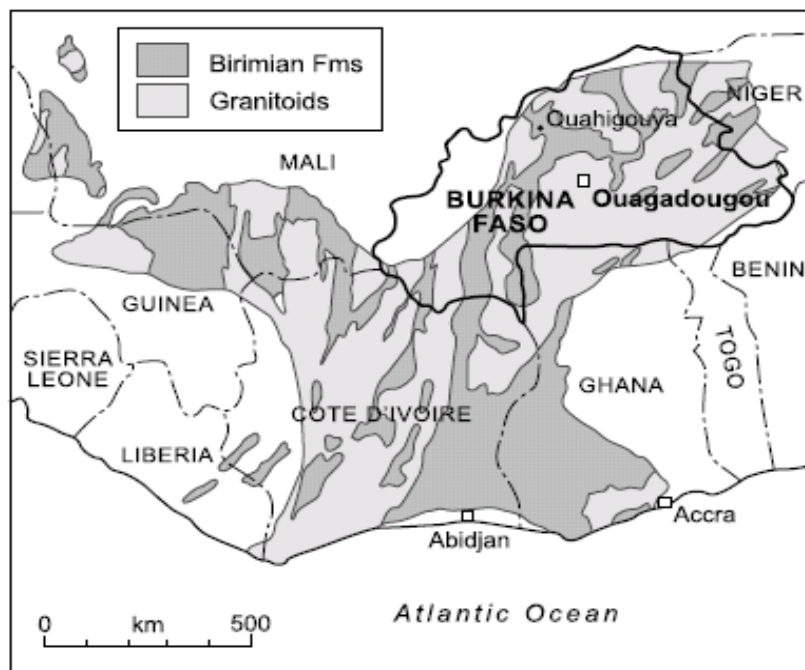


Figure 3.1 : Carte géologique simplifiée du Craton Ouest Africain montrant les formations birimiennes et les granitoïdes éburnéennes (Smedley *et al.*, 2007).

Ces ceintures de roches vertes birimiennes sont formées de séquences volcano-sédimentaires et volcaniques basiques à ultrabasiques (Ilboudo & Wenmenga, 2009). Elles se composent de schiste et de schiste graphitique avec quartzite, andésite, metabasalte et de tuf ainsi que tonalites

intrusives (datée de 2194 ± 4 Ma), gabbros et diorites quartz (Gamsonré, 2003; Sattran & Wenmenga, 2002). Les ceintures de roches vertes sont le contexte privilégié de concentration de métaux précieux et de métaux de base. Il y est observé des minéralisations aurifères et des minéralisations sulfurées massives. Ces minéralisations sulfurées comprennent les pyrites, les arsénopyrites et les chalcopyrites (Gamsonré, 2003).

III.2.2. Cadre hydrogéologique

La région nord du Burkina Faso est caractérisée par un climat sahélien marquée par une pluviométrie de 300 - 600 mm par an. Dans ces conditions arides, les ressources en eau sont limitées et les populations sont fortement dépendantes des eaux souterraines pour leurs besoins en eau. Ces eaux souterraines sont soit captées par les puits traditionnels soit par les forages. Les puits traditionnels ont en général moins de 25 m de profondeur (COWI, 2005) et les eaux y sont en faible quantité et n'y sont pas toujours pérennes. Les forages, quant à eux, sont généralement plus profonds (plus de 50 à 125 m) et captent majoritairement les eaux des fractures du substratum (COWI, 2005). Les eaux de forage sont plus abondantes et constituent la principale source d'eau domestique des populations rurales.

III.3. Qualité de l'eau de la région et impact sanitaire

III.3.1. Qualité de l'eau

Selon COWI (2005), on observe une différence significative entre la composition chimique des eaux de puits et celle des eaux de forages. Les eaux de puits de cette zone sont acides (pH varie de 5,18 à 7,03) et faiblement minéralisées (conductivité comprise entre 40 et 201 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Ces eaux sont oxygénées (oxygène dissous varie de 1,4 à 4,5 mg/L), avec Ca- HCO_3 ou Ca-Mg-Na- HCO_3 comme ions dominants et présente une faible concentration en nitrate (0,05 - 5,5 mg/L). Les concentrations de la plupart des éléments traces sont faibles. En ce qui concerne l'arsenic, les concentrations dans ces puits varient de 0,5 à 6,1 $\mu\text{g}/\text{L}$ avec une médiane de 1,5 $\mu\text{g}/\text{L}$. Les eaux de forage, quant à elles, ont un pH qui tend vers la neutralité (compris entre 5,77 et 7,78 et une médiane de 7,14) et une minéralisation plus importante (conductivité compris entre 54 et 1765 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et une médiane de 369 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Elles sont pour la plupart oxygénées (oxygène dissous compris entre 0,1 et 5,8 mg/L). Concernant l'arsenic, ses concentrations sont beaucoup plus variables et comprises entre 0,5 et 1630 $\mu\text{g}/\text{L}$ avec une médiane de 15 $\mu\text{g}/\text{L}$. L'arsenic se présente dans ces eaux (puits et forages) presque généralement sous sa forme arséniate [As (V)].

D'autres études ont également rapportés des fortes concentrations d'arsenic dans les eaux de cette région. Smedley et al. (2007) ont trouvé que près de 50% des 45 échantillons de puits et forages analysés ont une concentration supérieure à 10 µg/L. Somé et al. (2012), quant à eux, ont trouvé que 52% des 31 échantillons d'eau souterraine étudiés renfermaient des concentrations de plus de 10 µg/L. Enfin, les concentrations d'arsenic variant de 1 à 87,8 µg/L ont été également enregistrées par Nzihou *et al.* (2013) dans la même région. Selon Smedley *et al.* (2007), ces fortes concentrations d'arsenic dans les eaux souterraines proviennent de la minéralisation aurifère dans les roches volcano-sédimentaires birimiennes et de l'altération des minéraux sulfurés (pyrites, les arsénopyrites et les chalcopyrites) (figure 3.2).

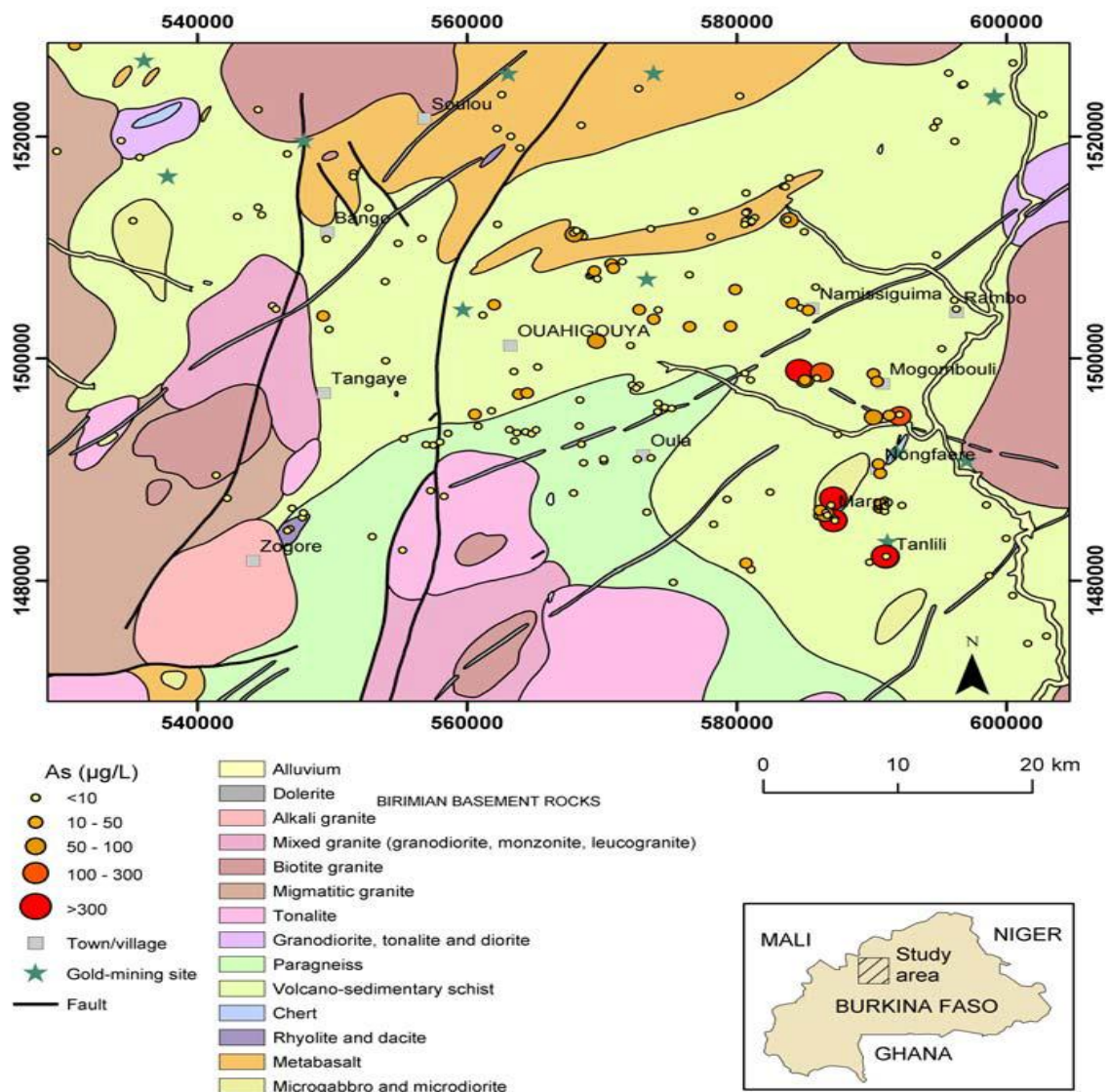


Figure 3.2 : Carte géologique de la région de Ouahigouya, montrant les concentrations d'arsenic dans des échantillons d'eaux de puits et forages (Smedley *et al.*, 2007).

III.3.2. Impact sanitaire

L'impact sanitaire de l'arsenic dans cette région a été mis en évidence par COWI (2005). En effet, ils ont identifiés des cas de mélanoses, de kératoses et de tumeurs chez les patients de trois villages où des fortes concentrations d'arsenic ont été retrouvées dans les eaux. Ouedraogo (2006) a également rapporté dans ces travaux deux décès attribués à la consommation d'eau contaminée à l'arsenic dans la zone. Quant à Somé et al. (2012), ils ont mis en évidence que respectivement 29,3% et 46,3% des 240 personnes étudiées dans 20 villages de la région étaient affectés par la mélanose et par la kératose. D'après ces auteurs ces problèmes de santé liés à l'arsenic proviennent des eaux consommées. Puisque 52% des échantillons d'eaux analysés avaient des concentrations d'arsenic supérieures à 10 µg/L alors qu'aucune trace d'arsenic n'avait été trouvée dans les échantillons de tomates, de choux et de pomme de terre. Nzihou *et al.*, 2013 ont aussi mis en évidence les risques sanitaires liés à l'arsenic dans cette région. Leur étude a montré que pour les concentrations d'arsenic comprises entre 1 et 87,8 µg/L, la majorité des populations dans la région nord du Burkina Faso est confronté à un risque de maladies liées à l'arsenic (cancérogènes ou non).

CONCLUSION

La revue des travaux menés sur la zone d'étude montre que le contexte climatique de la région est difficile et ne favorise pas l'existence d'eaux de surface pérennes. Les eaux souterraines qui sont les principales sources d'approvisionnement en eau des populations de la région présentent d'énormes risques sanitaires liés notamment à la présence d'arsenic en concentration élevée. Des cas d'intoxication des populations et de nombreux cas de maladies (mélanose et kératose) ont été identifiés au sein de différents villages. Cependant jusqu'à ce jour, à notre connaissance, aucun procédé de traitement n'a été proposé pour l'élimination de l'arsenic des eaux contaminées.

Chapitre IV : ETUDE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Dans le souci de mettre en œuvre un procédé de traitement des eaux contaminées à l'arsenic de la région nord du Burkina Faso, un certain nombre de matériel et de méthodes a été utilisé. Dans ce chapitre est présenté le dispositif expérimental, l'ensemble des tests de filtration menés et les méthodes d'analyse utilisées au laboratoire Eau, Dépollution, Ecosystème et Santé (LEDES) de la Fondation 2iE de juillet 2014 à septembre 2015.

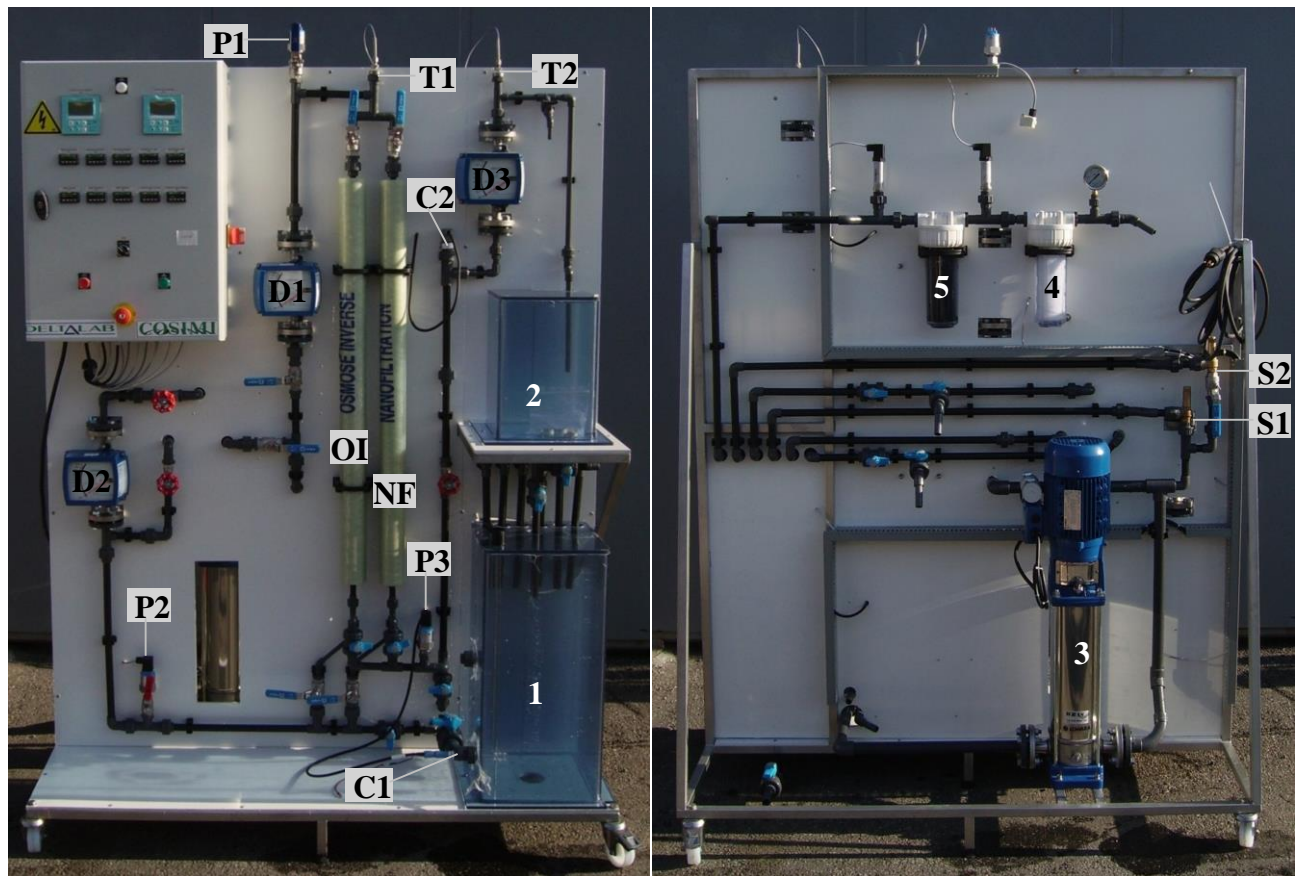
IV.1. Dispositif expérimental

IV.1.1. Description du pilote

L'étude expérimentale a été menée au moyen d'une unité pilote d'osmose inverse et de nanofiltration MP72 (figure 4.1) fourni par la société Deltalab/COSIMI dans le cadre du projet INOV-Eau. Ce pilote est constitué de :

- une cuve d'alimentation (**1**) et une cuve de recueil de perméat (**2**) en polychlorure de vinyle (PVC) de capacité respective de 100 L et 20 L ;
- une électropompe centrifuge multicellulaire haute pression (**3**), LOWARA 3SV19F022M (230 V – 50 Hz – 2,2 kW), qui permet la circulation du fluide d'alimentation dans tout le pilote ;
- deux filtres à cartouche : un filtre de 25 μm (**4**) et un filtre à charbon actif (**5**) pour la préfiltration ;
- deux soupapes de sécurité **S1** et **S2** du circuit PVC tarée respectivement à 14 bars et 5 bars ;
- trois capteurs de pression : un en entrée du module (**P1**, côté alimentation) et un autre en sortie du module (**P2**, côté retentât) et un autre en sortie du perméat (**P3**) ;
- trois débitmètres (D1, D2 et D3) à section variable de type KROHNE H250/RR/M9/ESK pour la mesure respective des débits d'alimentation (Q_A : 100 - 1000 L/h), du retentât (Q_R : 100 - 1000 L/h) et du perméat (Q_P : 16 - 160 L/h) ;
- deux sondes de mesure de conductivité pour la mesure de la conductivité en sortie perméat (**C2**) et au niveau de la cuve d'alimentation (**C1**) ;
- deux sondes de mesure de température en entrée du module (**T1**) et en sortie du perméat (**T2**) ;

- deux modules membranaires spiralés de superficie 2,6 m² : une d’osmose inverse (**OI**) (TW30-2540) et l’autre de nanofiltration (**NF**) (NF270-2540).



(A) : Vue avant

(B) : Vue arrière

Figure 4.1 : Unité pilote de filtration membranaire de NF et OI (Source : Deltalab/COSIMI).

IV.1.2. Module membranaire

Le module membranaire spiralé utilisé a une longueur de 1016 mm et une largeur de 61 mm (figure 4.2). Il est constitué d’une feuille poreuse souple (11) placée entre deux membranes planes (10). Le « sandwich » réalisé est scellé sur trois de ses bords (12). Le côté ouvert est scellé au tube cylindrique collecteur (3) de part et d’autre de la génératrice percée de trous. Plusieurs « sandwichs » sont fixés, séparés les uns des autres par un espaceur en plastique souple (9). Le fluide à traiter circule dans l’espaceur (9) ; la feuille poreuse (11) assure le drainage du perméat vers le collecteur axial (3).

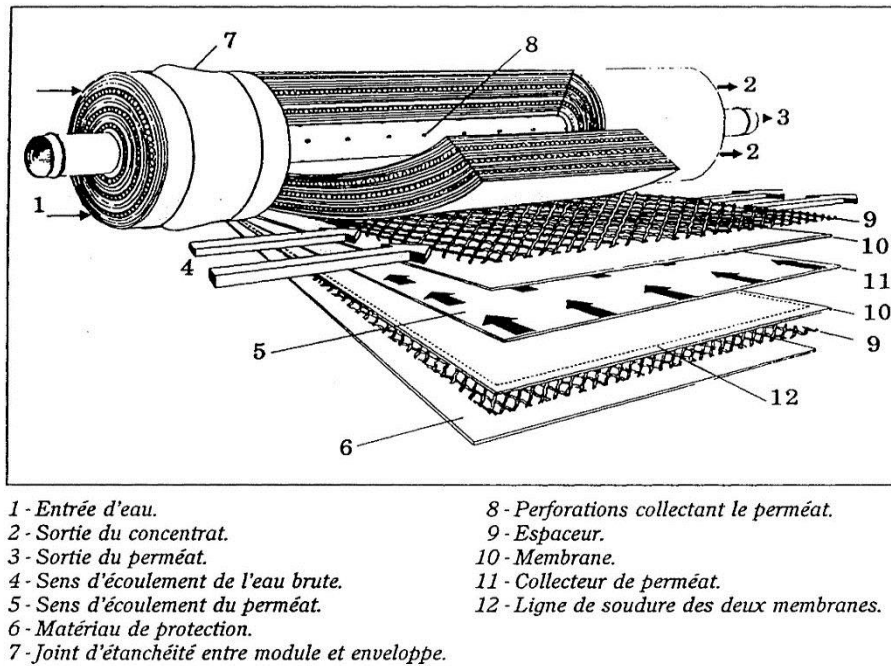


Figure 4.2 : Module spiralé (Source : Deltalab/COSIMI).

IV.1.3. Membranes utilisées

Deux membranes commerciales de type Filmtec ont été utilisées dans cette étude. Il s'agit d'une membrane de nanofiltration (NF270) et d'une membrane d'osmose inverse (TW30). La membrane Filmtec est une membrane composite à film mince (Thin-Film Composite (TFC)) composée de trois couches: une couche support en polyester (120 μm), une couche intercalaire microporeuse en polysulfone (40 μm) et une couche barrière (couche active) ultra mince de polyamide sur la surface supérieure (0,2 μm). Le tableau IV.1 présente les caractéristiques principales des membranes utilisées.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des membranes utilisées (Données Dow Filmtec).

Membrane	Température maximale	Pression maximale (bar)	Gamme de pH	Taux de rétention en sel (%)
NF270-2540	45	41	2 - 11	NaCl 80 ; CaCl ₂ 50 ; MgSO ₄ 99,3
TW30-2540	45	21	2 - 11	NaCl 99,5

Tests de rétention des sels réalisés dans les conditions suivantes : 2000 mg/L concentration des solutés ; 25°C ; taux de conversion de 15%, pression de 3,5 bars NF270 et 15,5 bars TW30 ; pH 8.

IV.2. Expérimentations

IV.2.1. Solutions d'alimentation

Deux types d'eau ont été utilisés dans les différents tests de filtration comme solutions d'alimentation : une eau synthétique et une eau brute naturelle.

IV.2.1.1. Eau Synthétique

L'eau synthétique a été reconstituée en laboratoire à partir du mélange d'eau pure de résistivité 15 M Ω .cm avec l'oxyde d'arsenic III (As₂O₃) de pureté 99,95 - 100,05% et/ou l'oxyde d'arsenic V (As₂O₅) de pureté 99,95 - 100,05% fourni par Sigma Aldrich, associé(s) ou non à un ou plusieurs sel(s) en fonction du test à réaliser.

IV.2.1.2. Eau brute naturelle

L'eau brute naturelle a été prélevée le 26 mai 2015 au niveau du forage de coordonnées, latitude 13°24'15,3'' N et longitude 02°09'05,2'' W, du village de Tanlili. La composition physico-chimique de cette eau est donnée dans le chapitre VIII.

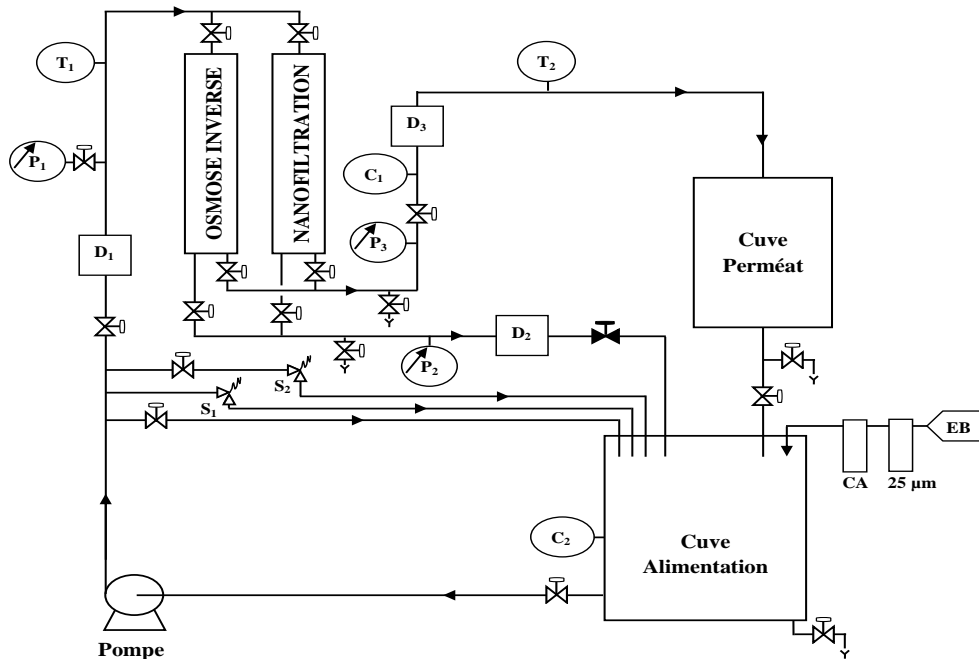
IV.2.2. Protocole de filtration

Dans la cuve d'alimentation de l'unité pilote (figure 4.3), un volume d'eau de 20 L à traiter a été introduit. L'eau a été ensuite envoyée dans le module de filtration à l'aide de la pompe haute pression. La pression transmembranaire a été ajustée grâce à la vanne de régulation située en sortie du module. Les capteurs de pression situés en entrée et sortie du module, et, en sortie perméat ont permis d'indiquer respectivement les pressions d'entrée (pression d'alimentation, P_A), de sortie (pression du retentât, P_r) et la pression au niveau du perméat ou filtrat (P_p). La pression transmembranaire (PTM) a été alors calculée à partir de la relation 2.3 :

$$PTM = \frac{P_A + P_r}{2} - P_p$$

Les différents débitmètres ont permis d'indiquer les débits d'alimentation, de retentât et de perméat. L'unité pilote a fonctionné soit en mode recirculation c'est-à-dire que le perméat et le retentât ont été ramenés dans la cuve d'alimentation afin de maintenir une concentration d'alimentation constante, soit, en mode concentration dans ce cas seul le retentât était ramené à la cuve d'alimentation. Le mode de filtration à travers le module était de type tangentiel. Après

chaque test, la membrane a été lavée par circulation d'eau pure. La perméabilité à l'eau a été régulièrement contrôlée afin de s'assurer de l'intégrité de la membrane tout au long de notre étude.



D₁, D₂, D₃ : débitmètres ; P₁, P₂, P₃ : Capteurs de pression ; T₁, T₂ : Sondes de température ;
C₁, C₂ : Sondes de mesure de conductivité ; S₁, S₂ : Soupapes de sécurité 14 et 5 bars
CA : Filtre à charbon actif ; EB : Eau brute

Figure 4.3 : Schéma de principe de l'unité pilote (Source : Deltalab/COSIMI).

IV.2.3. Caractérisation des membranes

IV.2.3.1. Perméabilité à l'eau

La perméabilité à l'eau (L_p) de chaque membrane a été déterminée à partir de la pente de la représentation graphique du flux du perméat (J_v) en fonction de la pression opératoire (ΔP) (loi de Darcy). Pour ce faire, l'eau pure de résistivité 15 M Ω .cm a été utilisée comme solution d'alimentation. La pression opératoire a été modifiée de 1 à 2,5 bars pour la membrane de nanofiltration et de 2 à 8 bars pour la membrane d'osmose inverse. La formule de calcul de la perméabilité est donnée par l'équation 2.4. Le calcul du flux d'eau produit a été ramené à une température 25°C à partir de la formule suivante :

$$J_{P-X^\circ C} = J_{P-T} \cdot k_T \quad (4.1)$$

$$k_T = \frac{\mu_T}{\mu_{X^\circ C}} \quad (4.2)$$

Avec, k_T le facteur de correction de la température ; μ_T et $\mu_{X^\circ C}$ les viscosités dynamiques (en Pa.s) à T , la température de travail, et à X , la température de référence (prise égale à 25°C). J_{P-T} et $J_{P-X^\circ C}$ les flux de perméat (en L.h⁻¹.m⁻²) à T , la température de travail, et à X , la température de référence (prise égale à 25°C).

IV.2.3.2. Rétention des sels individuels

Un volume de 20 L de solution d'alimentation préparée à partir de NaCl, puis de CaCl₂ et de MgSO₄ à une concentration de 2 g/L a été filtré au travers du module. Ce test de filtration a été réalisé en mode recirculation. La pression appliquée variait de 1 à 2,5 bars pour les membranes de nanofiltration et de 2 à 8 bars pour les membranes d'osmose inverse. Le pH n'a pas été ajusté et était de 6,1 ; de 5,8 et de 6,4 pour la solution de NaCl, CaCl₂ et MgSO₄ respectivement. Le débit de perméat a été mesuré pour chaque valeur de pression. Le flux de perméation et le taux de rétention de chaque sel ont été obtenus à partir des relations 2.1 et 2.2 respectivement. La conductivité des solutions a été considérée pour le calcul des taux de rétention des sels.

IV.2.3.3. Rétention des ions

Le test de rétention des ions Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻ a été conduit dans un mélange de solution de CaCl₂ et MgSO₄ à 1 g/L chacune. Les pressions opératoires pour la NF270 et la TW30 sont identiques à celles du test de rétention des sels individuels. Le pH du mélange était de 6,2. Les méthodes de détermination de la concentration des ions Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻ dans l'alimentation et le perméat sont données dans la section IV.3.2. Le taux de rétention de chaque ion a été déterminé.

IV.2.4. Comparaison des performances de NF270 et TW30 sur la rétention d'As

IV.2.4.1. Influence de la pression opératoire et du taux de conversion

Pour étudier l'influence de la pression et du taux de conversion (Y) sur l'élimination de l'arsenic, des solutions mères de 1 g/L d'arsenic ont été préparées en laboratoire à partir d'eau pure et d'oxyde d'arsénite (As₂O₃) ou d'oxyde d'arséniate (As₂O₅).

$$(Y = 100 \times \frac{Q_p}{Q_A}) \quad (4.3)$$

Avec, Q_p et Q_A respectivement les débits de perméat et d'alimentation.

Les solutions initiales de 100 µg/L d'As (III) et 200 µg/L d'As (V) pour les tests ont été obtenues par dilution des solutions mères avec de l'eau pure. Ces concentrations ont été choisies en tenant compte des ratios des concentrations d'As (III) et (V) dans les eaux souterraines de la région. Les valeurs de pression opératoire pour les tests étaient de 1, 2 et 3 bars pour la NF270 et de 2, 4 et 6 bars pour la TW30. Pour chaque valeur de pression le taux de conversion a été pris égal à 10, 30, 50, 70 et 90% pour les deux membranes. La concentration initiale d'arsenic dans la cuve d'alimentation a été maintenue constante en recirculant le perméat et le retentât. Le pH n'a pas été ajusté après préparation de la solution. Les échantillons de perméat ont été prélevés et le flux d'eau mesuré pour chaque valeur de pression et de taux de conversion. Les concentrations d'As (III) et d'As (V) ont été déterminées par voltampérométrie (cf. IV.3.1.). La pression optimale est prise égale à celle pour laquelle la concentration d'arsenic obtenue dans le perméat est la plus basse possible (idéalement inférieure à 10 µg/L) et le taux de conversion le plus grand possible.

IV.2.4.2. Influence du pH, de la concentration initiale d'As et de la force ionique

L'influence du pH, de la concentration initiale d'As et de la force ionique sur la performance des membranes NF270 et TW30 pour la rétention d'As (III) et d'As (V) a été aussi étudiée. Les conditions opératoires des différents tests réalisés sont consignées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Conditions opératoires pour les différents tests.

	Paramètres					
		Pression	Taux de conversion	pH	Concentration d'As	Conductivité
Influence du pH	NF220	2 bars	70%	4 ; 7 et 10	As (III) : 100 µg/L As (V) : 200 µg/L	ND
	TW30	6 bars				
Influence de la concentration d'As	NF220	2 bars	70%	7 et 10	As (III) : 50 ; 100 ; 150 µg/L As (V) : 100 ; 500 ; 1000 µg/L	ND
	TW30	6 bars				
Influence de la force ionique	NF220	2 bars	70%	7 et 10	As (III) : 100 µg/L As (V) : 500 µg/L	150; 500 et 1000 µS/cm
	TW30	6 bars				

ND : non déterminé ; pH ajusté avec HNO₃ ou NaOH à 1 N ; Conductivité ajusté à l'aide d'une solution de NaCl

Les échantillons de perméat ont été prélevés et le flux d'eau mesuré pour chacun des tests. Les concentrations d'As (III) et (V) ont été déterminées. Le pH optimal est celui pour lequel la concentration d'As (III) et (V) obtenue dans le perméat est inférieure à 10 µg/L.

IV.2.5. Contribution des différents mécanismes dans la rétention d'As

De manière générale, l'élimination d'un soluté par les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse se fait à travers les mécanismes d'exclusion stérique et d'exclusion électrostatique (exclusion de Donnan). L'objectif donc de cette partie est d'étudier la contribution de chaque mécanisme dans l'élimination d'As (III) et d'As (V). Pour ce faire, les performances d'élimination par les membranes NF270 et TW30 des différentes espèces d'arsenic ont été étudiées à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (pie) de la membrane.

IV.2.5.1. Détermination de la charge de surface des membranes

La charge de surface des membranes a été estimée grâce à l'étude de l'évolution de la rétention des ions K^+ et Cl^- d'une solution de KCl à 0,01 M en fonction du pH. Pour ce faire, le pH de la solution d'alimentation a été ajusté de 2,5 à 9 à l'aide d'une solution HNO_3 ou NaOH (1 N). Les ions K^+ et Cl^- ayant pratiquement le même coefficient de diffusion (respectivement 1,96 et 2,03 (10^{-9} m²/s)) et même rayon hydraté (respectivement 3,31 et 3,32 Å) (Nightingale, 1959), en l'absence de l'exclusion électrostatique, le taux de rétention de ces ions par une membrane doit être pratiquement identique. Ainsi, lorsque la membrane sera chargée positivement le taux de rétention de K^+ aura tendance à être plus élevé que celui de Cl^- et inversement lorsque la membrane sera chargée négativement. La valeur de pH pour laquelle le taux de rétention de K^+ sera égal à celui de Cl^- sera par conséquent le point où la charge de la membrane s'annule, c'est-à-dire, le point isoélectrique de la membrane utilisée.

IV.2.5.2. Mécanisme d'élimination d'As (III) et As (V)

Pour étudier le mécanisme de rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30, une solution de 100 µg/L d'As (III) et 200 µg/L d'As (V) a été filtrée séparément sur les membranes NF270 et TW30 à des pressions respectives de 2 et 6 bars. Le pH de la solution a été pris égal à 2,5 ; 3,3 et 7 pour la membrane NF270 et égal à 2,5 ; 4,3 et 7 pour la membrane TW30. Les concentrations d'As (III) dans le perméat et le flux d'eau à chaque valeur de pH ont été déterminés.

IV.2.6. Performance du procédé sur l'eau brute naturelle

IV.2.6.1. Caractérisation de l'eau brute naturelle

Pour effectuer la caractérisation de l'eau brute naturelle utilisée dans cette étude, un échantillon préalable d'un volume de 100 L d'eau de forage fortement arsénisée a été prélevé dans le village de Tanlili. Le pH, le potentiel redox, la conductivité électrique et l'oxygène dissous de cette eau ont été mesurés in situ. Les autres paramètres analysés ainsi que leur méthode d'analyse sont présentés dans la section IV.3.2.

IV.2.6.2. Application du procédé membranaire au traitement de l'eau brute naturelle

Les essais sur l'eau brute ont été réalisés avec la membrane TW30. Différents tests ont donc été menés pour étudier la performance de cette membrane sur l'eau collectée.

- Evolution du flux de perméation en fonction du temps

L'étude de l'évolution du flux de perméation en fonction du temps a été effectuée en filtrant notre échantillon d'eau brute pendant 20 h avec la membrane TW30 à une pression de 6 bars et un taux de conversion de 70%. Le flux d'eau produit a été mesuré dès le début de l'expérimentation toutes les 5 mn pendant les 30 premières minutes, puis toutes les 30 mn pendant les 5 premières heures et enfin chaque 1 h pour les autres heures restantes.

- Influence de la pression opératoire et du taux de conversion

Des tests sur l'influence de la pression opératoire et du taux de conversion sur la rétention de l'arsenic ont été repris sur notre échantillon d'eau brute naturelle afin de voir leur effet sur une eau brute naturelle. Pour cela, les valeurs de pression opératoire ont été prises égales à 4 et 6 bars. Pour chaque valeur de pression, les taux de conversion de 50, 70 et 90% ont été considérés. La concentration initiale d'arsenic dans la cuve d'alimentation a été maintenue constante en recirculant le perméat et le retentât. Les échantillons de perméat ont été prélevés et le flux d'eau mesuré pour chaque valeur de pression et de taux de conversion. Les concentrations d'arsenic ont été déterminées.

- Influence du facteur de concentration

L'influence du facteur de concentration (FC) sur la concentration de l'arsenic dans le perméat a été également suivi afin d'étudier la possibilité de recirculer le retentât et réduire ainsi le volume d'eau à rejeter. Pour ce faire nous avons travaillé en mode concentration c'est-à-dire que le retentât a été renvoyé à la cuve d'alimentation alors que le perméat a été recueilli. Les différents facteurs de concentration ainsi que les volumes (V) d'eau d'alimentation qui ont été utilisés sont présentés dans le tableau IV.3.

$$FC = \frac{V_{\text{alimentation}}}{V_{\text{alimentation}} - V_{\text{perméat}}} \quad (4.4)$$

Tableau IV.3 : Valeurs de facteur de concentration et les volumes d'eau utilisés.

Facteur de concentration	1	1,5	2	2,5	3
Volume alimentation initial (L)	55	55	55	55	55
V_{alimentation} – V_{perméat} (L)	55	36,66	27,5	22	18,33

V : volume

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

IV.3. Méthodes analytiques

IV.3.1. Méthode de détermination de l'arsenic

La détermination de l'arsenic dans les échantillons d'eau a été effectuée par voltampérométrie (ou voltammétrie) à redissolution anodique (en anglais : Anodic Stripping Voltammetry, ASV) à électrode rotative en or à l'aide d'un voltampéromètre.

IV.3.1.1. Description du voltampéromètre

L'appareil de mesure de l'arsenic, le voltampéromètre 797 VA Computrace (figure 4.4) est muni d'un système contrôlé par ordinateur. Le logiciel 797 VA Computrace Software 1.2 permet de donner la concentration des échantillons directement en µg/L. L'appareil est constitué d'une cuve de mesure d'un volume de 50 mL dans laquelle plonge trois électrodes.

L'électrode travail, électrode à disque rotative, qui contient une pastille d'or ; c'est elle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons.



Figure 4.4 : Voltampéromètre relié à un ordinateur de contrôle.

L'électrode de référence possède un potentiel spécifique et constant, et, permet de contrôler le voltage de l'électrode de travail. Elle est constituée d'un système de référence Ag/AgCl d'un diamètre de 1 mm (Ag/AgCl/KCl, concentration de KCl égale 3 mol/L) et d'une cuve d'électrolyte d'un diamètre de 3 mm qui a été remplie par une solution de NaCl à 3 mol/L. Enfin l'électrode auxiliaire, en carbone, qui assure le passage du courant et sa mesure.

IV.3.1.2. Principe de la méthode

La voltammétrie à redissolution anodique à électrode rotative en or peut être utilisée pour déterminer tous les métaux qui peuvent se déposer par électrolyse sur l'électrode en or. Cette méthode se déroule selon les étapes suivantes.

- Etape de préconcentration

Il s'agit de l'étape de dépôt et d'accumulation (préconcentration) du soluté (l'analyte) sur l'électrode de travail (électrode en or) à un potentiel constant et avec agitation continue de l'échantillon. L'analyte (Me^{n+}) est réduit (Me^0) et forme une couche métallique à la surface de

l'électrode en or selon l'équation 4.3. Cette étape peut durer d'une trentaine de secondes à quelques minutes.



- Etape de repos

C'est l'étape durant laquelle l'échantillon reste au repos sans agitation pendant 5 à 30 secondes au maximum. Cela traduit une chute du courant cathodique du fait du manque de convection. Néanmoins, le dépôt de faible quantité d'analyte est observé avant l'immobilisation complète de la solution. Cette étape permet une bonne répartition de l'analyte déposé à la surface de l'électrode de travail.

- Etape de redissolution

Elle consiste à la redissolution (stripping) par oxydation du soluté (équation 4.4) préalablement déposé vers les potentiels anodiques. C'est l'étape de mesure proprement dite. Cette étape est définie par la vitesse de balayage du potentiel qui correspond à la vitesse à laquelle le voltammogramme de redissolution anodique est enregistré.



Le balayage des potentiels à lieu, lorsque le potentiel de l'électrode contenant la couche métallique atteint le potentiel où le métal a été oxydé, il apparaît un courant anodique qui croît, passe par un maximum et diminue jusqu'à retrouver la valeur du courant résiduel. Il apparaît ainsi un pic sur le voltammogramme enregistré. Ce pic est caractérisé par le potentiel à son maximum (potentiel spécifique à l'oxydation du métal analysé). Le balayage des potentiels prendra fin dès lors que la couche métallique sera totalement oxydée afin de renouveler la surface de l'électrode.

IV.3.1.3. Protocole de détermination de l'As

La mesure proprement dite de l'arsenic dans les échantillons au voltampéromètre était précédée d'une étape de conditionnement électrochimique de l'électrode en or afin d'obtenir des tracés de courbes reproductibles. Le conditionnement de l'électrode a été réalisé chaque jour avant le début des mesures mais également lorsque le courant de base des mesures variait de manière

trop importante. La teneur d'As a été calculée par régression linéaire à partir du pic obtenu avec des ajouts dosés. La hauteur des pics (intensité maximale) a été utilisée dans les calculs.

- Mesure d'As (III)

Dans un échantillon de 19 mL d'eau à analyser a été ajouté successivement 1 mL d'acide citrique 1 mol/L et 0,1 mL d'acide éthylène diamine tétraacétique disodique dihydraté à 0,05 mol/L. Le pH du mélange était environ égal à 2. Le mélange a été placé dans la cuve de mesure du voltampéromètre et désoxygéné pendant 5 mn par purge avec le diazote à une vitesse d'agitation de la solution de 2000 tr/mn (tours par minute). Le pic d'As (III) était à 0,18 V. La détermination de l'arsenic a été faite par ajouts dosés. Ainsi, après enregistrement du voltamogramme de l'échantillon, deux ajouts de 1 mL de la solution standard d'As (III) à 100 µg/L ont été effectuées. La figure 4.5 donne un exemple présentation des résultats obtenus.

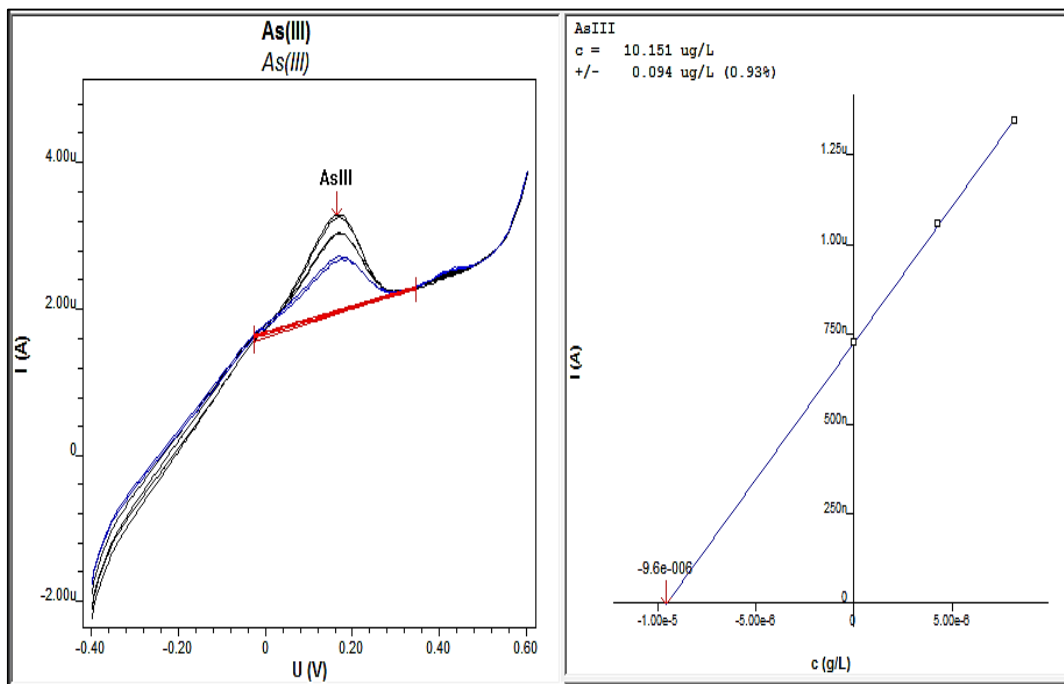


Figure 4.5 : Exemple d'analyse d'As (III) par voltampérométrie.

- Mesure d'As (V)

Dans un échantillon de 19 mL d'eau à analyser a été ajouté successivement 1 mL d'acide citrique 1 mol/L, 2 mL de NaCl à 1 mol/L et 0,4 mL d'une solution CaCl₂ + MgCl₂ à 1 mol/L. Le pH du mélange était environ égal à 2. Le mélange a été placé dans la cuve de mesure du voltampéromètre et désoxygéné pendant 5 mn par purge avec le diazote à une vitesse d'agitation de la solution de 2000 tr/mn. Le pic d'As (V) était à 0,14 V. La détermination de l'arsenic étant faite par la méthode d'ajouts standards. Ainsi, après enregistrement du voltamogramme de l'échantillon, deux ajouts de 1 mL de la solution standard d'As (V) à 100 µg/L ont été effectuées. Un exemple de présentation des résultats obtenus est donné par la figure 4.6.

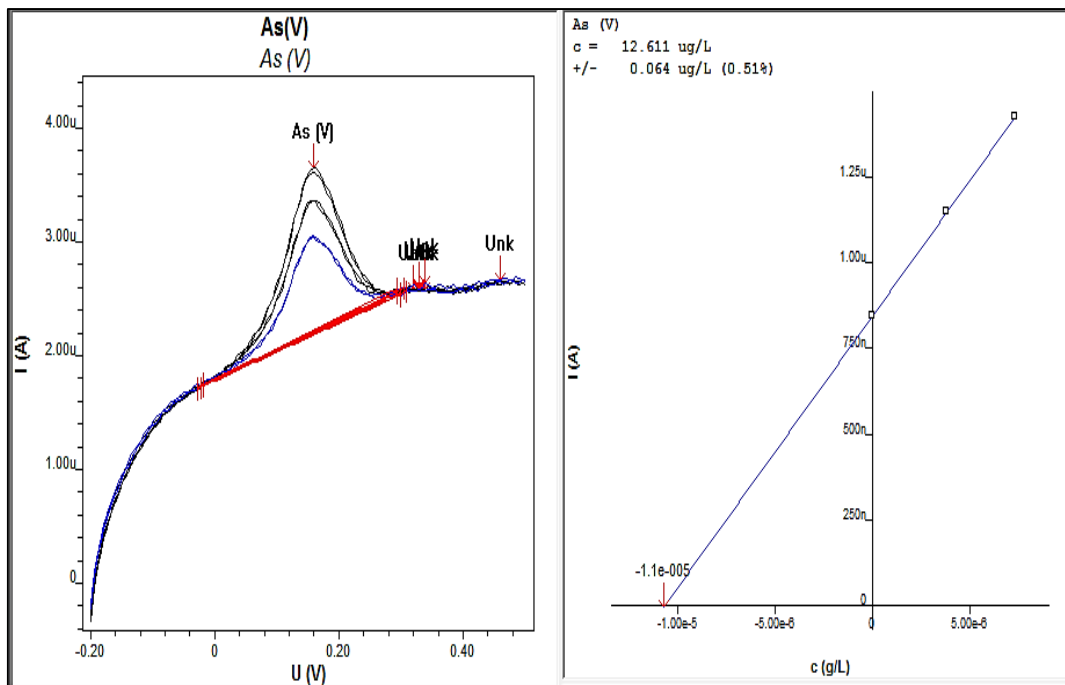


Figure 4.6 : Exemple d'analyse d'As (V) par voltampérométrie.

IV.3.2. Méthode d'analyse des autres paramètres

Les méthodes d'analyse des autres paramètres physico-chimiques sont consignées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Synthèse des méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux.

Paramètres	Méthodes	Appareils	Normes et références
pH	Electrométrie	WTW pH 3310	NF T 90-008
Potentiel redox (Eh)	Electrométrie	WTW pH 3310	NF T 90-008
Conductivité électrique (CE)	Electrométrie	WTW Cond 3110	NF EN 27888
Turbidité	Spectrophométrie	AL250T-IR	NF EN 27027
Oxygène dissous (O₂)	Electrométrie	WTW Oxi 3205	NF EN 25814
Potassium (K⁺)	Electrochimie	HANNA HI 4222	-
Calcium (Ca²⁺)	Complexométrie à EDTA	-	NF T 90-016
Magnésium (Mg²⁺)	Complexométrie à EDTA	-	Rodier (1996)
Chlorure (Cl⁻)	Chromatographie ionique	Methrom 792 Basic IC	NF EN ISO 10304-1
Hydrogénocarbonate (HCO₃⁻)	Titrimétrie	-	NF EN ISO 9963-1
Nitrate (NO₃⁻)	Méthode au Nitaver	DR5000 HACH LANGE	-
Sulfate (SO₄²⁻)	Chromatographie ionique	Methrom 792 Basic IC	NF EN ISO 10304-1
Orthophosphate (PO₄³⁻)	Méthode au Phosver	DR5000 HACH LANGE	-
Ammonium (NH₄⁺)	Méthode au Nessler	DR5000 HACH LANGE	-

PARTIE C : RESULTATS & DISCUSSION

Chapitre V : PERFORMANCE INITIALE DES MEMBRANES NF270 ET TW30

INTRODUCTION

La performance d'un procédé membranaire est directement associée aux propriétés de la membrane. Les informations sur la structure chimique de la membrane, ses propriétés de perméabilité et ses propriétés de surface sont importantes pour les fabricants et les utilisateurs de la membrane. Le présent chapitre rapporte les résultats de la caractérisation des performances initiales des membranes NF270 et TW30. Ces résultats portent sur la perméabilité à l'eau pure et à une solution de NaCl de ces membranes. Ils portent sur leurs taux de rétention des solutions salines individuelles de NaCl, de CaCl₂ et de MgSO₄, et, sur leurs taux de rétention des ions Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻. Ce chapitre vise à fournir ainsi les caractéristiques initiales des membranes utilisées afin de s'assurer de leur intégrité sur toute la durée des expérimentations. Il vise aussi à donner les performances initiales de ces membranes en termes de productivité (flux d'eau produit) et de sélectivité (rétention des sels et d'ions).

V.1. Perméabilité à l'eau pure et au NaCl des membranes NF270 et TW30

V.1.1. Perméabilité à l'eau pure

La figure 5.1 met en évidence l'évolution du flux de perméat (J_v) des membranes NF270 et TW30 à l'eau pure pour différentes pressions opératoires (P). Elle montre une croissance linéaire du flux d'eau en fonction de la pression appliquée. Cette évolution linéaire est conforme à la loi de Darcy. Par conséquent, la perméabilité à l'eau pure (L_p) des membranes NF270 et TW30 est déterminée comme étant la pente de la représentation graphique du flux de perméat à travers la membrane en fonction de la pression opératoire. La perméabilité à l'eau pure de la membrane NF270 est de **12,5 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹** et celle de TW30 est de **5,7 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹**. Comme attendu, la membrane NF270 est donc plus perméable à l'eau que la TW30. En effet, les membranes de nanofiltration sont plus perméables à l'eau que les membranes d'osmose inverse.

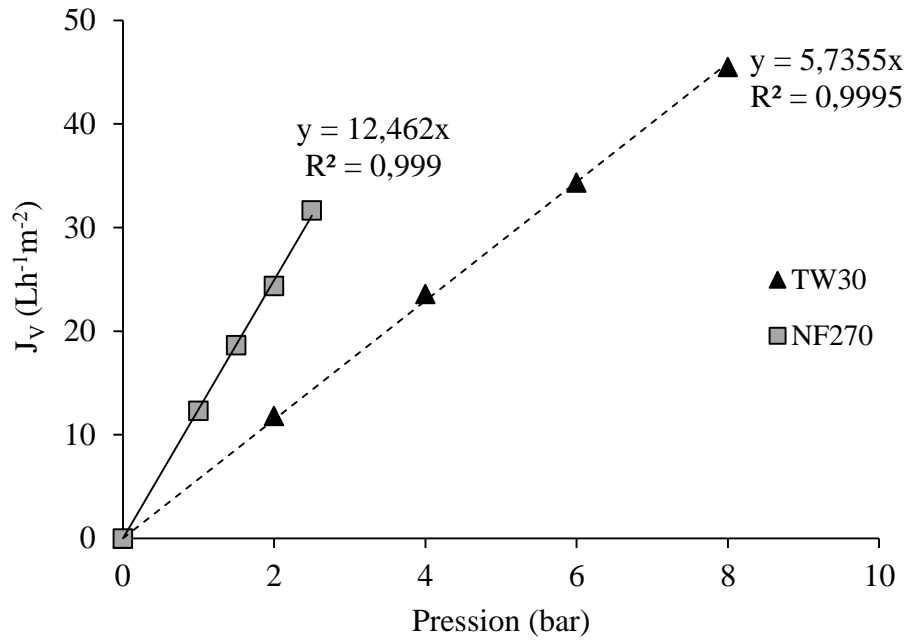


Figure 5.1 : Flux de l'eau pure en fonction de la pression à 25°C.

Ces valeurs constituent les données initiales de perméabilité des membranes étudiées qui seront considérées comme données de départ aux quelles seront comparées d'autres perméabilités de ces membranes après un temps d'utilisation afin de mettre en évidence leur éventuel colmatage.

V.1.2. Perméabilité à une solution de NaCl

La figure 5.2 montre la représentation graphique du flux de perméat (J_v) des membranes NF270 et TW30 à une solution NaCl à 2 g/L en fonction de la pression. Cette figure montre également une évolution linéaire du flux d'eau produit en fonction de la pression appliquée. La perméabilité des membranes en présence de NaCl (L_p') peut donc être obtenue à partir de l'équation 2.4. Cette perméabilité est de **11,3 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹** pour la NF270 et de **5,3 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹** pour la TW30. La perméabilité à l'eau pure est légèrement supérieure à celle obtenue avec la solution saline pour les deux membranes. Cela peut s'expliquer par la présence de solutés. En effet selon Huang *et al.* (2008), la présence de solutés rend la surface des membranes plus compacte à cause de la contraction des pores, ce qui entraîne une baisse de la perméabilité. En outre, la polarisation de concentration à la surface de la membrane peut aussi avoir un impact sur le flux d'eau transféré (Koseoglu *et al.*, 2008).

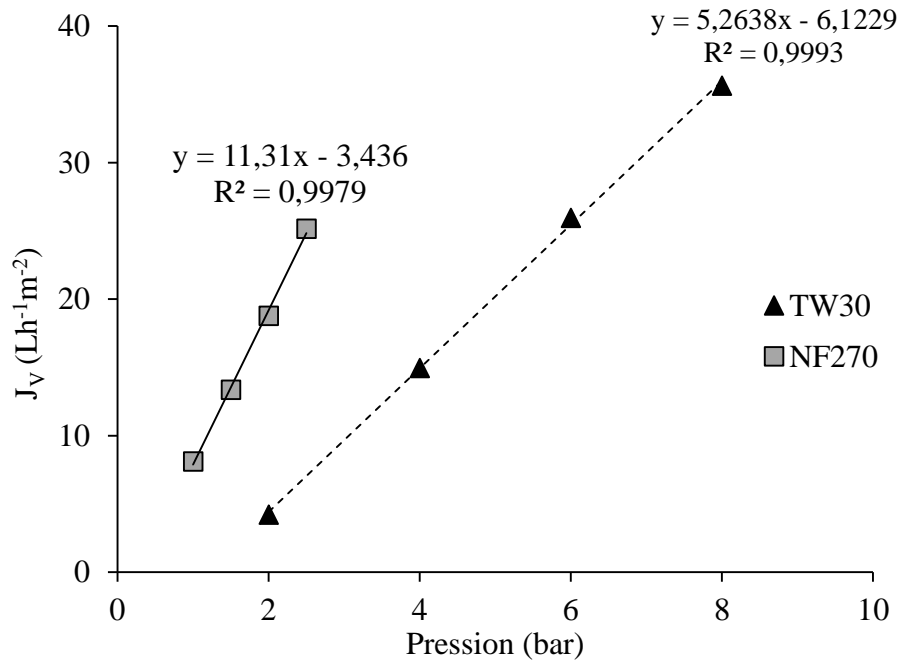


Figure 5.2 : Flux de NaCl à 2 g/L en fonction de la pression à 25°C.

V.2. Rétention de NaCl, CaCl₂ et MgSO₄ par NF270 et TW30

Les figures 5.3 et 5.4 présentent les performances des membranes NF270 et TW30 par rapport aux solutions salines individuelles de NaCl, de CaCl₂ et de MgSO₄ à 2 g/L de pH respectifs de 6,1 ; 5,8 et 6,4. La rétention de NaCl, CaCl₂ et MgSO₄ augmente avec la pression opératoire pour chacune des deux membranes. Cette augmentation de la rétention avec la pression appliquée à la membrane peut s'expliquer par l'augmentation du débit du solvant dû à la pression, et comme le transfert des solutés n'augmente pas de la même manière, le soluté se partage dans un volume de solvant plus important ce qui fait que le perméat sera moins concentré et donc la rétention plus importante. Les taux de rétention de NaCl et de CaCl₂ sont inférieurs à 50% pour NF270 à des pressions inférieures à 2,5 bars. Ceux-ci varient de 25,9 à 44,4% pour le NaCl et de 17,7 à 28,8% pour CaCl₂ respectivement. Košutić *et al.* (2005) ont trouvé 57,7% de rétention de NaCl à 6,89 bars pour la membrane NF270. Le fournisseur DOW (2005) indique une rétention de NaCl comprise entre 40 et 60% pour une pression de 4,1 bars. Les valeurs de rétention de NaCl obtenues semblent être du même ordre de grandeur eu égard à nos pressions de travail.

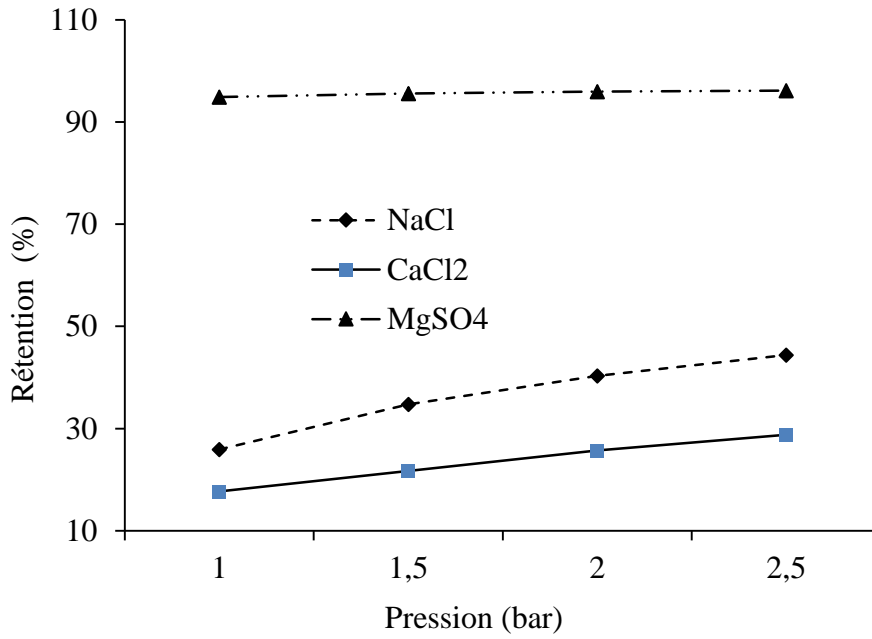


Figure 5.3 : Rétention de NaCl, CaCl₂ et MgSO₄ à 2 g/L en fonction de la pression sur NF270 ; P : 1 à 2,5 bars.

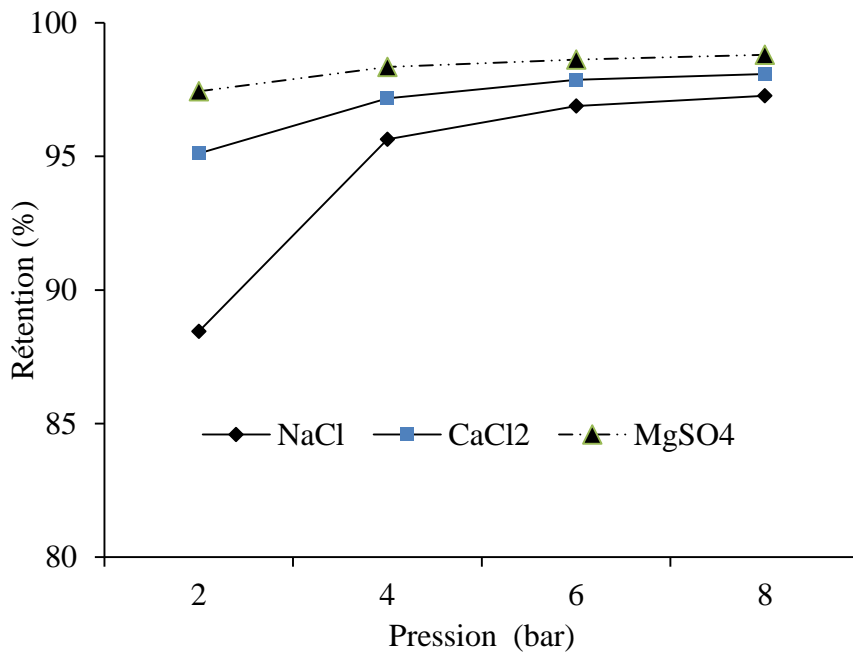


Figure 5.4 : Rétention de NaCl, CaCl₂ et MgSO₄ à 2 g/L en fonction de la pression sur TW30 ; P : 2 à 8 bars.

Selon les données du fabricant (tableau IV.1), la rétention de CaCl₂ par la membrane NF270 est de 50% pour une pression de 3,5 bars et une concentration initiale de 2 g/L et reste inférieure

à celle de NaCl qui est de 80% dans les mêmes conditions. La rétention de MgSO₄ quant à elle varie de 94,9 à 96,2%. Le fournisseur DOW (2005) donne une rétention de MgSO₄ supérieure à 97% pour une pression de 4,1 bars. L'ordre de rétention observée (MgSO₄ > NaCl > CaCl₂) avec la NF270 peut s'expliquer par l'exclusion due à l'effet des charges (exclusion de Donnan). La forte rétention de MgSO₄ est attribuée à la forte exclusion électrostatique de l'anion divalent SO₄²⁻, tandis que la faible rétention de CaCl₂ par rapport au NaCl serait due à la faible rétention du cation bivalent Ca²⁺ par rapport au monovalent Na⁺. Cet ordre de rétention s'accorde avec la charge négative caractéristique de la membrane polyamide NF270 à pH supérieur à 3,5 environ (Diop *et al.*, 2011). Cet ordre de rejet est similaire à celui obtenu par Peters *et al.* (1998) pour les membranes négativement chargées. Quant à la membrane TW30, l'ordre de rétention observée (MgSO₄ > CaCl₂ > NaCl) peut s'expliquer par le coefficient de diffusion des différents sels dans l'eau (Boussu *et al.*, 2006). En effet, un grand coefficient de diffusion d'un soluté favorise son passage à travers la membrane et donc une faible rétention de celui-ci. En se référant aux coefficients de diffusion (D) des solutés donnés au tableau II ($D_{\text{MgSO}_4} < D_{\text{CaCl}_2} < D_{\text{NaCl}}$). Cela permet d'expliquer la meilleure rétention de MgSO₄ par rapport CaCl₂ d'une part, et, de CaCl₂ par rapport au NaCl d'autre part.

V.3. Rétention des ions Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻ par NF270 et TW30

La rétention des ions Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻ dans une solution mixte à 1 g/L de CaCl₂ et de MgSO₄ à pH 6,2 par les membranes NF270 et TW30 est représentée par les figures 5.5 et 5.6. Pour le mélange de sel dans le cas de la membrane NF270, le taux de rétention de Ca²⁺ varie de 46,3 à 50,2% ; de Mg²⁺ varie 47,3 à 61% ; de Cl⁻ varie de 13,6 à 27% et de SO₄²⁻ varie de 99,3 à 98,3%. Ces valeurs se rapprochent de celles obtenues par De la Rubia *et al.* (2008) qui ont obtenu une rétention de $56,69 \pm 9,84$ pour Ca²⁺ ; de $57,26 \pm 26,65$ pour Mg²⁺ ; de $12,21 \pm 8,13$ pour Cl⁻ et de $93,04 \pm 1,81$ pour SO₄²⁻. L'ordre de rétention par NF270 observé (SO₄²⁻ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻) peut s'expliquer par l'exclusion de Donnan. La forte rétention de l'anion divalent SO₄²⁻ est attribuée à la forte répulsion électrostatique entre la charge fixe (négative) de la membrane et la charge négative de l'ion SO₄²⁻, tandis que la faible rétention de Cl⁻ est due à la faible répulsion de l'anion monovalent Cl⁻.

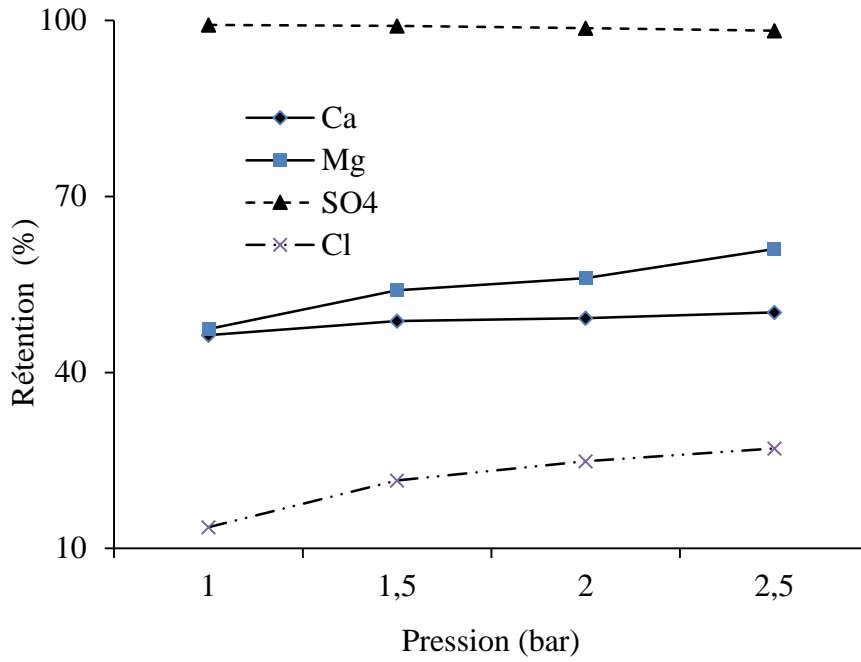


Figure 5.5 : Rétention de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et Cl^- en fonction de la pression sur NF270 ; mélange de MgSO_4 et CaCl_2 ; P : 1 à 2,5 bars.

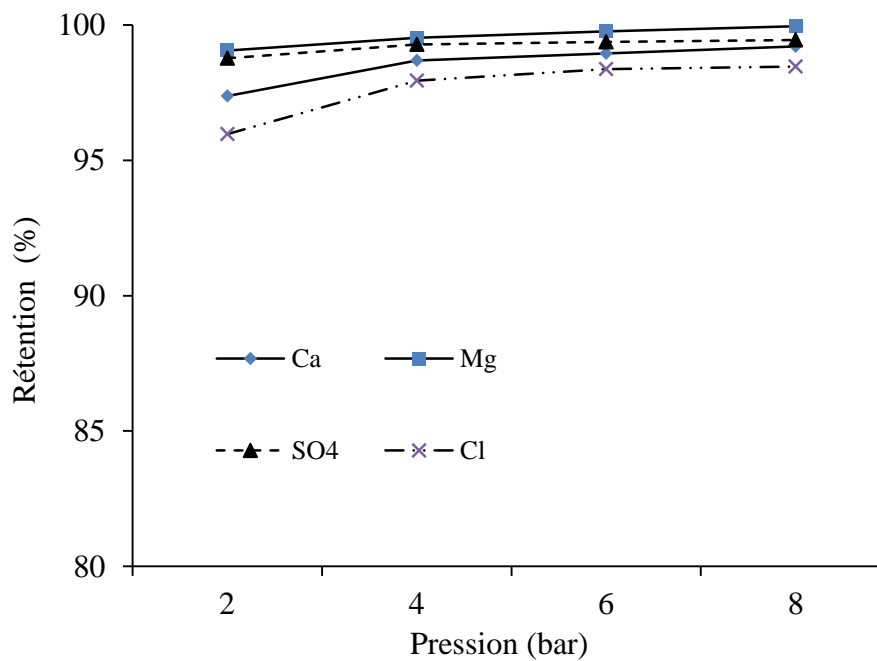


Figure 5.6 : Rétention de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et Cl^- en fonction de la pression sur TW30 ; mélange de MgSO_4 et CaCl_2 ; P : 2 à 8 bars.

Le fait que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} qui en principe devaient être moins retenus que le Cl^- se trouvent au contraire plus retenus s'expliquerait par le respect de l'électroneutralité des solutions de part et d'autre de la membrane. En effet, SO_4^{2-} de charge négative fortement retenu va attirer les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} de charge positive plus élevée. Ils seront donc plus retenus pour créer la neutralité du côté rétentat d'où leur taux rétention élevé par rapport à celui de Cl^- . Cela peut aussi s'expliquer par le fait que Cl^- a un coefficient de diffusion plus élevé que Ca^{2+} et Mg^{2+} (Linde & Jönsson, 1995 ; Vroenhoek & Waypa, 2000).

Quant à la membrane TW30, l'ordre de rétention observée ($\text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^-$) peut s'expliquer par le coefficient de diffusion (D) des différents ions. $D_{\text{Mg}^{2+}} < D_{\text{Ca}^{2+}} < D_{\text{Cl}^-}$ permet de traduire la forte rétention de Mg^{2+} par rapport à Ca^{2+} et la forte rétention de Ca^{2+} par rapport à Cl^- . Le fait que la rétention de SO_4^{2-} soit supérieure à celle de Ca^{2+} peut s'expliquer par l'effet électrostatique et par le respect de l'électroneutralité de la solution de rétentat.

Le tableau V présente un récapitulatif des caractéristiques initiales mesurées des membranes utilisées.

Tableau V : Caractéristiques initiales des membranes NF270 et TW30.

Membranes	L_p ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	L_p' ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	R_{NaCl} (%)	R_{CaCl_2} (%)	R_{MgSO_4} (%)
NF270	12,5	11,3	40,3	25,7	96
TW30	5,7	5,3	96,9	97,9	98,6

Membranes	$R_{\text{Ca}^{2+}}$ (%)	$R_{\text{Mg}^{2+}}$ (%)	$R_{\text{SO}_4^{2-}}$ (%)	R_{Cl^-} (%)
NF270	49,3	56	98,7	24,8
TW30	99	99,8	99,4	98,4

Conditions opératoires : Pressions de 2 et 6 bars respectivement pour NF270 et TW30 ; Concentration initiale des sels étant de 2 g/L pour la rétention individuelle des sels et de 1 g/L pour la rétention des ions ; Température de 25°C. L_p : perméabilité à l'eau pure ; L_p' : perméabilité à une solution de NaCl ; R_x : taux de rétention du soluté X.

CONCLUSION

L'étude des performances initiales des membranes de nanofiltration NF270 et d'osmose inverse TW30 a permis de mettre en évidence le fait que la membrane NF270 est plus perméable à l'eau que la membrane TW30. Aussi, il faut noter que le mécanisme d'exclusion électrostatique permet d'expliquer les rétentions observées des différents solutés par la membrane NF270, tandis que le mécanisme de diffusion des solutés semble être le mécanisme qui permet d'expliquer la rétention des différents solutés par la membrane TW30. Bien que ces deux membranes soient négativement chargées à nos plages de pH expérimentaux, l'effet des charges fixes de la membrane TW30 semble négligeable dans le mécanisme de sélectivité des solutés par cette membrane car il s'agit d'une membrane d'osmose inverse. Alors que les charges fixes semblent jouer un rôle prépondérant dans la rétention des solutés par la membrane NF270.

Chapitre VI : COMPARAISON DES PERFORMANCES DES MEMBRANES NF270 ET TW30 POUR L'ÉLIMINATION DE L'ARSENIC

INTRODUCTION

La production d'une eau de consommation respectant la réglementation de 10 µg/L à partir d'une source d'eau brute riche en arsenic dépend de l'efficacité du système de traitement appliqué. L'efficacité du système de traitement, quant à elle, dépend des conditions opératoires du procédé de traitement appliqué et de la composition physico-chimique de l'eau à traiter. L'objectif de ce chapitre est donc de comparer l'efficacité des membranes NF270 et TW30 vis-à-vis de la rétention de l'arsenic en fonction de différentes conditions opératoires du procédé de traitement et de la composition physico-chimique initiale de l'eau à traiter. Les paramètres d'évaluation de performance considérés sont la qualité de l'eau produite (concentration d'As < 10 µg/L), la productivité du système (flux d'eau produit le plus élevé) et le taux de rétention d'arsenic.

VI.1. Élimination d'As (III) et (V) en fonction de la pression et du taux de conversion

Les performances des membranes de NF270 et TW30 vis-à-vis de l'élimination d'As (III) et (V) en fonction de la pression opératoire et du taux de conversion ont été étudiées et présentées dans les paragraphes suivants.

VI.1.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30

VI.1.1.1. Rétention d'As (III) par la NF270

La figure 6.1 montre la représentation graphique des concentrations d'As (III) dans le perméat à différentes pressions opératoires (P) et taux de conversion (Y) après filtration avec la membrane NF270. Les concentrations d'As (III) obtenues dans le perméat après filtration de la solution d'As (III) à 100 µg/L de pH 5,2 sur la membrane NF270 varient de 91 à 98,5 µg/L pour des pressions allant de 1 à 3 bars. Ces valeurs sont largement supérieures à la concentration maximale admissible (CMA) dans l'eau de boisson qui est de 10 µg/L.

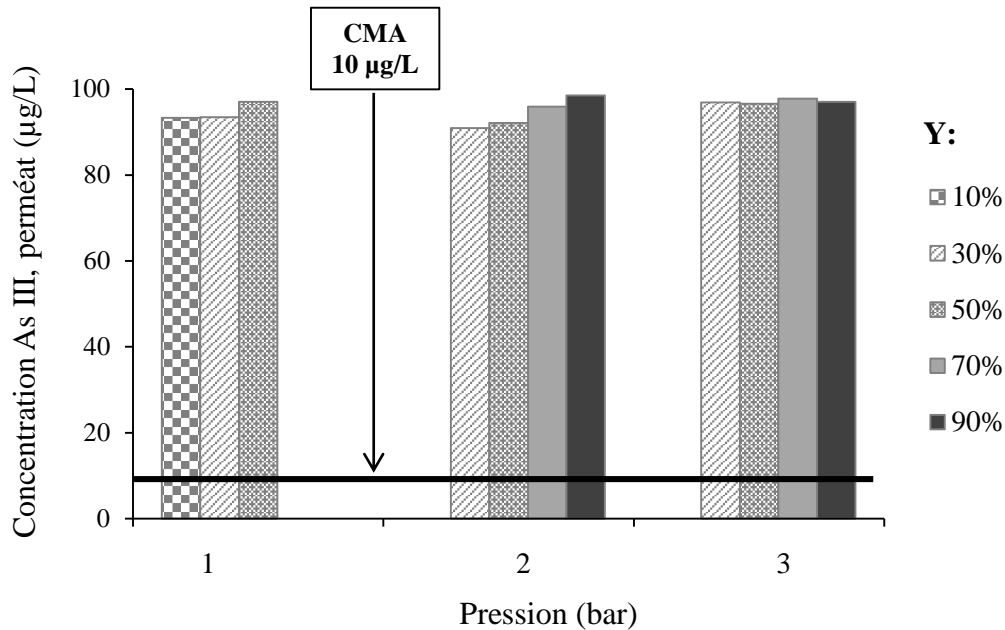


Figure 6.1 : Concentration d'As (III) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur NF270 ; Alimentation [As (III)] : 100 µg/L ; P : 1 à 3 bars ; pH : 5,2.

Les résultats montrent une augmentation de la concentration d'As (III) dans le perméat avec l'augmentation du taux de conversion tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la pression. Cette augmentation de la concentration d'As (III) avec le taux de conversion peut s'expliquer par l'accroissement du phénomène de polarisation de concentration. En effet, avec l'augmentation du taux de conversion, une diminution du débit du retentât est observée ce qui provoque une accumulation d'As (III) à proximité de la surface de la membrane du côté retentât. Cette accumulation, augmente le gradient de concentration, et favorise le transfert d'As (III) à travers la membrane par le phénomène de diffusion ce qui conduit par conséquent à une augmentation de sa concentration dans le perméat, donc une diminution de la rétention. Quant à la diminution de la concentration d'As (III) dans le perméat avec la pression, elle peut s'expliquer par une dilution du perméat due au passage à travers la membrane d'un débit de solvant de plus en plus important avec la pression, comme observé pour la rétention des sels (cf. Chapitre V). Toutefois, à 3 bars une remontée de la concentration d'As (III) dans le perméat est constatée. Cela peut être dû au phénomène de polarisation de concentration. En effet selon Mehiguene *et al.* (1999), l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la polarisation de concentration. Il en résulte une baisse du taux de rétention c'est-à-dire une augmentation de la concentration d'arsenic dans le perméat.

VI.1.1.2. Rétention d'As (III) par la TW30

La figure 6.2 montre la représentation graphique des concentrations d'As (III) dans le perméat à différentes pressions opératoires (P) et taux de conversion (Y) après filtration avec la membrane TW30.

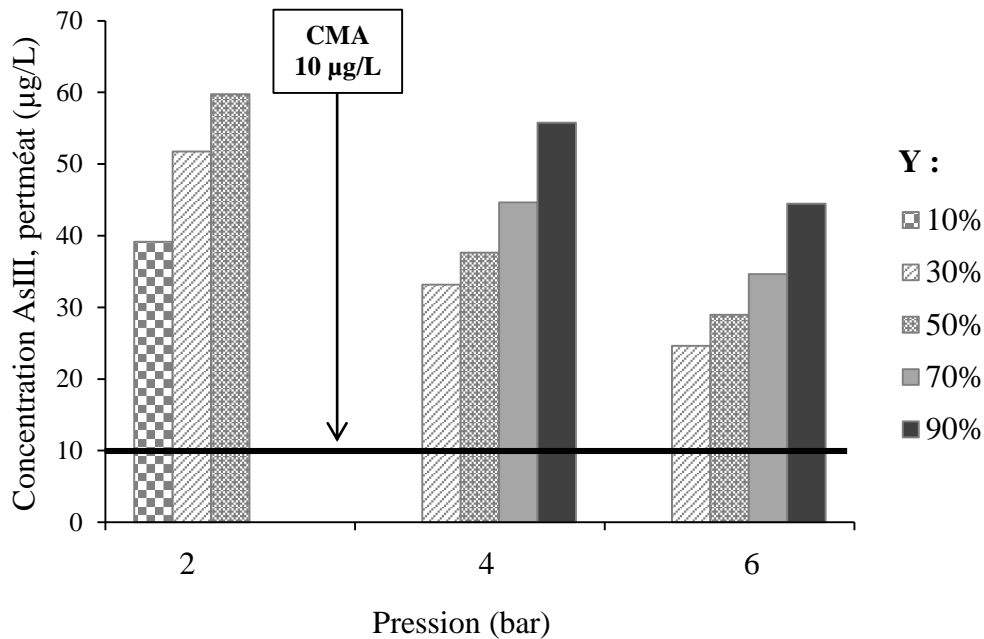


Figure 6.2 : Concentration d'As(III) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur TW30 ; Alimentation [As (III)]: 100 µg/L ; P : 2 à 6 bars ; pH : 5,2.

Les concentrations d'As (III) dans le perméat après filtration varient de 24,63 à 59,77 µg/L. Les concentrations d'As (III) obtenues dans le perméat avec la TW30 pour différentes pressions et taux de conversion sont supérieures à la valeur guide de l'OMS. Il est également observé avec la membrane TW30, une augmentation de la concentration d'As (III) dans le perméat avec le taux de conversion et une diminution de sa concentration avec l'augmentation de la pression appliquée. Les raisons sont les mêmes que celles évoquées pour la membrane NF270. Il faut noter que dans les conditions expérimentales testées, aucune des deux membranes n'a permis d'abaisser la concentration d'As (III) en dessous 10 µg/L.

VI.1.2. Elimination d'As (V) par NF270 et TW30

VI.1.2.1. Rétention d'As (V) par la NF270

L'évolution de la concentration d'As (V) dans le perméat en fonction des pressions opératoires à différents taux de conversion après filtration d'une solution d'As (V) à 200 µg/L sur la membrane NF270 est présentée par la figure 6.3.

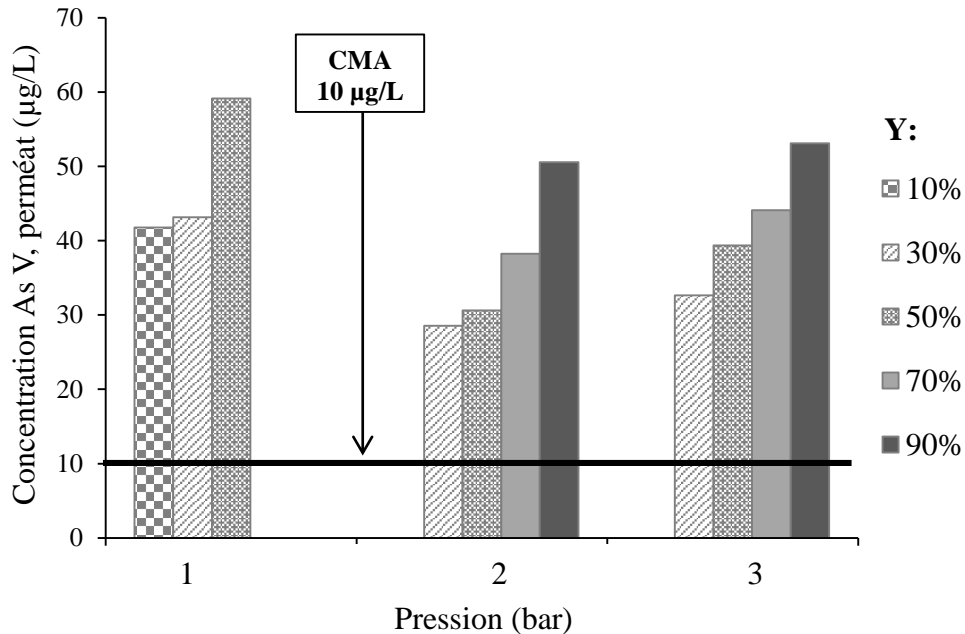


Figure 6.3 : Concentration d'As (V) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur NF270 ; Alimentation [As (V)] : 200 µg/L ; P : 1 à 3 bars ; pH : 6,5.

Les concentrations d'As (V) dans le perméat obtenues avec la membrane NF270 varient de 28,54 à 59,16 µg/L pour des pressions allant de 1 à 3 bars. Dans toutes les conditions de test réalisé, les concentrations d'As (V) dans le perméat restent supérieures à 10 µg/L. Les résultats montrent également que la concentration d'As (V) dans le perméat augmente pour des taux de conversion croissants tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la pression appliquée comme cela a été le cas pour As (III). L'augmentation de la concentration avec le taux de conversion est due au phénomène de polarisation de concentration. Tandis que sa diminution avec l'augmentation de la pression est due à la dilution du perméat. La remontée de la concentration d'As (V) dans le perméat à 3 bars est aussi due à la polarisation de concentration.

VI.1.2.2. Rétention d'As (V) par la TW30

La figure 6.4 donne l'évolution de la concentration d'As (V) dans le perméat en fonction des pressions opératoires à différents taux de conversion après filtration d'une solution d'As (V) à 200 µg/L avec la membrane TW30.

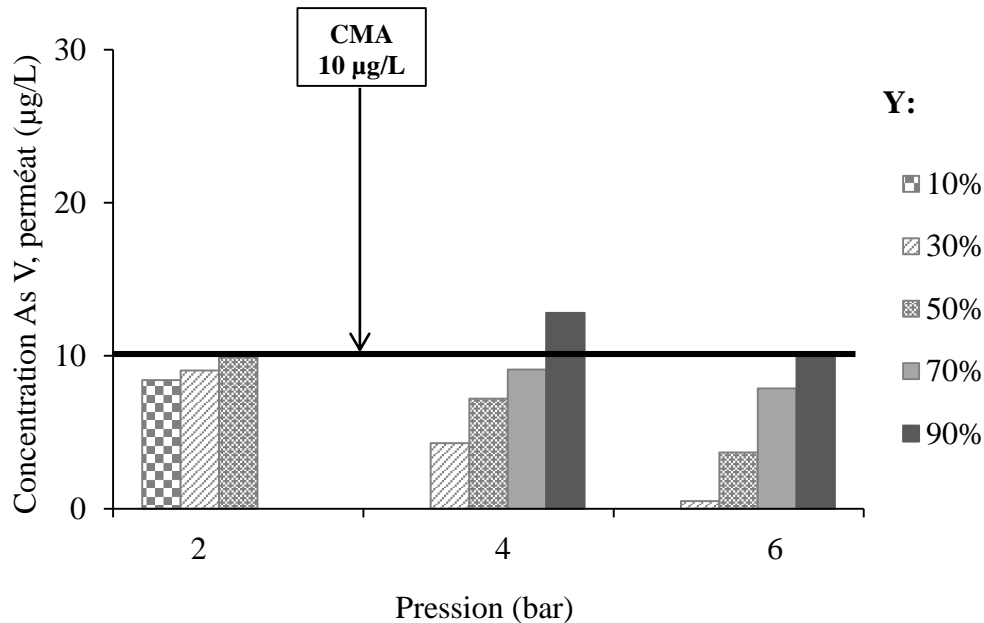


Figure 6.4 : Concentration d'As (V) dans le perméat à différentes pressions et taux de conversion sur TW30 ; Alimentation [As (V)] : 200 µg/L ; P : 2 à 6 bars ; pH : 7,7.

La concentration d'As (V) dans le perméat varie de 0,5 à 12,8 µg/L pour une solution d'alimentation de 200 µg/L d'As (V) à pH 7,7 et pour des pressions allant de 2 à 6 bars. Geucke *et al.* (2009) ont, quant à eux, trouvé des concentrations d'As (V) inférieures à 10 µg/L pour des solutions de concentration d'alimentation inférieures à 2200 µg/L à pH 7,2 et pour une pression de 9,6 bars. Il faut noter que la concentration d'As (V) dans le perméat croît avec l'augmentation du taux de conversion et diminue avec l'augmentation de la pression. Le phénomène de polarisation de concentration et la dilution du perméat permettent d'expliquer ces différentes évolutions de la concentration d'As (V). Des concentrations d'As (V) dans le perméat inférieures à 10 µg/L ont été obtenues pour toutes les pressions appliquées. Les plus faibles concentrations d'arsenic dans le perméat ont été obtenues à 6 bars. La pression de **6 bars** est donc la pression optimale. Les taux de conversion de 30% et 50% étant trop faible pour la productivité d'un système de traitement d'eau, le taux de conversion de **70%** est choisi comme taux de conversion optimal. Car pour un taux de conversion de 90% la concentration d'As (V)

dans le perméat est supérieure à 10 µg/L. Ces conditions optimales de pression et de taux de conversion seront donc utilisées pour les tests suivants.

VI.1.3. Comparaison des performances de NF270 et TW30

Les taux de rétention d'As (III) et d'As (V) obtenus pour différentes pressions et taux de conversion sont consignés dans le tableau VI.

Tableau VI : Taux de rétention d'As (III) et As (V) par NF270 et TW30.

		Taux de rétention (%)					
		P (bar)	Y = 10%	Y = 30%	Y = 50%	Y = 70%	Y = 90%
As (III)	NF270	1	6,7	6,5	2,9	ND	ND
		2	ND	9	7,8	4,1	1,5
		3	ND	3,1	3,4	2,2	2,9
	TW30	2	60,8	48,3	40,2	ND	ND
		4	ND	66,8	62,4	55,4	44,2
		6	ND	75,4	71,1	65,4	55,5
As (V)	NF270	1	79,1	78,4	70,4	ND	ND
		2	ND	85,7	84,7	80,9	72,7
		3	ND	83,7	80,3	78	73,4
	TW30	2	95,8	95,5	95,1	ND	ND
		4	ND	97,9	96,4	95,5	93,6
		6	ND	99,8	98,2	96,5	94,9

P : pression ; Y : taux de conversion ; ND : non déterminé ; [As (III)] = 100 µg/L ; [As (V)] = 200 µg/L

Les taux de rétention d'As (III) et d'As (V) obtenus avec la membrane NF270 varient respectivement de 1,5 à 9% et de 70,4 à 85,7%. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Al-Rashdi *et al.* (2013) et Košutić *et al.* (2005). Al-Rashdi *et al.* (2013) ont obtenu des taux de rétention d'As(III) par la NF270 compris entre 0 et 11% pour une solution de pH 5 et avec des pressions variant de 3 à 5 bars. Quant à Košutić *et al.* (2005), ils ont trouvé un taux de rétention d'As (V) de 81,8% pour une solution d'alimentation de concentration 229 µg/L à pH 6,89 avec une pression de 6,8 bars. Avec la membrane TW30, les taux de rétention d'As (III) et d'As (V) varient respectivement de 40,2 à 75,4% et de 93,6 à 99,8%. Chang *et al.* (2014) ont indiqué un taux de rétention de 89% d'As (III) à 10 bars pour un pH de 7,2. Il faut noter que la rétention

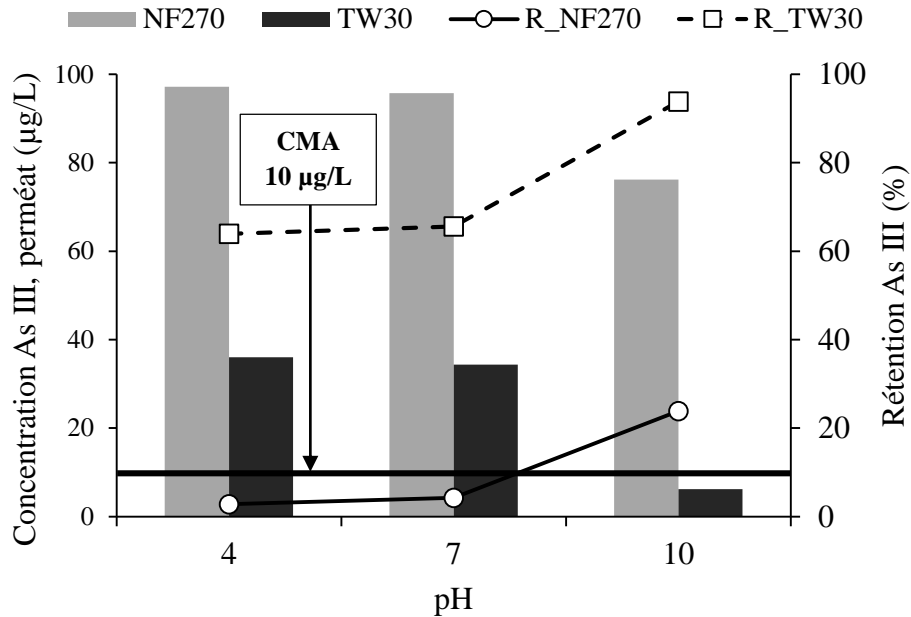
d'As (III) et d'As (V) par TW30 est supérieure à celle de NF270. Cela peut s'expliquer par le fait que les membranes de nanofiltration sont plus poreuses que les membranes d'osmose inverse qui sont denses. La membrane TW30 est donc la plus efficace pour l'élimination de l'arsenic de l'eau. Il faut aussi noter que l'As (V) est mieux retenu que l'As (III) pour les deux membranes utilisées. Cela peut s'expliquer par le fait que l'As (III) se trouve sous la forme de molécule neutre (H_3AsO_3), tandis que l'As (V) se trouve sous ses formes ioniques (H_2AsO_4^- ; HAsO_4^{2-}) dans les conditions expérimentales testées ; ce qui favorise leur rétention. Pour Nguyen *et al.* (2009), la faible rétention d'As (III) s'explique par la prédominance de l'exclusion de Donnan sur l'exclusion stérique. En effet, l'exclusion de Donnan ne contrôle pas l'élimination de soluté neutre or As (III) est non chargé (H_3AsO_3) pour les pH de solution inférieurs à 9,24. En outre, le coefficient de diffusion de l'As (III) est supérieur à celui des différentes espèces d'As (V) et son poids moléculaire plus faible (cf. tableau II) ; cela favorise le passage de l'As (III) au travers des membranes.

VI.2. Elimination d'As (III) et (V) en fonction du pH

L'influence du pH sur la rétention d'As (III) et (V) par les membranes NF270 et TW30 a été obtenue grâce à des tests réalisés à un taux de conversion de 70%, et, à une pression de 2 bars pour la NF270 et 6 bars pour la TW30, correspondant aux conditions optimales de notre système.

VI.2.1. Elimination d'As (III) à différents pH par NF270 et TW30

La figure 6.5 montre la rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30 à différents pH. Elle met en évidence que la concentration d'As (III) dans le perméat reste sensiblement égale lorsque le pH varie de 4 à 7 pour les deux types de membrane et diminue fortement lorsque le pH passe à 10. Ce qui se traduit par un taux de rétention quasi identique aux pH 4 et 7 et une hausse du taux au pH 10. Cette variation quasi nulle de la rétention d'As (III) a été mise en évidence par Seidel *et al.* (2001) qui ont travaillé sur la membrane de nanofiltration BQ01 à un pH variant de 4,5 à 8,5. Ils ont observé que la rétention d'As (III) n'était quasiment pas affectée par un changement de pH de 4,5 à 8,5.



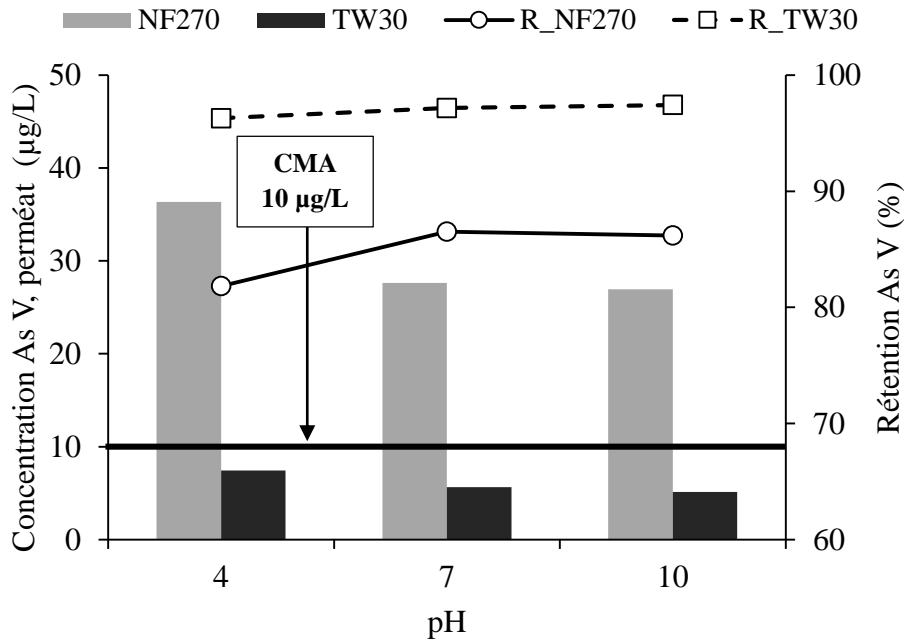
R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.5 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différents pH (4, 7, 10) ; Alimentation [As (III)]: 100 µg/L ; Y : 70%.

Chang *et al.* (2014) ont aussi trouvé une rétention d'As (III) quasi constante lorsque le pH varie de 4 à 9 pour les membranes NF et OI. Cette constance de la rétention d'As (III) lorsque le pH varie de 4 à 7 peut s'expliquer par le fait que l'espèce d'As (III) en solution reste la même (H_3AsO_3). Par contre lorsque le pH augmente au-delà de 9,24, l'espèce d'As (III) en solution change et devient $H_2AsO_3^-$ (Equation 1.1). Sa rétention n'est plus simplement due à l'exclusion stérique mais aussi l'exclusion de Donnan. Ce qui favorise sa rétention par les membranes NF270 et TW30. Cela explique la diminution de la concentration d'As (III) dans le perméat observé à pH 10. De plus cette faible rétention de H_3AsO_3 par rapport à $H_2AsO_3^-$ peut aussi s'expliquer, selon Akin *et al.* (2011), par le fait qu'à pH inférieur 9,24, l'acide arsénieux (H_3AsO_3) peut former des liaisons hydrogènes avec les groupements actifs des membranes et peut diffuser plus facilement à travers celles-ci comme l'acide borique et l'eau. La grande différence de la rétention observée lorsque l'As (III) passe de sa forme neutre à sa forme ionique traduit l'importance de l'exclusion due aux charges électrostatiques dans le mécanisme de rétention de l'As (III) par ces membranes.

VI.2.2. Elimination d'As (V) à différents pH par NF270 et TW30

La rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30 à différents pH est mise en évidence par la figure 6.6.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.6 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différents pH (4, 7, 10) ; Alimentation [As (V)]: 200 µg/L ; Y : 70%.

La figure 6.6 montre que la concentration d'As (V) diminue progressivement dans le perméat lorsque le pH passe de 4 à 10. Toutefois, les concentrations d'As (V) à pH 7 et 10 semblent assez proches. La concentration d'As (V) varie de 36,4 à 26,96 µg/L pour la NF270 (soit un taux de rétention de 81,8 à 86,2%) et de 7,43 à 5,13 µg/L pour la TW30 (soit un taux de rétention de 96,3 à 97,4%). Figoli *et al.* (2010) ont aussi observé une augmentation progressive de la rétention d'As (V) avec l'augmentation du pH pour les membranes de nanofiltration NF30 et NF90. Cette augmentation de la rétention peut s'expliquer par les équations 1.4 et 1.5. En effet, l'As (V) passe de sa forme monovalente $H_2AsO_4^-$ à sa forme divalente $HAsO_4^{2-}$ lorsque le pH de la solution varie de 2,25 à 6,83. A pH inférieur à 6,83, $H_2AsO_4^-$ est la forme dominante tandis qu'à pH supérieur à 6,83, $HAsO_4^{2-}$ est la forme dominante. Etant donné que les ions divalents ont leur rayon hydraté plus grand que celui des ions monovalents (Vroenhoeck & Waypa, 2000), ils seront mieux retenus que ceux-ci. De plus cette augmentation de la rétention peut s'expliquer par l'effet des charges. Les membranes utilisées sont des membranes commerciales Filmtec qui

ont leur couche active en polyamide et contenant des acides carboxyliques. Lorsque le pH augmente, la densité de charge négative de surface de ces membranes devient de plus en plus importante par le phénomène de déprotonation de la fonction carboxylique (équation 2.6). Ainsi, par effet de répulsion les solutés de charge négative plus élevée seront mieux retenus que ceux de charge négative moins importante. D'où la meilleure rétention de HAsO_4^{2-} par rapport à H_2AsO_4^- .

Il faut noter que même à pH 10, l'As (V) est mieux retenu que l'As (III) par les deux types de membranes. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à pH 10, As (III) forme un oxyanion monovalent alors qu'As (V) forme un oxyanion divalent. De plus, l'ion formé par As (III), H_2AsO_3^- , présente un poids moléculaire plus faible et un coefficient de diffusion plus élevé que l'ion formé par As (V) à pH 10. Enfin ces essais montrent que, plus le pH est élevé plus l'élimination de l'As (III) et (V) par les membranes NF270 et TW30 est bonne. Cependant, seule la membrane TW30 permet d'atteindre une concentration d'As (V) dans le perméat inférieure à 10 $\mu\text{g/L}$ pour tous les pH étudiés et seulement à pH 10 pour l'As (III). Le pH 10 semble être le pH optimal pour atteindre la réglementation de 10 $\mu\text{g/L}$ d'arsenic dans l'eau produite. Toutefois, puisqu'il est chimiquement facile de passer de l'As (III) en As (V) par oxydation et que l'As (V) est mieux retenu que l'As (III), la suite de cette étude se fera donc à pH 10 (pH optimal) et pH 7 (sensiblement égal aux pH des eaux naturelles).

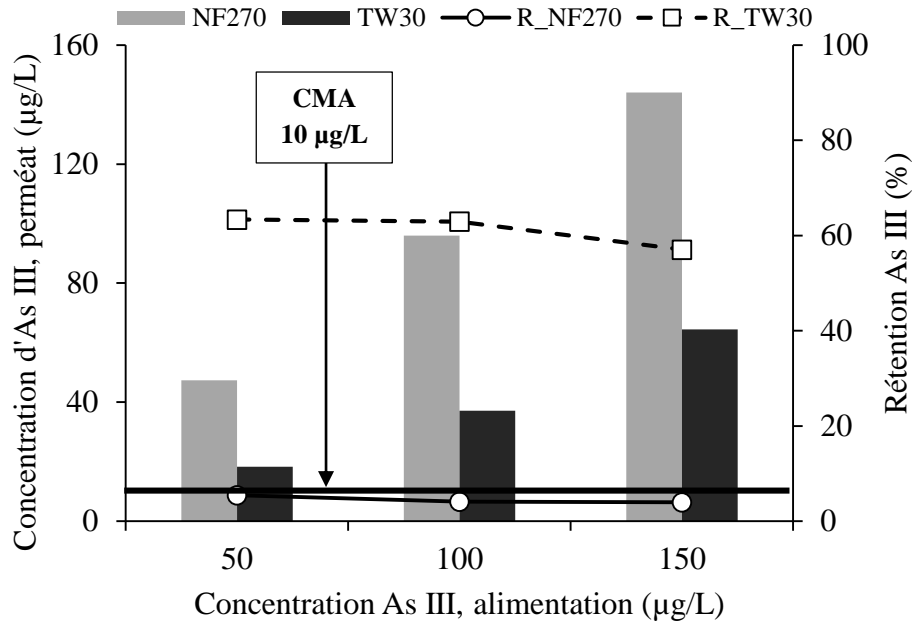
VI.3. Elimination d'As (III) et (V) en fonction de la concentration d'As

L'influence de la concentration d'arsenic dans la solution d'alimentation sur la performance des procédés de nanofiltration et d'osmose inverse a été réalisée avec des concentrations de 50, 100 et 150 $\mu\text{g/L}$ pour l'As (III), et, des concentrations de 100, 500 et 1000 $\mu\text{g/L}$ pour l'As (V). Les tests ont été réalisés à pH 7 et 10. La pression opératoire (P) était respectivement de 2 bars pour NF270 et de 6 bars pour TW30 avec un taux de conversion (Y) égal 70%.

VII.3.1. Influence de la concentration d'As à pH 7

VI.3.1.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30

La figure 6.7 met en évidence l'influence de la concentration initiale d'As (III) sur la rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30 à pH 7.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

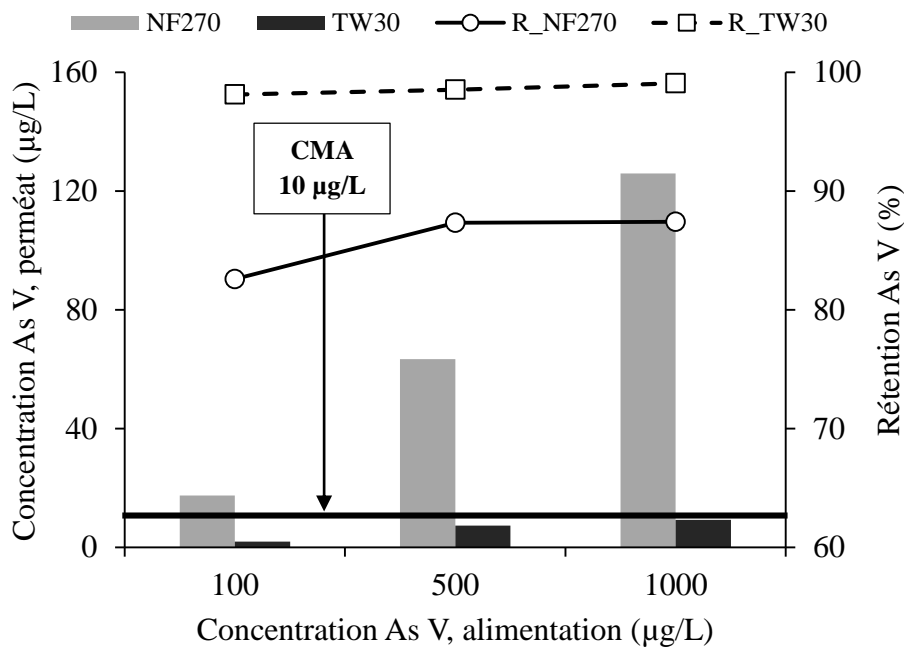
Figure 6.7 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (III) dans la solution d'alimentation ; pH : 7 ; Y : 70%.

La concentration d'As (III) dans le perméat varie de 47,29 à 144,06 µg/L (soit un taux de rétention de 5,4 à 4%) pour la membrane NF270 et de 18,33 à 64,47 µg/L (soit un taux de rétention de 63,3 à 57%) pour la membrane TW30 lorsque la concentration d'As (III) dans la solution d'alimentation varie de 50 à 150 µg/L. Une augmentation de la concentration d'As (III) dans le perméat est observée avec l'augmentation de la concentration d'As (III) dans la solution d'alimentation. Cette même tendance a été observée par Nguyen *et al.* (2007), Xia *et al.* (2007), Geucke *et al.* (2009) et Al-Rashdi *et al.* (2013). Par exemple, Al-Rashdi *et al.* (2013) ont observé une décroissance dans la rétention d'As (III) par la membrane NF270 lorsque la concentration initiale d'As (III) variait de 100 à 500 mg/L. Geucke *et al.* (2009) ont, quant à eux, observé une augmentation de la concentration d'As (III) dans le perméat avec l'augmentation de la concentration initiale d'As (III) avec la membrane TW30. Selon Seidel *et al.* (2001), lorsque la concentration de la solution d'alimentation augmente, la diffusion et la convection des espèces non chargées d'As (III) augmentent aussi ensemble. Il en résulte donc une décroissance additionnelle de sa rétention c'est-à-dire une augmentation de sa concentration dans le perméat. Par ailleurs, La concentration d'As (III) dans le perméat reste supérieure à 10 µg/L pour les deux membranes étudiées à pH 7. Elles ne peuvent donc pas être

utilisées pour la production d'eau potable à partir d'une source d'eau contenant plus de 50 µg/L d'As (III) sans oxydation préalable de l'As (III).

VI.3.1.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30

La figure 6.8 met en évidence l'influence de la concentration initiale d'As (V) sur la rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30 à pH 7.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.8 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (V) dans la solution d'alimentation ; pH : 7 ; Y : 70%.

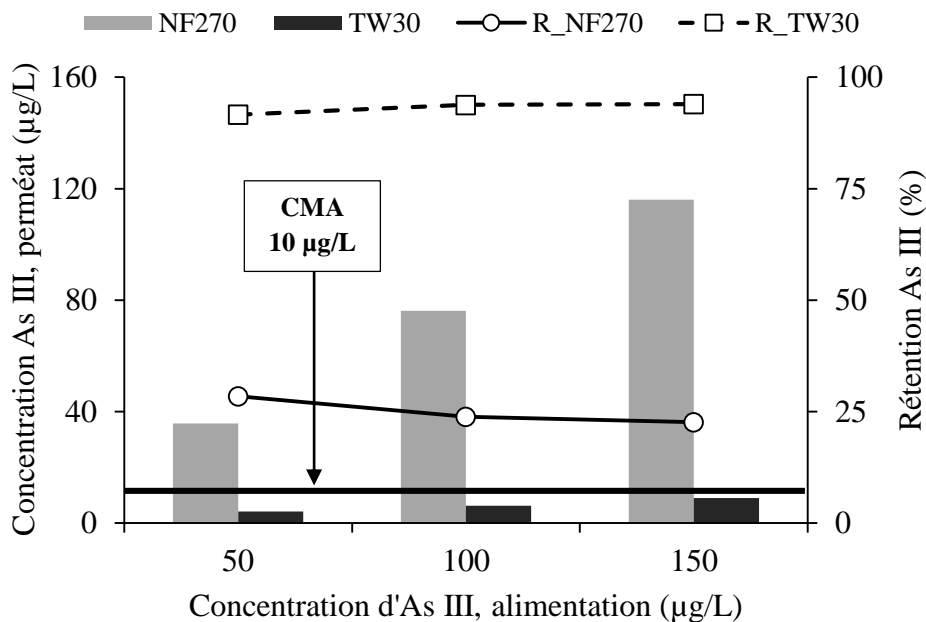
La concentration d'As (V) dans le perméat varie de 17,41 à 125,94 µg/L (soit un taux de rétention de 82,6 à 87,4%) pour la NF270 et de 1,86 à 9,2 µg/L (soit un taux de rétention de 98,1 à 99,1%) pour la TW30 lorsque la concentration d'As (V) dans la solution d'alimentation varie de 100 à 1000 µg/L. La concentration d'As (V) dans le perméat augmente donc avec sa concentration dans la solution d'alimentation pour les deux membranes. Geucke *et al.* (2009) et Figoli *et al.* (2010) ont aussi fait la même observation. Toutefois, la concentration en As (V) dans le perméat avec la TW30 reste en dessous de la norme de 10 µg/L pour toutes les concentrations initiales étudiées contrairement à la membrane NF270. La membrane TW30 peut donc être utilisée pour la production d'eau potable à partir d'une source d'eau contenant

1000 $\mu\text{g/L}$ d'arsenic à condition que tout l'arsenic soit sous la forme As (V) ou que l'As (III) soit préalablement oxydé en As (V). Il faut aussi noter que le taux de rétention d'As (V) augmente avec la concentration initiale d'As (V) pour les deux membranes contrairement à l'As (III). Seidel *et al.* (2001) ont aussi observé que le taux de rétention d'As (III) décroissait de 28 à 5% alors que celui d'As (V) croissait de 50 à 85%, lorsque la concentration initiale d'arsenic augmentait de 10 à 315 $\mu\text{g/L}$ à pH 8. Selon ces auteurs, cela est dû au rôle primordial de l'exclusion électrostatique dans l'élimination de HAsO_4^{2-} .

VI.3.2. Influence de la concentration d'As à pH 10

VI.3.2.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30

L'influence de la concentration initiale d'As (III) à pH 10 sur la rétention d'arsenic par les membranes NF270 et TW30 est mise en évidence par la figure 6.9.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

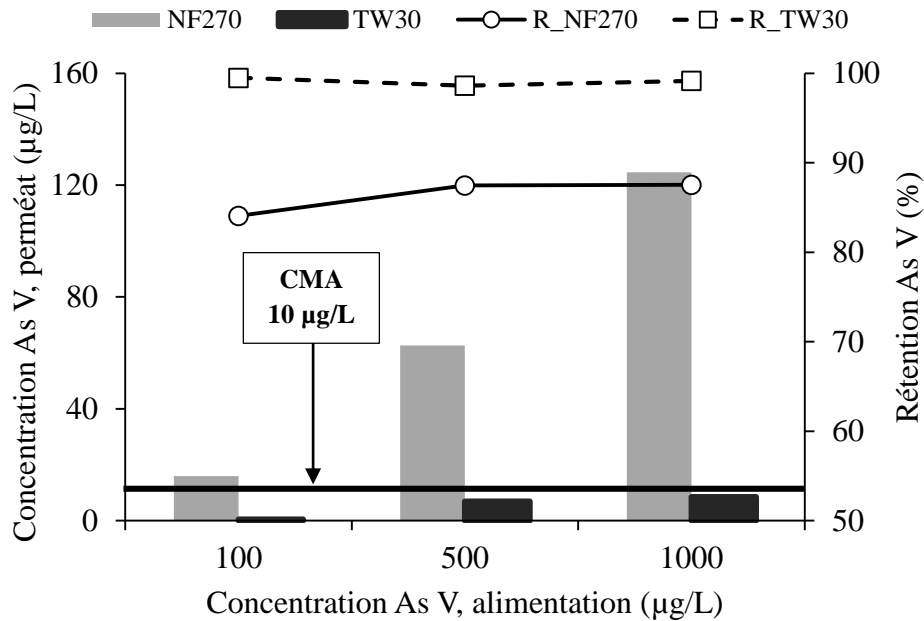
Figure 6.9 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (III) dans la solution d'alimentation ; pH : 10 ; Y : 70%

La concentration d'As (III) varie dans le perméat de 35,79 à 116,06 $\mu\text{g/L}$ (soit un taux de rétention de 28,4 à 22,6%) pour la membrane NF270, et, de 4,2 à 9,02 $\mu\text{g/L}$ (soit un taux de rétention de 91,6 à 94%) pour TW30 lorsque la concentration d'As (III) dans la solution

d'alimentation varie de 50 à 150 µg/L. La concentration d'As (III) dans le perméat augmente donc avec sa concentration dans la solution d'alimentation à pH 10 pour les deux membranes comme à pH 7. Cette même tendance a été mise en évidence par les études précédemment citées de Xia *et al.* (2007), Geucke *et al.* (2009) et Figoli *et al.* (2010). Toutefois, la concentration d'As(III) dans le perméat reste en dessous de 10 µg/L pour la TW30 avec les trois concentrations initiales d'As (III). Il faut aussi noter que la rétention d'As (III) augmente avec la concentration initiale d'As (III) pour la membrane TW30 et diminue pour NF270. Cela peut s'expliquer par fait qu'à pH 10 la membrane TW30 a une forte rétention d'As (III) (plus de 90%) alors que NF270 à une faible rétention (moins de 30%). Figoli *et al.* (2010) ont aussi constaté que, pour la membrane NF90 qui avait une rétention élevée d'arsenic (>97%), l'augmentation de la concentration initiale d'arsenic entraînait à la fois l'augmentation de sa concentration dans le perméat et l'augmentation de sa rétention. Alors que, pour la membrane NF30 qui avait une rétention d'arsenic inférieure à 79%, l'augmentation de la concentration initiale d'arsenic entraînait l'augmentation de sa concentration dans le perméat et la diminution de sa rétention.

VI.3.2.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30

L'influence de la concentration initiale d'As (V) à pH 10 sur la rétention d'arsenic par les membranes NF270 et TW30 est mise en évidence par la figure 6.10. La concentration d'As (V) dans le perméat varie de 15,94 à 124,6 µg/L (soit un taux de rétention de 84,1 à 87,5%) pour la membrane NF270, et, de 0,5 à 8,46 µg/L (soit un taux de rétention de 99,5 à 99,2%) pour TW30 lorsque la concentration d'As (V) dans la solution d'alimentation varie de 100 à 1000 µg/L. La concentration d'As (V) dans le perméat augmente donc avec sa concentration dans la solution d'alimentation à pH 10 pour les deux membranes comme à pH 7. Cette même observation a été faite par Xia *et al.* (2007), Geucke *et al.* (2009) et Figoli *et al.* (2010). Cependant, la concentration d'As (V) dans le perméat reste en dessous de 10 µg/L pour la TW30 avec les trois concentrations initiales d'As (V). Il faut noter que la rétention d'As(V) pour la NF270 augmente avec sa concentration initiale. Cela s'explique par la bonne rétention de l'As (V) à par la membrane NF270. Concernant la membrane TW30, la rétention demeure quasi constante lorsque la concentration initiale d'As (V) augmente. Cela est dû au fait que la membrane a atteint sa rétention maximale.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.10 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention respectifs à différentes concentrations d'As (V) dans la solution d'alimentation ; pH : 10 ; Y : 70%.

A la différence du pH 7, à pH 10 la membrane TW30 peut permettre de produire une eau de concentration finale d'As (III) inférieure à 10 µg/L à partir d'une source d'eau contenant 150 µg/L d'As (III). En conclusion, la concentration d'arsenic dans la solution d'alimentation joue un rôle important dans la production d'eau respectant la CMA de 10 µg/L. La membrane TW30 permet d'atteindre cette CMA avec des concentrations initiales d'As (III) et (V) respectives de 150 et 1000 µg/L.

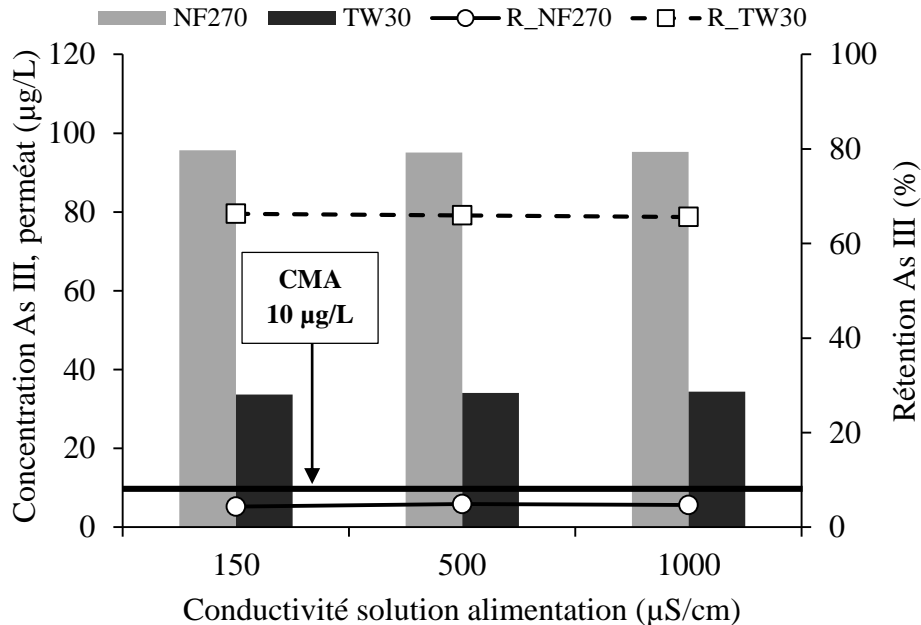
VI.4. Effet de la force ionique sur la rétention d'As (III) et (V)

Pour étudier l'effet de la force ionique, la conductivité de la solution d'alimentation a été progressivement amenée de 150, 500 et 1000 µS/cm par l'ajout d'une solution de NaCl. La concentration initiale d'As (III) était 100 µg/L et celle d'As (V) de 500 µg/L. Les tests ont été réalisés à pH 7 et 10. La pression opératoire (P) était respectivement de 2 bars pour NF270 et de 6 bars pour TW30 avec un taux de conversion de 70%.

VI.4.1. Influence de la force ionique sur la rétention d'As (III) et (V) à pH 7

VI.4.1.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30

La figure 6.11 montre l'effet de la force ionique sur la rétention et la concentration d'As (III) et (V) dans le perméat pour un pH initial de 7.



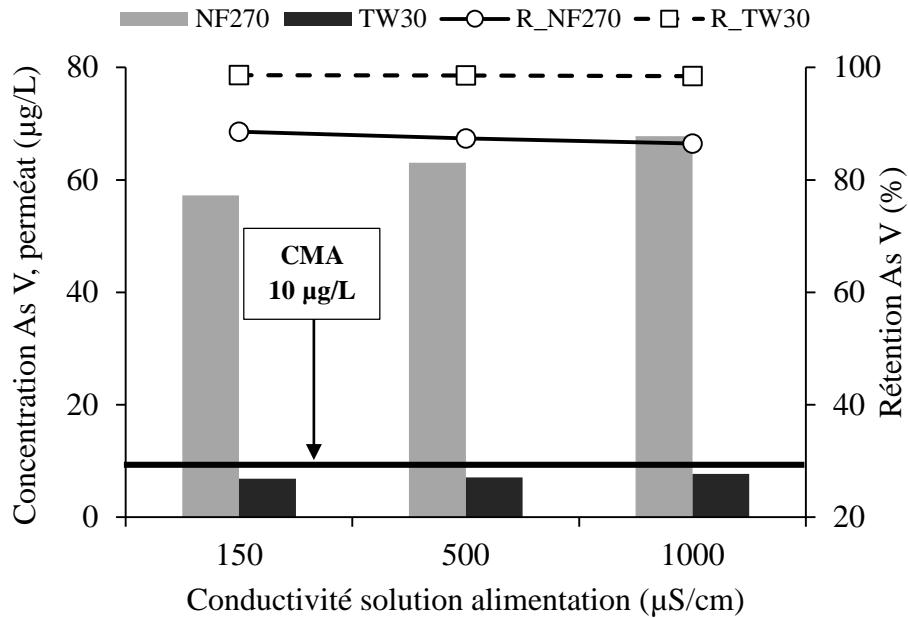
R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.11 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention à différentes conductivités pH : 7 ; Alimentation [As (III)]: 100 µg/L ; Y : 70%.

La concentration d'As (III) dans le perméat obtenue à partir la membrane NF270 est approximativement égale à 95 µg/L (soit un taux de rétention d'environ 5%) pour toutes les valeurs de conductivité testées. Elle est d'environ 34 µg/L (soit un taux de rétention d'environ 66%) à partir de la membrane TW30. Les résultats montrent que la concentration d'As (III) dans le perméat ne semble pas être influencée par la conductivité de la solution d'alimentation aussi bien pour la TW30 que pour la NF270. Xia *et al.*, (2007) ont aussi trouvé que l'ajout de NaCl ou de CaCl₂ n'avait pas d'influence apparente sur la rétention d'As (III). Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'As (III) à pH 7 est un soluté neutre, sa rétention est gouvernée par l'exclusion stérique (Nguyen *et al.*, 2007), la présence ou non d'autres solutés ne peut donc influencer sa rétention.

VI.4.1.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30

La figure 6.12 montre l'effet de la force ionique sur la rétention et la concentration d'As (III) et (V) dans le perméat pour un pH initial de 7.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.12 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention à différentes conductivités pH : 7 ; Alimentation [As (V)]: 500 µg/L ; Y : 70%.

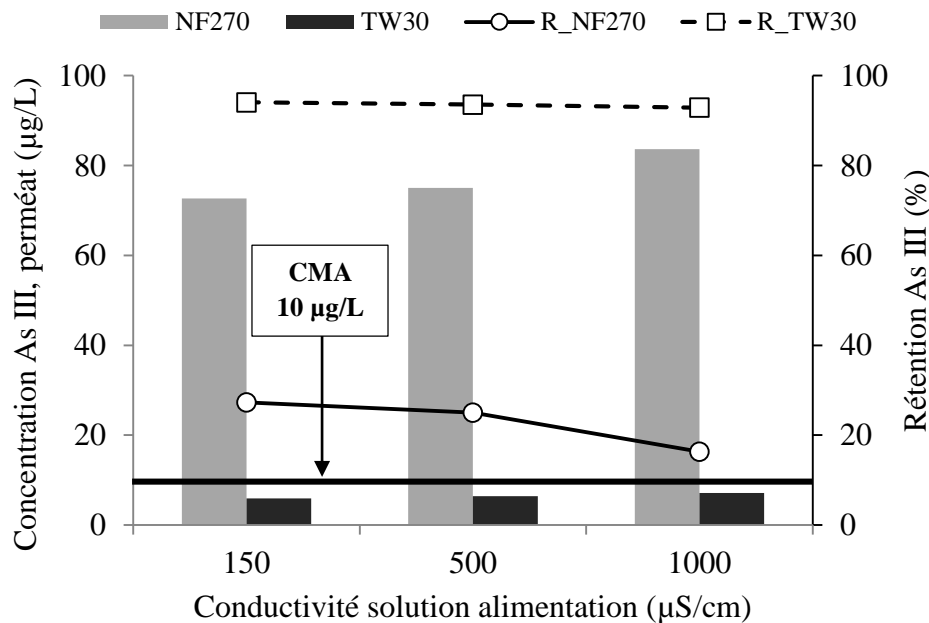
La concentration d'As (V) dans le perméat passe de 57,22 à 63,04 et à 67,78 µg/L (soit un taux de rétention variant de 88,6 à 86,4%) pour la NF270, et, de 6,82 à 7,07 et à 7,71 µg/L (correspondant à un taux de rétention d'environ 98,6%) pour la TW30 lorsque la conductivité de la solution d'alimentation passe respectivement de 150 à 500 et à 1000 µS/cm. La concentration d'As (V) dans le perméat augmente pour la membrane NF270 et semble constante pour la membrane TW30 lorsque la conductivité de la solution d'alimentation augmente. Cette non influence de la conductivité de la solution d'alimentation sur la rétention d'As (V) par la membrane TW30 peut s'expliquer par le fait que la TW30 est une membrane dense et que la rétention des solutés par cette membrane est peu influencé par la composition de la solution d'alimentation. Pour la NF270, cette augmentation de la concentration d'arsenic observée dans le perméat c'est-à-dire la baisse de la rétention avec l'augmentation de la concentration de NaCl peut être due à la baisse de l'effet de répulsion des charges de la membrane causée par la présence d'autres ions qui crée une sorte de barrière qui affaiblit la force électrostatique

répulsive de la membrane. Ce phénomène conduit à une baisse de la rétention d'As (V) donc l'augmentation de sa concentration dans le perméat.

VI.4.2. Effet de la force ionique sur la rétention d'As (III) et (V) à pH 10

VI.4.2.1. Rétention d'As (III) par les membranes NF270 et TW30

L'effet de la force ionique sur la rétention d'As (III) à pH 10 est mis en évidence par la figure 6.13.



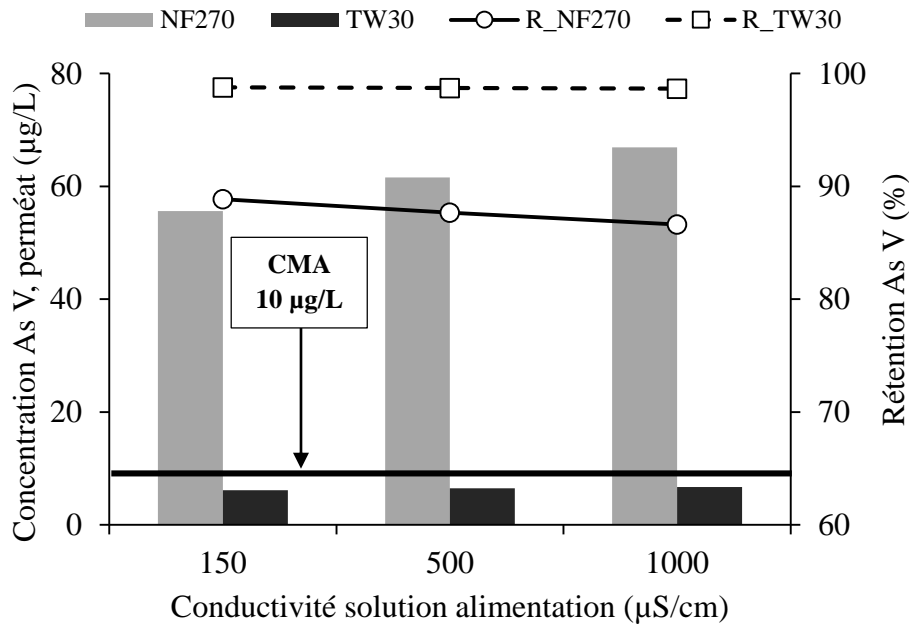
R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.13 : Concentration d'As (III) dans le perméat et taux de rétention à différentes conductivités pH : 10 ; As (III) : 100 µg/L ; Y : 70%.

Contrairement au peu d'influence apparente observée par l'ajout de NaCl sur la rétention d'As (III) à pH 7, une augmentation progressive de la concentration d'As (III) dans le perméat est observée à pH 10 lorsque conductivité de la solution d'alimentation augmente aussi bien avec la membrane NF270 qu'avec la membrane TW30. Cette augmentation peut s'expliquer par le phénomène d'affaiblissement de l'effet électrostatique répulsif de la membrane dû à la présence d'ions Na⁺ et Cl⁻. En effet, à pH 10, l'As (III) se trouve sous sa forme ionique (équation 1.1). Par conséquent sa rétention ou son passage est influencée par la charge fixe de la membrane. Cependant, l'effet de la force ionique sur la rétention semble faible avec la membrane TW30.

VI.4.2.2. Rétention d'As (V) par les membranes NF270 et TW30

L'effet de la force ionique sur la rétention d'As (V) à pH 10 est mis en évidence par la figure 6.14.



R_NF270 : rétention par la membrane NF270 ; R_TW30 : rétention par la membrane TW30

Figure 6.14 : Concentration d'As (V) dans le perméat et taux de rétention à différentes conductivités pH : 10 ; As (V) : 500 µg/L ; Y : 70%.

L'effet de la force ionique sur la rétention de l'As (V) à pH 10 semble similaire à celui observé à pH 7. Sa concentration dans le perméat passe de 55,65 à 61,6 et à 66,94 µg/L (soit un taux de rétention variant de 88,9 à 86,6%) pour la NF270 et de 6,15 à 6,46 et à 6,7 µg/L (soit un taux de rétention d'environ 98,7%) pour la TW30 lorsque la conductivité de la solution d'alimentation passe respectivement de 150 à 500 et à 1000 µS/cm. Les valeurs montrent bien que la concentration d'As (V) dans le perméat augmente avec l'accroissement de la conductivité de la solution d'alimentation. Par ailleurs, la concentration d'As (V) dans le perméat est légèrement plus faible à pH 10 qu'à pH 7 pour une même conductivité pour les deux membranes étudiées. Cela peut s'expliquer par le fait que l'As (V) est mieux retenu à pH 10 qu'à pH 7. Il faut aussi noter que l'augmentation progressive d'As (V) dans le perméat avec la conductivité de la solution d'alimentation est négligeable avec la membrane TW30 comme cela a été le cas

à pH 7. La baisse de la rétention d'As (V) observée notamment avec la NF270 peut s'expliquer par la baisse de l'effet répulsif des charges de la membrane due à la présence de soluté.

En somme, la composition de la solution d'alimentation joue un rôle important sur l'efficacité du système membranaire pour l'élimination de l'arsenic de l'eau. L'augmentation de la concentration en Cl^- et Na^+ de la solution d'alimentation conduit à une baisse de la rétention d'arsenic. Toutefois, cette influence dépend du type de membrane utilisé. Elle est restée faible avec la membrane TW30 (membrane d'osmose inverse) et est plus importante avec la membrane de nanofiltration (NF270). Il faut aussi noter que la rétention de l'As (III) n'est pas influencée par la composition en sel de la solution d'alimentation pour des valeurs de pH inférieures à 9,24 pour les deux types de membrane utilisés.

CONCLUSION

La comparaison des performances des membranes NF270 et membrane TW30 vis-à-vis de l'élimination de l'arsenic montre que les conditions opératoires jouent un rôle important dans l'élimination de l'arsenic de l'eau. Les pressions plus importantes garantissent une meilleure efficacité du système, alors que, des forts taux de conversion diminuent la rétention de l'arsenic. Le pH est un paramètre déterminant dans la production d'une eau dont la concentration en arsenic doit être en dessous de la réglementation de $10 \mu\text{g/L}$. L'augmentation de la concentration initiale d'arsenic ainsi que l'augmentation de la concentration des autres espèces présentes en solution conduisent à une augmentation de la concentration d'arsenic dans l'eau produite. Elles doivent par conséquent être prises en compte dans la conception du système membranaire pour le traitement des eaux arséniées. L'As (V) est facilement éliminé par rapport à l'As (III) aussi bien avec la membrane de nanofiltration que d'osmose inverse. Ainsi, avoir une qualité de l'eau produite respectant la réglementation exige soit une augmentation du pH ($> 9,24$) comme prétraitement (à condition de le corriger avant distribution) afin de favoriser l'élimination de l'As (III), soit une oxydation préalable de l'eau à traiter afin de transformer tout l'As (III) en As (V). Enfin, seule la membrane TW30 semble être capable de produire, dans le cadre de cette étude, une eau avec une concentration d'arsenic inférieure à $10 \mu\text{g/L}$. Elle sera donc utilisée dans la suite des expérimentations afin de mettre en œuvre un système capable de traiter l'eau brute naturellement riche en arsenic.

Chapitre VII : MECANISME DE RETENTION DE L'ARSENIC PAR LES MEMBRANES NF270 ET TW30

INTRODUCTION

Le mécanisme de rétention des solutés par les membranes de nanofiltration ou d'osmose inverse est complexe et dépend fortement de la structure de la membrane et des interactions entre la membrane et les molécules à transporter. D'une manière générale, la rétention de soluté par ces membranes est décrite par deux principaux mécanismes : l'exclusion de Donnan et l'exclusion stérique. L'exclusion de Donnan est liée aux interactions coulombiennes entre les solutés chargés et la charge fixe de la membrane, tandis que l'exclusion stérique est fonction de la taille relative de la molécule et des pores de la membrane. Le présent chapitre vise donc à mettre en évidence la contribution de chaque mécanisme dans l'élimination de l'As (III) et de l'As (V).

VII.1. Détermination des charges à la surface des membranes

L'évolution de la charge à la surface des membranes NF270 et TW30 en fonction du pH a été étudiée par la filtration d'une solution de KCl 0,01 M. Les résultats de la rétention des ions K^+ et Cl^- par les membranes NF270 et TW30 en fonction du pH (variant de 2,5 à 9) sont présentés par les figures 7.1 et 7.2.

La figure 7.1 montre que, lorsque le $pH < 3,3$ le taux de rétention de K^+ est supérieur à celui de Cl^- . Tandis que pour les $pH > 3,3$ le taux de rétention de K^+ reste inférieur à celui de Cl^- . Le coefficient de diffusion de K^+ et Cl^- étant respectivement de $1,96 \cdot 10^{-9}$ et $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (cf. tableau II), ce qui est très proche, la variation du taux de rétention observée ne peut être due qu'à l'effet des charges de la membrane qui varient en fonction du pH. Le taux de rétention élevé de K^+ par rapport à Cl^- à $pH < 3,3$ traduirait une charge positive de la membrane pour cette gamme de pH, la membrane devient ensuite négative à $pH > 3,3$. Le pH 3,3 correspond par conséquent au point pour lequel la membrane est électriquement neutre c'est-à-dire le point isoélectrique (pie). En ce point, la rétention de K^+ est égale à celle de Cl^- . Diop *et al.* (2011) ont trouvé un point isoélectrique d'environ 3,5 avec la même membrane. Quant à Tanninen *et al.* (2006), ils ont trouvé avec la membrane NF270 un point isoélectrique 3,3. Ces auteurs ont, par ailleurs, mis en évidence, pour la membrane NF270 une charge positive à $pH < pie$ et une charge négative quand le $pH > pie$, confirmant les résultats de cette étude.

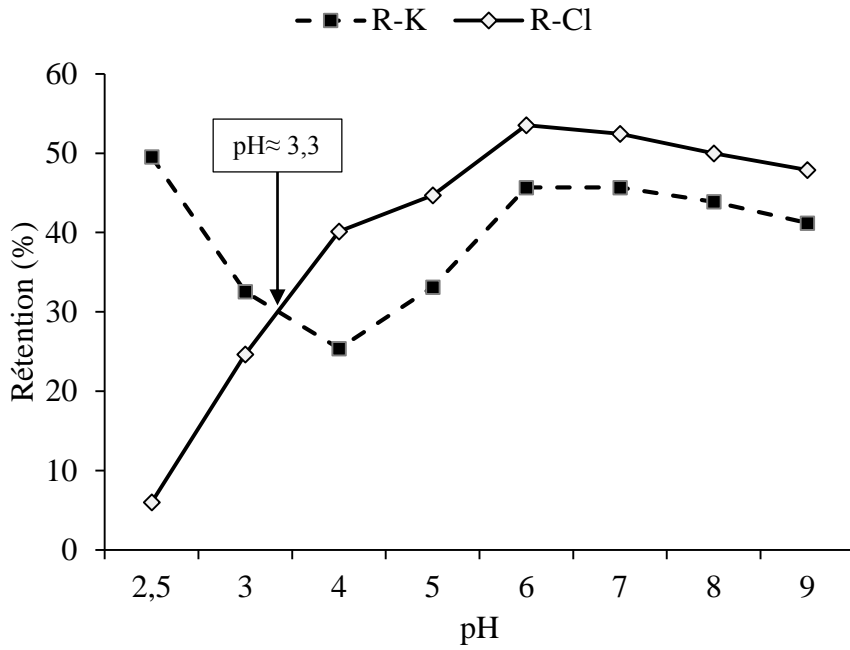


Figure 7.1 : Evolution de la rétention de K^+ et Cl^- en fonction du pH
NF270 ; $[KCl]=0,01$ M ; pH : 2,5 à 9 ; P : 2 bars ; Y : 70%.

Quant à la membrane TW30 (figure 7.2), le taux de rétention de K^+ est supérieur à celui de Cl^- lorsque $pH < 4,3$; tandis qu'à $pH > 4,3$ le taux de rétention de K^+ reste inférieur à celui de Cl^- .

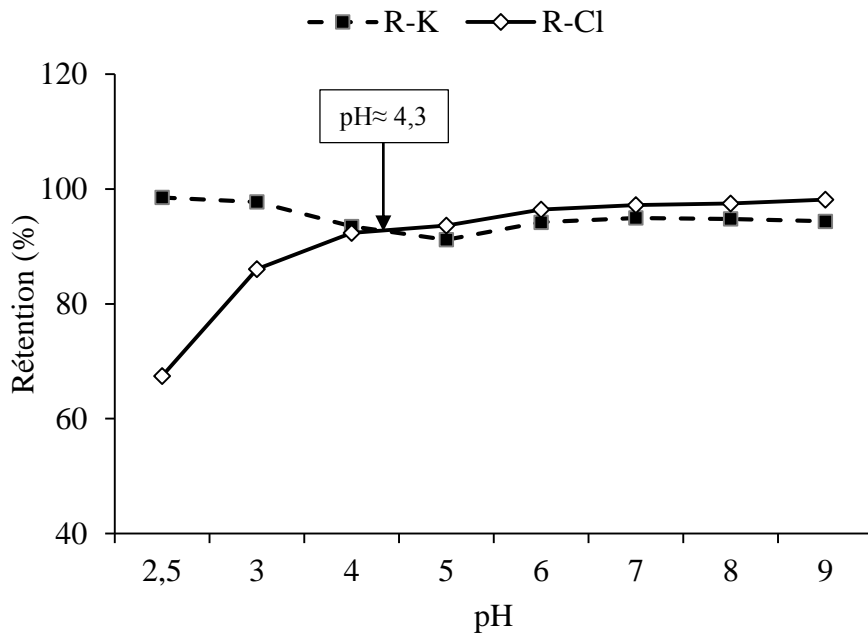


Figure 7.2 : Evolution de la rétention de K^+ et Cl^- en fonction du pH
TW30 ; $[KCl]=0,01$ M ; pH : 2,5 à 9 ; P : 6 bars ; Y : 70%.

A $\text{pH} \approx 4,3$ la rétention de K^+ est égale à celle de Cl^- . Cela traduit le fait que la membrane TW30 soit positivement chargée à $\text{pH} < 4,3$ et négativement chargée à $\text{pH} > 4,3$. Le $\text{pH} 4,3$ correspond donc au point isoélectrique de la membrane TW30. Cette évolution de la charge des membranes avec le pH peut s'expliquer par les équations 2.6 et 2.7. Les membranes NF270 et TW30 sont des membranes polyamides ; elles contiennent à la fois les groupements fonctionnels amine et carboxylique. La charge positive de la surface de la membrane en dessous du point isoélectrique résulterait de la protonation du groupement amine ($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_3^+$), et la charge négative au-dessus du point isoélectrique résulterait de la déprotonation du groupement carboxylique ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^-$). L'annulation de la charge de la membrane observée au point isoélectrique (à pH environ égal à 3,3 pour NF270 et 4,3 pour TW30) pourrait s'expliquer par un équilibre entre le phénomène de protonation et de déprotonation des différents groupes fonctionnels en jeu.

VII.2. Mécanisme d'élimination d'As (III)

Les mécanismes mis en jeu lors de l'élimination d'As (III) ont été étudiés en considérant la rétention d'As (III) à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique de chaque membrane à pression constante. L'évolution de la rétention d'As (III) et du flux de perméat en fonction de différentes valeurs de pH par les membranes NF270 et TW30 est mise en évidence respectivement sur les figures 7.3 et 7.4.

D'après la figure 7.3, les taux de rétention d'As (III) par la membrane NF270 sont de 3,2% ; 6,4% ; 5,7% et 23,8% pour des pH de solution d'alimentation de 2,5 ; 3,3 ; 7 et 10 respectivement. Quant à la membrane TW30 (figure 7.4), les taux de rétention d'As (III) sont de 61,5% ; 62,2% ; 60,7% et de 93,8% pour des pH de 2,5 ; 4,3 ; 7 et 10 respectivement. La rétention d'As (III) par la TW30 ne semble pas être affectée par la modification du pH (de 2,5 à 7). Cela peut s'expliquer par la charge de l'As (III) qui se trouve sous sa forme neutre dans cette gamme de pH , par conséquent sa rétention serait exclusivement due à l'exclusion stérique et n'est donc pas influencée par le changement de charge de la membrane. Toutefois, une légère variation de la rétention d'As (III) est observée avec la NF270 pour la même gamme de pH bien que l'As (III) soit sous sa forme non ionique.

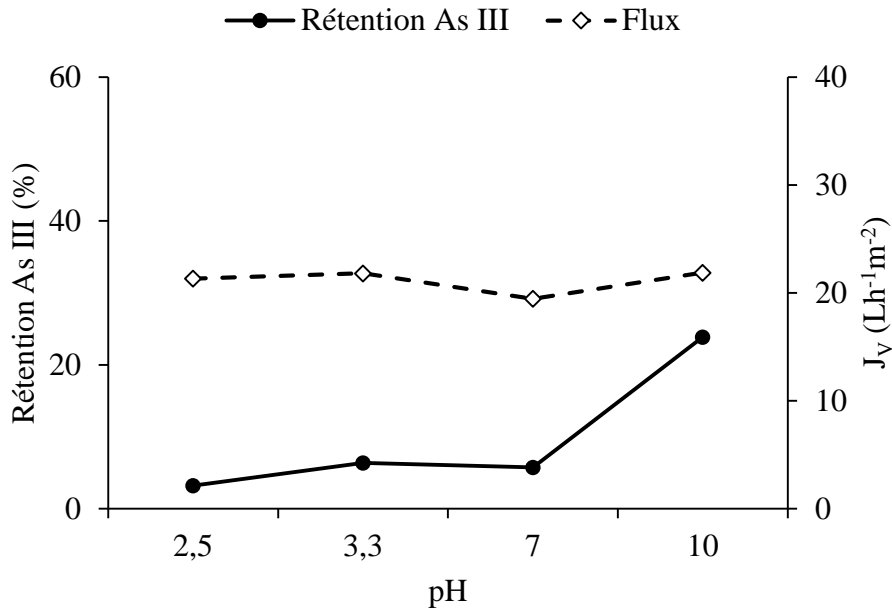


Figure 7.3 : Rétention d'As (III) et flux de perméat à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (3,3), P : 2 bars (NF270).

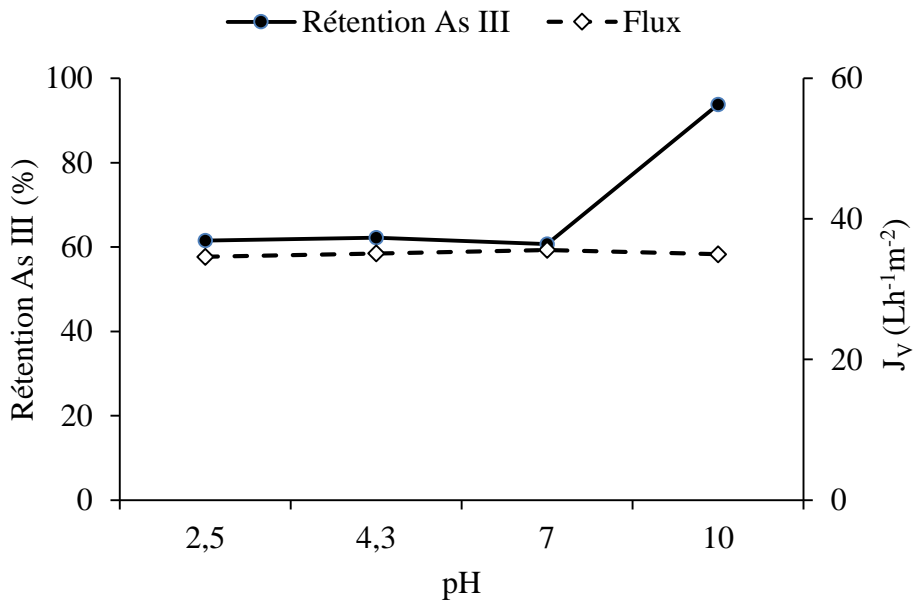


Figure 7.4 : Rétention d'As (III) et flux de perméat à pH inférieur, égal, et supérieur au point isoélectrique (4,3), P : 6 bars (TW30).

Al-Rashdi *et al.* (2013) ont aussi fait cette même observation sur la rétention d'As (III) par la membrane NF270 à des pH de solution d'alimentation variant de 1,5 à 5. Cette légère variation peut s'expliquer par la modification de la structure chimique de la membrane avec la variation

du pH de la solution. En effet, d'après la figure 7.1, la variation du pH de la solution de 2,5 à 9 fait passer successivement la membrane de son état positivement chargé à l'état neutre puis à l'état négativement chargé. Cette réorganisation électronique à la surface de la membrane aurait pour effet le changement de la taille des pores de la membrane. Selon Childress & Elimelech (2000), le changement des pores des membranes avec le pH pourrait s'expliquer par (i) une expansion ou une contraction du réseau de polymère réticulé de la membrane, (ii) une modification de l'effet électro-visqueux et par (iii) une modification de la pression osmotique à la surface de la membrane. Les légères variations du flux de perméat avec le pH observées à pression constante (figure 7.3) semblent confirmer les modifications de la taille des pores de la membrane. Par ailleurs, le fait que TW30 soit une membrane dense (pas de pores), la réorganisation de sa structure électronique due au pH ne saurait agir sur la rétention d'As (III). Ce fait est aussi mis en évidence par le flux d'eau qui demeure quasi constant lorsque le pH varie.

A pH égal à 10, bien que les membranes soient négativement chargées comme à pH 7, on observe une nette augmentation de la rétention d'As (III) pour les deux membranes. Cela pourrait s'expliquer par le changement d'espèce en solution d'As (III) lorsque le pH passe de 7 à 10 (équation 1.1). En effet, à pH égal à 10, As (III) se trouve sous sa forme ionique, sa rétention par la membrane ne pourrait uniquement être expliquée par la variation de la taille des pores. Cette rétention est due à la fois à l'effet de la taille des pores et à l'effet électrostatique. L'exclusion électrostatique (exclusion de Donnan) semble jouer un rôle important à pH 10. La rétention passe de 5,7% (à pH 7) à 23,8% (à pH 10) pour NF270 et de 60,7% (à pH 7) à 93,8% (à pH 10) pour TW30 soit une amélioration de la rétention de 18,1 point de pourcentage pour NF270 et de 33,1 point de pourcentage de plus pour TW30. L'exclusion de Donnan inexistante à pH < 7, apparaît à pH 10 et améliore la rétention des membranes pour l'As (III). La contribution à la rétention d'As (III) liée à l'exclusion de Donnan est donc d'environ 18,1% pour NF270 et 33,1% pour TW30. Elle est donc plus importante pour la membrane NF270 mais relativement faible pour la membrane TW30 pour l'élimination d'As (III).

VII.3. Mécanismes d'élimination d'As (V)

Les mécanismes d'élimination d'As (V) ont été étudiés en considérant sa rétention à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique de chaque membrane à pression constante. L'évolution de la rétention d'As (V) et du flux de perméat en fonction de différentes valeurs de

pH par les membranes NF270 et TW30 est mise en évidence respectivement par la figure 7.5 et 7.6.

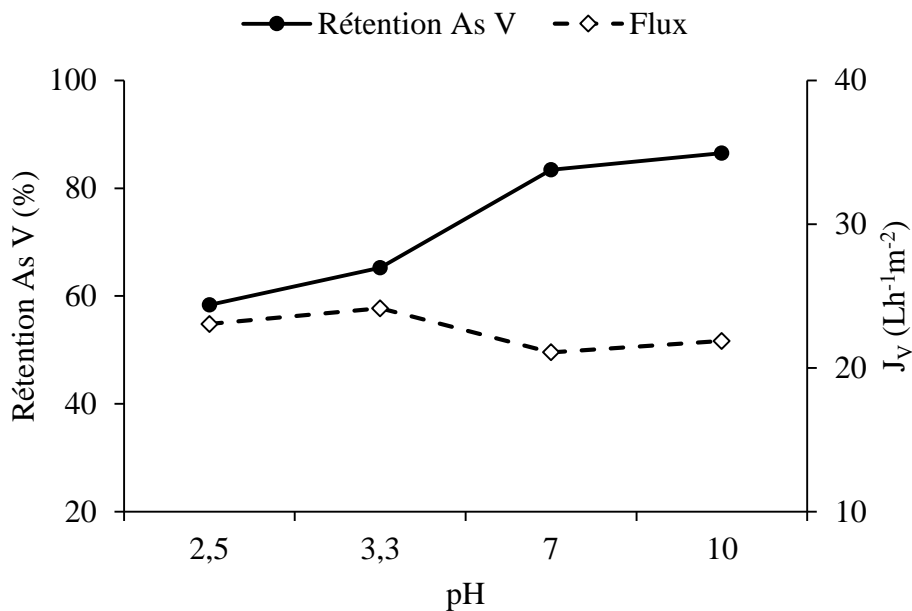


Figure 7.5 : Rétention d'As (V) et flux de perméat à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (3,3), P : 2 bars (NF270).

Les figures 7.5 et 7.6 montrent que le taux de rétention d'As (V) augmente avec le pH aussi bien avec la membrane NF270 qu'avec la membrane TW30. Ce taux passe de 58,3% à 65,2% puis à 83,4% et à 86,5% pour NF270 lorsque le pH de la solution d'alimentation varie de 2,5 à 3,3 puis à 7 et à 10 respectivement. Pour la TW30, il varie de 80,7% à 84,2% puis à 96,7% et à 97,7% lorsque le pH de la solution d'alimentation varie de 2,5 à 4,3 puis à 7 et à 10 respectivement. Cette augmentation de la rétention d'As (V) avec le pH serait due au changement de charge à la surface des membranes avec la modification du pH mais aussi au changement de la taille des pores exclusivement pour la membrane NF270 comme le montre la variation du flux d'eau (figure 7.5). En effet, les figures 7,1 et 7,2 mettent en évidence la charge positive de la membrane NF270 aux pH<3,3 et négative aux pH>3,3. La membrane TW30 est positivement chargée à pH<4,3 et négativement chargée à pH>4,3. Ainsi, lorsque les membranes sont positivement chargées, elles vont attirer l'oxyanion d'As (V) - $H_2AsO_4^-$, ce qui expliquerait le fait que la rétention soit la plus faible pour les deux membranes à pH inférieur au pie. La variation de la rétention d'As (V) aux pH 7 et 10 par les membranes NF270 et TW30 a été largement discutée dans la section VI.2.

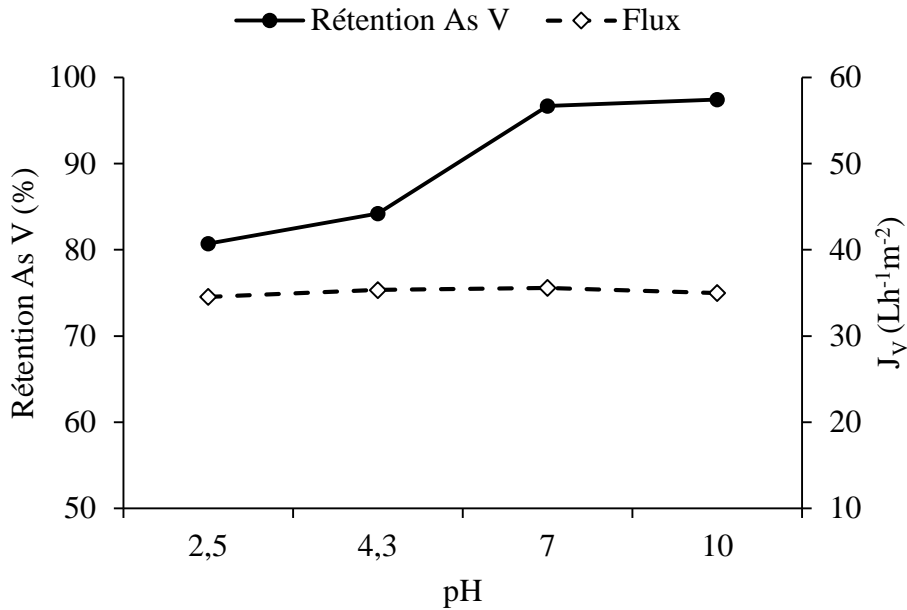


Figure 7.6 : Rétention d'As (V) et flux de perméat à pH inférieur, égal et supérieur au point isoélectrique (4,3), P : 6 bars (TW30).

A pH=3,3 correspondant au pie, la rétention d'As (V) par la membrane NF270 est essentiellement due à l'exclusion stérique. Le taux de rétention est alors égal à 65,2%. Ainsi, la rétention due à l'exclusion de Donnan serait d'environ 21,3% en considérant le pH 10. La rétention liée à l'exclusion stérique semble être plus importante que celle liée à l'effet de Donnan. Quant à la membrane TW30, à pH=4,3 correspondant au pie, le taux de rétention due exclusivement à l'exclusion stérique est de 84,20%. La rétention due à l'exclusion de Donnan à pH 10 serait évaluée à 13,2%. L'exclusion stérique semble aussi être le mécanisme dominant dans le cas de la membrane TW30 pour l'élimination d'As (V).

CONCLUSION

L'étude des mécanismes de rétention de l'As (III) et As (V) par la membrane de nanofiltration NF270 et d'osmose inverse TW30 a permis de mettre en évidence la contribution des mécanismes d'exclusion stérique et d'exclusion de Donnan dans la rétention des différentes espèces d'arsenic. Le mécanisme d'exclusion de Donnan est fonction des conditions de pH. La contribution de cette exclusion dans la rétention des espèces d'arsenic semble faible. Sa plus forte contribution a été de 33,1% obtenue pour la rétention d'As (III) à pH 10 avec TW30. Alors que, l'exclusion stérique a permis une rétention maximale de 60,7% pour As (III) et 84,2% pour As (V) avec la TW30. Les meilleures membranes pour l'élimination de l'arsenic devraient donc avoir une contribution due à l'exclusion stérique plus élevée ; c'est-à-dire que, plus la membrane sera dense mieux elle retiendra l'arsenic de l'eau. C'est ce qui explique que la TW30 soit plus efficace que la NF270.

Chapitre VIII : APPLICATION DE LA MEMBRANE TW30 AU TRAITEMENT DE L'EAU BRUTE NATURELLE

INTRODUCTION

L'objectif du traitement de potabilisation d'une eau est de ramener les teneurs des éléments indésirables à des valeurs respectant les réglementations en vigueur. La détermination du traitement demande, d'une part, une étude analytique préalable visant à cerner la matière première soumise au traitement et, d'autre part, des essais techniques permettant d'apprécier l'efficacité du procédé de traitement envisagé. Ainsi, l'objectif de ce chapitre vise premièrement à déterminer la qualité physico-chimique de l'eau brute à traiter, puis à évaluer l'efficacité de notre système de traitement sur cette eau.

VIII.1. Composition de l'eau brute naturelle

Le tableau VIII.1 présente les résultats de l'analyse physico-chimique de l'eau brute naturelle prélevée dans un forage du village de Tanlili dans la région nord du Burkina Faso. Les résultats montrent que le forage étudié présente une eau de pH neutre avec une minéralisation moyenne. Cette eau est en déficit d'oxygène et la plupart des paramètres chimiques analysés ont une concentration en dessous des valeurs guides pour l'eau de consommation recommandées par l'OMS à l'exception de l'arsenic. Les valeurs des paramètres physico-chimiques obtenues sur l'eau de forage étudiée est typique des eaux de la région selon les études menées par COWI (2005) et Smedley *et al.* (2007). L'absence d'ammonium et la faible concentration de nitrate montre que cette eau est faiblement influée par les activités anthropiques. La concentration d'arsénite, As (III), est faible (8,11 µg/L) alors que la concentration d'arséniate, As (V), est très élevée (405,63 µg/L). L'arséniate est donc la forme d'arsenic dominante dans l'eau à traiter. Les fortes concentrations d'arsenic observées pourraient provenir, selon Smedley *et al.* (2007), premièrement des minéraux sulfurés et secondement des oxydes de fer.

Tableau VIII.1 : Caractéristique de l'eau de forage étudiée (date : 26/05/2015)

Paramètres	Unités	Eau brute	Valeurs guides (WHO, 2011)
pH	unité pH	7,04	-
CE	$\mu\text{S}/\text{cm}$	415	-
Eh	mV	-19	-
Turbidité	NTU	1	5
O ₂	mg/L	1,25	-
Ca ²⁺	mg/L	22,8	-
Mg ²⁺	mg/L	5,35	-
NH ₄ ⁺	mg/L	0	-
Cl ⁻	mg/L	14,2	-
HCO ₃ ⁻	mg/L	270,23	-
NO ₃ ⁻	mg/L	0,7	50
SO ₄ ²⁻	mg/L	18	-
PO ₄ ³⁻	mg/L	2,42	-
As (III)	$\mu\text{g}/\text{L}$	8,11	10
As (V)	$\mu\text{g}/\text{L}$	405,63	10
As _t	$\mu\text{g}/\text{L}$	413,74	10

CE : conductivité électrique ; Eh : potentiel redox ; As_t : arsenic total

VIII.2. Traitement de l'eau brute naturelle

VIII.2.1. Evolution du flux de perméat avec le temps

La figure 8.1 met en évidence l'évolution du flux de perméation de l'eau brute naturelle en fonction de la durée de filtration. Durant ce test, le retentât et le perméat ont été ramenés dans la cuve d'alimentation afin de maintenir la composition de l'eau constante. La figure montre une légère décroissance du flux de perméat après 1200 mn (soit 20 h) de filtration. Le flux passe de $33,41 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ à la cinquième minute de filtration à $31,15 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ après 20 h de filtration. Cela correspond à une baisse de flux d'environ 6,8%. Selon Cui *et al.* (2010) et Fane *et al.* (2011), cette baisse de flux de perméation pourrait provenir du dépôt de matières en suspension ou dissoutes sur la surface extérieure ou à l'intérieur des pores de la membrane. Toutefois, dans le cas de cette étude la baisse du flux est attribuable au dépôt de matières dissoutes vu la faible turbidité de l'eau étudiée (1 NTU).

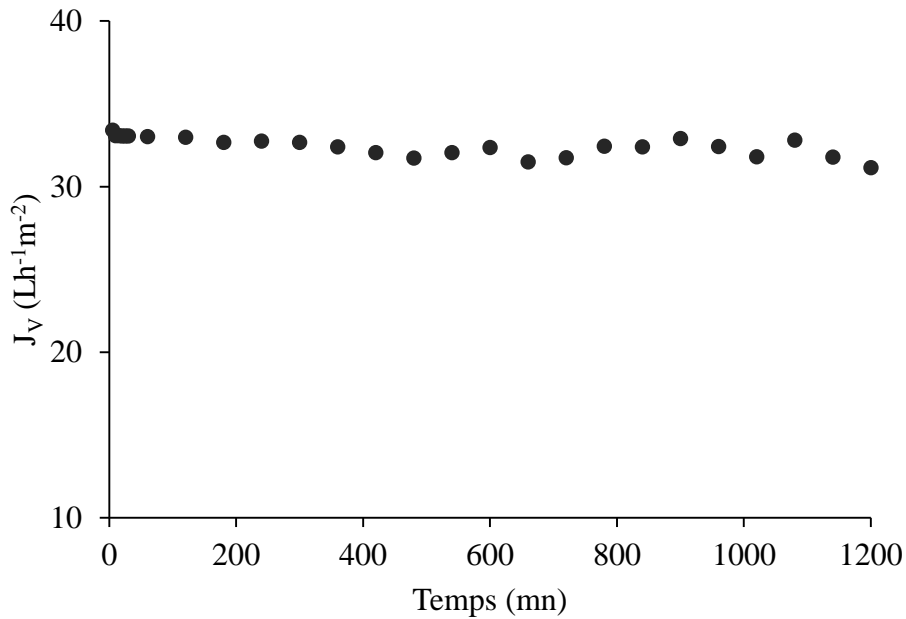


Figure 8.1 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps, 6 bars, 25 °C

La faible décroissance du flux de perméat sur toute la durée de filtration peut traduire une stabilisation du système dès les premières minutes de filtration, ensuite un dépôt de substances se fait progressivement dans le temps.

VIII.2.2. Qualité de l'eau après traitement

Les résultats de la qualité de l'eau après traitement par la membrane TW30 à une pression de 6 bars et à un taux de conversion de 70% sont présentés par le tableau VIII.2. Le tableau montre qu'après filtration toutes valeurs des paramètres physico-chimiques analysés respectent les valeurs guides de l'eau de boisson recommandées par l'OMS. Par ailleurs, le pH de l'eau traitée est acide (5,93) et la minéralisation faible (conductivité 10 $\mu S/cm$). Cette baisse du pH est liée à la forte rétention des ions hydrogénocarbonates basiques (96,8%). Quant à la faible minéralisation de l'eau produite, elle est due à la forte rétention de tous les solutés. Il faut noter que la concentration d'arsenic totale (9,99 $\mu g/L$) est quasiment égale à la concentration maximale admissible (10 $\mu g/L$). Cela signifie que la membrane TW30 peut être utilisée pour traiter les eaux de forage riche en arsenic de la région. Toutefois, vu que la rétention d'As (III) (64,7%), l'efficacité de ce système peut encore être améliorée soit en oxydant l'As (III) en As (V), soit en élevant le pH de l'eau à traiter.

Tableau VIII.2 : Qualité de l'eau après traitement (perméat)

Paramètres	Unités	Eau brute	Eau traitée	Taux de rétention (%)
pH	unité pH	7,04	5,93	-
CE	µS/cm	415	10	97,6
Eh	mV	-19	-	-
O₂	mg/L	1,25	-	-
Ca²⁺	mg/L	22,8	0,3	98,7
Mg²⁺	mg/L	5,35	0,06	98,9
NH₄⁺	mg/L	0	0	-
Cl⁻	mg/L	14,2	6,01	53,9
HCO₃⁻	mg/L	270,23	8,54	96,8
NO₃⁻	mg/L	0,7	0,2	71,4
SO₄²⁻	mg/L	18	0	100
PO₄³⁻	mg/L	2,42	0	100
As (III)	µg/L	8,11	2,86	64,7
As (V)	µg/L	405,63	7,13	98,2
Ast	µg/L	413,74	9,99	97,6

VIII.2.3. Influence du facteur de concentration sur la performance du système

La figure 8.2 met en évidence l'influence du facteur de concentration (FC) sur la performance du système, en termes de concentration d'arsenic dans le perméat et du flux d'eau produit. Le but de ce test était d'étudier la possibilité de recirculer le retentât pendant que le perméat était collecté. Cette figure montre que la concentration d'arsenic dans le perméat augmente avec le facteur de concentration tandis que le flux de perméat diminue. A partir de FC = 1,5 la concentration d'arsenic dans le perméat est supérieure à la valeur maximale admissible recommandée pour l'eau de boisson. Recirculer le retentât tout en recueillant le perméat dans nos conditions de travail (pression 6 bars ; taux de conversion 70% ; pH : 7,04) ne semble pas adéquat si l'on veut produire une eau dont la concentration d'arsenic respecte la valeur guide de 10 µg/L. L'augmentation de la concentration d'arsenic dans le perméat avec l'augmentation du facteur de concentration pourrait s'expliquer par une augmentation de la concentration d'arsenic du côté retentât avec l'augmentation du facteur de concentration.

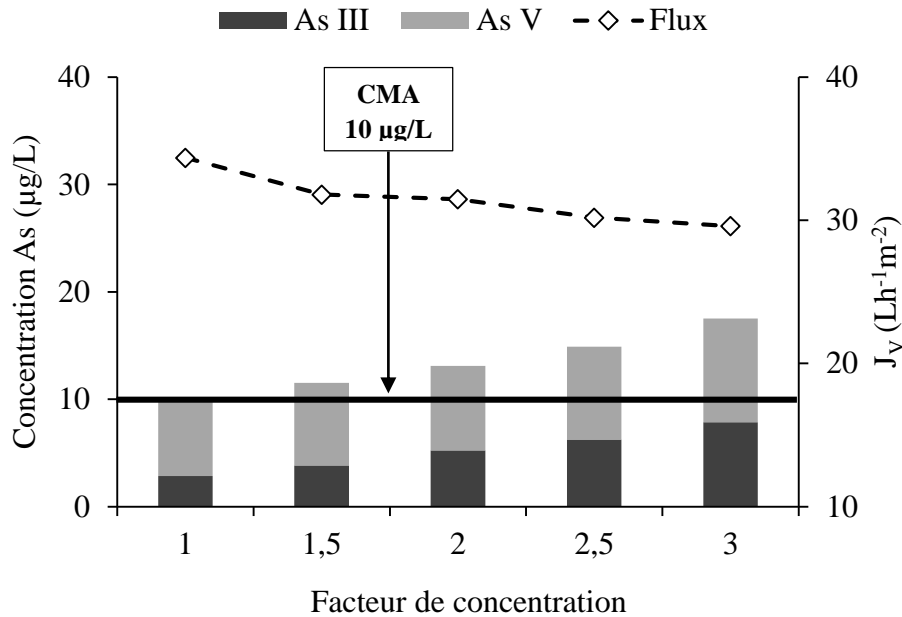


Figure 8.2 : Influence de FC sur la performance du système.

Les concentrations, du côté retentât (dans l'alimentation) d'As (III) et As (V), sont passées respectivement de 8,11 à 14,81 µg/L et de 405,63 à 1201,52 µg/L lorsque FC varie de 1 à 3. Cette augmentation de la concentration du côté retentât a entraîné l'augmentation d'arsenic dans le perméat du fait de l'apparition du phénomène de polarisation de concentration.

VIII.2.4. Influence de P et Y sur la concentration d'As (III) et As (V)

La figure 8.3 met en évidence l'influence de la pression opératoire et du taux de conversion sur la concentration d'As (III) dans le perméat à partir de l'eau de forage. La concentration d'As (III) dans le perméat diminue avec l'augmentation de la pression appliquée tandis que sa concentration augmente avec l'augmentation du taux de conversion. Cette tendance a été observée avec les tests réalisés sur l'eau synthétique (cf. section VI.1.1). La diminution de la concentration d'As (III) dans le perméat avec l'augmentation de la pression peut s'expliquer par une dilution du perméat due au passage à travers la membrane d'un débit de solvant de plus en plus important avec la pression.

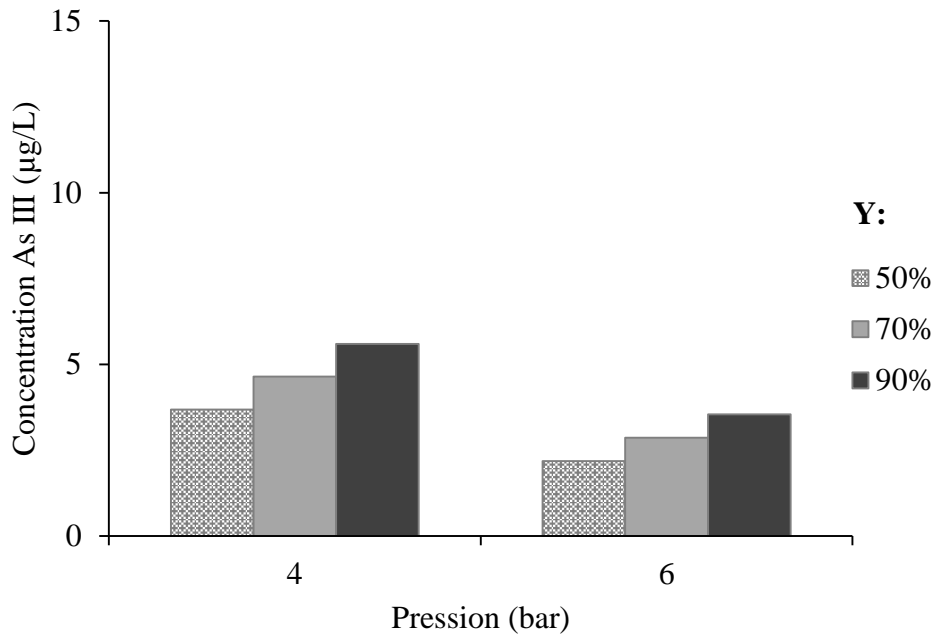


Figure 8.3 : Influence de P et Y sur la concentration d'As (III) dans l'eau de forage.

Quant à l'augmentation de la concentration d'As (III) avec l'augmentation du taux de conversion, elle peut s'expliquer par l'accroissement du phénomène de polarisation de concentration. La même tendance est aussi observée avec l'As (V) (figure 8.4). Sa concentration dans le perméat diminue avec l'augmentation de la pression, tandis qu'elle croît avec le taux de conversion. L'effet de dilution et le phénomène de polarisation de concentration permettent d'expliquer cette variation comme vu précédemment. Le comportement de l'As (V) de l'eau brute vis-à-vis de la pression et du taux de conversion est le même que celui observé avec l'eau synthétique.

La rétention d'As (III) et d'As (V) a le même comportement tant avec une eau synthétique, reconstituée au laboratoire, qu'avec une eau brute naturelle. La section suivante nous permettra de confirmer cette hypothèse.

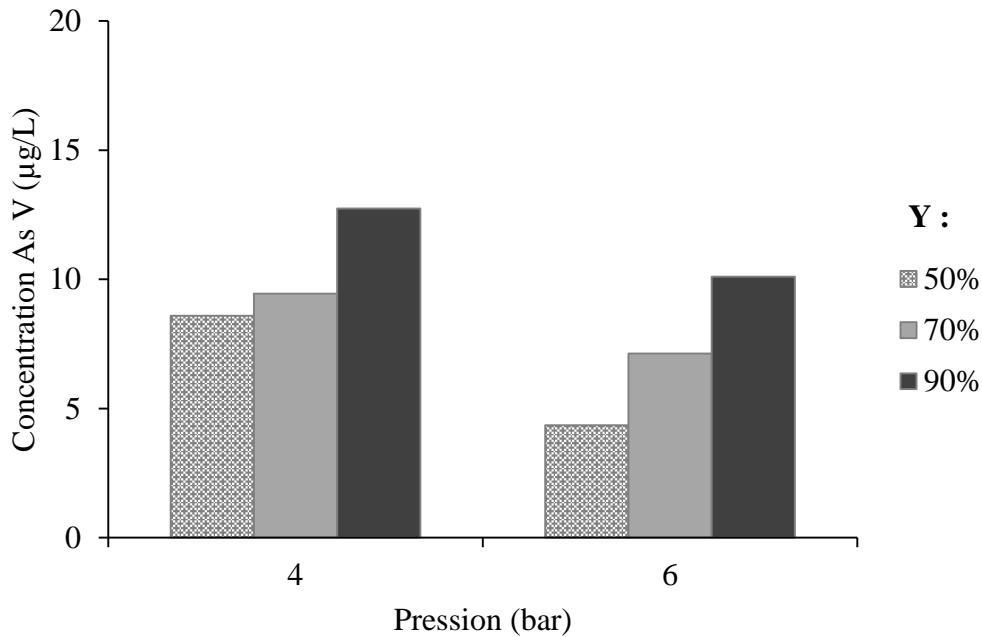


Figure 8.4 : Influence de P et Y sur la concentration d'As (V) dans l'eau de forage.

VIII.3. Comparaison de la rétention d'As entre l'eau brute et l'eau synthétique

Les valeurs des taux de rétention d'As (III) et d'As (V) obtenues avec l'eau brute (EB) et l'eau synthétique (ES) sont reportées dans le tableau VIII.3. Ces valeurs ont été obtenues pour différents taux de conversion à une pression constante de 6 bars avec la membrane TW30.

Tableau VIII.3 : Valeurs des taux de rétention d'As (III) et (V) obtenues avec ES et EB.

Y (%)	Rétention As III (%)		Rétention As V (%)	
	ES	EB	ES	EB
50	71,1	73,1	98,2	98,9
70	65,4	64,7	96,5	98,2
90	55,5	56,4	94,9	97,5

Y : taux de conversion ; ES : eau synthétique ; EB : eau brute (eau de forage)

Les valeurs des rétentions de ES et EB sont très proches à taux de conversion identique. Par exemple, il a été obtenu un taux de rétention d'As (III) de 65,4% pour ES contre 64,7% pour EB et un taux de rétention d'As (V) de 96,5% pour ES contre 98,2% pour EB à un taux de conversion de 70%. Pour un taux de conversion de 90%, il a été obtenu un taux de rétention

d'As (III) de 55,5% pour ES contre 56,4% pour EB et un taux de rétention d'As (V) de 94,9% pour ES contre 97,5% pour EB. Ces résultats montrent que la membrane TW30 utilisée exerce la même sélectivité pour la rétention de l'arsenic sur l'eau synthétique que sur l'eau brute naturelle bien que la composition physico-chimique de ces eaux soit différente. Saitua *et al.* (2011) ont, quant à eux, trouvé que la rétention dans des solutions à multiples espèces chimiques pouvait être significativement différente de celles qui ont un seul sel. La différence observée entre ces deux études pourrait s'expliquer par les types de membrane utilisés. En effet, Saitua *et al.* (2011) ont utilisé une membrane de nanofiltration NF300 de poids moléculaire de coupure 180 Da, alors que dans le cadre de cette étude une membrane d'osmose inverse (membrane dense) a été utilisée. Comme cela a été précédemment noté, la sélectivité des membranes poreuses a tendance à être plus influencée par la composition chimique de solution d'alimentation que les membranes denses. De ce fait, il est normal que ces auteurs aient noté une telle différence.

CONCLUSION

Le traitement de l'eau brute naturelle de concentration d'arsenic total de 413,74 µg/L, dont 405,63 µg/L d'arséniate et 8,11 µg/L d'arsénite, par la membrane d'osmose inverse TW30 à une pression de 6 bars à pH de l'eau naturelle, a donné une concentration d'arsenic total dans le perméat de 9,99 µg/L (soit un taux de rétention de 97,6%). La mise en œuvre d'un système de traitement de ces eaux de forage à base de la membrane TW30 peut donc permettre de produire une eau potable pour la population. Toutefois, la proximité de la concentration d'arsenic de l'eau traitée avec la valeur guide de 10 µg/L attribuable à la relative faible rétention d'arsénite laisse envisager une oxydation préalable de l'As (III) en As (V) afin de garantir une meilleure efficacité de traitement par la TW30. En outre, ce système de traitement a permis de produire 70 L d'eau à partir d'un volume initial de 100 L, soit 70% du volume d'eau à traiter. Le dépôt des substances à la surface de la membrane est très lent du fait de la faible turbidité de l'eau brute ce qui contribue à accroître la durée de vie de la membrane. Par ailleurs, la recirculation du retentât peut réduire la performance du système. Une solution doit donc être envisagée pour le retentât très arsénié issu de ce traitement.

CONCLUSION GENERALE

L'étude comparative des performances des membranes de nanofiltration (NF270) et d'osmose inverse (TW30) pour le traitement des eaux brutes naturelles riches en arsenic montre que les conditions opératoires du système de traitement ainsi que le choix du type de membrane sont déterminants pour la production d'une eau respectant la recommandation en vigueur pour l'eau de boisson. L'augmentation de la pression appliquée et du pH de l'eau à traiter permet une amélioration de l'efficacité du système de traitement, tandis qu'une augmentation du taux de conversion et une recirculation uniquement du concentrât conduisent à une déclinaison de la performance de ce système. La pression opératoire et le pH sont donc les paramètres importants sur lesquels il faut agir si l'on veut améliorer l'efficacité du système membranaire pour le traitement de l'arsenic.

Cette étude a, par ailleurs, montré que l'As (V) est facilement éliminé par rapport à l'As (III) aussi bien avec la membrane de nanofiltration que celle d'osmose inverse. Ainsi, produire une eau dont la concentration d'arsenic respecte la réglementation en vigueur de 10 µg/L à partir d'une source d'eau contenant une concentration importante d'As (III) exige une oxydation préalable de l'eau à traiter afin de transformer tout l'As (III) en As (V). Il a été aussi noté que la membrane TW30 pouvait efficacement éliminer l'arsenic de l'eau que la membrane NF270. TW30 peut permettre d'atteindre la réglementation de 10 µg/L d'arsenic ce qui n'est pas le cas de NF270 même si la concentration d'arsenic dans la solution d'alimentation serait de 100 µg/L d'As (V) uniquement. TW30 est donc la meilleure membrane, selon cette étude, pour la production d'eau potable.

En outre, cette étude a montré que l'exclusion stérique aussi bien que l'exclusion de Donnan interviennent dans le mécanisme d'élimination des différentes espèces d'arsenic de l'eau. Le mécanisme d'exclusion de Donnan est fonction des conditions de pH de l'eau à traiter. La contribution de cette exclusion dans la rétention des espèces d'arsenic semble faible. Sa plus forte contribution a été de 33,1% obtenue pour la rétention d'As (III) à pH 10 avec TW30. Alors que, l'exclusion stérique a permis une rétention maximale de 60,7% pour As (III) et 84,2% pour As (V) avec la TW30. Les meilleures membranes pour l'élimination de l'arsenic devraient donc avoir une contribution due à l'exclusion stérique plus élevée ; c'est-à-dire que, plus la membrane sera dense mieux elle retiendra l'arsenic de l'eau. C'est ce qui explique que la TW30 soit plus efficace que la NF270.

Enfin, l'application de la membrane TW30 pour la production d'eau potable à partir d'un forage contenant 413,74 µg/L d'arsenic total dont 405,63 µg/L d'arséniate [As (V)] et 8,11 µg/L d'arsénite [As (III)] à une pression de 6 bars et à pH de l'eau naturelle (7,04), a donné une concentration d'arsenic total dans le perméat de 9,99 µg/L (soit un taux de rétention de 97,6%). Il est donc possible de mettre en place un procédé de traitement de ces eaux de forage à partir de la membrane TW30 afin de produire de l'eau potable pour les populations du nord du Burkina Faso. Toutefois, du fait de la proximité de la concentration d'arsenic de l'eau traitée avec la valeur guide de 10 µg/L, attribuable à la relative faible rétention de l'arsénite laisse envisager une oxydation préalable de l'As (III) en As (V) afin d'optimiser l'efficacité de ce système. Ce système permet de produire un volume d'eau équivalent à 70% du volume d'eau à traiter. Le dépôt des solutés à la surface de la membrane étant lent, la membrane pourra avoir une durée de vie plus longue du fait de nettoyage moins fréquent. Par ailleurs, la recirculation du retentât (c'est-à-dire des 30% d'eau restant) réduire la performance du système. Une solution doit donc être envisagée pour le concentrât très arsénié issu du traitement.

PERSPECTIVES

Les limites techniques rencontrées durant la conduite de cette étude donne lieu à des études complémentaires non seulement pour l'optimisation de ce système de traitement mais aussi pour le traitement du concentrât arsénié avant son rejet. Ainsi, il serait intéressant de:

- (1) Conduire une étude sur l'optimisation de ce système de traitement. Cette optimisation peut se faire en travaillant à des pressions opératoires plus élevées et en améliorant le taux de conversion. Elle peut aussi se faire en menant des tests de filtration sur l'eau brute après une étape de prétraitement d'oxydation ou d'élévation du pH (pH 10 par exemple) et étudier l'efficacité réelle du procédé après prétraitement.

- (2) Mener une étude économique de ce système de traitement. Cette étude doit prendre en compte les coûts d'investissement et les coûts d'exploitations. Les coûts d'exploitations doivent inclure les coûts d'énergie consommée, de remplacement des membranes, de maintenance, et, des produits chimiques (le cas échéant) et d'élimination du concentrât. L'intérêt de cette étude serait de déterminer le prix de l'eau à la pompe après traitement par procédé membranaire et de le comparer au prix de l'eau traitée avec la méthode conventionnelle.

- (3) Mener une étude sur le traitement des concentrâts arséniés avant le rejet dans la nature. Les études basées sur des méthodes d'adsorption à partir de matériaux locaux ou sur le traitement biologique (biorémédiation) de ces eaux arséniées peuvent être des axes de recherche future.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Agarwal, G. P., Karan, R., Bharti, S., Kumar, H., Jhunjhunwala, S., Sreekrishnan, T. R., & Kharul, U. (2013). Effect of foulants on arsenic rejection via polyacrylonitrile ultrafiltration (UF) membrane. *Desalination*, 309, 243–246.
2. Ahmad, A. L., Tan, L. S., & Abd Shukor, S. R. (2008). The role of pH in nanofiltration of atrazine and dimethoate from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 633–8.
3. Ahmed, S., Rasul, M. G., Hasib, M. A., & Watanabe, Y. (2010). Performance of nanofiltration membrane in a vibrating module (VSEP-NF) for arsenic removal. *Desalination*, 252(1-3), 127–134.
4. Ahoulé, D. G., Lalanne, F., Mendret, J., Brosillon, S., & Maïga, A. H. (2015). Arsenic in African Waters: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(9), 1-13.
5. Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y., & Ersoz, M. (2011). Removal of arsenate [As (V)] and arsenite [As (III)] from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis. *Desalination*, 281(1), 88–92.
6. Al-Rashdi, B. a. M., Johnson, D. J., & Hilal, N. (2013). Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, 315, 2–17.
7. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.
8. Baciocchi, R., Chlavola, A., & Gavasci, R. (2005). Ion exchange equilibria of arsenic in the presence of high sulphate and nitrate concentrations. *Water science and technology: water supply*, 5(5), 67–74.
9. Baig, S. A., Sheng, T., Hu, Y., Xu, J., & Xu, X. (2015). Arsenic removal from natural water using low cost granulated adsorbents: a review. *Clean–Soil, Air, Water*, 43(1), 13–26.
10. Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. DOI: 10.1002/0470020393 (Accessed April 23, 2013).
11. Berg, M., Tran, H. C., Nguyen, T. C., Pham, H. V., Schertenleib, R., & Giger, W. (2001). Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environmental Science & Technology*, 35(13), 2621-2626.
12. Berk, Z. (2009) “Chapter 10 - Membrane processes” in *Food Process Engineering and Technology*. San Diego, Academic Press, 233–257. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123736604000107> (Accessed September 9, 2015).
13. Bessoles, B. (1977). Géologie de l’Afrique : le craton Ouest Africain. Mém. B.R.G.M., Orléans, 88, 403 p.

14. Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J., & Panaullah, G. (2007). Arsenic in the environment: biology and chemistry. *Science of the Total Environment*, 379(2-3), 109–120.
15. Blatt, W. F., Dravid, A., Michaels, A. S., & Nelsen, L. (1970). “Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques” in *Membrane science and technology*. Springer, 47–97. [online] http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-1851-4_4 (Accessed May 10, 2013).
16. Boher, M., Abouchami, W., Michard, A., Albarede, F., & Arndt, N. T. (1992). Crustal growth in west Africa at 2.1 Ga. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 97(B1), 345-369.
17. Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt, J., Van der Meeren, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Martens, J.A., & Van der Bruggen, B. (2006). Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 278, 418–427.
18. Braeken, L., Bettens, B., Boussu, K., Van Der Meeren, P., Cocquyt, J., Vermant, J., & Van der Bruggen, B. (2006). Transport mechanisms of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration. *Journal of membrane science*, 279(1), 311–319.
19. Brandhuber, P., & Amy, G. (1998). Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination*, 117(1), 1–10.
20. Castaing, C., Bila M., Milési, J-P., Thiéblemont, D., Le Metour, J., Egal E., Donzeau, M., Guerrot, C., Cocherie, A., Chevremont, P., Teygey, I., Itard, Y., Zida, B., Ouédraogo, I., Koté S., Kabore, B-E., Ouédraogo, C., Ki, J-C., & Zunino, C. (2003). Notice explicative de la carte géologique et minière du Burkina Faso à 1/1000 000. 3ème édition, BRGM, Orléans, France, 148 p.
21. Chang, F., Liu, W., & Wang, X. (2014). Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As(III) rejection under various operational conditions. *Desalination*, 334(1), 10–16.
22. Charcosset, C. (2012). “1 - Principles on membrane and membrane processes” in *Membrane Processes in Biotechnologies and Pharmaceutics*. Amsterdam, Elsevier, 1–41. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563347000010> (Accessed September 9, 2015).
23. Childress, A. E., & Elimelech, M. (2000). Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environmental Science & Technology*, 34(17), 3710-3716.
24. Choong, T. S. ., Chuah, T. G., Robiah, Y., Gregory Koay, F. L., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(1-3), 139–166.

25. Chwirka, J. D., Colvin, C., Gomez, J. D., & Mueller, P. A. (2004). Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *Journal (American Water Works Association)*, 96(3), 106–114.
26. COWI (2005). Etude approfondie dans 8 villages de la région nord ayant des forages à taux d'arsenic élevés. COWI Engineering A/S, Copenhagen.
27. Cui, Z. F., Jiang, Y., & Field, R. W. (2010). Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, Butterworth–Heinemann, Elsevier, UK, 12. [online]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978185617632300001X> (Accessed May 10, 2013).
28. Dangić, A. (2007). Arsenic in surface-and groundwater in central parts of the Balkan Peninsula (SE Europe). *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 127–156.
29. De la Rubia, A., Rodríguez, M., León, V. M., & Prats, D. (2008). Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra-and nanofiltration of surface water. *Water research*, 42(3), 714-722.
30. Delgado, A. V., Gonzalez-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., & Lyklema, J. (2007). Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of colloid and interface science*, 309(2), 194–224.
31. Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., & Lyklema, J. (2005). Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Pure Appl. Chem*, 77(10), 1753–1805.
32. DGRE (2001). Etat des lieux des ressources en eau au Burkina Faso et de leur cadre de Gestion. *Direction générale des ressources en eau (DGRE)*.
33. Diawara, C. K., Diop, S. N., Diallo, M. A., Farcy, M. & Deratani, A. (2011). Performance of Nanofiltration (NF) and Low Pressure Reverse Osmosis (LPRO) Membranes in the Removal of Fluorine and Salinity from Brackish Drinking Water. *Journal of Water Resource and Protection*, 3, 912-917.
34. Diop, S. N., Diallo, M. a., Diawara, C. K., & Cot, D. (2011). Intrinsic properties and performances of NF270 and XLE membranes for water filtration. *Water Science & Technology: Water Supply*, 11(2), 186.
35. Dopp, E., Hartmann, L. M., Florea, A. M., Von Recklinghausen, U., Pieper, R., Shokouhi, B., Rettenmeier, A. W., Hirner, A. V., & Obe, G. (2004). Uptake of inorganic and organic derivatives of arsenic associated with induced cytotoxic and genotoxic effects in Chinese hamster ovary (CHO) cells. *Toxicology and applied pharmacology*, 201(2), 156–165.
36. DOW (2005). FILMTEC Membrane Elements - Technical Manual, Dow Liquid Separations. [online] <http://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/products/reverse-osmosis> (Accessed September 4, 2015).

37. Erickson, B. E. (2003). Field kits fail to provide accurate measure of arsenic in groundwater. *Environmental science & technology*, 37(1), 35–38.
38. Elimelech, M., Chen, W. H., & Waypa, J. J. (1994). Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. *Desalination*, 95(3), 269–286.
39. Ergican, E., Gecol, H., & Fuchs, A. (2005). The effect of co-occurring inorganic solutes on the removal of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane. *Desalination*, 181(1), 9–26.
40. Fane, A. G., Tang, C., & Wang, R. (2011). Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *Treatise on Water Science*, 301-335.
41. Fievet, P., Sbai, M., Szymczyk, A., & Vidonne, A. (2003). Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. *Journal of Membrane Science*, 226(1), 227-236.
42. Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M. S. I., Uddin, M. T., Islam, M. A., & Drioli, E. (2010). Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research*, 44(1), 97–104.
43. Francesconi, K. A., & Kuehnelt, D. (2004). Determination of arsenic species: a critical review of methods and applications, 2000–2003. *Analyst*, 129(5), 373–395.
44. Gamsonré, P.E. (2003). Notice explicative de la carte géologique du Burkina Faso à 1/200,000. Feuille Ouahigouya Burkina Faso Ministère des Mines, des Carrières et de l'énergie.
45. Gecol, H., Ergican, E., & Fuchs, A. (2004). Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane. *Journal of membrane science*, 241(1), 105–119.
46. Geucke, T., Deowan, S. A., Hoinkis, J., & Pätzold, C. (2009). Performance of a small-scale RO desalinator for arsenic removal. *Desalination*, 238(1-3), 198–206.
47. Gholami, M. M., Mokhtari, M. A., & Alizadeh Fard, M. R. (2006). Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water. *Desalination*, 200, 725–727.
48. Ghurye, G., Clifford, D., & Tripp, A. (2004). Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *Journal (American Water Works Association)*, 96(4), 143–152.
49. Goldberg, S., & Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of colloid and Interface Science*, 234(1), 204–216.
50. Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C., & Le, X. C. (2002). Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 58(1), 77–96.

51. Guhamazumder, M. D. (2003). Chronic arsenic toxicity: clinical features, epidemiology, and treatment: experience in West Bengal. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(1), 141–163.
52. Gupta, V. K. & Ali, I. (2013). “Chapter 5 - Water Treatment by Membrane Filtration Techniques” in *Environmental Water*. Elsevier, 135–154. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444593993000052> (Accessed September 9, 2015).
53. Han, B., Runnells, T., Zimbron, J., & Wickramasinghe, R. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 145(1), 293–298.
54. Harisha, R. S., Hosamani, K. M., Keri, R. S., Nataraj, S. K., & Aminabhavi, T. M. (2010). Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane. *Desalination*, 252(1-3), 75–80.
55. He, J., & Charlet, L. (2013). A review of arsenic presence in China drinking water. *Journal of Hydrology*, 492, 79–88.
56. Henke, K. R., & Hutchison, A. (2009). Arsenic chemistry. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, 9-68.
57. Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., Mohammad, A.W., & Abu Arabi, M. (2004). A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170, 281-308.
58. Hirano, S., Kobayashi, Y., Cui, X., Kanno, S., Hayakawa, T., & Shraim, A. (2004). The accumulation and toxicity of methylated arsenicals in endothelial cells: important roles of thiol compounds. *Toxicology and applied pharmacology*, 198(3), 458–467.
59. Hossain, M. F. (2006). Arsenic contamination in Bangladesh—An overview. *Agriculture, ecosystems & environment*, 113(1), 1–16.
60. Huang, R., Chen, G., Sun, M., & Gao, C. (2008). Preparation and characterization of quaterinized chitosan/poly (acrylonitrile) composite nanofiltration membrane from anhydride mixture cross-linking. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 393-399.
61. Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology letters*, 133(1), 1–16.
62. Hung, D. Q., Nekrassova, O., & Compton, R. G. (2004). Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 64(2), 269–277.
63. Ilboudo, H., & Wenmenga, U. (2009). Note préliminaire sur un indice de minéralisations sulfurées associées aux formations leptynitiques du centre-Est du Burkina Faso (Afrique de l’Ouest). *Bulletin de l’Institut Scientifique, Rabat*, 31, 9-20.
64. Iqbal, J., Kim, H.-J., Yang, J.-S., Baek, K., & Yang, J.-W. (2007). Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF). *Chemosphere*, 66(5), 970–976.

65. Jain, C. K. & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34(17), 4304–4312.
66. Judd, S. (2011). “Chapter 2 - Fundamentals” in *The MBR Book (Second Edition)*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 55–207. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080966823100022> (Accessed May 10, 2013).
67. Kagambèga, N. (2005). Typologie des granitoïdes paléoprotérozoïques du Burkina : cas des granitoïdes de Pô. Thèse 3ème cycle, UCAD, Dakar, Sénégal, 200 p.
68. Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K., & Bhattacharya, P. (2006). Human health effects from chronic arsenic poisoning—a review. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41(10), 2399–2428.
69. Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., & Magara, Y. (2000). Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131(1), 293–298.
70. Kaplan, M. C., Jégou, A., Chaufer, B., Rabiller-Baudry, M., & Michalsky, M. C. (2002). Adsorption of lysozyme on membrane material and cleaning with non-ionic surfactant characterized through contact angle measurements. *Desalination*, 146(1), 149–154.
71. Kinniburgh, D. G., & Kosmus, W. (2002). Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations. *Talanta*, 58(1), 165–180.
72. Koseoglu, H., Kabay, N., Yüksel, M., Sarp, S., Arar, Ö., & Kitis, M. (2008). Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes—impact of pH, feed concentration, pressure, and cross-flow velocity. *Desalination*, 227(1), 253–263.
73. Košutić, K., Dolar, D., & Kunst, B. (2006). On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes’ active layer. *Journal of membrane science*, 282(1), 109–114.
74. Košutić, K., Furač, L., Sipos, L., & Kunst, B. (2005). Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 42(2), 137–144.
75. Koschikowski, J., Wieghaus, M., Rommel, M., Ortin, V. S., Suarez, B. P., & Betancort Rodríguez, J. R. (2009). Experimental investigations on solar driven stand-alone membrane distillation systems for remote areas. *Desalination*, 248(1), 125–131.
76. Kumaresan, M., & Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science-Bangalore*, 80(7), 837–846.
77. Lemoine, S. (1988). Evolution géologique de la région de Dabakala (Nord Est de la Côte d’Ivoire) au Protérozoïque inférieur. Thèse d’Etat, E293, Univ. Blaise Pascal, Clermont Ferrand II, 334 p.
78. Linde, K., & Jönsson, A.-S. (1995). Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate. *Desalination*, 103(3), 223–232.

79. Lizama, K., Fletcher, T. D., & Sun, G. (2011). Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere*, 84(8), 1032-1043.
80. Lombi, E., Wenzel, W. W., & Sletten, R. S. (1999). Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162(4), 451-456.
81. Lonsdale, H. K., Merten, U., & Riley, R. L. (1965). Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(4), 1341-1362.
82. Luo, J., Ding, L., Qi, B., Jaffrin, M. Y., & Wan, Y. (2011). A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater. *Bioresource technology*, 102(16), 7437-42.
83. Malik, A. H., Khan, Z. M., Mahmood, Q., Nasreen, S., & Bhatti, Z. A. (2009). Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of hazardous materials*, 168(1), 1-12.
84. Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
85. Manlius, N., Battaglia-Brunet, F., & Michel, C. (2009). Pollution des eaux par l'arsenic et acceptabilité des procédés de traitement. BRGM/RP-57640-FR, 173p.
86. Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *The Science of the Total Environment*, 249(1-3), 297-312.
87. Mays, D. E., & Hussam, A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review. *Analytica chimica acta*, 646(1), 6-16.
88. Mehiguene, K., Garba, Y., Taha, S., Gondrexon, N., & Dorange, G. (1999). Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modelling. *Separation and Purification Technology*, 15(2), 181-187.
89. Melamed, D. (2005). Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements. *Analytica chimica acta*, 532(1), 1-13.
90. Michel, P. (1985). L'arsenic en milieu marin: synthèse bibliographique. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes*, 49(3-4), 175-185.
91. Michel, P. (1993). L'arsenic en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. [online] <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/1448/> (Accessed May 10, 2013).
92. Ministère de l'Economie et du Développement (2007). Recensement général de la population et de l'habitat (RGPH), Rapport préliminaire, 51p.
93. Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1), 1-53.

94. Molinari, R., Argurio, P. & Romeo, L.O., (2001). Studies on interactions between membranes (RO and NF) and pollutants (SiO_2 , NO_3^- , Mn^{++} and humic acid) in water, *Desalination*, 138, 271-281.
95. Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., & Van der Bruggen, B. (2013). Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 92(2), 157-170.
96. Montgomery D. L., Ayotte J. D., Carroll P. R., & Hamlin P. (2003). Arsenic concentration in private bedrock wells in southeastern New Hampshire.
97. Mulder, M. (1996). Basic principles of membrane technology. Springer Science & Business Media.
98. Muralidhara, H. S. (2010). "Challenges of Membrane Technology in the XXI Century" in *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, 19–32. [online]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856176323000021> (Accessed May 10, 2013).
99. Naba, S. (1999). Structure et mode de mise en place de pluton granitique emboité : Exemple de l'alignement plutonique Tenkodogo-Yamba dans l'Est du Burkina Faso (Afrique de l'Ouest). Thèse 3ème cycle, Univ. Dakar, Sénégal, 209 p.
100. Nagy, E. (2012). "10 - Nanofiltration" in *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*. Oxford, Elsevier, 249–266. [online]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124160255000107> (Accessed May 10, 2013).
101. Nguyen, C. M., Bang, S., Cho, J., & Kim, K. W. (2009). Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane. *Desalination*, 245(1), 82–94.
102. Nightingale Jr, E. R. (1959). Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(9), 1381-1387.
103. Ning, R. Y. (2002). Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 143(3), 237–241.
104. Nriagu, J. O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A. B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loeppert, R. H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 3–60.
105. Nunes, S. P., & Peinemann, K. V. (2001). Membrane technology. Wiley-VCH. doi: 10.1002/3527600388.fmatter_indsb.
106. Nzihou, J. F., Bouda, M., Hamidou, S., & Diarra, J. (2013). Arsenic in Drinking Water Toxicological Risk Assessment in the North Region of Burkina Faso. *Journal of Water Resource and Protection*, 5, 46.
107. Oh, J. I., Yamamoto, K., Kitawaki, H., Nakao, S., Sugawara, T., Rahman, M. M., & Rahman, M. H. (2000). Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater. *Desalination*, 132(1), 307–314.

108. Padilla, A. P., & Saitua, H. (2010). Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration. *Desalination*, 257(1), 16-21.
109. Pearce, G. (2007). Introduction to membranes: Filtration for water and wastewater treatment. *Filtration & separation*, 44(2), 24–27.
110. Peeters, J. M. M., Boom, J. P., Mulder, M. H. V., & Strathmann, H. (1998). Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. *Journal of membrane science*, 145(2), 199-209.
111. Peeters, J. M. M., Mulder, M. H. V., & Strathmann, H. (1999). Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 150(1), 247–259.
112. Petrick, J. S., Ayala-Fierro, F., Cullen, W. R., Carter, D. E., & VaskenAposhian, H. (2000). Monomethylarsonous acid (MMAIII) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicology and applied pharmacology*, 163(2), 203–207.
113. Petrushevski, B., Sharma, S., Schippers, J. C., & Shordt, K. (2007). Arsenic in drinking water. *Delft: IRC International Water and Sanitation Centre*, 17(1), 36-44.
114. Porcelli, N. & Judd, S. (2010). Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and purification technology*, 71(2), 137–143.
115. Puspitasari, V., Granville, A., Le-Clech, P., & Chen, V. (2010). Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 301–308.
116. Rahman, M. M., Mandal, B. K., Chowdhury, T. R., Sengupta, M. K., Chowdhury, U. K., Lodh, D., ... & Chakraborti, D. (2003). Arsenic groundwater contamination and sufferings of people in North 24-Parganas, one of the nine arsenic affected districts of West Bengal, India. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(1), 25-59.
117. Rahman, M. M., Mukherjee, D., Sengupta, M. K., Chowdhury, U. K., Lodh, D., Chanda, C. R., Roy, S., Selim, M. D., Quamruzzaman, Q., Milton, A. H., & others (2002). Effectiveness and reliability of arsenic field testing kits: are the million dollar screening projects effective or not? *Environmental science & technology*, 36(24), 5385–5394.
118. Rahman M.M., Sengupta M.K., Chowdhury U.K., Lodh D., Das B., Ahamed S., Mandal D., Hossain M.A., Mukherjee S.C., Pati S., Saha K.C., Chakraborti D. (2006). Arsenic contamination incidents around the world. *In* Managing arsenic in the environment. Naidu R., Smith E., Owens G., Bhattacharya P. & Nadebaum P. (éds.). CSIRO, Collingwood (Australie), 3-30.
119. Rodier J. (1996). Analyse de l'eau ; eaux naturelles – eaux résiduaires – eau de mer, 8ème édition, DUNOD, 1384p.
120. Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 93(1), 117–136.

121. Saitúa, H., Campderrós, M., Cerutti, S., & Padilla, A. P. (2005). Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane. *Desalination*, 172(2), 173–180.
122. Saitua, H., Gil, R., & Padilla, A. P. (2011). Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater. *Desalination*, 274(1), 1–6.
123. Satinder Ahuja (2003). “2 Simple separation methods” in *Separation Science and Technology*. Academic Press, 17–35. [online].
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014963950380020X> (Accessed May 10, 2013).
124. Sattran, V., & Wenmenga, U. (2002). Géologie du Burkina Faso/Geology of Burkina Faso. *Czech Geol. Survey*, 136 p.
125. Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., & Wilms, D. (1998). Influence of ion size and charge in nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 14, 155–162.
126. Seidel, A., Waypa, J. J., & Elimelech, M. (2001). Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane. *Environmental Engineering Science*, 18(2), 105–113.
127. Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743–759.
128. Shih, M. C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172(1), 85–97.
129. Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517–568.
130. Smedley, P. L., Knudsen, J., & Maiga, D. (2007). Arsenic in groundwater from mineralised Proterozoic basement rocks of Burkina Faso. *Applied geochemistry*, 22(5), 1074–1092.
131. Smith, A. H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M. N., Goeden, H. M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H. M., Wood, R., Kosnett, M. J., & Smith, M. T. (1992) Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 97, 259–267.
132. Soltanieh, M., & GILL', W. N. (1981). Review of reverse osmosis membranes and transport models. *Chemical Engineering Communications*, 12(4-6), 279–363.
133. Somé, I., Sakira, A., Ouédraogo, M., Ouédraogo, T., Traoré, A., Sondo, B., & Guissou, P. (2012). Arsenic levels in tube-wells water, food, residents' urine and the prevalence of skin lesions in Yatenga province, Burkina Faso. *Interdisciplinary toxicology*, 5(1), 38-41.
134. Strathmann, H., Giorno, L., & Drioli, E. (2011). Introduction to membrane science and technology, Wiley-VCH Verlag & Company. [online]
<http://www.cnr.it/sitocnr/Iservizi/Edizioni/Catalogopubblicazioni/Biologiabiophysicaebi>

- [ochimica/Introduction_Membrane/Files/IntroductionMembrane.pdf](#) (Accessed April 30, 2013).
135. Sorlini, S., & Collivignarelli, C. (2011). Arsenic in water for human consumption, U.S.A., LAP LAMBERT Academic Publishing & Co. KG.
136. Tanninen, J., Mänttari, M., & Nyström, M. (2006). Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes. *Journal of Membrane Science*, 283(1), 57-64.
137. Towler, G. & Sinnott, R. (2013). "Chapter 16 - Separation of Fluids" in Chemical Engineering Design (Second Edition). Boston, Butterworth-Heinemann, 753–806. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008096659500016X> (Accessed September 4, 2015).
138. Turpeinen, R., Pantsar-Kallio, M., & Kairesalo, T. (2002). Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils. *The Science of the total environment*, 285(1-3), 133–145.
139. Tyson, J. (2013). The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review. ISRN Analytical Chemistry, 2013. [online] <http://www.hindawi.com/isrn/ac/2013/835371/> (Accessed May 24, 2013).
140. Uddin, M. T., Mozumder, M. S. I., Islam, M. A., Deowan, S. A., & Hoinkis, J. (2007). Nanofiltration membrane process for the removal of arsenic from drinking water. *Chemical Engineering & Technology*, 30(9), 1248–1254.
141. Urase, T., Oh, J., & Yamamoto, K. (1998). Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration. *Desalination*, 117, 11–18.
142. Van Reis, R., & Zydney, A. (2007). Bioprocess membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 297(1–2), 16–50.
143. Vaughan, D. J. (2006). Arsenic. *Elements*, 2(2), 71–75.
144. Vega, L., Styblo, M., Patterson, R., Cullen, W., Wang, C., & Germolec, D. (2001). Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes. *Toxicology and applied pharmacology*, 172(3), 225–232.
145. Velizarov, S., Crespo, J. G., & Reis, M. A. (2004). Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 3(4), 361–380.
146. Vrijenhoek, E. M., & Waypa, J. J. (2000). Arsenic removal from drinking water by a "loose" nanofiltration membrane. *Desalination*, 130(3), 265-277.
147. Walker, M., Seiler, R. L., & Meinert, M. (2008). Effectiveness of household reverse-osmosis systems in a Western US region with high arsenic in groundwater. *Science of the Total Environment*, 389(2), 245–252.

148. Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 701–721.
149. Waypa, J. J., Elimelech, M., & Hering, J. G. (1997). Arsenic removal by RO and NF membranes. *Journal-American Water Works Association*, 89(10), 102–114.
150. Westall J., Zachary J. L., & Morel F. (1976). “A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems” in Wolthers, M., Charlet, L., van Der Weijden, C. H., Van der Linde, P. R., & Rickard, D. (2005). Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic (V) and arsenic (III) onto disordered mackinawite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3483–3492.
151. WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality, 4th ed., Geneva, World Health Organization, 564p, [online]
http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/
(Accessed September 4, 2015).
152. Xia, S., Dong, B., Zhang, Q., Xu, B., Gao, N., & Causseranda, C. (2007). Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China. *Desalination*, 204(1), 374–379.
153. Yacubowicz, H., & Yacubowicz, J. (2005). Nanofiltration: properties and uses. *Filtration & Separation*, 42(7), 16–21.
154. Yamamura, S., Bartram, J., Csanady, M., Gorchev, H. G., & Redekopp, A. (2004). Drinking water guidelines and standards. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
155. Yoon, J., Amy, G., Chung, J., Sohn, J., & Yoon, Y. (2009). Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes. *Chemosphere*, 77(2), 228–235.
156. Yu, G., Sun, D., & Zheng, Y. (2007). Health effects of exposure to natural arsenic in groundwater and coal in China: an overview of occurrence. *Environmental health perspectives*, 636-642.

Publication Relative à la Thèse

I. Article publié

- ❖ Ahoulé, D. G., Lalanne, F., Mendret, J., Brosillon, S., & Maïga, A. H. (2015). Arsenic in African Waters: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(9), 1-13.

II. Manuscrits

- ❖ Ahoulé, D. G., Lalanne, F., Mendret, J., Brosillon, S., & Maïga, A. H. (2015). Effects of operating conditions on the performance of NF270 and TW30 membranes during As (III) removal. (*En soumission*)
- ❖ Ahoulé, D. G., Lalanne, F., Mendret, J., Brosillon, S., & Maïga, A. H. (2015). Technical feasibility of arsenical groundwater treatment by TW30 membrane. (*Manuscrit*)

III. Conférences

- ❖ Ahoulé, D. G., Lalanne, F. & Maïga, A. H. Arsenic in African Waters. *Africa Water Forum*, 12 – 14 Juin 2014, Ouagadougou – Burkina Faso. (*Poster*)
- ❖ Ahoulé, D. G., Lalanne, F., Mendret, J., Brosillon, S., & Maïga, A. H. Faisabilité technique du traitement des eaux de forage contaminées à l'arsenic au Burkina Faso par procédé membranaire. *16^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la Soachim*, 03 – 06 Août 2015, Abidjan – Côte d'Ivoire. (*Présentation orale*)