

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba



Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés

جامعة باجي مختار –

عنابة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences, Année 2024

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Par :

Mme. ALLAT Lamia

Thème :

**Prévention du colmatage d'une membrane
d'électrodialyse par le couplage de l'électrodialyse
avec l'électro-oxydation avancée**

Thèse devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	HAZOURLI Sabir	Prof.	Univ Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	DELIMI Rachid	Prof.	Univ Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	BECHIRI Ouahiba	Prof.	Univ Badji Mokhtar -Annaba	Examinatrice
04	SATHA Hamid	Prof.	Univ de 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
05	AFFOUNE Abed Mohamed	Prof.	Univ de 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
06	MEHELLOU Ahmed	Prof.	Univ Hamma-Lakhdar d'El Oued	Examineur

«الوقاية من تلوث غشاء الإلكترودياليز عن طريق اقتران الإلكترودياليز و الأكسدة الكهربية المتقدمة»

الملخص:

يعدّ تلوث أغشية الإلكترودياليز تحدياً كبيراً للتقليل من أداؤها. في هذا العمل، تمّت دراسة و مراقبة تلوث هذه الأغشية عن طريق اقتران بين عمليتي الإلكترودياليز و الأكسدة الكهربية المتقدمة للوقاية و الحد من تلوث أغشية التبادل الشاردي للأنيونات AMX أثناء عملية تطهير المياه.

أظهرت تحاليل سطح الغشاء AMX باستخدام SEM , EDS و ATR-FTIR أنّ وجود دوديسيل بنزين سلفونات الصوديوم SDBS في المحلول يؤدي إلى انسداد الغشاء مع زيادة المقاومة الكهربية له و انخفاض في تدفق شوارد الكلوريد عبره. إلا أنّ عملية دمج الإلكترودياليز مع الأكسدة الكهربية الأنودية فعاليتها ليس فقط في التقليل من انسداده، بل أيضاً لها كفاءة عالية في إزالة SDBD و تقليل DCO.

و أظهرت دراسة تأثير بعض المعايير التشغيلية على المقاومة الكهربية لغشاء الإلكترودياليز أن ارتفاع كثافة التيار الكهربائي يؤدي إلى تقليل هذه المقاومة مما يعزز كفاءة عمليات التحلل و التمدن.

علاوة على ذلك، فإن استخدام كثافة تيار تبلغ 40 ميلي أمبير سم⁻²، درجة حموضة طبيعية متعادلة، و باستعمال كبريتات الصوديوم كناقل كهربائي لمدة 120 دقيقة من الإلكترودياليز إلى زيادة طفيفة في مقاومة الغشاء (بمقدار 1,23 مرة)، مع تحقيق تحلل ملحوظ لـ مركب SDBS، بنسبة 98,43%، بالإضافة إلى تمدن المحلول بنسبة 97% .

كلمات مفتاحية: انسداد الأغشية، الإلكترودياليز، الأكسدة الكهربية المتقدمة، الأكسدة الكهربية الأنودية، تقنيات الإقتران، دوديسيل بنزين سلفونات، غشاء التبادل الشاردي للأنيونات السالبة AMX.

« Prévention du colmatage d'une membrane d'électrodialyse par le couplage de l'électrodialyse avec l'électro-oxydation avancée »

Résumé :

L'encrassement des membranes réduit les performances des procédés membranaires. Dans ce travail, un couplage entre l'électrodialyse et l'électro-oxydation avancée a été conçu et étudié pour prévenir et contrôler l'encrassement de la membrane AMX pendant le processus d'électrodialyse. L'analyse de la surface de la membrane AMX par SEM, EDS et ATR-FTIR a révélé que la présence de dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) dans la solution a conduit à l'encrassement de la membrane échangeuse d'anions. Ce phénomène d'encrassement a entraîné une augmentation de la résistance électrique de la membrane (R_m), accompagnée d'une réduction du passage des ions chlorure (Cl^-) à travers la membrane. Il a été démontré que la combinaison de l'électrodialyse avec l'électro-oxydation anodique permet non seulement de réduire fortement l'encrassement de la membrane AMX mais aussi d'éliminer un polluant organique persistant présent dans l'effluent à traiter. L'analyse de l'influence de plusieurs paramètres sur la résistance (R_m), la dégradation du SDBS et l'abattement de la DCO, a montré qu'une augmentation de la densité de courant permet de réduire la résistance électrique de la membrane, tout en favorisant les processus de dégradation et de minéralisation du SDBS.

Par ailleurs, l'utilisation d'une densité de courant de 40 mA cm^{-2} , combinée à un pH neutre et à du Na_2SO_4 en tant qu'électrolyte support pendant une durée de 120 min d'électrodialyse a provoqué seulement une légère augmentation de la résistance de la membrane à peine de 1,23 fois et une dégradation significative du SDBS (98,43%) ainsi qu'une forte minéralisation de la solution (97%).

Mots clés : Encrassement des membranes, Electrodialyse, Electro-oxydation avancée, Electro-oxydation anodique, Couplage de procédés, Dodecylbenzène sulfonate, Membrane échangeuse d'anions AMX.

« Prevention of Electrodialysis Membrane Fouling By Coupling Electrodialysis With Advanced Electro-Oxidation »

Abstract :

Membrane fouling is a major limitation affecting the efficiency of membrane-based processes. In this study, a hybrid system combining electro-dialysis with anodic electro-oxidation was developed and investigated to mitigate fouling phenomena occurring on the AMX anion-exchange membrane during electro dialysis operation. Analysis of the surface properties of the AMX membrane using (SEM), (EDS), and (ATR-FTIR) techniques confirmed that the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) in the feed solution contributed significantly to membrane fouling. This fouling was associated with an increase in the membrane's electrical resistance and a reduction in chloride ion transport across the membrane.

The integration of the electro-dialysis process into anodic electro-oxidation was found to be highly effective, not only in minimizing membrane fouling but also in removing persistent organic pollutants from the treated effluent. Further investigation into the influence of operational parameters revealed that increasing the current density applied during anodic oxidation resulted in a decrease in membrane resistance and enhanced the removal rate of (SDBS) and the reduction rate of (COD) in the solution.

Specifically, applying a current density of 40 mA cm^{-2} under natural pH conditions, with Na_2SO_4 as the supporting electrolyte, for a treatment duration of 120 minutes, led to only a modest increase in membrane resistance (by a factor of 1.23), while achieving a high (SDBS) degradation rate of (98.43%) and a mineralization efficiency of (97.03%).

Keywords: Membrane Fouling, Electrodialysis, Advanced Electro-Oxidation, Anodic Electro-oxidation, Process Coupling, Dodecyl Benzene Sulphonate, Anion Exchange Membrane (AMX).

A la mémoire de mon père

A ma mère aimante

A mes frères et sœurs

A mon mari, pilier de ma vie

A mes enfants, ma raison d'être

A mes beaux parents

Et à tous mes amis et mes proches

Je dédie ces pages avec une profonde gratitude.

Remerciements

Il m'est agréable d'adresser mes plus vifs remerciements et ma profonde gratitude à Allah le très-haut pour son assistance et sa facilitation dans la réalisation de ce travail.

*J'exprime ma profonde estime et ma reconnaissance au Professeur **R. DELIMI**, directeur de cette recherche menée au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) du département de chimie de l'Université d'Annaba. Ses précieuses orientations, sa vaste expertise et son soutien constant ont joué un rôle essentiel dans l'enrichissement de ce travail et sa présentation finale.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Madame **Z. BENREDJEM**, professeure à l'université d'Annaba et Directrice du laboratoire (LTEVDI), pour son soutien, ses précieuses orientations et le temps qu'elle a consacré à la réalisation des analyses et des expériences.*

*J'adresse mes remerciements particuliers au Professeur Émérite **S. HAZOURLI**, professeur à l'université d'Annaba, pour avoir bien voulu accepter la présidence du jury, et pour ses encouragements, ses aides en mettant à notre disposition des matériels et des produits nécessaires au travail.*

*J'adresse mes remerciements et ma considération aux membres éminents du jury : Madame **W. BECHIRI**, professeur à l'université d'Annaba et Messieurs **H. SATHA**, et **A. M. AFFOUNE**, professeurs à l'université de 8 Mai 1945 Guelma, pour avoir bien voulu évaluer ce travail et consacré une partie de leur temps précieux à cet effet.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon collègue, le professeur distingué, Monsieur **A. MEHELLOU**, professeur à l'université Echahid Hamma-Lakhdar d'El Oued¹, pour avoir eu l'amabilité d'accepter la présence du jury, pour la discussion et l'évaluation de cette thèse. Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance pour son aide précieuse concernant le matériau utilisé et pour la réalisation de certaines caractérisations.*

*Je tiens également à adresser mes sincères remerciements et ma haute considération à Son Excellence Monsieur **A. R. Amir**, Directeur de l'Énergie et des Mines de la Wilaya d'Annaba, pour son encouragement distingué et son soutien qui ont grandement contribué à la finalisation de cette recherche.*

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude à tous les membres du laboratoire (ingénieurs, docteurs et doctorants) pour leur coopération fructueuse et l'esprit d'équipe qui a contribué à la réalisation de ce travail.

Liste des figures

N°	Titre	Page
I. 1	Organisation structurale d'une MEI.	7
I. 2	Principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire (Sata (1973))	9
I. 3	Dialyse acide	13
I. 4	Dialyse ionique croisée	14
I. 5	Processus de transport dans l'ED	15
I. 6	Formation de gradients de concentration à l'interface entre la membrane et la solution (Bazinet (2005))	16
I.7	Graphique C-V aux bornes d'une cellule d'ED (Bazinet (2019))	17
I.8	Courbe I- V de la membrane Neosepta AC-P au contact d'une solution de NaCl 0,1 M à 25°C (P. J. Van Duin (1973)); a : membrane non encrassée; b : encrassement par l'acide humique à une concentration de 10 mg/L; c : encrassement par le dodécylbenzène sulfate de sodium (SDBS) à 5 mg/L.	21
II.1	Classification des POA.	30
II.2	Schéma général de réaction pour les diverses phases de l'oxydation anodique.	31
II.3	Oxydation directe (S. Lanzalaco et al. (2018))	33
II.4	Oxydation indirect (S. Lanzalaco et al. (2018))	34
III.1	Représentation schématique de la cellule d'oxydation anodique.	43

III.2	Schéma illustre l'architecture de la cellule d'électrodialyse et le processus de colmatage.	43
III.3	Montage expérimental du couplage ED-OA	45
III.4	Schéma du système de mesure de la conductivité membranaire à l'aide d'une cellule conductimétrique.	46
III.5	UV-Visible JENWAY 7315.	47
III.6	Spectre UV-Visible de dodécylbenzène sulfonate de sodium(SDBS)	47
III.7	Courbe d'étalonnage du SDBS	48
III.8	Courbe d'étalonnage de DCO (gamme 30-150 mol/L)	49
III.9	Courbe d'étalonnage de la DCO (gamme 2-30 mg/L)	50
III.10	Principe du chromatographe HPLC Shimadzu	51
III.11	Analyse chromatogramme d'une solution du SDBS à 10^{-4} M (phase mobile : Acétonitrile/eau : 60/40 (V/V), longueur d'onde de détection 225 nm. Débit : 0,9 mL/min).	52
III.12	Spectromètre à microscopie électronique à balayage Quanta 250, (MEB).	54
III.13	Principe d'un spectromètre de Fourier, A. Mehellou (2015) .	55
III.14	La spectrométrie de masse par chromatographie en phase liquide (LC-MS).	58
IV.1	Image du spectromètre à microscopie électronique à balayage.	61
IV.2	Images SEM de la surface de la membrane AMX : (a) après 120 min d'ED et au contact d'une solution de Na_2SO_4 à 0,1 N ; (b) après 120 min d'ED et au	62

	contact d'une solution de SDBS 50 mg L ⁻¹ + 0,1 N Na ₂ SO ₄ ; (c) après 120 min d'ED et au contact d'une solution de SDBS 300 mg L ⁻¹ + 0,1N Na ₂ SO ₄ ; (d) après 120 min de couplage ED-OA et au contact de solution de SDBS 50 mg L ⁻¹ + 0,1 N Na ₂ SO ₄ .	
IV.3	Spectres EDS de la membrane AMX, (a) membrane vierge ; membrane encrassée par 50 mg L ⁻¹ SDBS (b) en absence et (c) en présence du couplage ED-OA	63
IV.4	Spectres ATR-FTIR de la membrane AMX : (a) membrane vierge; (b) membrane encrassée en l'absence et (c) en présence du couplage ED - OA ([SDBS] = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 0,1 N ; i(OA) = 30 mA cm ⁻²). X: vibration d'étirement OH ; ◇: vibration d'étirement CN ; o: vibration d'étirement asymétrique CH; : vibration d'étirement symétrique CH ; * : étirement aromatique C=C, : vibration de flexion CH, ▲: vibration d'étirement symétrique -SO ³⁻ .	65
IV.5	Variation de la résistance électrique de la membrane pendant l'électrodialyse, (●) en présence du couplage ED-OA (i _{AO} = 30 mA cm ⁻²) et (■) en absence du couplage ED-OA (i _{OA} = 0 mA cm ⁻²) ; ([SDBS] = 50 mg L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₄] = 0,1 N, pH naturel, F = 80 mL min ⁻¹).	66
IV.6	Variation du taux d'élimination de la DCO, (●) en présence du couplage ED-OA (i _{AO} = 30 mA cm ⁻²) et (■) en absence du couplage ED-OA (i _{OA} = 0 mA cm ⁻²); ([SDBS] = 50 mg L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₄] = 0,1 N, pH naturel, F = 80 mL min ⁻¹).	67
IV.7	Analyse de la composition de la solution de SDBS par LC-MS.	68
IV.8	Nombre de moles d'ions chlorure transférées du compartiment de dessalement au compartiment de concentration pendant l'électrodialyse de la solution (i _{OA} = 30 mA cm ⁻² , pH naturel, F = 80 mL min ⁻¹).	69
V.1	Influence de la densité de courant sur : a) le taux de dégradation de la solution; b) l'élimination de la DCO; c) la résistance électrique ([SDBS] = 50 mg L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₄] = 0,1 N ; pH naturel, i _{OA} = 0 - 40 mA cm ⁻² , F = 80	74

	mL min ⁻¹).	
V. 3	Influence du pH initial de la solution sur : a) le taux de dégradation de la solution; b) le taux d'élimination de la DCO; c) la résistance de la membrane; ([SDBS] = 50 mg L ⁻¹ ;[Na ₂ SO ₄] = 0,1 N; i _{OA} = 40 mA cm ⁻² ; F= 80 mL min ⁻¹)	77
V. 3	Influence de [SDBS] ₀ sur : a) l'efficacité dégradation de SDBS b) l'efficacité de réduction de la DCO c) la résistance électrique de la membrane ([SDBS] = 5-75 mg L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₄] = 0,1 N; pH naturel, i _{OA} = 40 mA cm ⁻² , F = 80 mL min ⁻¹).	80
V. 4	Influence du type d'électrolyte de support sur : a) l'efficacité de l'élimination du SDBS, b) l'efficacité de réduction de la DCO, c) la résistance électrique de la membrane AMX en présence d'un couplage ED - OA ([SDBS] = 50 mg L ⁻¹ , [électrolyte de support] = 0.1 N, pH naturel, i _{OA} = 40 mA cm ⁻² , F = 80 mL min ⁻¹).	83

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I.1	Groupements fonctionnels essentiellement présents dans les MEIs. (A. Mehellou (2015))	8
II.1	Potentiel standard d'oxydo - réduction de certaines espèces (A. Babuponnusami et K. Muthukumar (2014)).	28
II.2	Classification des électrodes anodes actives et non actives en fonction de leurs surtensions de dégagement d'oxygène, par rapport au potentiel standard d'évolution d'oxygène V/ENH, S. Hammami (2012).	36
III.1	Caractéristiques de MEIs (M. M. Nasef et A.H. Yahaya (2009), R. Delimi (1995)).	40
III.2	Propriétés des produits chimiques employés	41
III.3	Conditions opératoires - analyses chromatographiques	51
III.4	Fréquences de vibration caractéristiques des principaux groupements fonctionnel en chimie organique W. Suëtaka(1995) ; P. René (2006), A. Mehellou (2015).	55
IV.1	Pourcentage atomique des éléments chimiques identifiés sur la surface de la membrane par EDS.	64

Liste des abréviations et symboles

MEIs : Membrane échangeuse d'ions

MEC : Membrane échangeuse de cations

MEA : Membrane échangeuse d'anions

t_+ et t_- : Les nombres de transport du cation et de l'anion dans la solution.

CL : Couche limite

PC : Couche de polarisation.

δ : Couche limite de polarisation

C⁺ : Cation

A⁻ : Anion

δ_1 : Couche limite diluée

δ_2 : Couche limite concentrée

AMV, IONAC MA3475 et NEOSEPTA AV- 4T : Membranes

NaDBS : Dodécylbenzènesulfate de sodium

CMV : Membrane fabriquée par ASAHI GLASS CO, LTD (Japon)

FMs : Membranes de filtration

MF : Microfiltration

UF : Ultrafiltration

NF : Nanofiltration

PEM : Les procédés électromécaniques.

MPs : Procédés membranaires

POAs : Procédés d'oxydation avancée

ESH : Electrode standard à hydrogène

ENH : Electrode normale à hydrogène

OA : Oxydation anodique

i_{OA} : Densités de courant de la cellule oxydation anodique

i_{ED} : Densités de courant de la cellule d'Electrodialyse

MEB: Microscopie électronique à balayage

ENSTI : Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie : 2000 places
pédagogique Sidi Amar, wilaya de Annaba.

FTIR: Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy

LC-MS: La spectrométrie de masse par chromatographie en phase liquide

EDS : Energy dispersive X-ray spectroscopy.

IR : Infra-rouge

DCO : Demande chimique en oxygène
AC : Acides carboxyliques
DB : Dérivés du benzène

Table des matières

Introduction générale.....	2
 <i>CHAPITRE I : Généralité sur les membranes échangeuses d'ions, les procédés membranaires, l'encrassement des membranes et la prévention de l'encrassement.</i>	
Introduction.....	7
I.1 Aperçu général sur les membranes échangeuses d'ions.....	7
I.1.1 Les membranes échangeuses d'ions.....	7
I.1.2 Types de MEIs.....	8
I.1.2.1 Membranes homopolaires.....	8
I.1.2.2 Membranes bipolaires.....	9
I.1.2.3 Membranes mosaïques.....	9
I.1.2.4 Membranes amphotères.....	9
I.1.3 Caractéristiques physico-chimiques de MEIs.....	9
I.1.3.1 Capacité d'échange.....	10
I.1.3.2 Teneur en eau (Gonflement).....	11
I.1.3.3 Permselectivité.....	11
I.1.3.4 Résistance électrique.....	12
I.1.3.5 Durée de vie des membranes.....	12
I.2 Procédés de séparation par membrane.....	12
I.2.1 Applications de MEIs.....	12
I.2.2 Dialyse.....	12
I.2.2.1 Dialyse acide.....	13
I.2.2.2 Dialyse de Donnan.....	13
I.2.3 L'électrodialyse.....	14
I.2.3.1 Principe de l'ED.....	14
I.2.3.2 Domaines d'application de l'électrodialyse.....	15
I.2.3.3 Facteurs limitant le transfert de la matière en électrodialyse.....	15
I.2.3.4 Phénomène de polarisation de concentration.....	15
I.2.3.4.1 Polarisation primaire et la couche limite (CL).....	15
I.2.3.4.2 Polarisation secondaire.....	18
I.3 Principe de base du colmatage de MEIs.....	18
I.3.1 Colmatage des membranes.....	18
I.3.2 Types et caractéristiques de l'encrassement.....	19
I.3.2.1 Encrassement par les ions minéraux.....	19
I.3.2.2 Encrassement par les ions organiques.....	20
I.3.1.2.2.1 Encrassement par les anions organiques.....	20
I.3.1.2.2.2 Encrassement par les cations organiques.....	22
I.3.3 Encrassement des membranes par les tensioactifs.....	22
I.3.4 Mécanisme d'encrassement organique de MEIs.....	22
I.3.5 Prévention et traitement de membranes encrassées.....	22

I.3.5.1 Stratégies de prévention de l'encrassement membranaire par le nettoyage...	23
I.3.5.2 Prévention par le prétraitement de la solution d'alimentation.....	23
I.3.5.3 Prévention par le couplage des techniques membranaires avec d'autres Procédés.....	24
Conclusion.....	25

CHAPITRE II :

Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Introduction.....	27
II.1 Identification et principe de fonctionnement.....	27
II.2 Réactivité des radicaux ($\bullet\text{OH}$).....	28
II.3 Différents concepts de POA.....	30
II.4 Procédé d'oxydation avancée électrochimique (POAE).....	31
II.4.1 Principe.....	31
II.4.2 Mécanismes.....	31
II.4.3 Paramètres influant sur l'efficacité de l'oxydation des polluants par POAE.....	35
II.5 Différents Types d'Electrodes.....	34
II.6 Electrodes en dioxyde de plomb (PbO_2).....	36
II.6.1 L'électrode (Ti/PbO_2).....	36
II.6.2 Électrode préparée $\text{Ti/ SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	37
Conclusion.....	38

CHAPITRE III :

Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses et de caractérisation.

Introduction.....	40
III.1 Matériel et réactifs chimiques.....	40
III.1.1 Membranes échangeuses d'ions utilisées.....	40
III.1.2 Produits chimiques.....	41
III.1.3 Préparation de l'électrode $\text{Ti/ SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	42
III.1.3.1 Nettoyement de l'anode.....	42
III.1.3.2 Préparation de la couche intermédiaire $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$	42
III.1.3.3 Dépôt de PbO_2 sur l'inter-couche $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$	42
III.1.4 Cellule d'oxydation électrochimique et montage expérimental	43
III.1.4.1 Cellule d'électro-oxxydation anodique	43
III.1.4.2 Cellule d'électrodialyse.....	43
III.1.4.3 Montage et procédure du couplage ED-OA.....	44
III.2 Méthodes analytiques.....	44
III.2.1 pH-mètre.....	45
III.2.2 Résistance électrique.....	45
III.2.3 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	46
III.2.4 Demande chimique en oxygène	48
III.2.4.1 Définition.....	48

Introduction générale

L'industrialisation croissante et la croissance démographique ont fortement augmenté les besoins en eau douce. Pour répondre à ces besoins, les technologies membranaires ont apporté une contribution importante par le traitement des eaux salines, saumâtres et usées. Cependant, le principal facteur limitant l'application de cette technologie est l'encrassement des membranes. L'encrassement des membranes réduit les performances des procédés membranaires (MP). Le nettoyage ou le remplacement des membranes coûte entre 20 et 30 % pour les procédés à pression (J.M. Arnal et al., (2011)) et entre 40 et 50 % pour les procédés électromécaniques (PEM) (V.D. Grebenyuk et al., (1998)). Cela a conduit les chercheurs à développer des stratégies pour prévenir et contrôler l'encrassement des membranes (S. Mikhaylin et al., (2016); M.A.C.K. Hansima et al., (2021)). Afin de minimiser l'encrassement des membranes, les chercheurs ont essayé différentes approches telles que le nettoyage des membranes (I. M. Garcia et S. Velizarov, (2021); J. Huang et al., (2021); H. Alnajjar et al., (2021); M. Enfrin et al., (2021)), le prétraitement (P. Jutaporn et al., (2021); Z. Wang et al., (2019), S. Wang, T.C Zhang (2019)), la conception de modules (W.R.W. Dau, 2004; W. Xue et al. (2020); H. S. Abid et al., (2017); R. Rahmawati et al., (2021)), la modification de surface (W. Khongnakorn et al., (2020); L. Xia et al., (2020); H. M. Park et al., (2019)), le couplage des PEM avec d'autres techniques (D. Wua et al., (2019); Z. Du et al. (2021); S. O. Ganiyu et al., (2015)).

Afin de prévenir l'encrassement des membranes par les composés organiques, le couplage des procédés membranaires avec les procédés d'oxydation avancée (POAs) semble être le plus prometteur.

Les POAs sont basés sur la génération d'entités oxydantes fortement réactives comme le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V /NHE}$) qui est capable de minéraliser complètement la majorité des composés organiques en CO_2 et H_2O (W. Nam et al., (2009)). Dans le but de réduire l'encrassement des membranes ou de concentrer et éliminer les polluants organiques, ces dernières années, différents couplages entre les procédés membranaires et les POAs ont été conçus: Fenton/Nanofiltration (NF) (A. I. Escalona et al., 2014), Photo-Fenton/Ultrafiltration (UF) (M. Wang et al., 2020), Electro-Fenton /Filtration membranaire (FM) (P. Liang et

al., 2016), Electroperoxone/Microfiltration (C. Mansas et al., 2020), Oxydation électrolytique assistée par le peroxymonosulfate/UF (X. Du et al., (2019)), Oxydation sonochimique/UF (V. Naddeo et al., (2015)), Oxydation par ultraviolets/UF (J. Xing et al., (2021)).

D'autre part, on distingue les mécanismes d'encrassement organique des membranes de filtration (FM) l'encrassement et des membranes échangeuses d'ions (IEM). Dans le cas des FM utilisées dans les procédés MF, UF et NF, organique pourrait être principalement dû au dépôt/adsorption, réversible et superficiel ou à l'intérieur des pores de la membrane, décomposés organiques ((C. Velasco et al., (2003)). Cependant, pour les MEI utilisées principalement dans l'électrodialyse (ED), la formation d'encrassement est due à une interaction hydrophobe (R. Delimi et al., (1995) ou électrostatique (J. Llanos et al., (2016)) entre les composés organiques et le matériau membranaire. L'ED est la méthode de séparation membranaire la plus répandue utilisant des MEI. Comme les procédés à membrane pressurisée, l'ED est exposé à l'encrassement organique. Dans le traitement de l'eau par ED, les membranes anioniques sont plus sujettes au colmatage organique que les membranes cationiques, car les composés organiques dans l'eau industrielle ont une charge négative opposée à celle des MEA (Z. Zhao et al., (2019)). Des études antérieures ont montré que la structure du composé organique a un effet sur le degré d'encrassement des MEA (R. Delimi et al., (1995); Z. Zhao et al., (2019)) ont étudié l'effet structurel de cinq composés organiques chargés négativement sur le degré d'encrassement d'une MEA. Les résultats indiquent que le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) provoque l'encrassement le plus important des MEA. Les auteurs ont conclu que les composés organiques avec des anneaux de benzène causent un encrassement plus sévère du MEA en raison de l'interaction d'affinité plus forte et de l'effet stérique entre les composés organiques et la MEA par rapport aux composés organiques avec des chaînes aliphatiques.

Par rapport aux processus de baromembranaires, très peu d'études se sont concentrées sur le couplage entre ED et AOPs. De plus, les couplages étudiés visaient uniquement à augmenter l'efficacité d'élimination (X. Li et al., (2016)) ou l'efficacité de concentration des polluants (A. Raschitor et al., (2017); J. Llanos et al.,

2018). Cependant, il n'y a pas d'études dans la littérature sur le couplage entre l'ED et les POAs pour atténuer l'encrassement des membranes.

Parmi les POAs, l'électro-oxydation anodique, connue sous le nom d'oxydation anodique (OA), s'est avérée efficace pour la dégradation des composés organiques persistants (E. Brillas et al., (2007); R.E Palma-Goyes et al., (2018); M. Panizza et al., (2008)). L'OA est respectueuse de l'environnement et ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques. Ces avantages font de l'OA un bon candidat pour le couplage avec l'ED. L'efficacité de l'OA dépend fortement du matériau de l'anode. Les anodes actives telles que l'oxyde de ruthénium (RuO_2) et l'oxyde d'iridium (IrO_2) génèrent de l'oxygène chimisorbé. Ce type d'anode permet principalement la dégradation des polluants organiques avec une minéralisation partielle. Cependant, les anodes non actives telles que le diamant dopé au bore (DDB), le dioxyde d'étain (SnO_2) et le dioxyde de plomb (PbO_2) produisent le radical hydroxyle physisorbé par la décharge d'eau sur leur surface (M) (S. Lanzalaco et al., (2018)). Les anodes non actives sont capables de minéraliser efficacement les composés organiques (M. Panizza et G. Cerisola, (2010)).

Bien que l'anode BDD soit la plus efficace, son utilisation à grande échelle est probablement irréalisable en raison de son coût élevé (D. Clematis et M. Panizza (2021)). L'électrode PbO_2 a suscité un intérêt particulier du fait de sa grande conductivité électrique, de son important potentiel de dégagement d'oxygène et de son faible coût (M. Panizza et G. Cerisola (2007); Quiroz et al., 2005). Cependant, ce matériau est sensible à la corrosion électrochimique et au danger de contamination de l'eau due à la libération des ions Pb^{2+} provenant de l'électrode de travail (J. M. Aquino et al., (2010)) Pour surmonter ces inconvénients, les chercheurs ont rajouté une couche de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ entre le substrat de Ti et la couche de PbO_2 (K. Barbari et al., (2018); H. An et al., (2011)).

Comme stratégie pour prévenir et contrôler l'encrassement de l'AEM par le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS), nous avons conçu et étudié un couplage entre l'électrodialyse (ED) et l'électro-oxydation anodique (OA). La surface de la membrane encrassée a été caractérisée par SEM-EDS et ATR-FTIR. L'efficacité de la dégradation des SDBS sur l'anode Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ a été évaluée en mesurant la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution. Le degré

d'encrassement a été suivi en mesurant la résistance électrique de l'AEM et le flux de transfert des ions chlorure. Cette étude examinera aussi l'effet des paramètres opératoires (densité de courant, pH, concentration de SDBS et nature de l'électrolyte de support) sur l'efficacité de réduction de l'encrassement de la membrane AMX en utilisant le couplage ED-OA.

La structure de ce mémoire traduit cette démarche :

- **Le chapitre I** est une généralité sur les membranes échangeuses d'ions, les procédés membranaires, l'encrassement des membranes et la prévention de l'encrassement.
- **Le chapitre II** présente les procédés d'électro-oxydation avancée (PEOAs).
- **Le chapitre III** décrit les protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses et de caractérisation.
- **Le chapitre IV** porte sur la caractérisation de la membrane AMX et de la solution utilisées dans l'ED et le couplage ED-OA
- **Le dernier chapitre** est consacré à l'étude de l'atténuation de l'encrassement d'une membrane échangeuse d'anion par le couplage ED-OA.

Enfin, une conclusion générale résumera les résultats les plus importants de chaque partie évoquera quelques perspectives.

Chapitre I

***Généralité sur les membranes échangeuses d'ions,
les procédés membranaires, l'encrassement des
membranes et la prévention de l'encrassement***

Introduction

Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) ainsi que les procédés de séparation à membrane constituent des outils performants, dont l'utilisation s'élargit à plusieurs secteurs tels que le traitement de l'eau, la génération d'énergie et les applications industrielles. Ce chapitre vise à introduire les bases de ce domaine en exposant les principes essentiels, les principales méthodes disponibles, et en mettant en lumière le rôle fondamental de la maîtrise de l'encrassement afin d'assurer leur performance et leur durabilité.

I.1 Aperçu général sur les membranes échangeuses d'ions

I.1.1 Les membranes échangeuses d'ions

Les (MEIs) sont constituées d'un réseau tridimensionnel insoluble formé par des chaînes de polymères globalement réticulées (figure I.1), sur lequel s'attachent des groupes fonctionnels se décomposant en ions (tableau I.1) [A. Mehellou \(2015\)](#). Ces derniers déterminent leur particularité : si ces groupes se transforment en sites portant des charges négatives, la membrane est qualifiée d'échangeuse de cations (MEC), par contre si ces sites portent des charges positives, la membrane est échangeuse d'anions (MEA). On qualifie ces membranes d'homopolaires.

On désigne également ces membranes sous les noms de membrane d'électrodialyse, membrane ionique, ou encore membranes perméables aux ions.

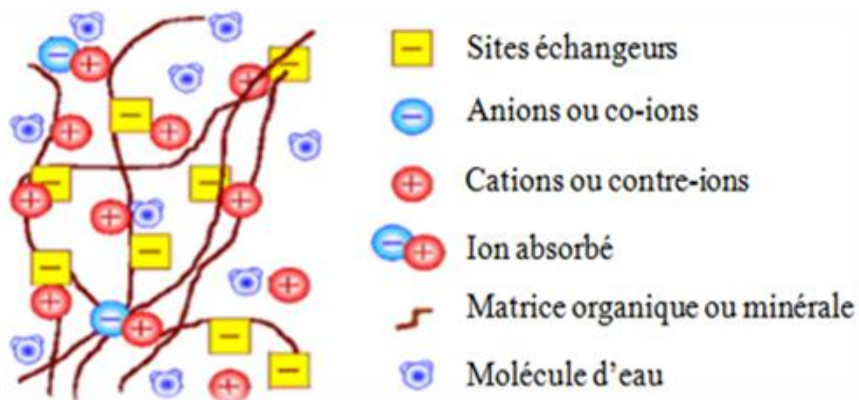


Figure I.1 : Organisation structurale d'une MEI.

Les ions remplacés, qui portent un signe contraire à celui des groupes fonctionnels fixés, sont désignés comme contre-ions.

La membrane est dite permselective si elle fonctionne comme une cloison perméable seulement aux contre-ions. Les ions qui ont le même signe que les groupes fonctionnels de la membrane sont appelés co-ions.

Tableau I.1 : Groupements fonctionnels essentiellement présents dans les MEIs (A. Mehellou (2015)).

Type de membrane	Groupements Fonctionnels	Nature des groupements fonctionnels
Membrane Echangeuse de Cations (MEC)	Fonction sulfonique ($-SO_3^-$)	Caractère acide fort
	— // — phosphorique ($-PO_3^{2-}$)	— // — // — // —
	— // — carboxylique ($-COO^-$)	— // — // — // —
	— // — arséniate ($-AsO_3^{2-}$)	— // — // — // —
Membrane Echangeuse d'anions (MEA)	Fonction alkyloammonium ($-NR_3^+$)	Nature basique forte
	— // — alkylsulfonium ($-SR_2^+$)	— // — // — // —
	— // — alkylphosphonium ($-PR_3^+$)	Nature basique faible
	— // — vinylpyridinium ($-C_5H_4NH^+$)	— // — // — // —

I.1.2 Types de MEIs

En fonction du type de greffage des groupes fonctionnels chargés positivement ou négativement ou des deux simultanément, on distingue différents types de MEIs comme suit :

I.1.2.1 Membranes homopolaires

Les membranes qui portent un seul genre de groupement fonctionnel (positif ou négatif) sont dites membranes homopolaires. Ainsi, lorsque la charge des groupements est négative la membrane est dite échangeuse de cation (MEC) et lorsque la charge est positive, elle est échangeuse d'anions (MEA), R. Audinos (1997), A. Mehellou (2015).

I.1.2.2 Membranes bipolaires

Les membranes qui contiennent en même temps des groupements fonctionnels chargés positivement et des groupements fonctionnels chargés négativement sont dites membranes bipolaires (MB). Elle est élaborée grâce à la combinaison d'une couche échangeuse de cations et d'une autre d'anions, avec un catalyseur de protéolyse de l'eau positionné entre ces deux couches (figure I.2), [A. Mehellou \(2015\)](#).

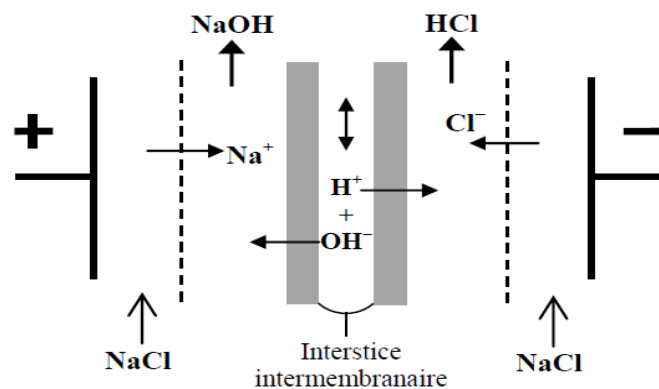


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire ([Sata \(1973\)](#)).

I.1.2.3 Membranes mosaïques

Ces membranes hétérogènes possèdent des zones adjacentes portant des charges opposées (positives et négatives), organisées perpendiculairement à la surface membranaire, comme le décrit [A. Mehellou \(2015\)](#).

I.1.2.4 Membranes amphotères

Les MEIs qui comportent à la fois des charges électriques positives et négatives enchevêtrées au niveau moléculaire ([A. Mehellou \(2015\)](#)).

I.1.3 Caractéristiques physico-chimiques de MEIs

Les MEIs destinées à être employées dans un processus électro-membranaire doivent respecter un cahier des charges spécifique. On tient compte de diverses propriétés ([G. V. Wendy \(2013\)](#)):

- **Une bonne permselective** : La membrane devrait laisser passer uniquement les contre-ions, sur une large gamme, et être impénétrable aux co-ions (M. Abou-Diab (2021)). Dans ce contexte, on qualifierait la membrane de parfaitement permselective.
- **Une faible résistance électrique** : - La résistance électrique globale d'une cellule électromembranaire est quasiment attribuée à celle de la membrane. Afin de minimiser au maximum la consommation d'énergie, il est donc impératif que la résistance électrique des membranes soit la plus faible possible.
- **Une stabilité chimique adéquate** : En contact de milieux d'extrême agressivité (pH fortement acide ou alcalin, présence d'oxydants), la membrane doit demeurer stable.
- **Un faible coût** : Comme les membranes sont remplacées périodiquement, le coût de production dépend fortement du coût d'achat des membranes. Il est donc indispensable de mettre en œuvre différentes mesures non seulement pour réduire les coûts de production, mais aussi pour optimiser leur solidité, leur longévité, ainsi que leur résistance mécanique et chimique.

Ces propriétés sont intimement liées à deux facteurs : le type de polymère initial et la nature ainsi que la capacité d'échange. La stabilité mécanique et chimique de la membrane dépend de la nature du polymère. En règle générale, les caractéristiques physico-chimiques d'une membrane résultent de la composition de ses sites fonctionnels et de son aptitude à échanger des espèces chimiques.

Nous allons décrire en détail ces caractéristiques physico-chimiques ci-après.

I.1.3.1 Capacité d'échange

La capacité d'échange fait référence à la quantité de sites fixes dans un échangeur d'ions par unité de masse H. Boulehdid (2008). Selon H. Grib (2002), la capacité d'échange est habituellement exprimée en milliéquivalents par gramme de membrane sèche, en employant Na^+ comme contre-ion pour les membranes échangeuses de cations et Cl^- comme contre-anion pour les membranes échangeuses d'anions. La capacité d'échange influence la perméabilité sélective et la résistance électrique de la membrane. La capacité d'échange a également un impact important sur la teneur en eau.

I.1.3.2 Teneur en eau (Gonflement)

Les MEIs, bien qu'insolubles, présentent une capacité de gonflement. Ce comportement résulte de leur structure macromoléculaire poreuse combinée à la présence de groupements hydrophiles facilitant l'infiltration du solvant. Le gonflement observé provient en grande partie de la solvation des ions fixés à la matrice ainsi que des ions mobiles. D'après [F. Helfferich \(1962\)](#), plusieurs facteurs influencent cette propriété :

- un degré de réticulation relativement bas;
- une densité élevée de sites d'échange ionique;
- une solvation importante des ions, associée à une faible valence des contre-ions;
- une faible concentration ionique dans la solution environnante.

I.1.3.3 Permsélectivité

Une membrane échangeuse d'ions (MEI) placée entre deux solutions électrolytiques est dite permsélective lorsqu'elle favorise le passage des ions de charge opposée à celle de ses groupes fonctionnels (les contre-ions), tout en limitant celui des ions de même charge (les co-ions). Toutefois, cette propriété ne dépend pas uniquement de la membrane elle-même. Elle est aussi influencée par divers facteurs tels que la composition des électrolytes, le gradient de concentration entre les deux compartiments, ainsi que le type de force motrice qui induit le transport ionique.

Pour évaluer la permsélectivité d'une membrane vis-à-vis d'un ion donné, on se réfère au nombre de transport, lequel indique la part du courant total assurée par cet ion spécifique à travers la membrane. Dans le cas idéal d'une membrane parfaitement sélective, seuls les contre-ions assurent le passage du courant, leur nombre de transport étant alors égal à un, tandis que celui des co-ions est nul. En revanche, dans une solution aqueuse sans membrane, les cations et les anions partagent le transport du courant, chacun ayant un nombre de transport compris entre zéro et un. De manière générale, la somme des nombres de transport de tous les ions présents dans le système reste toujours égale à un ([A. Chapotot \(1994\)](#)).

$$t_+ + t_- = 1$$

I.1.3.4 Résistance électrique

Dans les processus électrochimiques à membrane, il est essentiel que la résistance électrique de la membrane soit minimisée pour prévenir les pertes ohmiques importantes. Non seulement la nature des contre-ions influe sur elle, mais aussi la composition des chaînes polymériques, le degré de gonflement, le niveau de réticulation et la densité de la solution en contact avec la membrane. Il est nécessaire d'effectuer des mesures de conductivité dans des conditions identiques pour comparer les résistances des membranes.

I.1.3.5 Durée de vie des membranes

La durée de vie des membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire a un impact significatif sur les coûts globaux. Cette longévité est fonction à la fois du matériau constitutif de la membrane et des conditions opératoires. En pratique, la durée d'utilisation est fortement tributaire de la manière dont la membrane est employée. Un colmatage excessif, l'exposition à des particules abrasives telles que les cristaux de tartre, ou des nettoyages chimiques trop fréquents peuvent entraîner une détérioration des membranes.

I.2 Procédés de séparation par membrane

I.2.1 Applications de MEIs

D'après [F. Helfferich \(1962\)](#), les méthodes mettant en œuvre de MEIs se différencient principalement par le type de force motrice responsable du transport des espèces ioniques ainsi que par les caractéristiques spécifiques des membranes utilisées. Parmi les procédés les plus courants figurent l'électrodialyse, l'électro-électrodialyse, la dialyse classique et la dialyse de Donnan.

I.2.2 Dialyse

La dialyse est un procédé de séparation reposant sur la diffusion passive de solutés non ionisés à travers une membrane semi-perméable. Le mécanisme de transfert est principalement contrôlé par le gradient de concentration des espèces dissoutes, la membrane agissant comme une barrière sélective qui permet le passage de certaines molécules tout en en retenant d'autres. On distingue

généralement deux formes principales de dialyse : la dialyse acido-basique et la dialyse ionique croisée, également connue sous le nom de dialyse de Donnan.

I.2.2.1 Dialyse acide

Le fonctionnement de la dialyse acide (figure I. 3) repose sur l'imperfection de perméabilité sélective des membranes anioniques. Il est connu que les MEA laissent passer le co-ion H^+ , ce qu'on désigne comme une fuite de protons.

Lorsqu'une membrane échangeuse d'anions est placée entre une solution à concentration élevée contenant un acide et son sel, et une solution plus diluée (ou de l'eau pure), un transfert important de l'acide s'observe du compartiment concentré (I) vers le compartiment dilué (II). Ce déplacement est induit par un gradient de potentiel chimique. Il est notamment favorisé par la très grande mobilité des protons, nettement supérieure — d'environ deux ordres de grandeur — à celle des cations métalliques (R. Delimi, 1995).

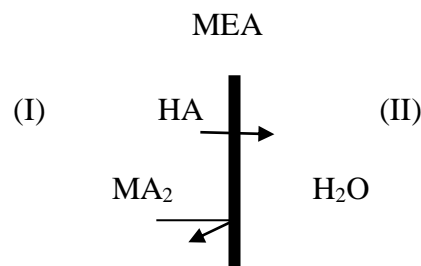


Figure I. 3 : Dialyse acide.

I.2.2.2 Dialyse de Donnan

Également désignée sous le nom de dialyse ionique croisée, la dialyse de Donnan est une méthode de séparation membranaire reposant sur l'échange d'ions entre deux solutions, situées de part et d'autre d'une membrane ionique. Ce transfert s'effectue exclusivement en réponse au gradient de concentration des ions impliqués (Y. Tanaka (2007)).

La (figure I.4) illustre le principe de la dialyse ion croisée qui est basé sur la caractéristique de perméabilité sélective de MEIs. Considérons une MEC, qui interpose deux solutions d'électrolytes du type AX d'un côté (I) et BX de l'autre (II). Sachant que les co-ions (anions) sont empêchés de pénétrer dans la membrane, seuls les contre-ions (cations) sont capables de traverser la membrane, sous l'effet de la différence de potentiel chimique. Deux flux d'intensité identiques mais de sens contraires se produisent alors.

Ce transport persiste jusqu'à atteindre l'équilibre.

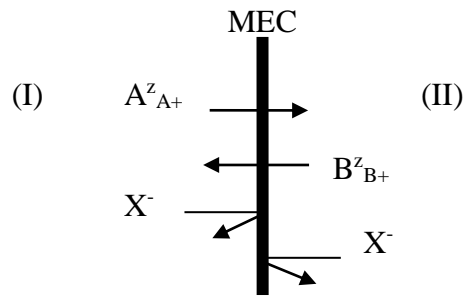


Figure I. 4 : Dialyse ionique croisée.

I.2.3 L'électrodialyse

L'électrodialyse (ED) est une méthode de séparation où des composés ionisés, qu'ils soient minéraux ou organiques, dissous sont transférés à travers de MEIs grâce à l'action d'une différence de potentiel électrique (A. Chapotot (1994)). Elle se base sur le développement et l'emploi de membranes permselectives. Par conséquent, seuls les ions chargés négativement peuvent passer à travers une MEA, tandis que seuls les ions chargés positivement peuvent passer à travers une MEC. Pour monter un électro-dialyseur, on dispose dans un réservoir des MEA en alternance avec des MEC. Quand un bac est rempli d'une solution, une tension de courant continu est imposée entre les deux compartiments extrêmes.

I.2.3.1 Principe de l'ED

Le transport de matière se réalise grâce à un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, imposé via des électrodes disposées parallèlement aux membranes. Sous l'influence du champ électrique (i), les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Les MEC et les MEA sont disposés de façon alternée pour former des compartiments de dilution (diluats) et des compartiments de concentration (concentrats), dans un électro-dialyseur (figure I.5). Les MEA retiennent les cations tout en favorisant le transport des anions, alors que les MECs empêchent le déplacement des anions tout en favorisant celui des cations.

Dans les compartiments, on renouvelle les solutions grâce à un flux forcé parallèle au plan des membranes.

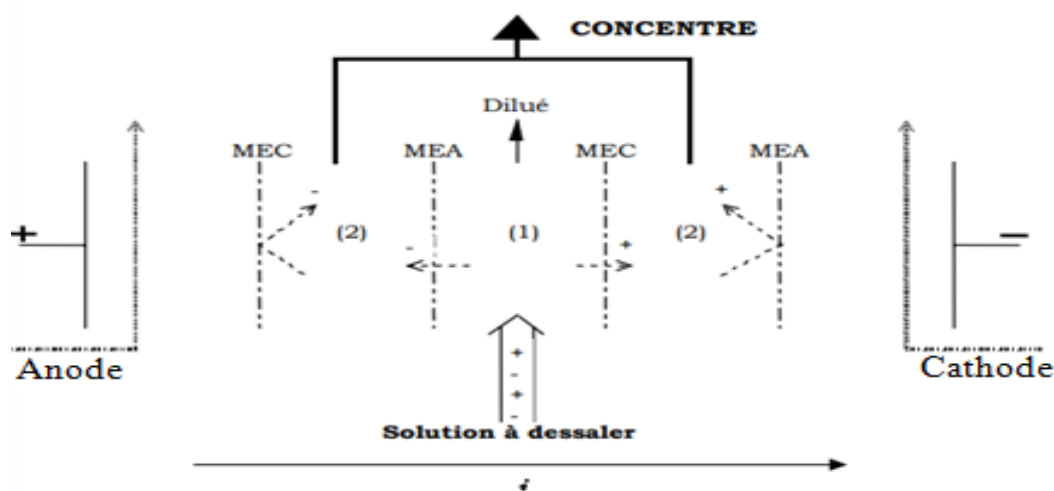


Figure I. 5 : Processus de transport dans l'ED.

I.2.3.2 Domaines d'application de l'électrodialyse

Divers secteurs font un usage croissant de l'ED. À l'échelle industrielle, cette technique est principalement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer ainsi que pour la génération de saumures.

I.2.3.3 Facteurs limitant le transfert de la matière en électrodialyse

Plusieurs facteurs limitent les performances de l'électrodialyse, parmi lesquels l'encrassement et la polarisation de concentration, qui réduisent le flux de filtration (P. Aptel et F. Quemeneur (2002)).

I.2.3.4 Phénomènes de polarisation de concentration

I.2.3.4.1 Polarisation primaire et la couche limite (CL)

La polarisation de concentration (PC) représente une limitation majeure au développement économique et à l'application de l'ED à l'échelle industrielle. Ce phénomène est lié à la variation de la concentration des contre-ions (I) à l'interface entre la membrane et la solution. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, un gradient de concentration se développe, résultant des écarts de mobilité ionique entre le milieu membranaire et la solution environnante. Les contre-ions

traversent la membrane avec une plus grande facilité que leur déplacement dans la phase liquide adjacente. Cela conduit à l'apparition de variations de concentration au niveau de l'interface

membrane/solution, au sein d'une fine région appelée **couche limite de polarisation** (δ) (R. Baker (2004)). Dans cette couche limite, la concentration des contre-ions est inférieure à celle observée dans le reste de la solution (figure 1-6). Afin de maintenir un flux constant, une diffusion rapide des ions se produit. Lorsque l'intensité du courant augmente significativement, la concentration ionique à l'interface membrane/solution, du côté du compartiment de dilution, tend vers des valeurs très faibles (proches de zéro) en raison du transfert des ions du diluat vers le concentrat. Cette condition établit la **densité de courant limite** (L Bazinet (2005), H. Strathmann (2010)).

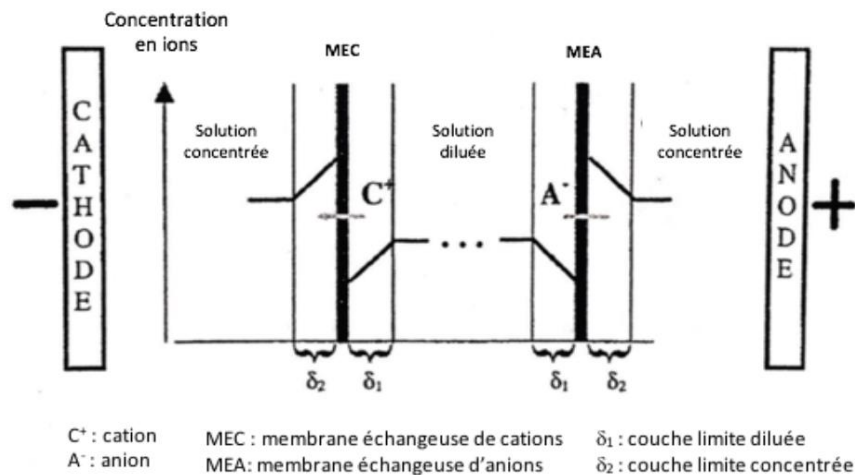


Figure I.6 : Formation de gradients de concentration à l'interface entre la membrane et la solution, L. Bazinet (2005).

Quand la concentration dans la couche limite devient insuffisante pour maintenir le flux de courant au-delà d'un certain seuil, l'eau présente à l'interface membranaire subit une dissociation en ions H^+ et OH^- , permettant ainsi de générer les espèces chargées requises pour assurer le passage du courant électrique (M. Abou-Diab (2021), L. Bazinet (2019), V. Mavrov et al., (1993), R. Ibanez et al., (2004)).

Ce phénomène entraîne une modification locale du pH à la surface de la membrane. Du côté anodique, l'excès de OH^- peut induire la précipitation des hydroxydes métalliques, ce qui risque d'obstruer les pores de la membrane. Afin de prévenir cet encrassement et les pertes d'énergie dues à la décomposition de l'eau, il est crucial de contrôler l'intensité du courant appliqué en

électrodialyse et de la maintenir inférieur au courant limite, lequel peut être estimé en analysant la courbe courant – voltage, qui révèle trois zones distinctes, comme illustré dans la figure I - 7 (L. Bazinet (2019), R. Ibanezet al., (2004)):

(1) On distingue une première zone, appelée domaine ohmique (I), dans laquelle la densité de courant évolue de manière proportionnelle à la tension appliquée. Dans ce régime, le comportement du système est conforme à la loi d'Ohm, ce qui permet d'estimer la résistance électrique globale, incluant celle de la solution électrolytique ainsi que celle de la membrane, entre les électrodes de référence (L. Bazinet (2019)).

(2) Un espace « plateau », désigné comme domaine limite (II), où l'intensité du courant atteint sa valeur limite. Cette zone est générée par l'appauvrissement des ions dans la couche limite. La densité du courant demeure invariable à mesure que la tension s'accroît. Cette zone représente le seuil maximal de courant au-delà duquel débute la dissociation des molécules d'eau, facilitant ainsi le passage du courant (L. Bazinet (2019)).

(3) Une troisième zone, appelée domaine de surtension (III), se caractérise par une augmentation progressive de la densité de courant en réponse à l'élévation de la tension appliquée. Cette phase marque le dépassement du seuil critique à partir duquel l'énergie électrique est mobilisée pour initier la dissociation de l'eau (L. Bazinet (2019)). Lorsque la densité de courant limite dépasse sa valeur limite, divers impacts néfastes surviennent sur la solution ainsi que sur la membrane.

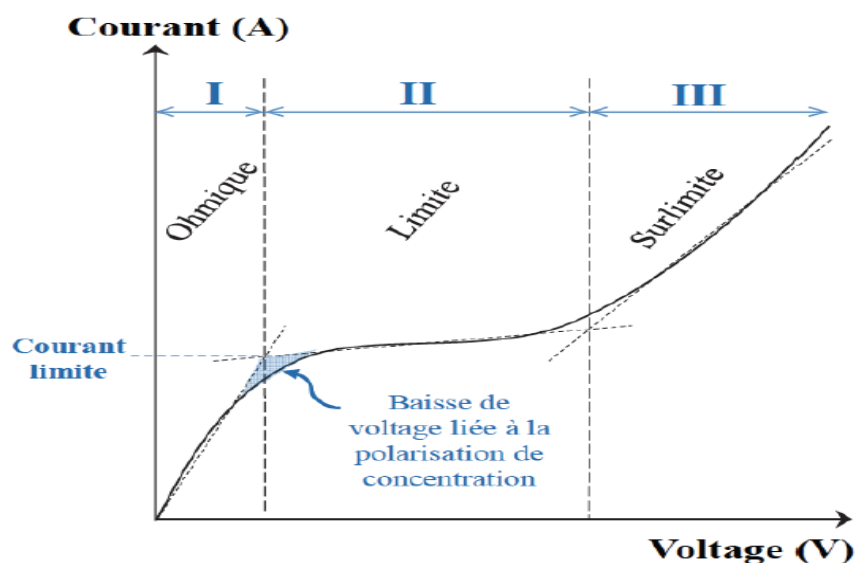


Figure I.7 : Graphique C -V aux bornes d'une cellule d'ED (L. Bazinet (2019)).

I.2.3.4.2 Polarisation secondaire

Les membranes sont attaquées en raison de l'usage de produits chimiques. Le rythme d'attaque est tributaire des substances présentes de l'intensité du courant électrique qui les parcourt (H.Grib (2002)). Le phénomène résulte de quatre facteurs distincts (E. Korngold et al., (1970)) :

- 1- Empoisonnement :** Cela concerne des réactions chimiques qui se produisent entre la membrane et les ions présents dans la solution (comme les ions Fe^{3+} , les polyphénols, de manganèse, les phénols, etc.), amenant soit une modification irréversible de certaines molécules ou radicaux, soit la désactivation de sites actifs, selon les observations de H.Grib (2002).
- 2- Formation de dépôts :** D'après H. Grib (2002), la diminution de la concentration en ions solutés dans certaines zones proches des membranes responsables du transport du diluant peut entraîner une élévation locale de la concentration en ions hydroxyde (OH^-) ou en protons (H^+). Ces variations de pH entraînent la formation de précipités, en particulier l'accumulation d'hydroxydes à la surface des membranes.
- 3- Encrassement (colmatage) :** Il arrive parfois que de grandes molécules, comme les protéines, se fixent en raison de forces électrolytiques ou de phénomènes d'absorption. Cela entraîne la création d'une couche colmatante qui augmente la résistance électrique du système et réduit les capacités d'échange des membranes (H.Grib, (2002)).
- 4- Création d'un biofilm :** Dans certaines situations, les solutions de l'électrodialyseur peuvent offrir un environnement propice à la croissance de certains micro-organismes. Ces derniers, en se fixant sur une surface d'une membrane, créent une barrière isolante qui entrave le passage des ions et donc le flux électrique (H. Grib (2002)).

I.3 Principe de base de colmatage de MEIs

I.3.1 Colmatage des membranes

Selon R. Audinos (1986), l'encrassement est décrit comme le résultat d'une modification chimique, physique ou biologique qui peut obstruer les pores présents sur une membrane ou dans sa profondeur, entraînant une réduction des flux à travers la membrane. Dans les écrits en anglais, l'encrassement est souvent décrit par le terme «fouling», qui se réfère à une interprétation assez vaste du phénomène.

L'indication d'un encrassement membranaire est donnée par l'abaissement des performances de la membrane (modification de perméabilité et de sélectivité au cours du temps). Il s'agit d'un changement qui peut être réversible ou irréversible, induit par des interactions chimiques et/ou physiques entre la membrane et les éléments présents dans la solution à traiter (C. Charcosset (2012)).

- Encrassement réversible : la substance déplacée par convection vers la surface de la membrane provoque le développement d'une croûte sur cette dernière (gâteau). Ce phénomène peut être inversé et il est aisé de supprimer ce gâteau simplement en le rinçant avec un solvant. Dans le cas de ce genre de colmatage, les caractéristiques de la membrane restent inchangées.

- Encrassement irréversible: Ce phénomène survient souvent à l'intérieur des pores des membranes ou sur les résines échangeuses d'ions, rendant nécessaire une procédure de nettoyage chimique pour restaurer leurs performances.

I.3.2 Types et caractéristiques de l'encrassement

La littérature rapporte diverses formes de colmatage. Comme les MEAs possèdent des sites positifs, elles seront plus susceptibles de subir un encrassement par des entités de charge négative. Cependant, les MEC possèdent des sites négatifs, elles seront exposées au colmatage par des cations.

I.3.2.1 Encrassement par les ions minéraux

L'encrassement d'origine minérale peut être réversible ou non, en fonction de la perméabilité de la membrane, et résulte souvent de la présence d'ions minéraux dissous. Quand le seuil de courant est franchi, une vaste production d'ions hydroxyles provient de la dissociation des molécules d'eau. Ces ions hydroxyles auront une incidence sur le pH. Ainsi, une modification du pH entraînera des réactions de précipitations, C. Casademont et ses collaborateurs (2010) ainsi que N. Cifuentes et ses collaborateurs (2012) ont prouvé que la formation de diverses sortes de précipités était constatée suite à l'apparition de colmatages successifs au sein et sur la surface des membranes qui changeait les conditions chimiques, favorisant ainsi le développement du colmatage minéral. En guise d'illustration, les ions calcium, magnésium et phosphate présents dans le lactosérum acide sont souvent cités comme des exemples d'ions ayant une forte propension à précipiter lors des procédés d'ED (E. Ayala-Bribiesca, et al. (2007), C. Casademont, et al. (2008), N. Cifuentes et al. (2014)).

I.3.2.2 Encrassement par les ions organiques

L'encrassement organique survient lorsque des composés organiques comme les protéines, les glucides, l'huile, les agents anti-moussants, l'acide humique et les substances aromatiques sont présents dans une solution à traiter (V. Lindstrand et al., (2000), L.J Banasiak et A. I. Schäfer. (2009)). Ces substances organiques se fixent à la surface de la membrane et/ou s'installent au sein de celle-ci, plusieurs chercheurs ont montré que le colmatage organique membranaire s'établit à travers des interactions électrostatiques, hydrophobes ou encore par géométrie et affinité. (V. Lindstrand et al., (2000), L. J. Banasiak et A. I. Schäfer (2010), W. Wang et al., (2017) Z. Zhao et al., (2018))

I.3.2.2.1 Encrassement par les anions organiques

La substance colloïdale, que l'on retrouve majoritairement dans les eaux saumâtres, est généralement faiblement ionisée et porte une charge négative. Par conséquent, ce sont les MEA qui sont confrontées au phénomène de colmatage. Selon T. R. E. Kressmann et F. L Tye (1969), la contrainte majeure de l'électrodialyse ne réside pas dans la polarisation de concentration à proprement parler, mais plutôt dans le colmatage des MEA qui diminue gravement la densité de courant limite. Une recherche poussée a aussi été menée sur le colmatage des MEA par les polyphénols présents dans le moût de raisin (R. Audinos, et al., (1985)).

L'étude a également porté sur le colmatage des MEA par d'autres agents de colmatage, essentiellement des détergents et des colorants) :

- Le dioctylsodiumsulfosuccinate (P. J. VanDuin (1970)) ;
- Le dodécylsulfate de sodium (E. J. Kobus et P. M. Heertjes (1972)),
- Le méthyle orange et du rouge congo (E. Korngol(1976)),
- Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (P. J. Van Duin (1970), E. Korngold (1976))
- Le naphthalène monosulfonate de sodium (K. Urano (1986)).

Selon (E. J. Kobus et P. M. Heertjes (1972)), un accroissement de la fraction ionique du dodécylsulfate de sodium dans les membranes examinées (AMV, IONAC MA3475 et NEOSEPTA AV- 4T) conduit à une réduction de la mobilité des ions Cl^- et une augmentation de la résistance électrique des membranes. L'analyse de l'impact de l'encrassement de la membrane

Neosepta sur le volume, causé par le dodécylbenzènesulfate de sodium (NaDBS) sur l'allure de la courbe Intensité-Voltage (figure I.9) a été réalisée par [P. J. Van Duin \(1973\)](#).

Pour la membrane en présence d'une solution de dodécylbenzènesulfate de sodium, la pente de la courbe Intensité - Voltage est significativement moins importante que celle de la membrane au contact de la solution de NaCl à 0,1 M.

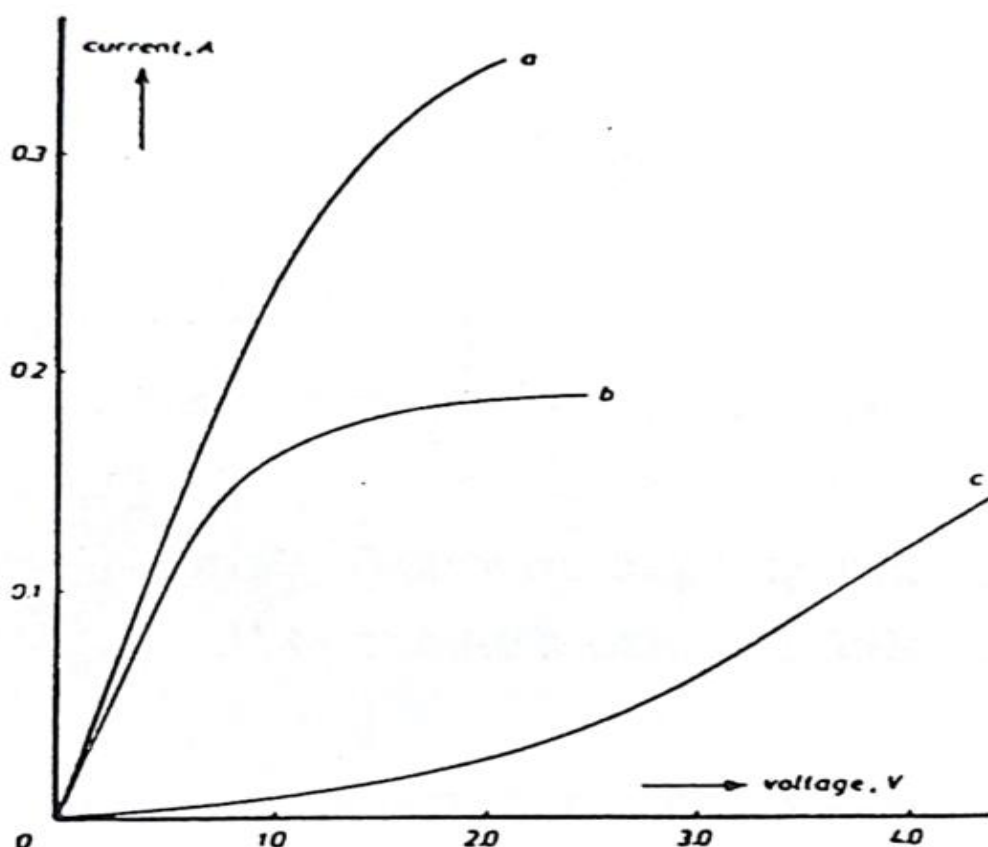


Figure I. 8 : Courbe I - V de la membrane Neosepta AC-P au contact d'une solution de NaCl 0,1 M à 25°C ([P. J. Van Duin \(1973\)](#)); **a** : membrane non encrassée; **b** : encrassement par l'acide humique à une concentration de 10 mg/L; **c** : encrassement par le dodécyl benzène sulfate de sodium (SDBS) à 5 mg/L.

Plusieurs recherches ont été menés sur les particules colloïdales organiques, car elles ont été identifiées comme étant à l'origine d'encrassement des membranes ([V. Lindstrand, et al., \(2000\)](#)). Dans les processus d'électrodialyse, un intérêt spécifique est porté sur les dépôts colloïdaux de la MEA, étant donné que la majorité des colloïdes gérés par l'ED portent une charge négative. Ce colmatage est le résultat d'interactions entre les sites positifs de la MEA et les colloïdes. [V. Lindstrand et ses collaborateurs \(2000\)](#) ont mis en évidence une élévation

significative de la résistance électrique de la membrane, attribuée à son colmatage par adsorption de tensioactifs.

I.3. 2.2.2 Encrassement par les cations organiques

Généralement, les membranes cationiques sont moins sujettes au colmatage que les membranes anioniques (H. Boulehdi(2008)). Selon T. Sata (1989) a observé que l'encrassement peut survenir sur les membranes cationiques. Il a étudié l'influence du contact entre les tensioactifs organiques cationiques et les polyélectrolytes basiques et les membranes. Sata a observé que le phénomène de colmatage des MEC se traduit, d'une part, par une élévation de la résistance électrique des membranes, et d'autre part, par une diminution du transport relatif des ions minéraux. A. Fares (1994) a démontré le colmatage de la membrane CMV.

I.3.3 Encrassement des par les tensioactifs

Les tensioactifs constituent une catégorie importante de polluants organiques susceptibles de provoquer l'encrassement des membranes. Ils sont constitués d'une tête hydrophile chargée négativement et d'une chaîne hydrophobe. En solution aqueuse, ils peuvent être présents sous forme dissoute à faible concentration ou s'organiser en structures micellaires lorsque leur concentration dépasse la concentration micellaire critique. En raison de leur charge négative, ces molécules présentent une forte affinité pour les surfaces chargées positivement, telles que les membranes échangeuses d'anions. Il s'agit d'un tensioactif anionique largement utilisé dans les produits détergents et sanitaires en raison de ses propriétés tensioactives et dégraissantes. Sa structure est constituée d'une chaîne hydrophobe alkylbenzénique et d'un groupement sulfonate chargé négativement, qui constitue la tête hydrophile. Le dodécylbenzène sulfonate peut interagir fortement avec les membranes échangeuses d'anions, dont la surface est chargée positivement. Cette interaction électrostatique attractive favorise son adsorption à la surface de la membrane, pouvant conduire à la formation d'une couche organique et ,par conséquent, à un phénomène d'encrassement.

I.3.4 Mécanisme d'encrassement organique de MEIs

Des études antérieures ont montré que la structure du composé organique a un effet sur le degré d'encrassement des MEA (R. Delimi et al., (1995), Z. Zhao et al., (2019)) ont étudié l'effet structurel de cinq composés organiques chargés négativement sur le degré d'encrassement d'une MEA. Les résultats indiquent que le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) provoque l'encrassement le plus important de MEA. Les auteurs ont conclu que les composés organiques

avec des noyaux de benzène causent un encrassement plus sévère du MEA en raison de l'interaction d'affinité plus forte et de l'effet stérique entre les composés organiques et les MEA par rapport aux composés organiques avec des chaînes aliphatiques.

I.3. 5 Prévention et traitement des membranes encrassées

La lutte contre le colmatage vise soit à le prévenir, soit à le supprimer après ou au moment de son apparition. Face au besoin de combattre l'obstruction des membranes, les chercheurs ont élaboré des méthodes pour éviter et gérer le colmatage des membranes (S. Mikhaylin et al., (2016), M. A. C. K. Hansima (2021)). Pour réduire le colmatage des membranes, diverses méthodes ont été testées par les chercheurs, comme le lavage des membranes (I. Merino et al., (2021), M. Enfrin (2021)), le prétraitement (P. Jutapon (2021), Z. Wang (2019)), l'élaboration des modules (W.R.W. Dau (2004), H. S Abid(2017)), la correction de surface (R. Rahmawati (2021)) ou encore l'association des PMs à d'autres techniques (H.M.Park (2019), Z. Du (2021)).

I.3.5.1 Stratégies de prévention de l'encrassement membranaire par le nettoyage

Pour nettoyer les membranes encrassées, habituellement, on utilise trois techniques :

- a) Le nettoyage par procédé mécanique
- b) Nettoyage assisté par des produits chimiques
- c) Nettoyage par inversion de polarité

On recourt au nettoyage mécanique dans le cas de colmatage superficiel. Il aide à éliminer le dépôt par abrasion de la surface (B. A. Cooke (1967)). En revanche, le nettoyage chimique s'effectue à l'aide de solutions de réactifs chimiques. Pour illustration, le dépôt de substances organiques et colloïdales est éliminé grâce à un lavage avec une solution de NaOH à 0,1 - 0,5 N (E. Korngold et al., (1970)). L'électrodialyse fait appel à la technique de nettoyage par permutation de polarité, qui implique l'inversion régulière de la polarité pendant son fonctionnement prolongé. Un renversement de la polarité doit s'accompagner d'une inversion de la circulation des solutions traitées.

I.3.5.2 Prévention par le prétraitement de la solution d'alimentation

Les méthodes préventives préconisent le prétraitement des solutions d'alimentation et l'utilisation des membranes appropriées. La présence des impuretés dans la solution d'alimentation gêne le traitement par électrodialyse et affecte l'efficacité du procédé suite au colmatage de la membrane. Il est nécessaire de traiter au préalable la solution d'alimentation par

un procédé physique (filtration) ou chimique (précipitation, coagulation-floculation) ou les deux combinés.

I.3.5.3 Prévention par le couplage des techniques membranaires avec d'autres procédés

Concernant l'encrassement des membranes dû à des composés organiques, il semble que l'association des procédés membranaires avec les procédés d'oxydation avancée soit la plus attrayante. Au cours des dernières années, plusieurs combinaisons entre les PM les POA ont été mises au point dans l'objectif de diminuer l'encrassement des membranes ou de concentrer et éliminer les contaminants organiques : Filtration Membranaire (MF)/Electro-Fenton ([P. Liang et al., \(2016\)](#)), Ultrafiltration (UF)/Photo-Fenton ([M. Wang et al., \(2020\)](#)), Microfiltration (MF) / Electroperoxone ([C. Mansas et al., \(2020\)](#)), couplage nanofiltration (NF) / procédé Fenton ([A. Escalona et al., \(2014\)](#)), UF/ oxydation par ultraviolets ([J. Xing et al., \(2021\)](#)).UF / oxydation sonochimique ([V. Naddeo et al., \(2015\)](#)), UF/oxydation électrolytique assistée par le peroxymonosulfate ([X. Du et al., \(2019\)](#)),

Les diverses recherches concernant l'association de l'électrodialyse avec les POAs visaient à dépolluer les eaux chargées en polluants organiques. Ainsi, ces travaux ont notamment ciblé le traitement des eaux contaminées par des colorants. Un couplage entre l'électrodialyse inverse et le procédé Fenton a été élaboré par [X. Li, et al., \(2016\)](#), [A. Raschitor et al., \(2017\)](#) ont mené une étude sur la concentration et l'électro-oxydation du pesticide connu sous le nom d'acide 2,4 dichlorophényoxy, en combinant l'électrodialyse et l'électro-oxydation anodique. Toutefois, on constate que très peu d'études sur le couplage entre l'ED et les POAs et parmi ces études aucune n'a porté sur la mitigation de l'encrassement des membranes. C'est ce que nous aborderons dans les prochains chapitres

La compréhension de MEIs et des procédés membranaire est cruciale pour mettre en œuvre des applications efficaces et durables dans divers domaines. De plus, la gestion et la prévention de l'encrassement des membranes jouent un rôle crucial dans l'optimisation des performances de ces procédés.

Conclusion

En conclusion, les membranes échangeuses d'ions et les procédés de séparation à membrane s'imposent comme des technologies clés dans de nombreux domaines stratégiques. Leur efficacité repose non seulement sur la compréhension de leurs principes de fonctionnement et des différentes méthodes employées, mais aussi sur la gestion rigoureuse de phénomènes limitant tels que l'encrassement. Ainsi, la maîtrise de ces aspects constitue un enjeu majeur pour garantir des performances optimales et assurer la durabilité de ces systèmes dans des applications variées.

Chapitre II

Les Procèdes d'Oxydation Avancée

Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POAs), fortement oxydants, constituent des outils efficaces pour la dépollution des eaux usées. Leur action repose sur la génération d'espèces oxydantes puissantes, capables de dégrader des composés organiques réfractaires (O. Legrini et al., (1993)). Parmi ces procédés, l'oxydation électrochimique anodique s'inscrit dans cette catégorie et présente un avantage notable, notamment la réduction des phénomènes d'encrassement des membranes.

II.1 Identification et principe de fonctionnement

Les POAs sont des techniques récentes de purification de l'eau reposent sur la génération d'espèces oxydantes très réactives, notamment le radical ($\cdot\text{OH}$). Ces radicaux sont générés en quantité suffisante pour dégrader les polluants organiques dans des conditions standards de température et de pression. En raison de leur haute réactivité, Les radicaux hydroxyles réagissent avec les contaminants organiques, par des constantes de vitesse généralement comprises entre de 10^6 et 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹ et pouvant atteindre à 10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹ (F. Zaviska et al. (2009)). Le radical ($\cdot\text{OH}$) est connu comme un oxydant non sélectif, attaquent brutalement la plupart des composés organiques dans l'eau (G. U. Von (2003)), allant jusqu'à leur combustion complète en CO₂ et H₂O (W. Nam et al. (2009)). Le tableau II.1 donne une comparaison des potentiels de réduction de quelques oxydants. On remarque que le radical ($\cdot\text{OH}$) possède la plus grande capacité d'oxydation parmi les oxydants chimiques employés dans un environnement aqueux. De plus, il est le plus fort oxydant, juste après le fluor $E^\circ = 3,03$ V/ESH à 25 °C (A. Babuponnusami K. Muthukumar (2014)).

Tableau II.1 : Potentiel standard d'oxydo - réduction de certaines espèces

(A. Babuponnusami et K. Muthukumar (2014)).

Espèce oxydante	E° (V/ESH)
Fluor (F ₂)	3,03
Radical hydroxyle (•OH)	2,80
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Radical hydro-peroxyde (O ₂ •)	1,70
Permanganate (KMnO ₄)	1,67
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,50
Chlore (Cl ₂)	1,36
Oxygène (O ₂)	1,23
Brome (Br ₂)	1,09

II. 2 Réactivité des radicaux (•OH)

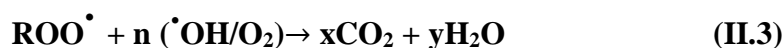
Dans les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs), la dégradation des composés organiques est principalement initiée par l'action du radical hydroxyle (•OH). D'après G.V. Buxton et al., (1988). S. Hammami (2008), les radicaux •OH peuvent réagir selon trois mécanismes principaux:

1/ Par abstraction d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Le mécanisme décrit se déroule sur les chaînes hydrocarbonées saturées. Dans ce processus, des sites radicalaires sont formés et attaqués par l'oxygène (éq. II. 1).

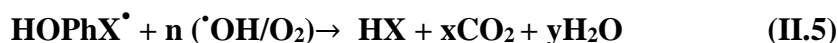


En présence d'O₂, le radical libre R• forme le radical peroxyde ROO• (éq. II. 2), déclenchant une série de réactions d'oxydation d'O₂ et conduisant par conséquent à la minéralisation totale du polluant organique, (éq. II. 3).



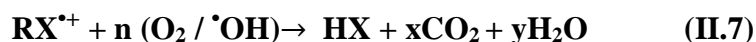
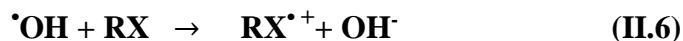
2/ Par addition électrophile sur une liaison insaturée

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ agissent sur les zones de densité électronique élevée et se combinent aux liaisons non saturées présentes dans les composés aromatiques, les alcènes et les alcynes.

**3/ Par transfert électronique (Ox/Ré)**

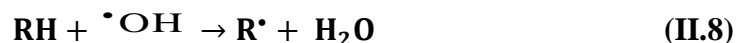
Les processus d'oxydation entraînent l'ionisation de la molécule, cette façon d'agir ne se remarque pas fréquemment avec les composés organiques. C'est un processus qui fait suite à l'incapacité de réactions par addition électrophile ou élimination d'atomes d'hydrogène. Ce mode d'action produit des radicaux organiques qui, lorsqu'ils sont associés à du dioxygène, génèrent les radicaux peroxydes. Ces derniers déclenchent à leur tour des réactions en chaîne de dégradation oxydative qui aboutissent à la formation de CO_2 et H_2O .

Cela se produit principalement par réaction avec les ions.



L'oxydation s'effectue par le biais d'un mécanisme plutôt complexe qui engage différentes sortes de réactions (éq. II.8, II.9, II.10, II.11, II.12) :

- **Des réactions d'initiation** où se créent des espèces radicalaires R^{\cdot} ,

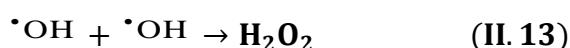
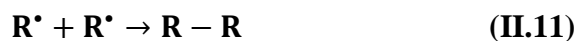


- **Des réactions de propagation** où les radicaux R^{\cdot} peuvent réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous présent dans le milieu réactionnel, comme illustré par les équations suivantes :





- **Des réactions de terminaison** où les radicaux réagissent entre eux pour former de nouvelles espèces.



II.3 Différents concepts de POA

Les POAs sont classés en plusieurs catégories en fonction du réactif principal employé pour générer les radicaux hydroxyles. Les principales classifications sont regroupées sur la (figure II.1) :

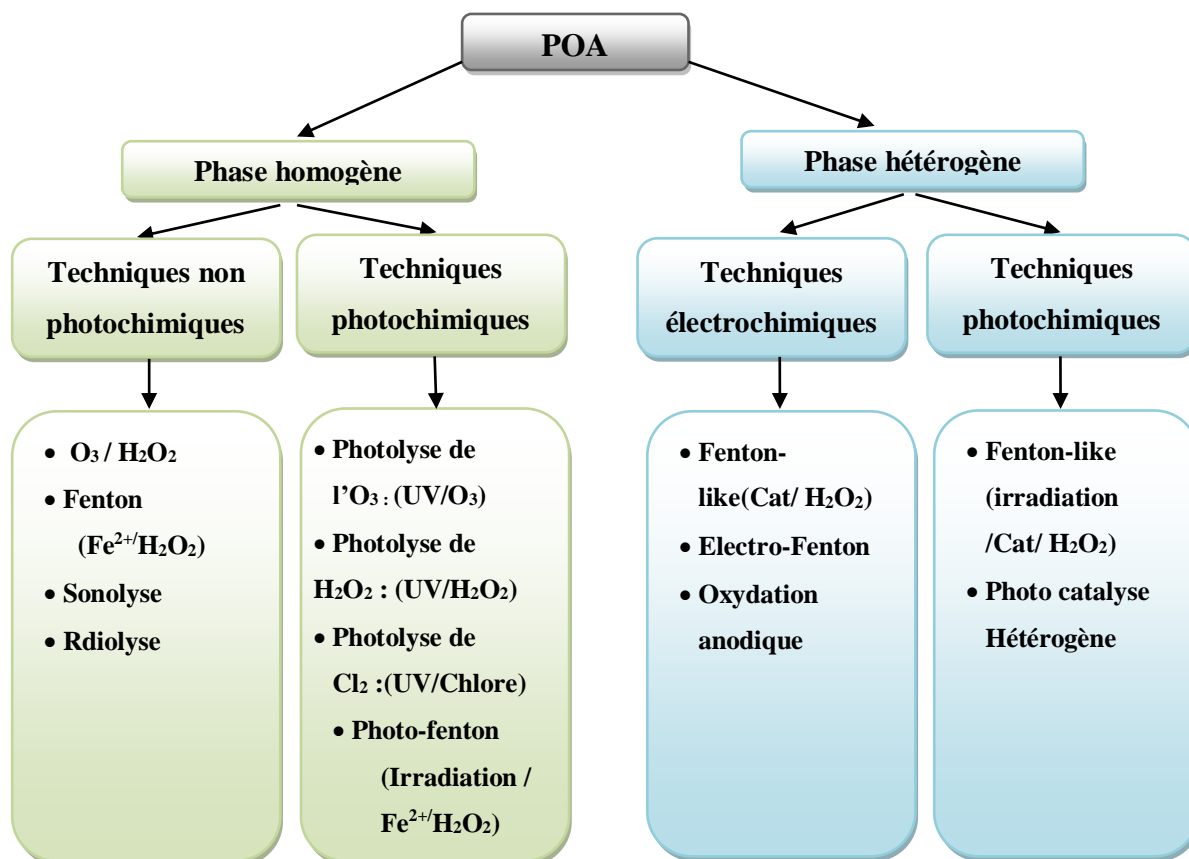


Figure II.1 : Classification des POA

II.4 Procédé d'oxydation avancée électrochimique (POAE)

Les POAEs reposent généralement sur la création de radicaux hydroxyles dans la solution ou sur la surface d'une anode à grande surtension de dégagement d' O_2 (S. Saaidia (2018), E. Brillas et al. (2010), B. Boye et al. (2003), E. Brillas et J. Casado (2002)).

II.4.1 Principe

L'électro-oxydation anodique est une technique d'oxydation avancée utilisée pour traiter les eaux usées. Elle repose sur l'application d'un courant électrique à une anode, ce qui engendre des radicaux hydroxyles à la surface de l'anode. Ces radicaux sont des oxydants puissants qui peuvent dégrader une large gamme de polluants organiques et inorganiques.

II.4.2 Mécanismes

Selon C. Comninellis (1992), le mécanisme du PEOA peut être divisé en plusieurs étapes (figure II. 2), bien que les détails exacts puissent varier en fonction des conditions spécifiques (type d'anode, nature du polluant, etc.).

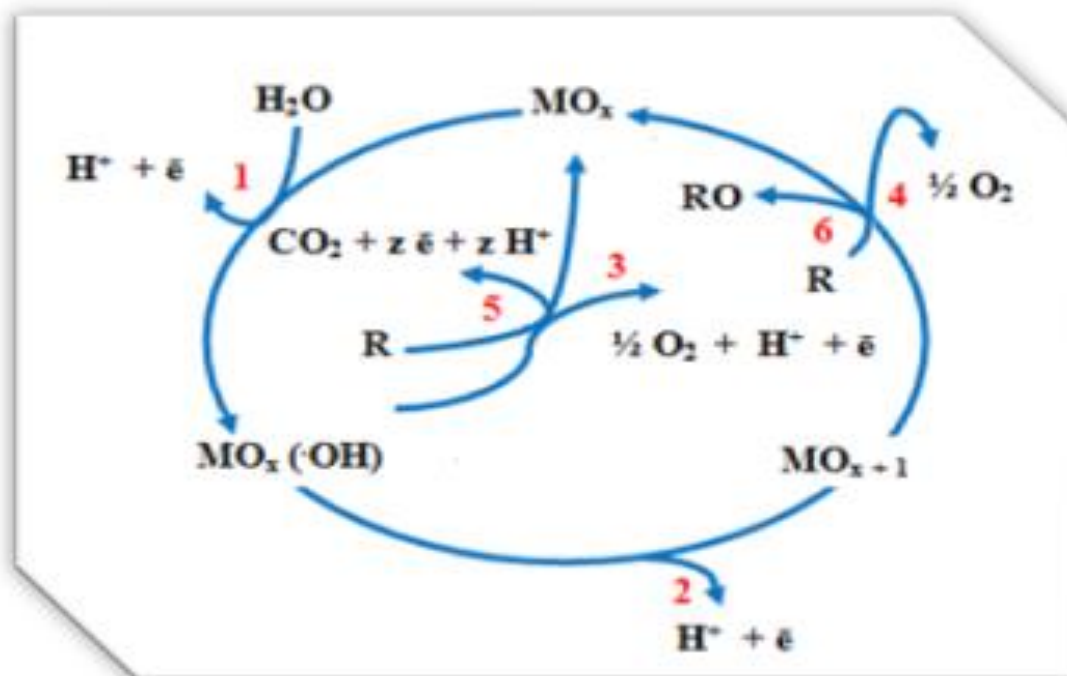


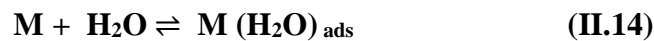
Figure II.2. Schéma général de réaction pour les diverses phases de l'oxydation anodique.

Un aperçu général des étapes impliquées :

1. Adsorption de l'eau à la surface de l'anode (M) :

L'eau présente dans la solution a tendance à s'adsorber à la surface de l'anode lorsqu'une tension est appliquée. Cette adsorption est une étape préliminaire à la formation des espèces oxydantes.

L'équation générale peut être représentée par :



Où **M** représente la surface de l'anode et $(\mathbf{H}_2\mathbf{O})_{\text{ads}}$ représente l'eau adsorbée.

2. Décharge électrochimique et formation de radicaux hydroxyles liés à la surface $\mathbf{M}(\cdot\text{OH})$:

L'application d'un potentiel anodique, provoque la perte d'électrons par l'eau adsorbée. Cette décharge électronique est l'étape initiale de la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui se fixe ensuite à la surface de l'anode. La génération de ces radicaux adsorbés constitue l'étape déterminante dans la production de l'espèce oxydante primaire.

L'équation de cette étape est la suivante :



L'élimination électrochimique des composés organiques dans l'eau via deux voies principales:

3. Oxydation directe des polluants à la surface de l'anode :

Les polluants organiques (**R**) présents dans la solution peuvent diffuser vers la surface de l'anode et être directement oxydés par transfert d'électrons à l'anode (figure II.3).

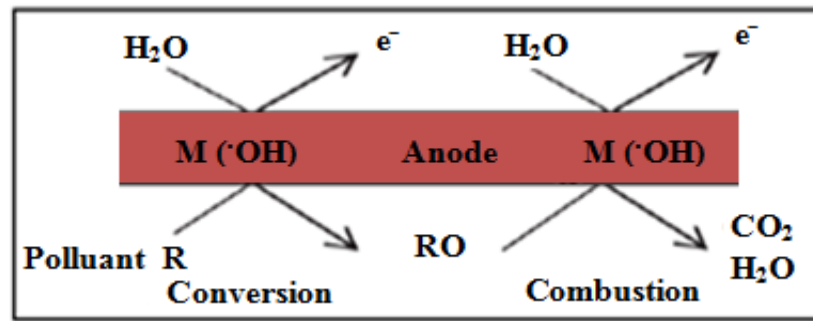
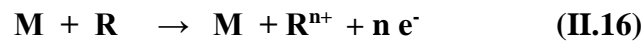


Figure II. 3 : Oxydation directe (S. Lanzalaco et al. (2018))

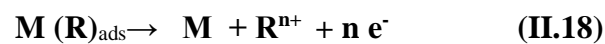
Ce processus repose sur le transfert direct d'électrons entre le polluant organique et la surface de l'anode.

L'équation générale pour l'oxydation directe est :



Où $\mathbf{R^{n+}}$ représente le polluant oxydé.

Ou, si l'adsorption est impliquée :



4. Oxydation indirecte :

La dégradation indirecte des polluants organiques (R) peut se produire grâce à l'action des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sur l'anode ($\text{M}(\cdot\text{OH})$). Ces radicaux, situés près de la surface (figure II.4), réagissent avec les polluants, entraînant leur décomposition.

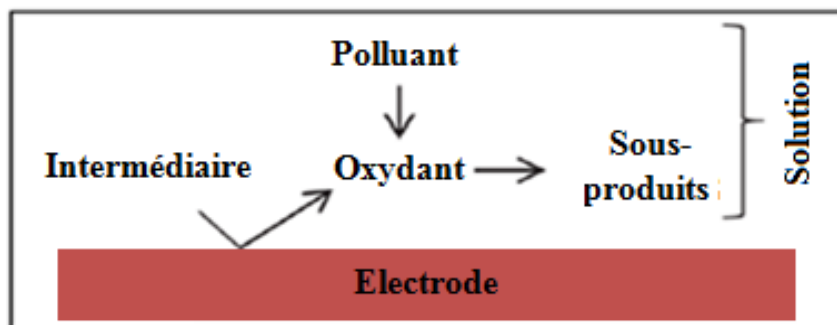
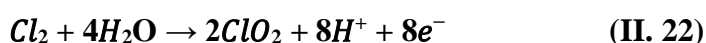
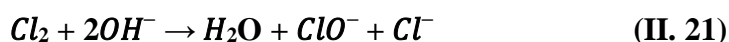


Figure II. 4 : Oxydation indirecte (S. Lanzalaco, et al. (2018))

Le mécanisme de cette réaction dépend de la nature du polluant. Il peut s'agir d'une abstraction d'hydrogène, d'une addition au polluant insaturé ou d'un transfert d'électron suivi d'autres réactions. De manière générale (S. Lanzalaco et al. (2018)) :



Les produits d'oxydation peuvent être des intermédiaires ou des produits finaux tels que le CO_2 et l' H_2O (minéralisation) (G.V. Buxton (1988)) ,ainsi, les radicaux hydroxyles, le dichlore (éq. II.20), l'hypochlorite éq. (II. 21), le dioxyde de chlore (éq. II. 22) ou l'ozone (éqs. II. 23, II. 24, II. 25, II. 26), selon (D. Kanakaraju et al. (2018), O. Dia et al. (2020)).



Le mécanisme réactionnel global est complexe et peut impliquer une combinaison de ces étapes directes et indirectes. L'efficacité de l'électro-oxydation anodique dépend de nombreux facteurs tels que la nature de l'anode et du polluant., la température, le courant, le potentiel appliqué et le pH de la solution.

II.4.3 Paramètres influant sur l'efficacité de l'oxydation des polluants par POAE :

Selon M. Dore (2009), K. Jardaka (2014), les facteurs influant sur l'efficacité de l'oxydation des composés organiques réfractaires par POAE sont (la composition de l'eau, la densité de courant appliquée, le temps de traitement, le type d'électrode, le pH de la solution, la concentration du polluant au cours du temps de traitement). L'efficacité du traitement électrochimique est aussi grandement influencée par les caractéristiques du matériau anodique, car celui-ci constitue le lieu où se déroulent les réactions d'oxydation dans tout système électrolytique.

II.5 Différents Types d'Electrodes

Dans les (POAEs), les électrodes jouent un rôle crucial. La sélection du type d'électrodes employé dans tout processus électrochimique est primordiale, car l'efficacité du traitement est liée à la qualité des électrodes (B. O. S. Isbath (2018), Cerisola (2009)). Plusieurs conditions préalables sont essentielles pour une anode performante : une forte stabilité tant sur le plan physique et chimique, une bonne conductivité électrique, une résistance à la corrosion efficace, et une vaste plage de potentiel de fonctionnement, favorisant une activité catalytique importante ainsi qu'un rapport coût-durée de vie avantageux (A. N. Subba Rao et al. (2014)).

La sélection du type d'électrode est conditionnée par les caractéristiques de l'eau à traiter, la nature des contaminants, les buts du traitement et diverses considérations techniques et économiques. On catégorise les anodes en deux types (O. Dia et al. (2020)) en fonction de la surtension de dégagement d'oxygène (tableau II.2) :

- **Les anodes à faible surtension en oxygène (dites actives)** favorisent une transformation oxydative incomplète des matières organiques, ce qui a pour conséquence une réduction de la performance du procédé anodique (Y. Aimer (2019)). Les matériaux employés de ce type d'électrode sont le platine, l'oxyde d'iridium ou d'électrodes à base de ruthénium, le carbone.
- **Les anodes à haute surtension en oxygène (dites non actives)** se distinguent par leur aptitude supérieure au traitement des eaux usées. Leur potentiel d'oxydation de l'eau élevé favorise une minéralisation intégrale des contaminants organiques (Y. Aimer (2019), M. Panizza et al. (2009)).

Bien que le diamant dopé au bore (BDD) soit reconnu comme un matériau d'électrode de premier choix grâce à sa large plage de potentiel et sa robustesse mécanique, sa forte résistance à la corrosion (Y. Juang et al. (2013)), son coût demeure comparativement élevé. L'acier inoxydable apparaît alors comme un substrat optimal en termes de rapport efficacité-coût.

Tableau II. 2 : Classification des électrodes anodes actives et non actives en fonction de leurs surtensions de dégagement d'oxygène, par rapport au potentiel standard d'évolution d'oxygène V/ENH, S. Hammami (2012).

Type d'électrode	Electrode	Potentiel d'oxydation E (V/ENH)	Surtension de dégagement d'O ₂
Electrodes à faible surtension en oxygène (Anodes actives)	RuO ₂ - IrO ₂	1,4 à 1,7	0,2 à 0,5
	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1,5 à 1,8	0,3 à 0,6
	Pt	1,6 à 1,9	0,4 à 0,7
Electrodes à forte surtension en oxygène (Anodes non actives)	PbO ₂	1,8 à 2	0,6 à 0,8
	SnO ₂	2 à 2,2	0,8 à 1
	SnO ₂ -F	2 à 2,2	0,8 à 1
	SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 à 2,2	0,7 à 1
	TiO ₂	2,4 à 2,8	1,2 à 1,6
	BDD	2,2 à 2,8	1 à 1,6

Ces dernières années, les oxydes métalliques ont largement dominé le champ des matériaux employés comme revêtements anodiques pour le traitement des eaux usées (A. N. Subba Rao et al. (2014), G.R. Salazar-Banda et al. (2021), Y. Jiang et al. 2021)). On retrouve notamment parmi ces oxydes métalliques le dioxyde d'étain (SnO₂) (Y. Mu et al. (2019)), le dioxyde de ruthénium (RuO₂) (R. Kaur et al. (2018)), le dioxyde de plomb (PbO₂) (I. Elaiassaoui et al. (2019)), et le dioxyde d'iridium (IrO₂) (E. Chatzisyneon et al. (2009)).

Concernant les matériaux les plus fréquemment adoptés comme substrats d'anodes, le titane (Ti) est notable pour sa forte résistance à la corrosion et sa conductivité électrique satisfaisante (S. Boukhchina et al. (2019), H. Xu et al. (2013)). L'acier inoxydable (AI) est également répandu grâce à ses propriétés mécaniques supérieures, sa faible toxicité et un coût plus accessible comparativement au titane (I. Elaiassaoui et al. (2015)- I. Elaiassaoui et al. (2016)).

II.6 Electrodes en dioxyde de plomb (PbO₂)

L'électrode PbO₂ est un matériau plus ancien et bien établi dans le domaine de l'électrochimie. Sa préparation est relativement simple et elle se distingue par une conductivité électrique

élevée, un faible coût, une résistance supérieure à la corrosion, une forte capacité d'oxydation, une bonne stabilité chimique en milieu acide et un potentiel de surtension élevé pour le dégagement d'oxygène) et moins coûteux que le BDD (M. Panizza et G. Cerisola (2007), M. A. Quiroz et al. (2005), Z. Zhang et al. (2021)).

II.6.1 L'électrode (Ti/PbO₂)

La composition de l'électrode (PbO₂) est principalement constituée d'oxyde de plomb(IV) (PbO₂). Cette couche de PbO₂ peut être déposée directement sur un substrat conducteur (comme le titane - Ti - pour former une électrode Ti/PbO₂)

Le PbO₂ possède une bonne conductivité électrique, une stabilité chimique raisonnable dans certains milieux (notamment acides) et un potentiel de surtension élevé pour le dégagement d'oxygène, selon K. Barbari (2018), Z. Zhang (2021).

II.6.2 Électrode préparée Ti/ SnO₂ - Sb₂O₃/PbO₂ :

K. Barbari (2018) a préparé l'anode Ti/ SnO₂-Sb₂O₃ /PbO₂ à partir de Substrat de Titane (Ti), qui fournit le support mécanique et la conductivité électrique de base, par une couche intermédiaire de SnO₂-Sb₂O₃ (oxyde d'étain dopé à l'oxyde d'antimoine) qu'est interposée entre le substrat de titane et la couche d'oxyde de plomb PbO₂ (la couche externe où se produisent les réactions électrochimiques). D'après les chercheurs Y. Q. Wang et al. (2007), J. M. Aquino et al., (2010), H. Weiqing et al., (2011), K. Barbari (2018), Y. Aimer. (2019), Z. Zhang et al., (2021) ont montré que l'introduction de la couche intermédiaire SnO₂-Sb₂O₃ confère plusieurs avantages significatifs :

- La couche de SnO₂ -Sb₂O₃ agit comme une couche d'ancrage, améliorant considérablement l'adhérence de la couche de PbO₂ au substrat de titane. Cela diminue le risque d'écaillage de la couche active, ce qui prolonge la durée de vie de l'électrode.
- La couche d'oxyde mixte de Sn et Sb forme une barrière plus dense et chimiquement stable qui protège le substrat de titane de la corrosion, en particulier dans des environnements agressifs. Elle peut également améliorer la stabilité globale de l'électrode en réduisant la dissolution du PbO₂.
- La couche intermédiaire peut influencer la morphologie et la structure cristalline de la couche de PbO₂ déposée par-dessus, ce qui peut avoir un impact positif sur l'activité électrocatalytique et la sélectivité de l'électrode. Par exemple, elle peut conduire à une plus grande surface active, selon (L. Zhang et al. (2014)).

Conclusion

L'électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃ /PbO₂ représente une évolution de l'anode en oxyde de plomb (PbO₂). L'introduction d'une couche intermédiaire de SnO₂-Sb₂O₃ permet de pallier certaines faiblesses de l'anode (PbO₂) seule, en améliorant considérablement son adhérence au support, sa stabilité, sa résistance à la corrosion et, potentiellement, son efficacité électrochimique ainsi que sa durée de vie. Ces améliorations la rendent plus pertinente pour l'étude de dégradation du dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), un polluant organique et agent colmatant des membranes.

Chapitre III

Les protocoles expérimentaux et méthodes d'analyse et de caractérisation

Introduction

Ce chapitre développe les matériaux et les méthodes d'analyse utilisés dans cette étude. L'objectif est de fournir une compréhension claire des procédures expérimentales et des techniques utilisées pour recueillir et analyser les données.

III.1 Matériels et réactifs chimiques

III.1.1 Membranes échangeuses d'ions utilisées

Dans ce travail, l'étude de l'encrassement des membranes a été réalisée sur la membrane échangeuse d'anions AMX qui est constituée de poly (styrène-co-divinylbenzène) sur lequel sont greffés des groupes d'ammonium quaternaire chargés positivement. La membrane CMX utilisée pour séparer les compartiments ED diffère de la membrane AMX par la nature des sites fixes qui sont des groupes sulfonâtes chargés négativement. Les membranes AMX et CMX Neosepta sont toutes deux fournies par ASTOM, JAPON. Les principales propriétés physico-chimiques des membranes sont regroupées dans le tableau III.1. Des traitements préalables classiques ont été appliqués aux membranes qui consistaient à mettre en contact et sous agitation ces membranes avec une solution de NaCl (0,5 N), pendant 24 heures, après quoi les transférer successivement dans HCl (0,1 N) et NaOH (0,1N) pendant 2 h chacune. Enfin, les membranes ont été abondamment lavées et conditionnées dans l'eau bi-distillée.

Tableau III. 1 : Caractéristiques de MEIs (M. M. Nasef et A. H. Yahaya (2009), R. Delimi (1995)).

Caractérisations des MIEs	Membranes	
	Neosepta (AMX)	Neosepta(CMX)
Code	AMX	CMX
Groupe fonctionnel	(- NR ₃ ⁺)	(- SO ₃ ⁻)
Usage	Electrodialyse	Electrodialyse
Caractère	Base forte	Acide fort
Forme	Feuille	Feuille
Nature Chimique	Organique	Organique
Etat Physique	Non poreux	Non poreux
Capacité d'échange (méqg ⁻¹)	1,4 – 1,7	1,5 – 1,8
Nombre de transport	t _{Cl-} = 0,98	t _{Na+} = 0,98
Gonflement (%)	25 – 30	25 – 30
Résistance électrique (Ωcm ⁻²)	2,0 – 3,5	2,0 – 3,5
	Forme Cl ⁻	Forme Na ⁺

III. 1. 2 Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail sont de qualité analytique et ont été utilisés sans autre purification. Les produits chimiques employés sont présentes dans le tableau III. 2. Dans cette étude, les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau doublement distillée et de l'eau ultrapure. Le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le nitrate de sodium (NaNO_3) et le chlorure de sodium (NaCl) ont été utilisés comme électrolyte de support, l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été utilisé pour ajuster le pH. Le tensioactif a été choisi comme agent modèle d'encrassement dans ce travail est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$).

Tableau III. 2 : Propriétés des produits chimiques employés.

Produits	Formule chimique	Marque	Pureté
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	Sigma-Aldrich	99 %
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem	37 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck	99 %
Acide nitrique	HNO_3	Sigma-Aldrich	69 %
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Merck	99 %
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	99 %
Chlorure de sodium	NaCl	Sigma-Aldrich	99,5 %
Acide sulfurique	H_2SO_4	Merck	95 – 97 %
Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Sigma-Aldrich	99,9 %
chromate de potassium	K_2CrO_4	Acrosorganics	99 %
Sulfate de mercure	HgSO_4	Merck	99 - 100 %
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	Merck	98,5 %
Acide oxalique	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Merck	99 %
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Riedel-de Haën	99,8 %
Chlorure d'étain	SnCl_2	Sigma-aldrich	98 %
Chlorure d'antimoine	SbCl_3	Sigma-aldrich	99,95 %
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Merck	99,8 %
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Biochem	99 %
Acide perchlorique	HClO_4	Sigma-aldrich	70-72 %

III. 1. 3 Préparation de l'Electrode Ti/ Sn O₂- Sb₂O₃/PbO₂

Afin d'améliorer l'adhérence et la conductivité, une couche d'oxyde d'étain dopé à l'oxyde d'antimoine (SnO₂ -Sb₂O₃) est interposée entre le substrat en titane (Ti) et la couche active de dioxyde de plomb (PbO₂). Cette configuration, correspondant à une anode de type Ti/ SnO₂ -Sb₂O₃/PbO₂, est particulièrement adaptée aux applications d'électro-oxydation, notamment dans le traitement des eaux. Cette électrode a été préparée par [K. Barbari \(2018\)](#), selon un protocole en trois étapes, comme suit :

III. 1. 3. 1 Nettoyement de l'anode Ti :

Une plaque de titane (Ti), de dimension 6,0 cm × 4,0 cm × 0,25 mm et d'une pureté de 99,5 %, a subi une préparation de surface en plusieurs étapes. Elle a d'abord polie à l'aide de papier abrasif, puis dégraissée dans l'éthanol pendant 20 min. Un nettoyage aux ultrasons de 10 minutes a suivi pour éliminer toute trace de particules abrasives. Par la suite, la plaque de Ti a été immergée dans une solution bouillante d'acide oxalique à 20% pendant 2 heures, jusqu'à dissolution complète du TiO₂ formé. Enfin, elle a été abondamment rincée à l'eau bi-distillée.

III. 1. 3. 2 Préparation de la couche intermédiaire 3SnO₂ - Sb₂O₃:

La couche intermédiaire de SnO₂ -Sb₂O₃ a été posée sur plaque de titane prétraitée via une technique de décomposition thermique. Cette méthode consistait à immerger la plaque dans une solution de 2,0 g de SbCl₃, 20,0 g de SnCl₂ et 13,2 ml de HCl concentré dans 100 ml d'isopropanol pendant cinq minutes, suivie d'un séchage à 100 °C pendant quinze minutes. Ce processus a été reproduit quatre fois. Puis, la plaque de titane a subi un traitement thermique dans un four à moufle à une température de 500 °C pendant deux heures.

III. 1. 3. 3 Dépôt de dépôt PbO₂ sur l'intercouche SnO₂ -Sb₂O₃

Un dépôt de dioxyde de plomb (PbO₂) a été formé sur une couche intermédiaire composée d'oxyde d'étain (SnO₂) dopé à l'antimoine (Sb₂O₃) par oxydation électrochimique. Ce processus s'est déroulé dans une cellule électrochimique, où une l'électrode en acier inoxydable a été utilisée comme cathode. La solution d'électrodéposition était constituée de nitrate de plomb (II): (Pb (NO₃)₂) (0,5M), de fluorure de sodium (NaF): (0,04 M) d'acide perchlorique : (HClO₄) (0,1 M), avec un pH ajusté à l'aide d'une solution d'acide nitrique : (HNO₃). Un courant de densité 20 mA cm⁻² a été appliqué à une température maintenue à 65 °C. Une agitation magnétique a été employée afin d'améliorer le transfert

de matière dans l'électrolyte. Une fois l'électrolyse terminée, l'anode ainsi préparée a été soigneusement rincée à l'eau doublement distillée.

IV. 1.4 Cellule d'oxydation électrochimique et montage expérimental

III.1.4.1 Cellule d'oxydation anodique

La cellule d'oxydation anodique (OA) consiste en un seul compartiment cylindrique en plexiglas (Figure III.1) avec un volume de travail de 10 mL, une entrée et une sortie. Une anode en Ti / SnO₂ - Sb₂O₃ / PbO₂ et une cathode en acier inoxydable avec, chacune une surface circulaire de 7,06 cm². Ces deux électrodes sont placées aux extrémités du compartiment. A l'aide d'une alimentation en courant continu (PS 405 PRO), différentes densités de courant (i_{AO}) dans la gamme de 1 - 40 mA cm⁻² ont été appliquées à la cellule. La solution d'alimentation (50 mg L⁻¹ SDBS + Na₂SO₄ ou NaCl) a été pompée vers la cellule d'OA avec un débit (F) de 80 mL min⁻¹.

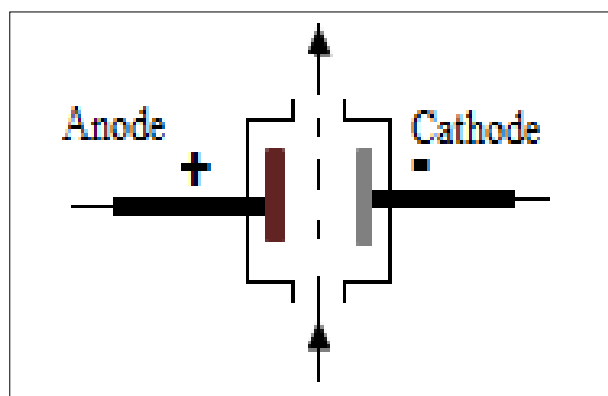


Figure III. 1. Représentation schématique de la cellule d'oxydation anodique.

III. 1. 4. 2. Cellule d'électrodialyse

Les expériences d'électrodialyse ont été réalisées avec une cellule d'ED en plexiglas (figure III.2) constituée d'un empilement de quatre compartiments de taille égale (deux compartiments d'électrode (anodique (Ea) et cathodique (Ec)), un compartiment de dilution (D) et un compartiment de concentration (C)). Tous les compartiments ont une largeur, une longueur et une épaisseur de 2,3 ; 3,3 et 0,5 cm respectivement. Les différents compartiments sont isolés les uns des autres à l'aide de membranes sélectives, respectivement cationiques (CEM) et anioniques (AEM), permettant le passage sélectif des ions. La surface active de chaque membrane utilisée est de 7,59 cm², égale à la surface de l'électrode. Les deux électrodes en titane recouvertes de platine sont placées aux extrémités des compartiments extrêmes (Ea et Ec). Les essais d'ED ont été réalisés sous un régime galvano-statique avec une densité de courant de 20 mA cm⁻².

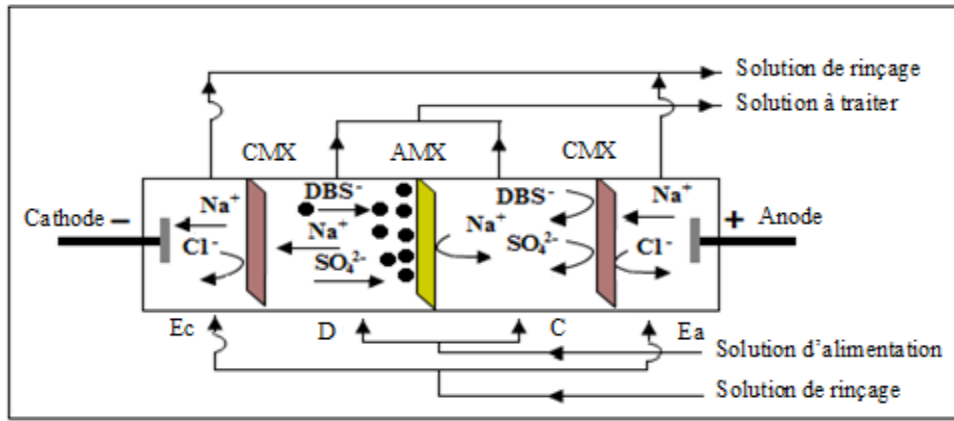


Figure III. 2. Schéma illustrant l'architecture de la cellule d'électrodialyse et le processus de colmatage.

III. 1. 4. 3. Montage et procédure du couplage ED-OA

Le montage expérimental du couplage ED-OA est présenté dans la figure III.3. Ce couplage a été conçu pour atténuer le colmatage des membranes. La solution de SDBS et d'un électrolyte support ainsi que de la solution de rinçage de l'électrode ont été placées dans des réservoirs sous agitation continue. La solution d'alimentation était pompée depuis le réservoir d'alimentation pour passer successivement dans les cellules de l'oxydation anodique (OA) et de l'électrodialyse (ED). Le flux sortant de la cellule d'oxydation anodique est réparti en deux branches, l'un est dirigé vers le compartiment dilué (solution Alimentation) et l'autre vers le compartiment concentré (solution receveur). La circulation de la solution d'alimentation dans la cellule OA n'entrave pas son écoulement du réservoir vers la cellule d'électrodialyse à l'aide d'une pompe péristaltique, la solution servant au rinçage est acheminée directement vers les compartiments contenant les électrodes. Les cellules ED et OA ont été soumises à des densités de courant (i_{OA} et i_{ED}), imposées à l'aide de générateurs en courant continu. Les valeurs des intensités de courant ont été contrôlées par des ampèremètres. Le traitement de la solution SDBS par l'OA et l'ED a été réalisé en mode batch avec recirculation de la solution.

L'ensemble des expériences a été conduit à une température contrôlée de 25 ± 1 °C. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers à partir du réservoir en vue des analyses.

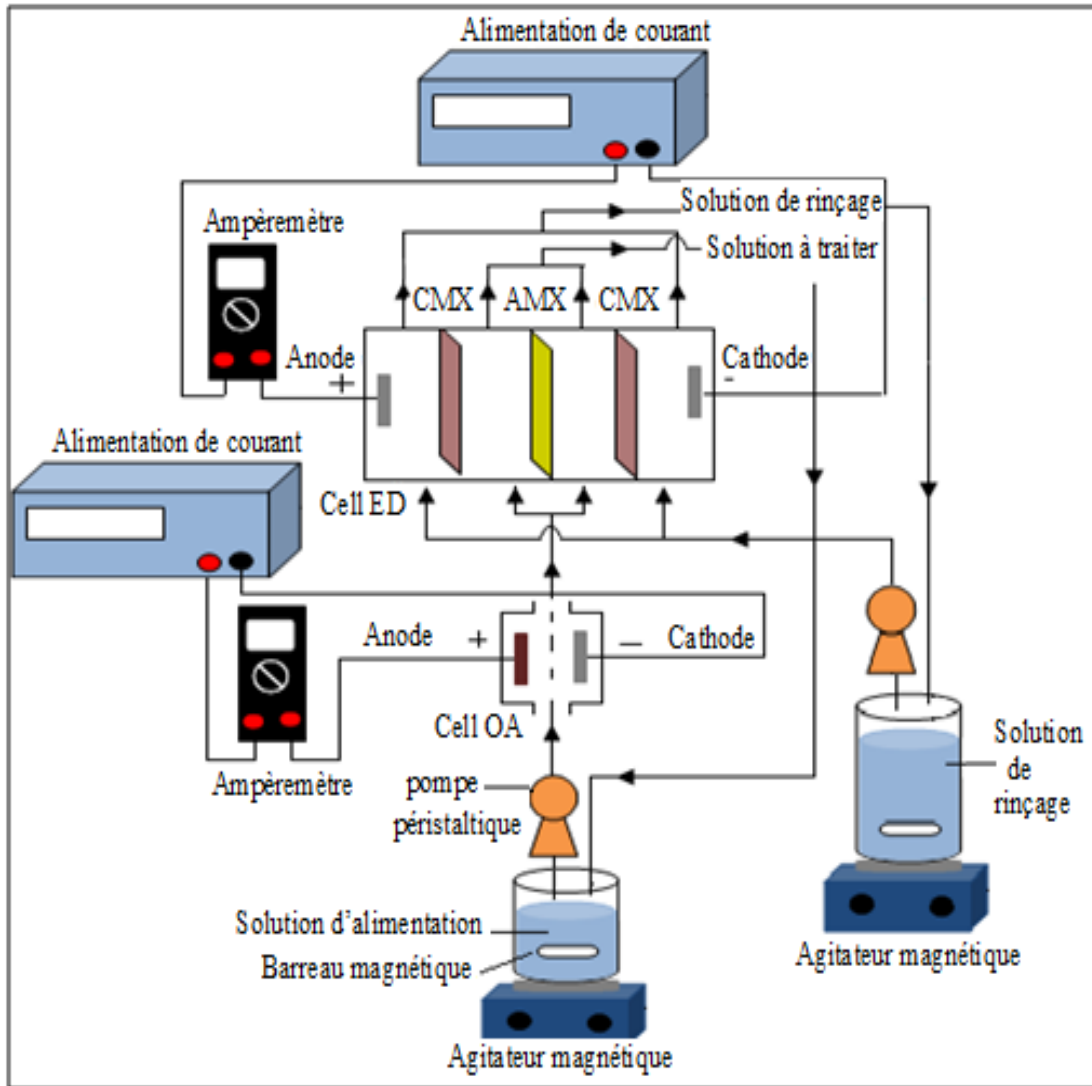


Figure III. 3. Montage expérimental du couplage ED- OA.

III. 2 Méthodes analytiques

III. 2. 1 pH-mètre

Les mesures du pH des solutions et les dosages acide-base ont été faites au moyen d'un pH-mètre du type « HANNA instruments ». Cet appareil est équipé d'une électrode spécifique aux ions hydrogène, communément appelée électrode de verre. Des solutions tampons standards (pH 4, 7 et 10) ont servi à l'étalonnage du pH-mètre avant chaque série de mesures.

III. 2. 2 Résistance électrique

Les mesures de conductivité électrique des membranes ont été effectuées à 2500 Hz à l'aide d'une cellule à pince (figure III.4) et d'un conductimètre (CD60 TACUSSEL). La cellule à pince fabriquée au laboratoire est constituée de deux bras longs (12 cm) et parallèles en plexiglas. Chacune des deux parties inférieures supporte une électrode circulaire en platine d'une surface de 1 cm². Ces deux électro

des sont mobiles pour régler la distance qui les sépare. Un ressort de faible raideur permet de serrer les deux bras sans altérer les propriétés physiques de la membrane. La résistance électrique de la membrane (R_m) a été déterminée en soustrayant la résistance de la solution seule (R_s) de celle mesurée pour l'ensemble membrane + solution (R_{m+s}) :

$$R_m = R_{(m+s)} - R_s \quad (3)$$

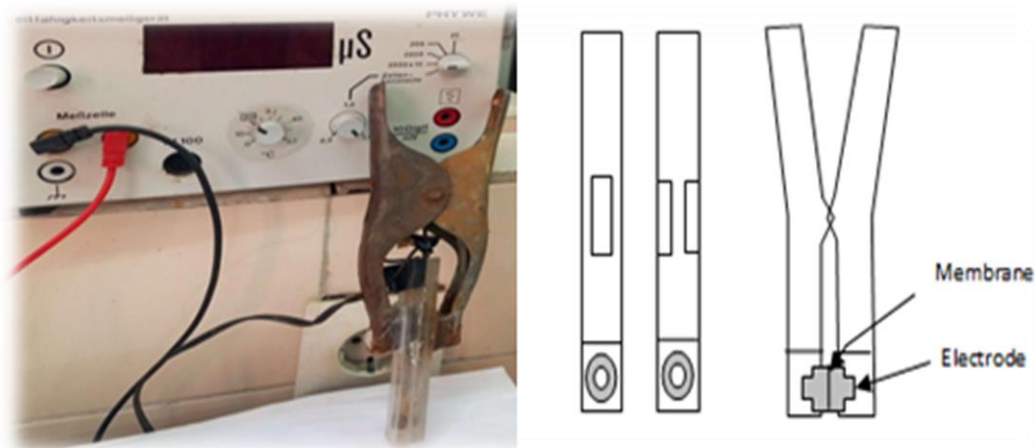


Figure III. 4. Schéma du système de mesure de la conductivité membranaire à l'aide d'une cellule conductimétrique.

III. 2. 3 Spectrophotométrie UV-visible

Notre étude a eu recours à la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-Visible) pour quantifier la concentration de la molécule de SDBS. Cette technique repose sur le principe que les molécules absorbent la lumière à des longueurs d'onde spécifiques.

Dans cette étude, un spectrophotomètre JENWAY 7315 (figure III.5) piloté par le logiciel JENWAY 73 Series a été utilisé. Cet appareil offre une gamme spectrale de 198 nm à 1000 nm. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une cuvette en quartz de 1cm de trajet optique. Les concentrations résiduelles après traitement ont été quantifiées par interpolation à partir d'une courbe d'étalonnage. L'absorbance du SDBS a été mesurée à une longueur d'onde de 225 nm.



Figure III. 5. UV-Visible JENWAY 7315.

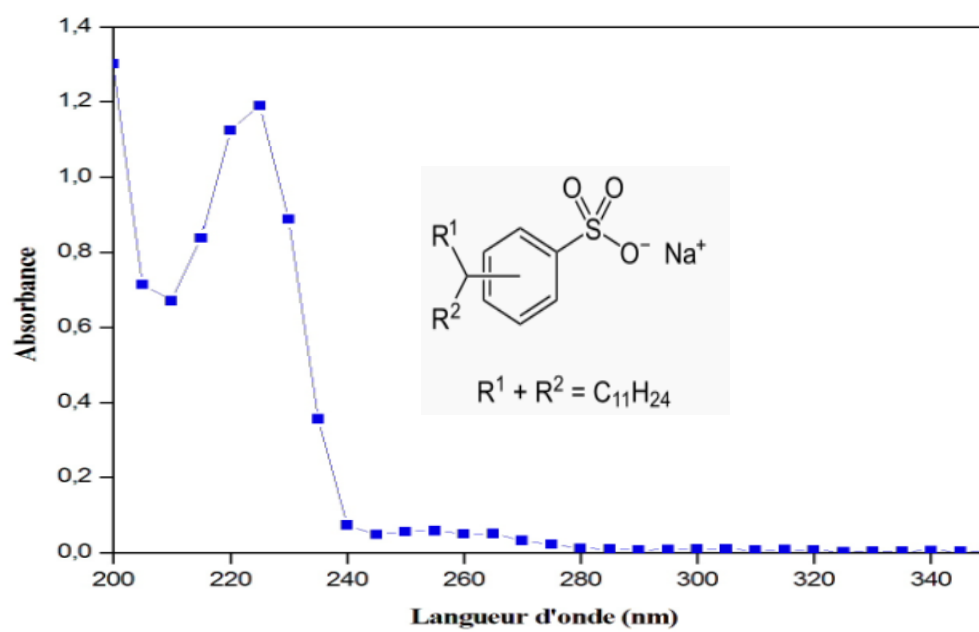


Figure III. 6. Spectre UV-Visible de dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS).

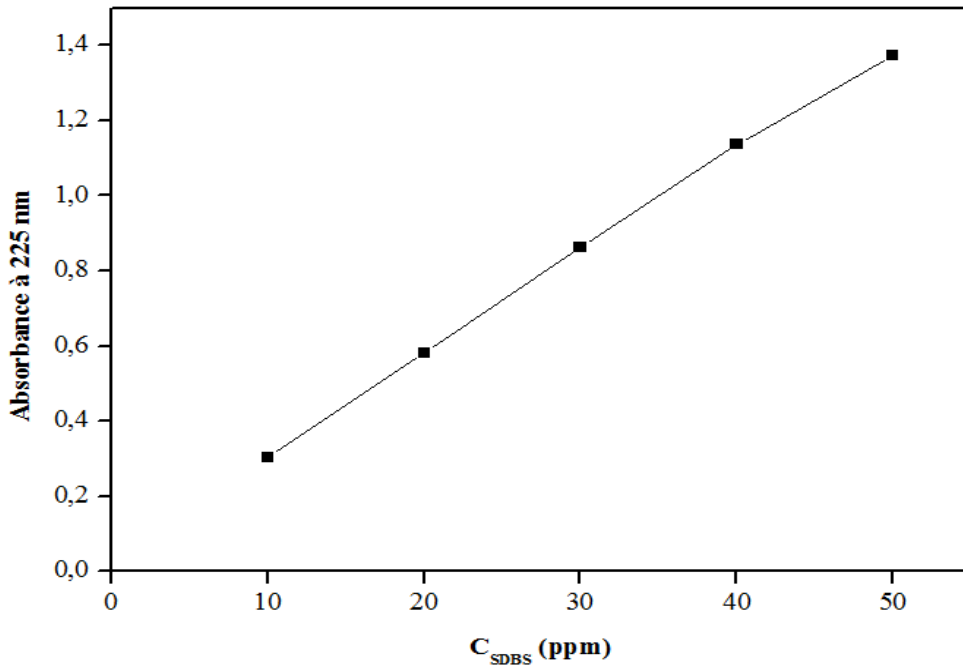


Figure III. 7. Courbe d'étalonnage du SDBS

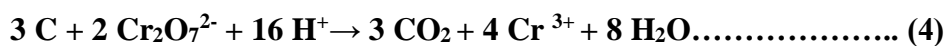
III. 2. 4 Demande chimique en oxygène

III.2.4.1 Définition

La DCO (demande chimique en oxygène) correspond à la quantité d'oxygène requise pour l'oxydation chimique des composés organiques et inorganiques contenus dans l'eau. Pour déterminer cette quantité, on utilise une solution de bichromate de potassium en milieu acide sulfurique concentré, chauffée à reflux pendant deux heures, afin d'oxyder ces matières.

III.2.4.2 Principe

Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation des matières réductrices présentes dans un échantillon de 2 mL. Le processus d'oxydation repose sur l'action d'un excès de dichromate de potassium dans un environnement fortement acide (acide sulfurique). Le sulfate d'argent est ajouté en tant que catalyseur pour favoriser l'oxydation des composés aliphatiques. Par ailleurs, du sulfate de mercure (HgSO₄) est ajouté pour complexer les ions chlorure, évitant ainsi leur oxydation dichlore gazeux (Cl₂) par le dichromate. La demande chimique en oxygène (DCO) est ensuite évaluée après une digestion de l'échantillon dans un tube DCO, contenant les réactifs mentionnés, à 150°C pendant 2 heures. La réaction d'oxydation globale est représentée par l'équation suivante :



D'après les travaux de S. Saaidia (2018), la concentration en matière organique dans les échantillons peut être déterminée à partir de deux gammes d'étalonnage.

Détermination de la DCO

- *1^{ère} gamme (DCO : 30 - 150 mg /L)*

1. On verse successivement dans un tube préalablement nettoyé, 3 mL de solution acide (préparée en dissolvant 6,6 g de sulfate d'argent dans 1L d'acide sulfurique concentré), 2 mL d'échantillon à analyser, et 1 mL de la solution de digestion (contenant 2,4518 g/ L de dichromate de potassium et 7,998 g/L de sulfate de mercure).
2. Fermez hermétiquement le tube, mélangez bien son contenu et ensuite le placer dans le réacteur à 150 °C pendant 2 heures.
3. Après la digestion, la quantité résiduelle de dichromate de potassium est ensuite quantifiée par spectrophotométrie par la mesure de l'absorbance à 451nm.
4. La détermination de la DCO repose sur la différence entre la quantité initiale de dichromate et la quantité non consommée restant après la réaction d'oxydation chimique (Figure III.8).

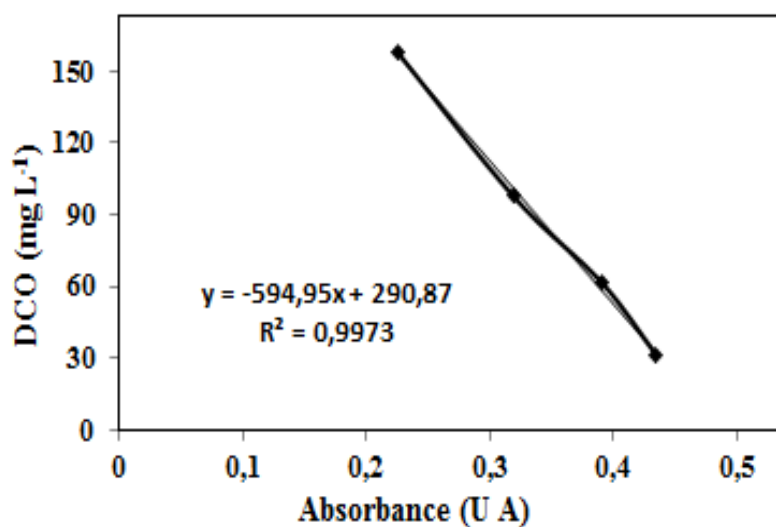


Figure III. 8. Courbe d'étalonnage de DCO (gamme 30-150 mol/L)

- *2^{ème} gamme (2 - 30 mg /L) :*

Le protocole utilisé pour déterminer la Demande Chimique en Oxygène (DCO) pour des concentrations entre 2 et 30 mg /L se distingue du protocole précédent par deux aspects essentiels:

La concentration de $K_2Cr_2O_7$ utilisée est de 0,7355 mg/ L, et la méthode de dosage final (figure III.9), qui repose sur une mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde de 345 nm.

Le paramètre fondamental qui est mesuré pour évaluer l'élimination des agents de colmatage (SDBS) est la DCO. La détermination de la DCO est également un indicateur de l'efficacité avec laquelle les composés organiques présents dans la solution sont minéralisés. Le taux d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminé en utilisant l'équation (5) suivante :

$$DCO (\%) = ((DCO_f - DCO_i) / DCO_i) \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

Où $DCO_{initial}$ et DCO_{final} sont respectivement les valeurs de DCO de la solution au début du traitement et à un instant donné au cours du traitement.

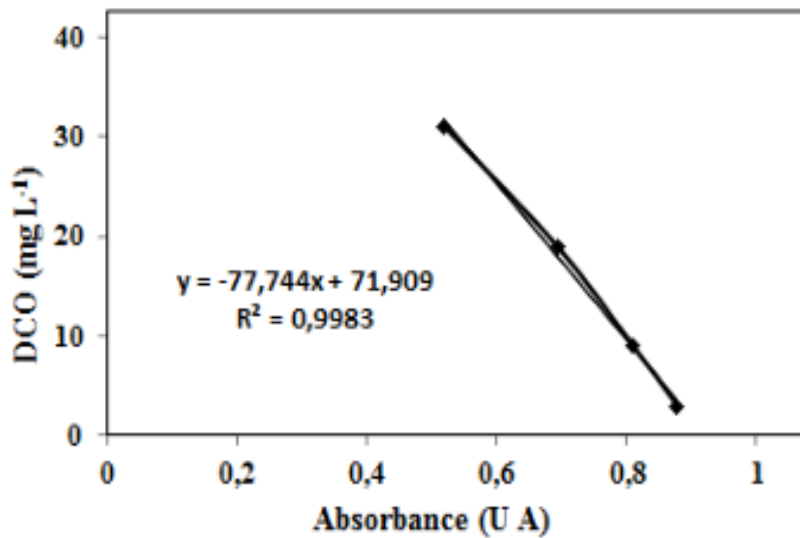


Figure III.9. Courbe d'étalonnage de la DCO (gamme 2-30 mg/L)

III. 2. 5 Chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification.

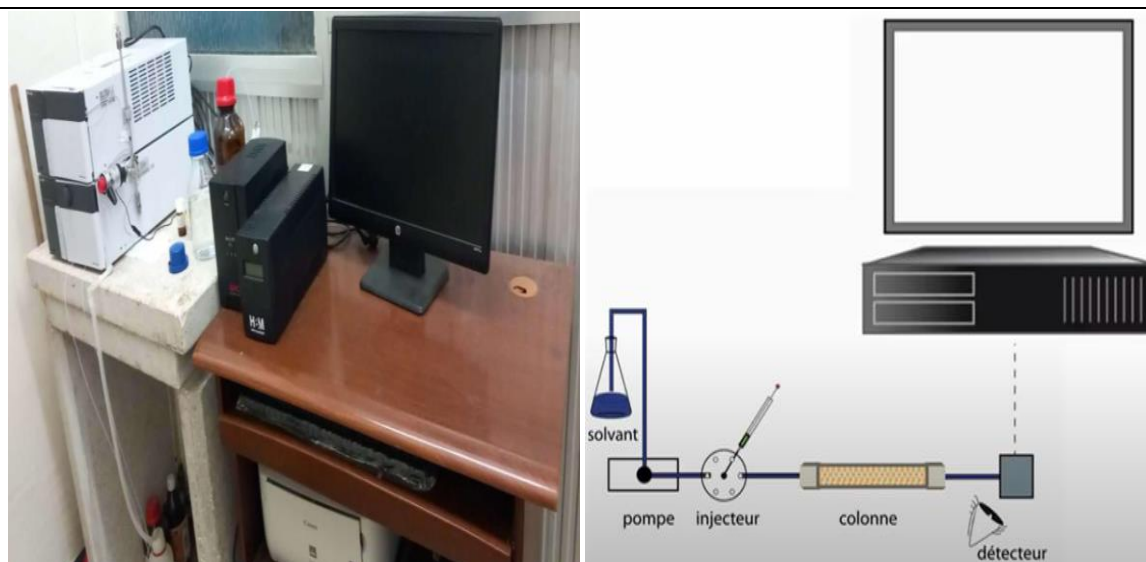


Figure III. 10. Principe du chromatographe HPLC Shimadzu

III. 2. 5.1 Principe

La séparation des constituants d'un mélange (solutés) repose sur leur dissolution dans un solvant. Cette solution est ensuite introduite dans une phase mobile liquide, appelée éluant. La nature intrinsèque des molécules détermine leur degré d'interaction avec une phase stationnaire contenue dans une colonne chromatographique (figure III.10). Ainsi, l'entraînement des composés par la phase mobile et leur rétention par la phase stationnaire varient selon leurs affinités propres. À l'extrémité de la colonne, un détecteur spécifique permet d'identifier chaque soluté, qui se manifeste par un signal en forme de pic. L'enregistrement de l'ensemble de ces pics constitue le chromatogramme. La phase mobile, propulsée à haute pression par une pompe, circule à travers le système chromatographique, entraînant avec elle le mélange à analyser préalablement injecté.

Dans ce travail, les échantillons collectés ont été examinés à l'aide de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) à l'aide d'un appareil Shimadzu doté d'un détecteur pour l'acquisition des spectres des composés séparés sur une colonne analytique C₁₈ de marque SUPELCO (taille des particules : 5 µm, dimensions : 250 mm x 4,6 mm). Avant l'analyse par HPLC, les échantillons ont subi une filtration à travers des filtres microporeux de 0,45 µm. La concentration en oxygène dissous dans les solutions a été diminuée par filtration et par exposition aux ultrasons. La quantification des concentrations en SDBS a été réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage préparée par dilution d'une

solution mère à 10^{-3} M dans de l'eau ultra pure. Les paramètres des analyses chromatographiques sont synthétisés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3 : Conditions opératoires- analyses chromatographiques.

Phase mobile (V/V)	Débit (mL/min)	Volume injecté (μ L)	$\lambda_{\text{détection}}$ (nm)	Temps de rétention (min)
(Acétonitrile /eau)				
(60/40)	0,9	20	225	4

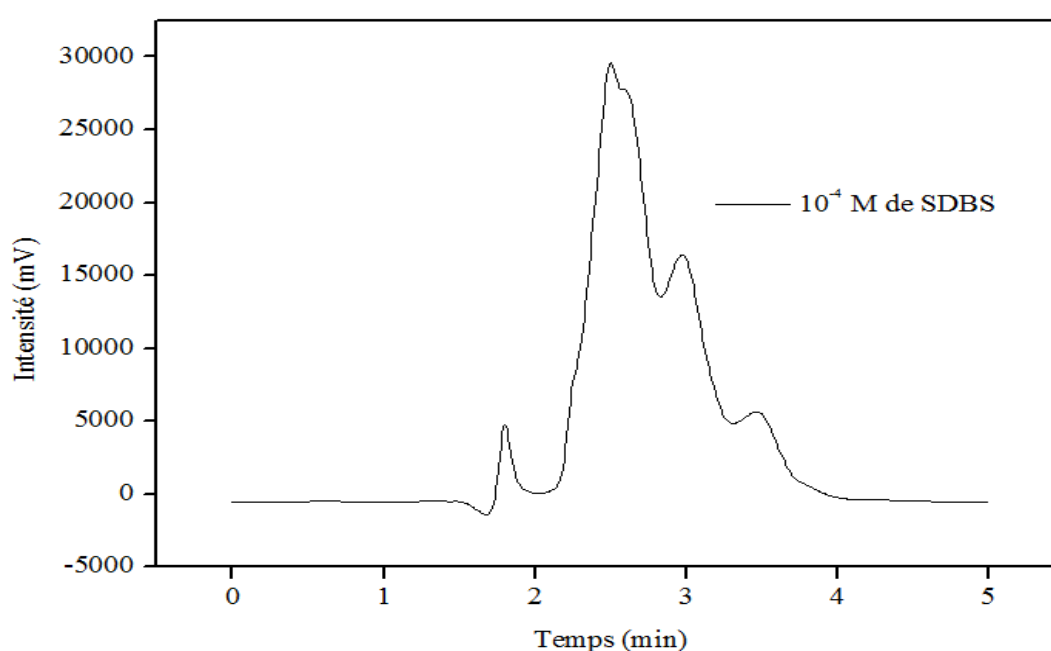


Figure III. 11. Analyse chromatographique d'une solution du SDBS à 10^{-4} M (phase mobile : Acétonitrile /Eau : 60/40 (V/V), longueur d'onde de détection 225 nm. Débit : 0,9 mL/min)

III. 2. 6 Dosage des Chlorures

Le transfert des ions chlorure à travers la membrane AMX, depuis le compartiment de dilution (D) vers celui de concentration (C), a été évalué en suivant l'évolution de leur concentration dans le compartiment de concentration au cours du procédé d'électrodialyse (ED). Les solutions (SDBS + NaCl) introduites dans les compartiments D et C sont identiques. Pendant le processus d'ED couplé et

non couplé au processus d'OA, des échantillons sont prélevés et analysés. L'analyse de la concentration en ions chlorure dans les échantillons prélevés a été effectuée selon la méthode de Mohr.

Méthode de Mohr

a) Principe

La technique de Mohr repose sur le titrage des ions chlorure en solution neutre à l'aide d'une solution de nitrate d'argent de concentration connue. Le point d'équivalence est repéré à l'aide du chromate de potassium, qui forme un précipité rouge de chromate d'argent en fin de réaction.

b) Réactifs

- HNO₃ pur
- CaCO₃ pur
- Solution de K₂CrO₄ à 99%
- Solution de AgNO₃ à 0,1 N.
- Eau bidistillée

Titrer la solution ainsi préparée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N de titre rigoureusement connu ; l'indicateur coloré sera comme dans la méthode de dosage des chlorures, le chromate de potassium.

c) Mode Opérateur

Dans un erlenmeyer de 250 ml, introduire 100 ml d'eau filtrée à analyser. Après l'ajout de 2 à 3 gouttes d'acide nitrique concentré, incorporer une faible quantité de carbonate de calcium et 3 gouttes de solution de chromate de potassium (10 %), puis procéder au titrage avec la solution de nitrate d'argent jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge persistante pendant 1 à 3 minutes.

III. 2. 7 Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée au sein de laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie (ENSTI), Annaba.

Le microscopie électronique à balayage (MEB) permet une visualisation détaillée en 3D des surfaces d'échantillons solides, ce qui en fait une technique d'observation particulièrement utile. Dans le cadre de cette étude, elle a été employée pour la caractérisation morphologique de la membrane échangeuse d'anions (AMX). La préparation des échantillons a consisté en leur fixation sur un ruban adhésif conducteur en carbone, suivie d'un recouvrement par une fine couche métallique d'argent ou d'or via pulvérisation cathodique à l'aide d'un métalliseur. Les observations ont été réalisées sous une tension

d'accélération de 10KV, avec une capacité d'agrandissement atteignant x 100 000 et une résolution théorique de 4,5 nm. Le microscope électronique à balayage utilisé était un Quanta 250, doté d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse.

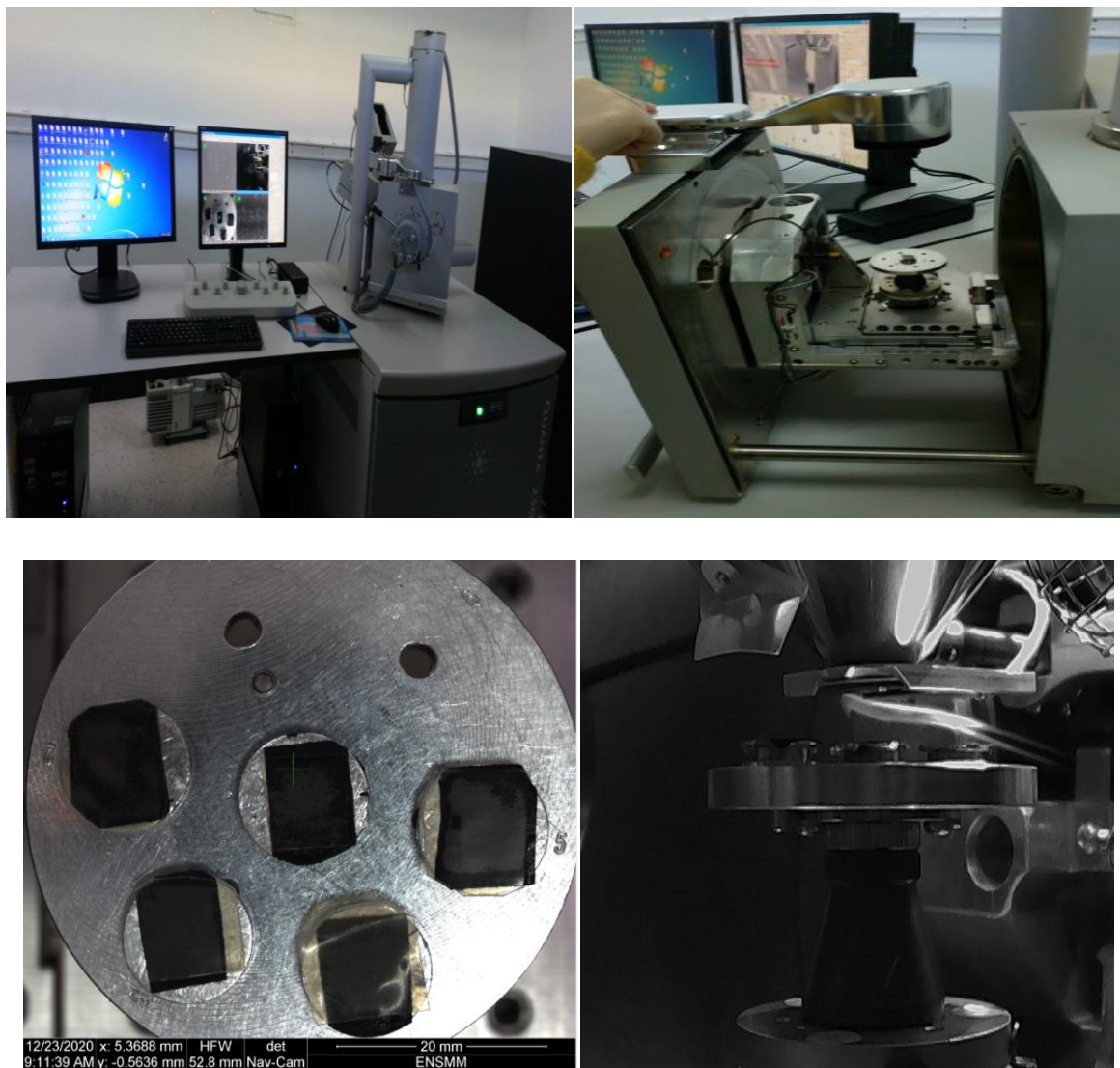


Figure III. 12. Spectromètre à microscopie électronique à balayage(MEB). Quanta 250.

III. 2. 8 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

III. 2.8.1 Principe

Une molécule peut absorber l'énergie d'une radiation lumineuse, dont l'énergie est directement liée à sa fréquence, et transiter vers un état d'énergie plus élevé (E_1 depuis E_2). Dans le cas des radiations infrarouges, dont les fréquences (exprimées en nombre d'ondes) se situent entre 4000 et 400 cm^{-1} ,

l'absorption affecte les niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules. Cependant, l'absorption n'est pas systématique pour tous les modes de vibration; elle dépend également de la structure moléculaire, notamment de sa symétrie. La théorie des groupes est un outil permettant de prévoir, pour une géométrie donnée, les modes vibrationnels actifs dans le domaine de l'infrarouge. La position des bandes d'absorption observées est influencée par des facteurs tels que la différence d'électronégativité et la masse des atomes constituant la molécule. Ainsi, chaque matériau, défini par sa composition chimique et sa structure, présente un spectre d'absorption infrarouge unique, servant de "carte d'identité" pour son identification [P. René \(2006\)](#)).

Un spectromètre FTIR a été utilisé pour cette étude ; il permet d'analyser les bandes d'absorption du matériau en exposant l'échantillon à un rayonnement infrarouge. La figure III.13 illustre le principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

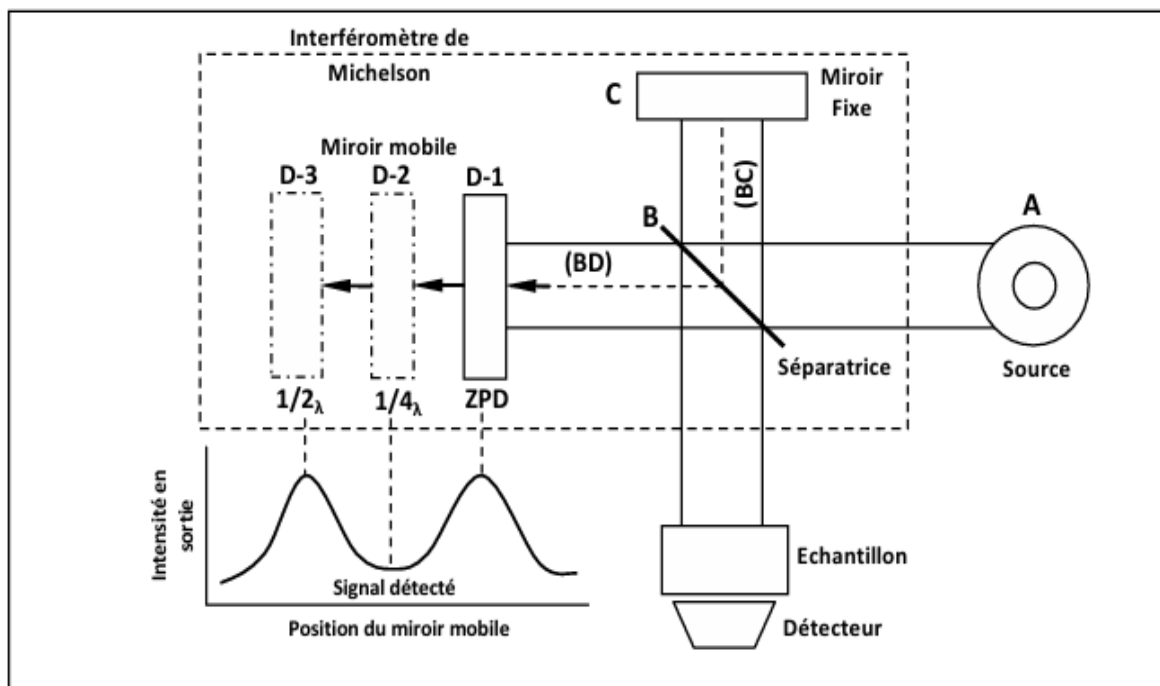


Figure III. 13. Principe d'un spectromètre de Fourier ([A. Mehellou \(2015\)](#)).

Le rayonnement infrarouge émis par la source A est orienté vers un interféromètre de Michelson. Cet interféromètre a pour rôle de moduler chaque longueur d'onde du faisceau incident à une fréquence qui lui est propre. À l'intérieur de l'interféromètre, le faisceau lumineux atteint un séparateur de faisceau. Une partie de la lumière est alors réfléchi vers un miroir fixe, tandis que l'autre partie traverse le séparateur et se dirige vers un miroir mobile. Lorsque les deux faisceaux se rejoignent à nouveau, des

phénomènes d'interférence, constructif ou destructif, se produisent en fonction de la position du miroir mobile. Après modulation, le faisceau est renvoyé par les miroirs en direction de l'échantillon pour interaction, où certaines longueurs d'onde sont absorbées. Finalement, le faisceau transmis atteint un détecteur qui le convertit en un signal électrique (W. Suëtaka(1995)).

Le signal mesuré par le détecteur se manifeste sous forme d'un interférogramme, qui représente la variation de l'intensité lumineuse en fonction du déplacement du miroir. L'interféro-gramme correspond à l'empreinte temporelle issue de l'interférence de toutes les longueurs d'onde constituant le rayonnement IR. Pour obtenir le spectre infrarouge, cetinterféro-gramme est traité mathématiquement par la transformée de Fourier. L'interprétation des spectres infrarouges permet d'obtenir deux types d'informations (P. René (2006)) :

a) Informations qualitatives : Chaque groupement fonctionnel du matériau absorbe à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui permet leur identification dans le spectre infrarouge. L'identification de ces groupements s'effectue par comparaison avec des tables de référence qui corrélient les absorptions à des structures chimiques particulières. Le tableau III.4 regroupe les principales bandes infrarouges correspondant aux vibrations des fonctions organiques usuelles.

b) Informations quantitatives : L'importance de l'absorption à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la quantité du groupement chimique responsable de cette absorption au sein de l'échantillon.

Tableau III.4 : Fréquences de vibration caractéristiques des principaux groupements fonctionnels en chimie organique (W. Suëtaka(1995) ; P. René (2006), A. Mehellou (2015)).

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x stretching	2950-2850
	CH _x déformation	1500-1400
Insaturé	CH _x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C = O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700

	C-O	1440-1395 ou 1320-1210
	OH déformation	950 - 900
Sel de l'acide	COO ⁻ stretching antisymétrique	1615-1650
	COO ⁻ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 ($1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$)
	NH déformation	1650-1550 ($1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}} > \text{Arom.}$)
	C-N stretching	1350-1250 ($1^{\text{aire}} < 2^{\text{aire}} < \text{Arom.}$)
Amide	NH stretching	3350-3070 ($1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$)
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 ($1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$)
	C-N stretching	1180-1040 ($1^{\text{aire}} < 2^{\text{aire}}$)

III.2.8.2 Instrumentation

Dans le cadre de cette étude, l'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée à l'aide d'un spectromètre TF-IR Nexus de Thermo-Electron. Chaque spectre a été enregistré avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 balayages. La présence d'humidité, tant dans l'air ambiant que dans l'échantillon lui-même, peut introduire des difficultés. En effet, contrairement à d'autres constituants de l'atmosphère, l'eau présente une forte absorption dans les régions spectrales autour de 3500 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} . Pour minimiser cet effet, les échantillons ont été préalablement séchés dans une étuve à 50°C pendant une durée de 24 heures (A. Mehellou (2015)).

III.2.9 Analyse par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie liquide

La spectrométrie de masse (LC-MS) est une technique d'analyse chimique employée en laboratoire pour identifier, la quantifier et déterminer la masse de divers composés (la figure III.14). Cette méthode associe la capacité de séparation de la chromatographie liquide (LC) à la sensibilité et à la sélectivité de la spectrométrie de masse (MS). La LC permet de séparer les constituants d'un échantillon, qui sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse. Le principe du MS repose sur la production d'ions et leur analyse en fonction de leur rapport masse sur charge.



Figure III. 14. La spectrométrie de masse par chromatographie en phase liquide (LC-MS).

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter de manière détaillée les matériaux ainsi que les méthodes d'analyse adoptés dans cette étude. Les différentes procédures expérimentales ont été décrites avec précision afin d'assurer la reproductibilité des essais et fiabilité des résultats obtenus. Par ailleurs, les techniques utilisées pour la collecte et l'analyse des données ont été exposées de manière à garantir une interprétation rigoureuse et pertinente des phénomènes étudiés.

Chapitre IV

Caractérisation de la membrane AMX et de la solution lors de l'ED et du couplage ED-OA

Introduction

L'objectif principal de cette partie d'étude est de caractériser la membrane AMX et la solution lors de l'ED et du couplage ED-OA. Pour cela, nous avons analysé les propriétés de la membrane, avant et après couplage ED-OA, par les différentes techniques d'analyse à savoir ; l'étude de la morphologie et de la composition élémentaire de la surface de la membrane a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de la composition de la solution de SDBS a été effectuée par LC-MS, et la mesure de la résistance électrique du MEA a été réalisée avec une pince conductimétrique (CD60 Tacussel). En plus de la caractérisation, l'étude de la fluctuation de la concentration en ions chlorure dans le compartiment concentré durant le procédé d'ED a été effectuée.

IV.1. Caractérisation de la membrane AMX et de la solution avec et sans couplage ED-OA

Des tests d'encrassement de la membrane AMX ont été réalisés en suivant les modifications morphologiques et structurelles de la surface de la membrane de même que ses propriétés physiques (résistance électrique) avant et après son utilisation en électrodialyse d'une solution contenant du SDBS à 50 et 300 mg/L. De plus, l'efficacité du couplage ED-OA dans l'atténuation de l'encrassement a été démontrée en comparant les propriétés de la membrane vierge avec celles des membranes utilisées en électrodialyse couplée à l'OA et non couplée à l'OA. En outre, la détermination de la composition de la solution à traiter apporte des informations sur l'élimination de l'agent d'encrassement (SDBS).

IV.1.1 Caractérisation des membranes

IV.1.1.1 Morphologie et composition élémentaire

La morphologie de la surface de la membrane AMX a été explorée en utilisant un spectromètre à microscopie électronique à balayage (MEB) Quanta 220 (Figure (IV.1)).



Figure IV.1. Image du microscope électronique à balayage.

L'analyse comparative de la surface de la membrane vierge (illustrée dans la figure IV.2a) avec celle des membranes exposées à une solution contenant 50 mg L^{-1} de SDBS (figure IV.2b) et 300 mg L^{-1} de SDBS (figure IV.2c) a révélé l'encrassement subi par la membrane AMX à cause du SDBS. En effet, par rapport à la membrane vierge, dont la surface est plate et lisse (figure IV.2a), les surfaces des membranes encrassées par 50 mg L^{-1} (figure IV.2b) et 300 mg L^{-1} (figure IV.2c) montrent des modifications morphologiques. L'apparition d'agglomérats de matières à la surface de la membrane est plus marquée lorsqu'il s'agit d'une concentration de 300 mg L^{-1} de SDBS (figure IV.2c). L'image de la membrane utilisée dans le couplage ED-OA pour une concentration de 50 mg L^{-1} en SDBS montre une surface moins chargée en dépôts de substances (figure IV.2d). Cela signifie que le couplage ED-OA diminue l'encrassement de la membrane.

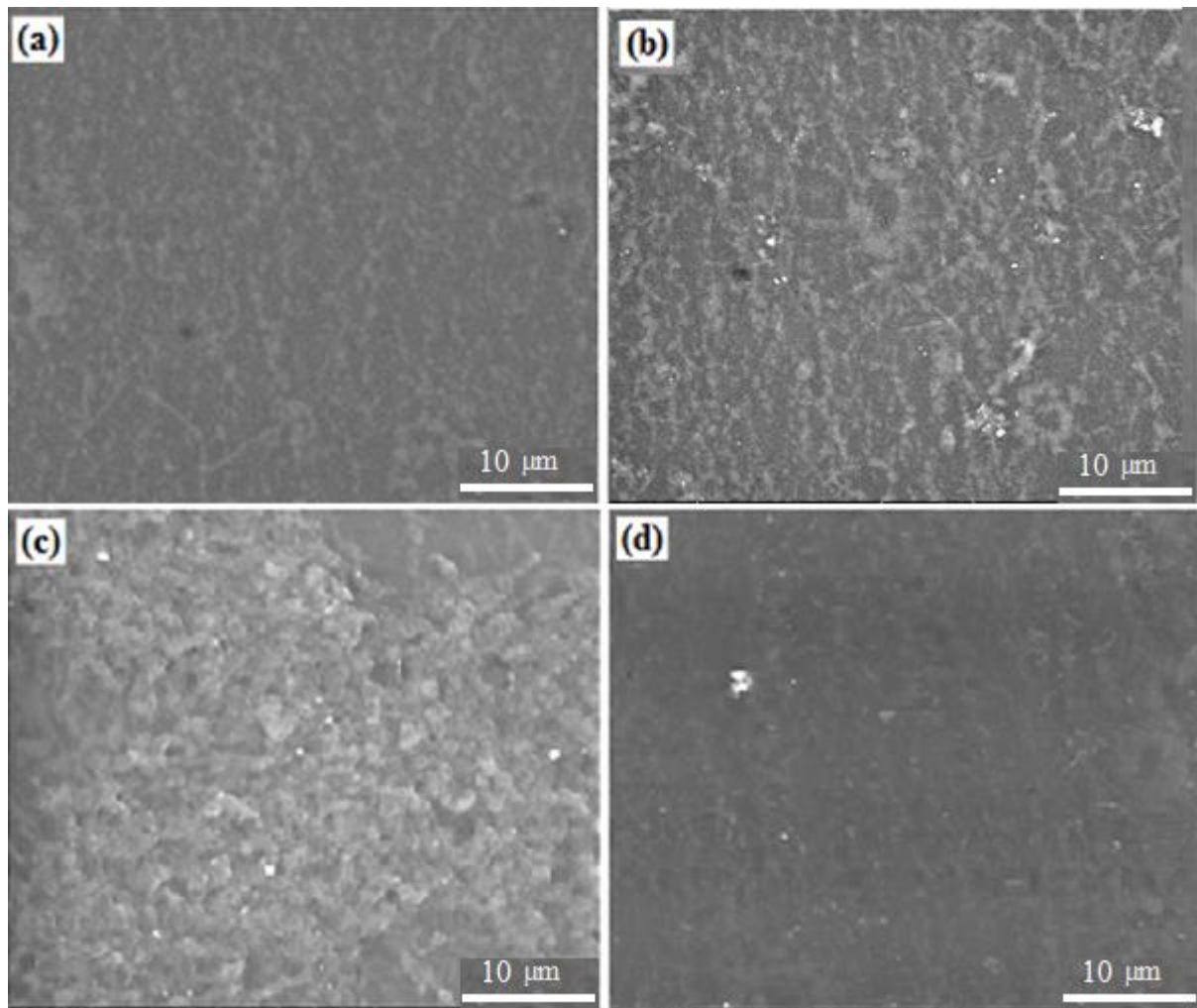


Figure IV.2 Images SEM de la surface de la membrane AMX :

(a) après 120 min d'ED et au contact d'une solution de Na_2SO_4 à 0,1 N ; (b) après 120 min d'ED et au contact d'une solution de SDBS $50 \text{ mg L}^{-1} + 0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; (c) après 120 min d'ED et au contact d'une solution de SDBS $300 \text{ mg L}^{-1} + 0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; (d) après 120 min de couplage ED - OA et au contact de solution de SDBS $50 \text{ mg L}^{-1} + 0,1 \text{ N de Na}_2\text{SO}_4$.

Les trois spectres EDS (Figure IV. 3. a, b et c) montrent la présence de C, O et Cl. Le chlore provient du conditionnement initial de la membrane sous forme chlorure, ce qui confirme la nature échangeuse d'anions de la membrane. En revanche, le signal du soufre apparaît uniquement dans le cas des membranes mises en contact avec le tensioactif, c-à-d dans les spectres (b) et (c). Ce soufre est attribué au groupement sulfonate du SDBS, indiquant son adsorption à la surface de la membrane. L'analyse quantitative, présentée dans le tableau IV.1, montre que le pourcentage atomique du soufre est nettement plus élevé dans le cas de l'électrodialyse seule, le spectre (b), traduisant une accumulation importante du tensioactif. En

revanche, dans le cas du couplage ED–OA, le spectre (c), ce pourcentage diminue significativement. Cette réduction confirme que l'oxydation anodique limite l'adsorption et favorise la dégradation partielle du tensioactif à la surface de la membrane. Ce résultat confirme que le couplage ED - OA atténue efficacement l'encrassement de la membrane AMX.

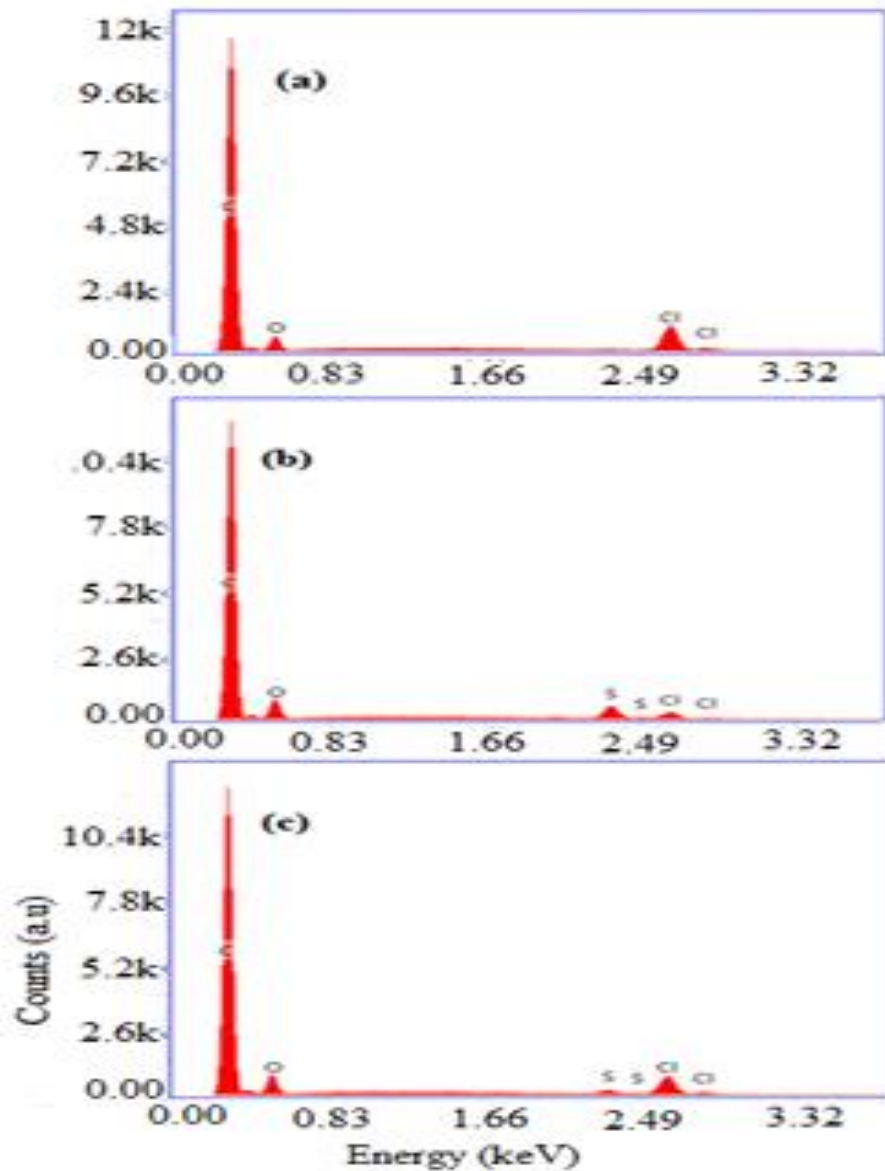


Figure IV. 3. Spectres EDS de la membrane AMX

(a) membrane vierge ; membrane encrassée par 50 mg L⁻¹ SDBS;

(b) en absence et (c) en présence, du couplage ED - OA.

Tableau IV.1 : Pourcentage atomique des éléments chimiques identifiés à la surface de la membrane par EDS.

Etat de la Membrane	Pourcentage atomique (%)			
	C	O	Cl	S
Membrane Vierge	91,61	8,11	0,28	0,00
Membrane encrassée en l'absence du couplage ED - OA	88,76	11,06	0,05	0,13
Membrane encrassée en présence du couplage ED - OA	88,87	10,91	0,19	0,03

IV.1.1.2 Structure de la surface de la membrane :

La structure de la surface de la membrane a été analysée par réflectance totale atténuée - infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR) à l'aide d'un spectromètre Nexus de Thermo-Electron TF-IR opérant dans la gamme 600- 4000 cm^{-1} . La figure IV.4 montre les spectres IR de la membrane AMX (a) membrane vierge, membrane encrassée (b) en l'absence et (c) en présence du couplage ED-OA. On observe qu'il n'existe pas de différence significative entre les trois spectres. Les pics observés pour la membrane vierge (figure IV.4a) sont également présents dans les spectres des (figures IV.4b et c), tels que les pics OH à 3380 cm^{-1} , la vibration d'étirement CN (3030 cm^{-1}), la vibration d'étirement CH asymétrique (2920 cm^{-1}) et symétrique (2852 cm^{-1}), la vibration d'étirement aromatique (1630 cm^{-1}), la vibration de flexion CH (1470 cm^{-1}), la vibration d'étirement CN à 976 cm^{-1} . D'autre part, il a été constaté l'apparition d'un nouveau pic à 1073 cm^{-1} dans les spectres b et c. On attribue ce pic à la vibration d'étirement symétrique des groupes sulfoniques. L'existence du groupe sulfonique est probablement due à l'adsorption du SDBS sur la surface de la membrane. On peut voir qu'en présence du couplage OA-ED (figure IV.4. c) l'intensité du pic du groupe sulfonique (indiqué par ▲) est plus faible que celle observée en l'absence du couplage OA-ED (figure IV.4.b). Ce résultat signifie que le couplage diminue l'intensité de l'encrassement de la membrane.

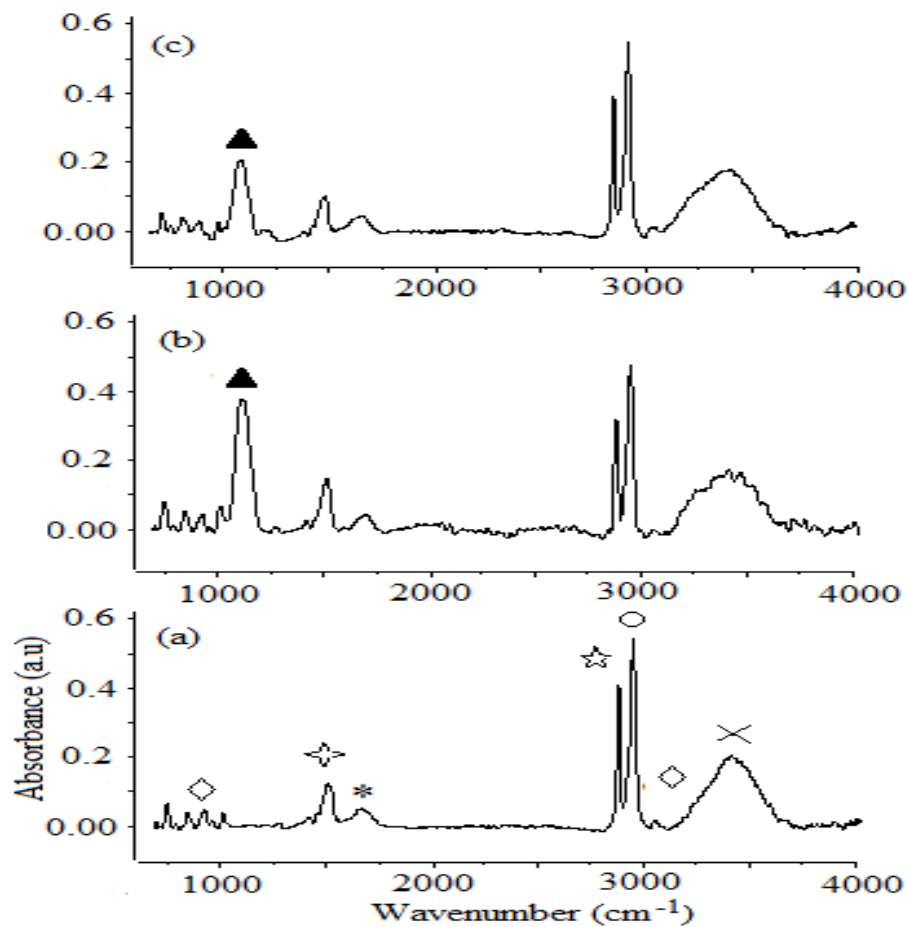


Figure IV.4. Spectres ATR-FTIR de la membrane AMX :

(a) membrane vierge; (b) membrane encrassée en l'absence; (c) en présence, du couplage ED-OA; ($[SDBS] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,1N$; $i(OA) = 30 \text{ mA cm}^{-2}$), \times : vibration d'étirement OH ; \diamond : vibration d'étirement CN; \circ : vibration d'étirement asymétrique CH; \star : vibration d'étirement symétrique CH ; $*$: étirement aromatique C=C, \blacktriangle : vibration de flexion CH, \blacktriangle : vibration d'étirement symétrique $-SO_3^-$.

IV.1.1.3 Résistance électrique de la membrane

Dans l'étude de l'encrassement des membranes la connaissance de la résistance électrique de la membrane (R_m) est cruciale. L'accroissement de R_m est un facteur informateur direct de l'encrassement de la membrane. Dans ce travail, pendant le processus d'électrodialyse, nous avons mesuré R_m en présence et en l'absence de couplage ED-OA. Les résultats (figure IV.5) montrent qu'en absence du couplage ED-OA, R_m augmente fortement pendant le processus. Après 120 min de processus, R_m atteint environ 37 Ohm cm^2 . Cependant, en présence du couplage ED-OA et pour la même durée d'électrodialyse, R_m augmente légèrement de 3,50 à

5,08 Ohm cm². Ce résultat signifie que le couplage ED-OA réduit significativement l'encrassement de la membrane AMX.

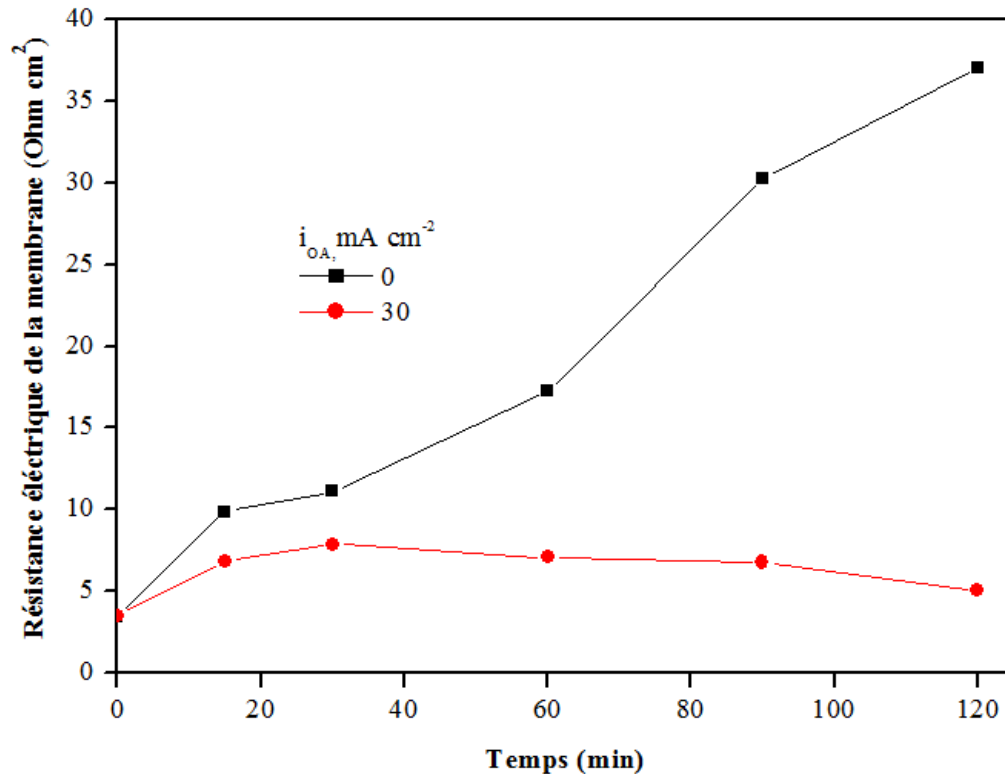


Figure IV.5. Variation de la résistance électrique de la membrane pendant l'électrodialyse, (●) en présence du couplage ED-OA ($i_{OA} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$), (■) en absence du couplage ED-OA ($i_{OA} = 0 \text{ mA cm}^{-2}$) ; ([SDBS] = 50 mg L⁻¹, [Na₂SO₄] = 0,1N, pH naturel, F = 80 mL min⁻¹).

IV.1.2 Minéralisation et composition de la solution

Afin de déterminer l'efficacité du couplage ED-OA pour éliminer les SDBS promoteurs du colmatage de la membrane, la DCO de la solution a été suivie durant l'électrodialyse seule et l'électrodialyse couplée à l'OA. La figure IV.6 montre que pour l'électrodialyse non couplée à l'OA, le taux d'élimination de la DCO augmente légèrement et atteint ensuite un pseudo plateau à environ 12%. L'existence d'une réduction de la DCO de 12% en l'absence d'oxydation anodique du SDBS était laissée supposer l'adsorption d'une fraction des anions DBS⁻ à la surface de la membrane. Cependant, avec le couplage ED-OA, une forte minéralisation de la solution a été observée. Ainsi, après 120 min de traitement, la minéralisation de la solution est presque complète (93,39 %). Cette forte efficacité de minéralisation est responsable de l'atténuation

significative de l'encrassement de la membrane (R_m huit fois plus faible que celle observée en absence de couplage ED-OA (figure IV.5)).

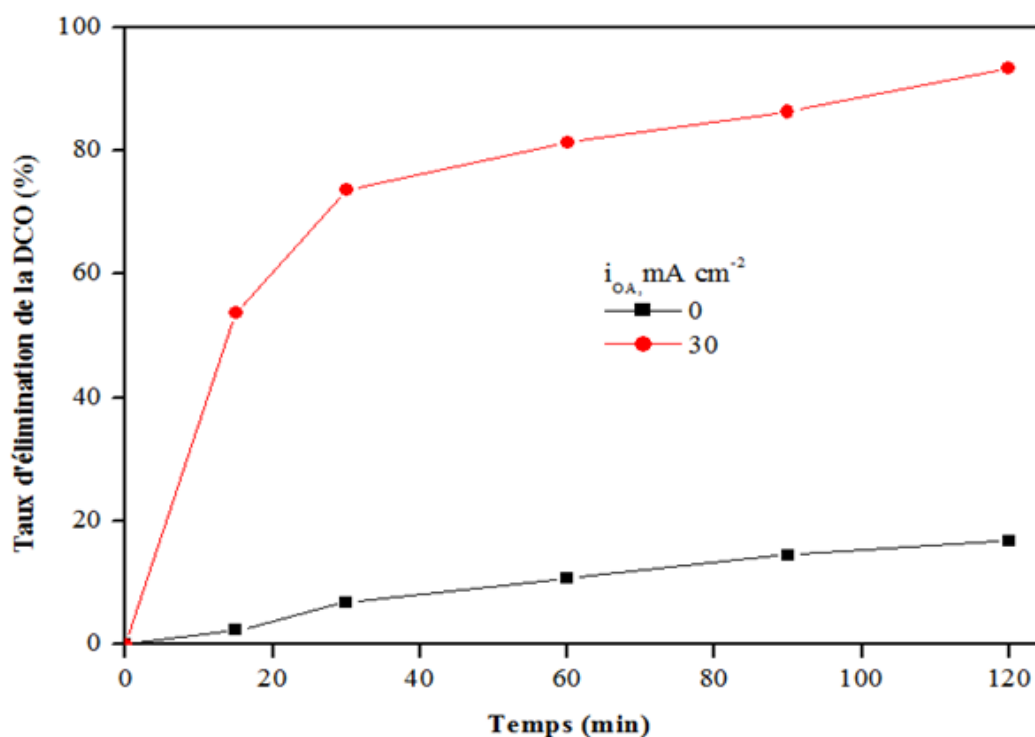


Figure IV.6. Variation du taux d'élimination de la DCO, (●) en présence du couplage ED - OA ($i_{AO} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$), (■) en absence du couplage ED - OA ($i_{OA} = 0 \text{ mA cm}^{-2}$) ; ([SDBS] = 50 mg L^{-1} , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ N}$, pH naturel, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

La composition de la solution a été également analysée par LC-MS pour deux échantillons prélevés après 1 et 2 heures de processus de couplage ED-OA. Pour le premier échantillon, nous avons identifié deux composés qui sont le SDBS et l'acide dodécanoïque ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$). Cependant, pour le second échantillon (2 heures), aucun composé n'a été détecté. La non-détection des dérivés du benzène (DB) aux côtés des acides carboxyliques (AC) et des molécules de SDBS dans le premier échantillon est probablement due à leurs propriétés moins récalcitrantes que la molécule mère (SDBS), c'est-à-dire que les DB sont détruits plus facilement et plus rapidement que les AC et les SDBS. Ensuite, la non-détection des composés organiques après deux heures de traitement indique la grande efficacité de l'anode à éliminer les SDBS et les sous-produits formés (figure IV.7)



Figure IV.7. Analyse de la composition de la solution de SDBS par LC-MS.

IV 1.3 Transfert des ions chlorure

L'analyse du transfert de petits ions inorganiques à travers une MEI en présence d'un agent d'encrassement pourrait fournir des informations sur l'état d'encrassement de la MEI. Comme les ions chlorure (Cl^-) sont présents dans différentes eaux, notamment l'eau de mer et l'eau saumâtre, il serait intéressant d'étudier l'effet de la présence de SDBS sur le transfert des ions Cl^- à travers la membrane AMX. Dans cette expérience, la solution contenant le mélange $NaCl + SDBS$ circule en circuit fermé entre le réservoir et la chambre de dilution. La chambre de concentration est alimentée avec une solution de Na_2SO_4 0,1 N. Des échantillons sont prélevés à la sortie du compartiment de concentration pour analyser les ions chlorure transférés à travers la membrane AMX.

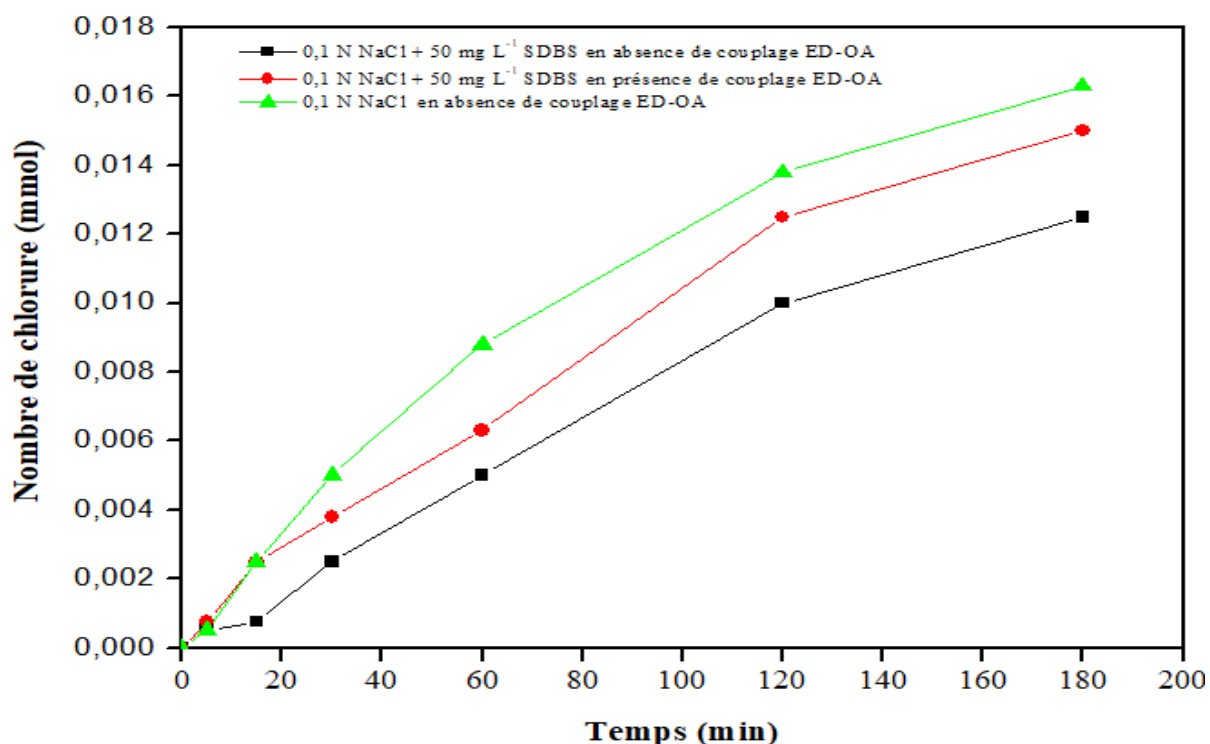


Figure IV.8 Nombre de moles d'ions chlorure transférés du compartiment de dessalement vers le compartiment de concentration pendant l'électrodialyse de la solution ($i_{OA} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, pH naturel, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

La figure IV.8 montre qu'après 180 min d'électrodialyse, et en l'absence de couplage ED-OA, la présence de SDBS dans la solution diminue le nombre de mmol Cl^- transférées de 163 à 115 mmol, soit une réduction de 29,45%. En revanche, en présence de SDBS et avec le couplage ED-AO, la réduction du nombre de mmol de Cl^- transférés n'est que de 7,97%.

L'amélioration du transfert des ions Cl^- en présence du couplage ED-AO pourrait s'expliquer par l'élimination des anions DBS^- , qui entrent en compétition avec les ions Cl^- et sont responsables de l'encrassement de la membrane AMX.

Conclusion

Cette étude a démontré que l'encrassement de la membrane AMX peut être atténué en couplant l'électrodialyse à l'oxydation anodique. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (SEM) ont clairement montré la présence de SDBS à surface de la membrane, notamment à des concentrations élevées en SDBS, soit 300 mg L^{-1} . Les analyses EDS et FTIR-ATR ont démontré l'existence de SDBS à la surface de la membrane. La présence de SDBS dans

la solution entraîne une augmentation de la résistance électrique de la membrane de plus dix fois par rapport à sa valeur initiale. En revanche, cette augmentation est limitée à environ 1.5 fois lorsque le couplage ED – OA est appliqué.

Il a également été montré que le couplage ED - OA, permet de réduire significativement la présence de SDBS à la surface de la membrane, ainsi que la résistance membranaire et la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution. Par ailleurs, le transfert des ions chlorure à travers la membrane AMX est amélioré.

Chapitre V

Étude de l'atténuation de l'encrassement d'une membrane échangeuse d'anion par le couplage ED - OA

Introduction

Afin de mitiger l'encrassement de la membrane AMX, nous avons examiné l'impact des conditions opérationnelles (le courant électrique, le pH de la solution, la concentration de SDBS et le type d'électrolyte support) sur l'efficacité de la dégradation du SDBS, la réduction de DCO et la résistance électrique de la membrane AMX (R_m).

V.1. Étude de la mitigation de l'encrassement de la membrane AMX par le couplage électrodialyse - oxydation anodique (ED-OA)

V.1.1. Influence de la densité de courant

Le courant électrique constitue un paramètre clés dans les procédés électrochimiques. Dans le processus d'oxydation anodique (OA), il régule la quantité des radicaux ($\cdot\text{OH}$) produits, selon la réaction (V.1).

Afin d'étudier l'effet de la densité de courant sur de l'encrassement de la membrane AMX, des expériences de couplage ED-OA ont été réalisées en appliquant différentes densités de courants (0, 1, 5, 10, 20, 30 et 40 mA cm⁻²) à l'anode Ti/ Sb₂O₃- SnO₂/PbO₂ de la cellule d'oxydation anodique.



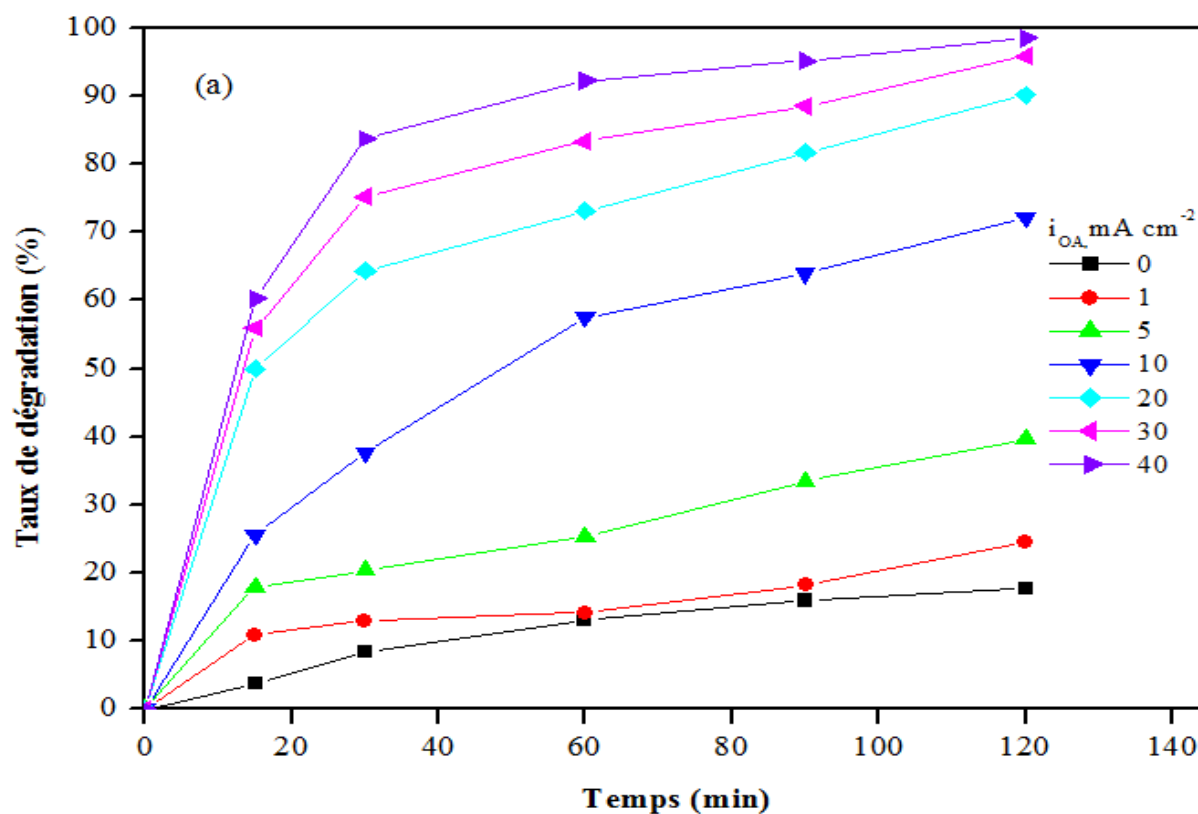
Sur la figure (V.1), on remarque que l'augmentation de la densité de courant conduit à une amélioration des taux de dégradation de SDBS ainsi que la réduction de la DCO. Cette évolution s'effectue en deux étapes. Une première phase rapide (0-15 min), suivi d'une seconde phase plus lente (15 - 120 min).

Après 120 min d'électrolyse, les rendements de dégradation atteignent respectivement 17,72 % ; 41,49 % ; 59,66 % ; 72,18 % ; 90,08 % ; 95,85 % et 98,43 % pour des densités de courant de 0, 1, 5, 10, 20, 30 et 40 mA cm⁻². Les taux d'abattement de la DCO, mesurés dans les mêmes conditions, sont : 16,85% ; 21,02 % ; 35,75 % ; 71,58 % ; 88,54 % ; 93,39 % et 97 %.

Ces résultats s'expliquent par l'augmentation de la quantité des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) générés avec la densité de courant. La comparaison entre les figures (V.1a) et (V.1b) met en évidence que les processus de dégradation et minéralisation se produisent simultanément au

cours de l'électrolyse, ce qui est attribué à la réactivité et au caractère non sélectif des radicaux $\cdot\text{OH}$ (H. Lin et al. (2012), J. Niu et al. (2016), H. Yu et al. (2018), S. Saaidia, et al. (2017)).

La figure. V.1c illustre l'impact de la densité de courant sur la résistance électrique de la membrane AMX. On observe une diminution de la résistance de la membrane lorsque la densité du courant augmente. Il apparaît également que l'effet de la densité de courant devient significatif à partir de 5 mA cm^{-2} . Par ailleurs, à une densité de courant de 40 mA cm^{-2} , la résistance électrique de la membrane ($4,32 \text{ Ohm cm}^2$) dépasse légèrement sa résistance initiale ($3,5 \text{ Ohm cm}^2$). Cela indique que l'application d'une densité de courant de 40 mA cm^{-2} limite fortement l'encrassement de la membrane AMX. Dans la suite de cette étude, une densité de courant de 40 mA cm^{-2} sera appliquée.



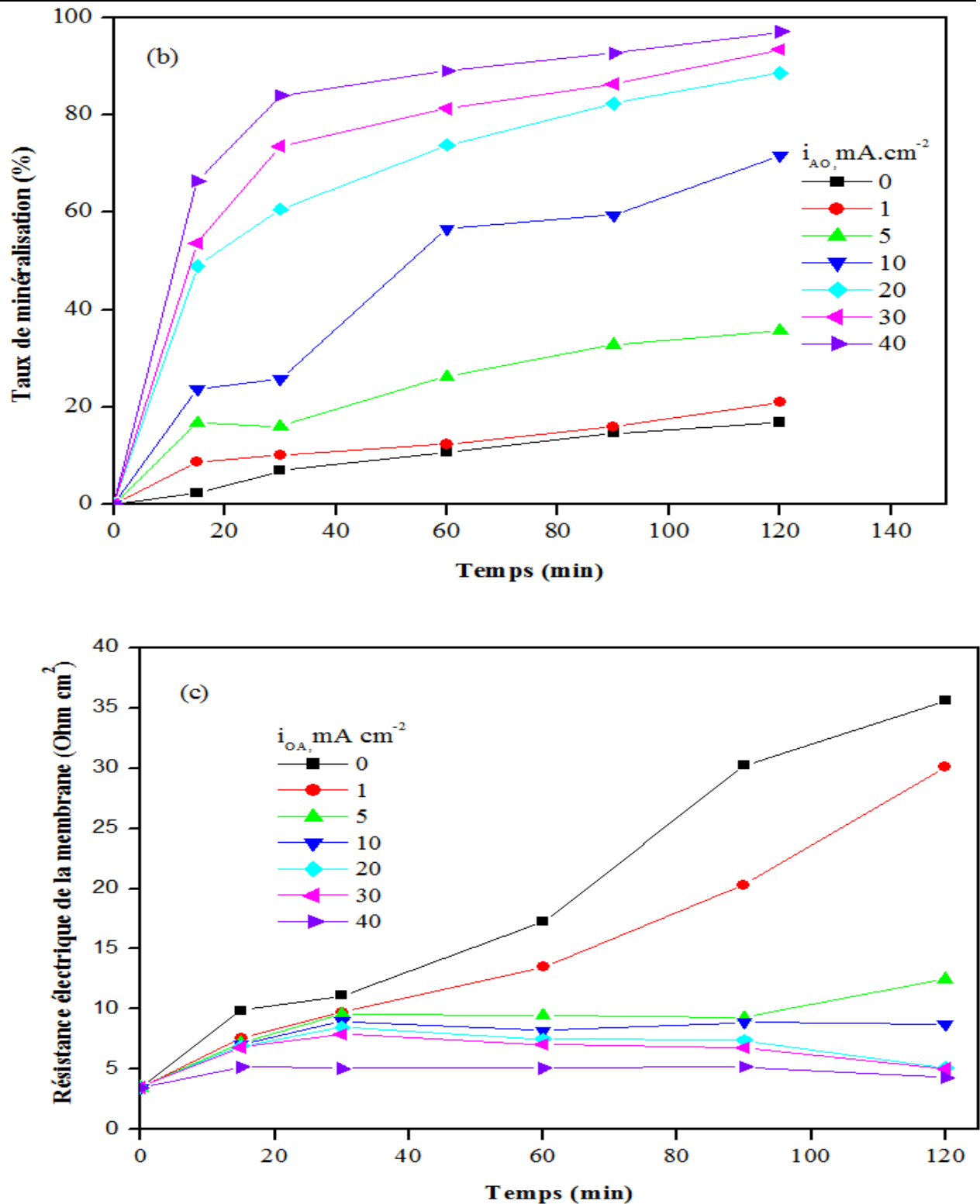
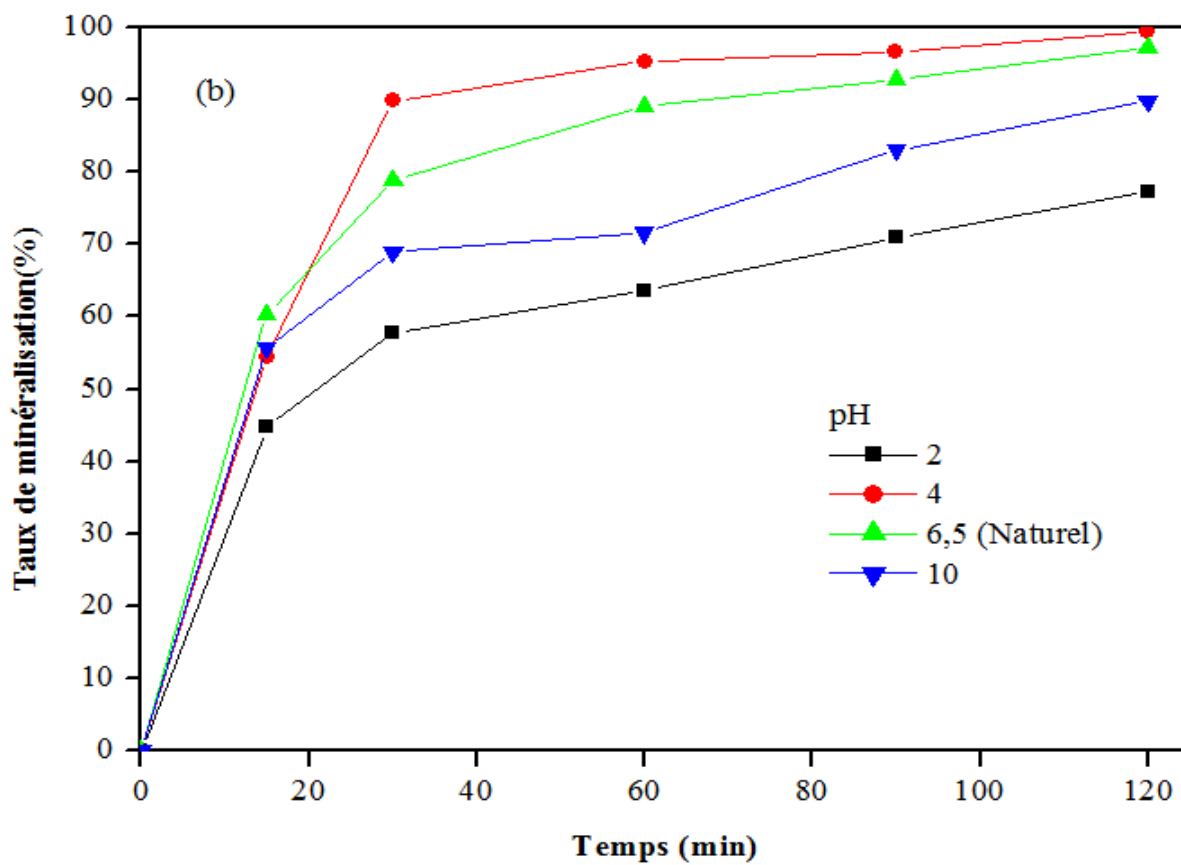
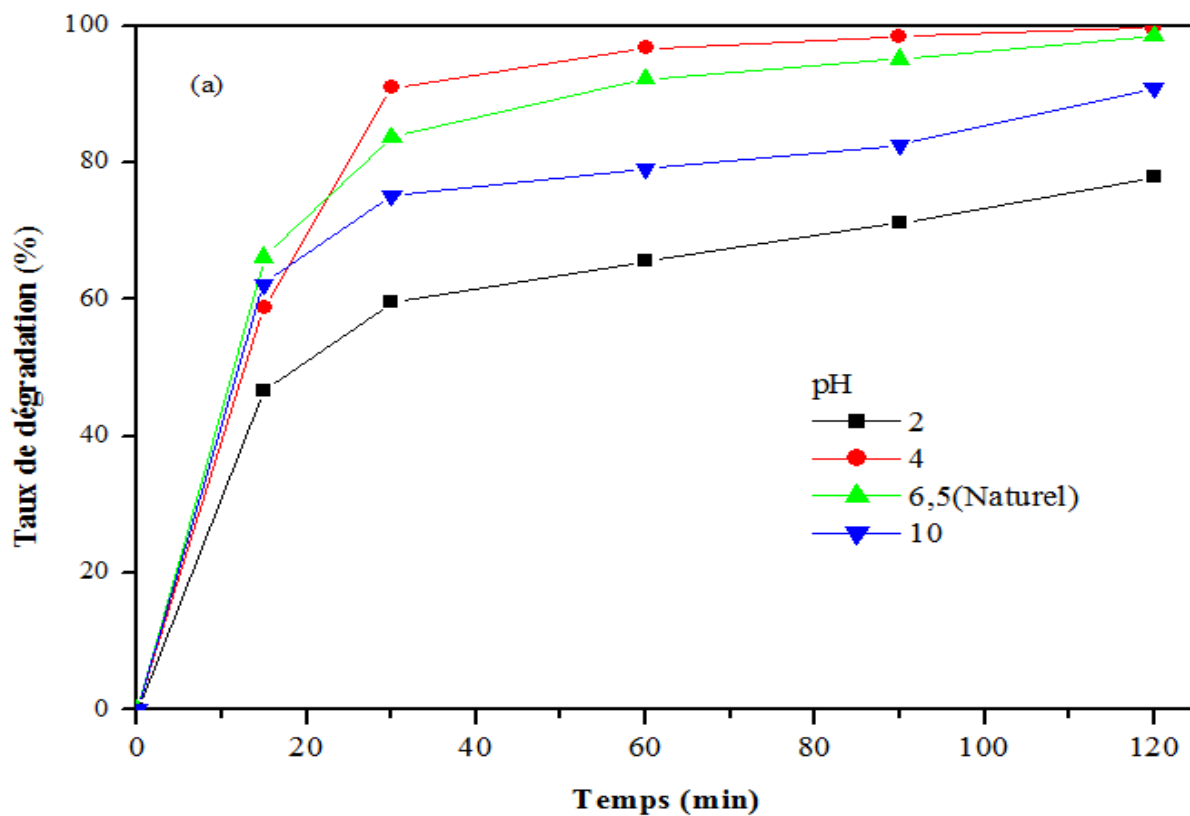


Figure V. 1 Influence de la densité de courant sur : a) le taux de dégradation de la solution; b) l'élimination de la DCO; c) la résistance électrique ($[SDBS] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ N}$; pH naturel, $i_{OA} = 0 - 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

V.1.2. Influence du pH initial

L'efficacité des processus électrochimiques peut être influencée par le pH de la solution, qui constitue un paramètre clé. Ainsi, des expériences de couplage ED-OA ont été réalisées à différents pH de solution (2 ; 4 ; 6,5 (pH naturel) et 10). L'ajustement du pH des solutions étudiées a été effectué à l'aide de H_2SO_4 à 0,1 M et NaOH à 0,1 M. Le pH naturel de la solution est d'environ 6,5.

Selon [A. L. Giraldo \(2015\)](#), [D.G. Bassuoni et al. \(2017\)](#) ; [S. Saidia et al. \(2017\)](#), un milieu acide favorise l'oxydation anodique des composés organiques. En revanche, [D. W. Kirk et al. \(1985\)](#) ont montré que l'oxydation anodique est favorable en milieu alcalin. Par ailleurs, d'autres chercheurs ont observé que l'oxydation des composés organiques est peu influencée par le pH ([L. Xu et al.\(2013\)](#)). [X. Chen et al. \(2006\)](#) attribuent ces résultats contradictoires aux différences intrinsèques des électrodes, des composés organiques et des électrolytes.



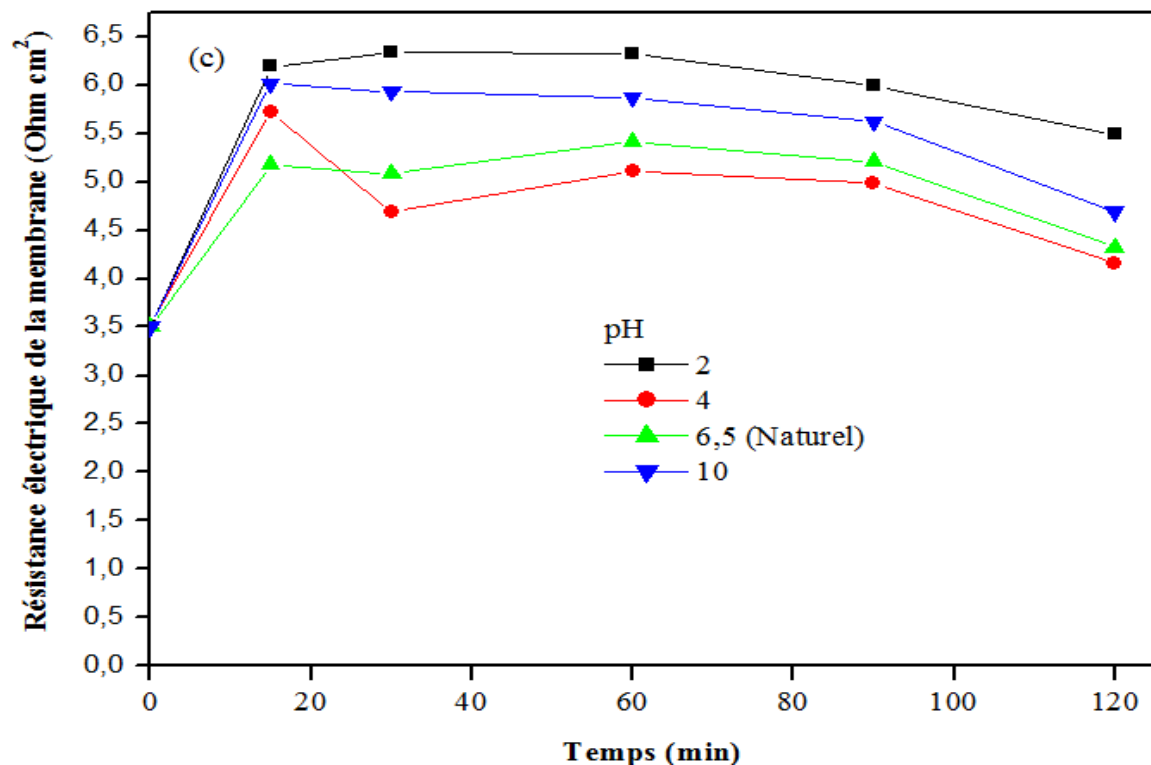


Figure. V.2 Influence du pH initial de la solution sur : a) le taux de dégradation de la solution; b) le taux d'élimination de la DCO; c) la résistance de la membrane; ([SDBS] = 50 mg L⁻¹ ; [Na₂SO₄] = 0,1 N; i_{OA} = 40 mA cm⁻² ; F = 80 mL min⁻¹).

A partir de la figure V. 2, on peut voir que l'augmentation du pH de 2 à 4 entraîne une amélioration des pourcentages d'élimination de SDBS (Figure V.2a) ainsi que de la minéralisation (Figure V.2b). En revanche, le passage de pH 4 à 10 conduit à une diminution de l'efficacité du procédé.

Cependant, il faut noter que l'augmentation du pH de 4 à 6,5 n'entraîne qu'une légère baisse des taux de dégradation et de réduction de la DCO, passant respectivement de 99,68 à 98,43 % et de 99,31 à 97 %.

L'effet du pH sur la résistance électrique de la membrane suit une tendance similaire à celle observée pour les pourcentages d'élimination du SDBS et d'élimination de la DCO. Les valeurs de résistance électrique mesurées après 120 min d'électrolyse aux pH 2; 4; 6,5 et 10 sont respectivement 5,49 ; 4,16; 4,32 et 4,69.

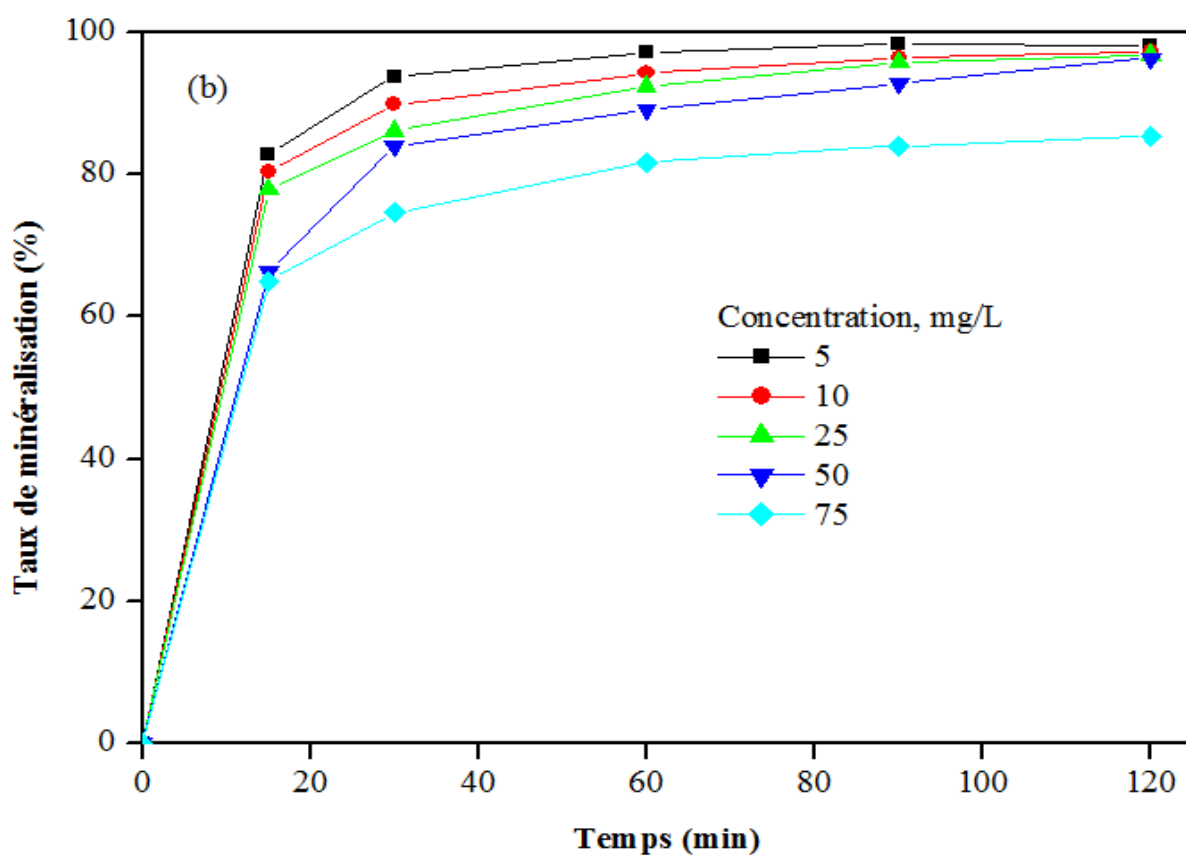
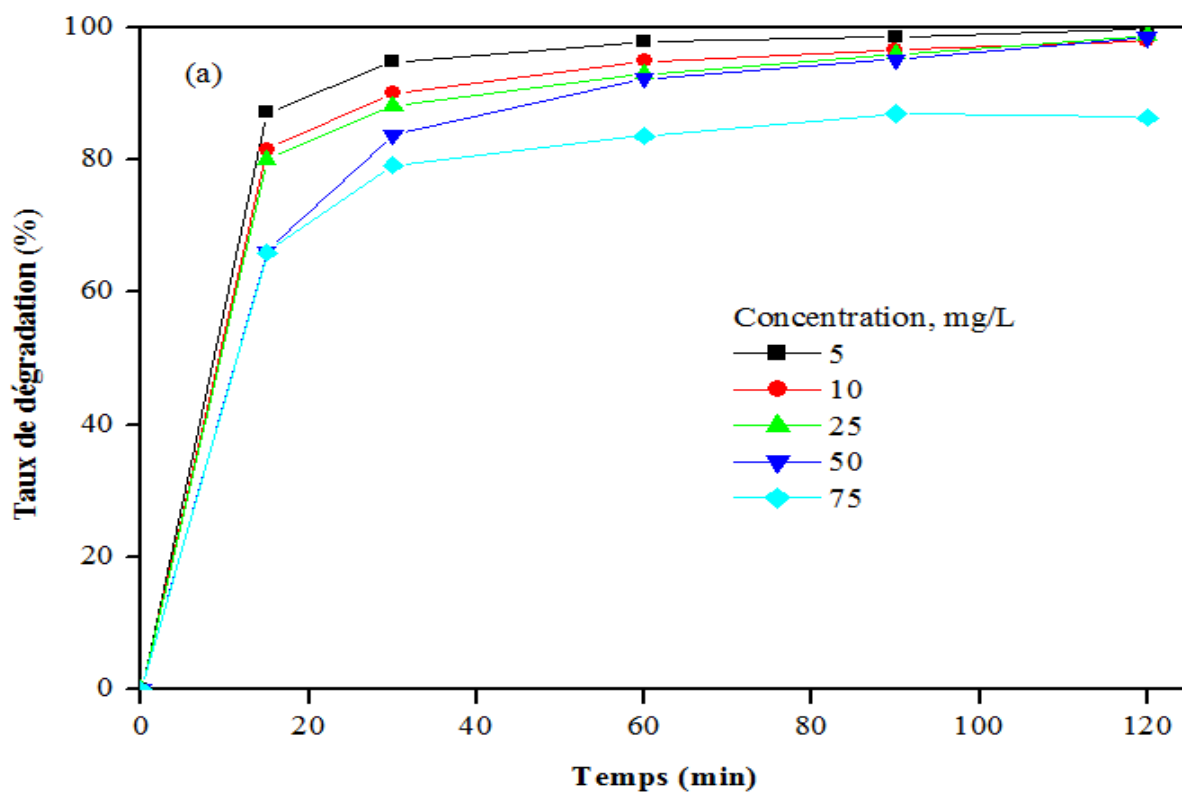
Ainsi, le pH naturel (6,5) apparaît comme un compromis optimal entre efficacité du procédé et coût opératoire, offrant des performances proches de celles obtenues à pH 4, sans nécessiter d'étapes additionnelles d'ajustement du pH.

V.1.3. Effet de la concentration initiale de SDBS

La concentration de la matière organique pourrait également influencer la performance des processus d'électro-oxydation (EO) et de l'ED. L'influence de $[SDBS]_0$ sur l'efficacité d'élimination de SDBS et de réduction de la DCO, à l'aide du couplage ED-OA, a été étudiée pour des concentrations allant de 5 à 75 mg L⁻¹. La figure V. 3 permet de remarquer que l'augmentation de $[SDBS]$ dans la plage 5-75 mg L⁻¹ entraîne une diminution des performances d'élimination et de réduction de la DCO en utilisant le couplage ED-OA. Il a été observé que l'accroissement de la $[SDBS]$ de 5 à 75 mg L⁻¹ engendre une régression de l'efficacité d'élimination de 99,61 à 86,35% et une baisse de l'efficacité de minéralisation de 99,38 à 85,25%. Cet effet est plus faible dans la gamme 5-25 mg L⁻¹ et plus accentué dans la plage 50-75 mg L⁻¹. L'accroissement de $[SDBS]$ paraît conduire à une baisse de l'efficacité de dégradation et de réduction de la DCO, ce qui pourrait être expliqué par les facteurs suivants :

- i) une concentration élevée de SDBS produit une grande quantité de sous-produits sur la surface de l'anode et la diffusion lente des grosses molécules (sous-produits) en direction du cœur de la solution freine le transport de masse des molécules de SDBS en direction de l'anode.
- ii) L'accroissement de la $[SDBS]$ amène à une décroissance du rapport numérique $\cdot OH/SDBS$

et par conséquent à une diminution de la probabilité de rencontre entre $\cdot OH$ et SDBS, comme le montre la figure V. 3c, il semble que $[SDBS]$ aurait un impact sur la résistance électrique de la membrane. Ainsi, plus la $[SDBS]$ est grande, plus la résistance électrique est élevée. Cette amplification de R_m peut être assignée à une plus forte adsorption de SDBS à la surface de la membrane, et également à la concurrence entre les anions DBS^- et les anions sulfate. On remarque également qu'à l'exception de la valeur R_m de 6,5 Ohm cm² enregistrée après 120 min de traitement pour la plus forte concentration de SDBS (75 mg L⁻¹), l'augmentation de la R_m à 3,5; 3,7 ; 4,1 et 4,3 Ohm cm² observée avec les autres concentrations étudiées (5, 10, 25 et 50 mg L⁻¹) est insignifiante. Ce résultat signifie que pour des concentrations égales ou inférieures à 50 mg L⁻¹, le couplage ED-OA empêche efficacement l'encrassement de la membrane d'électrodialyse.



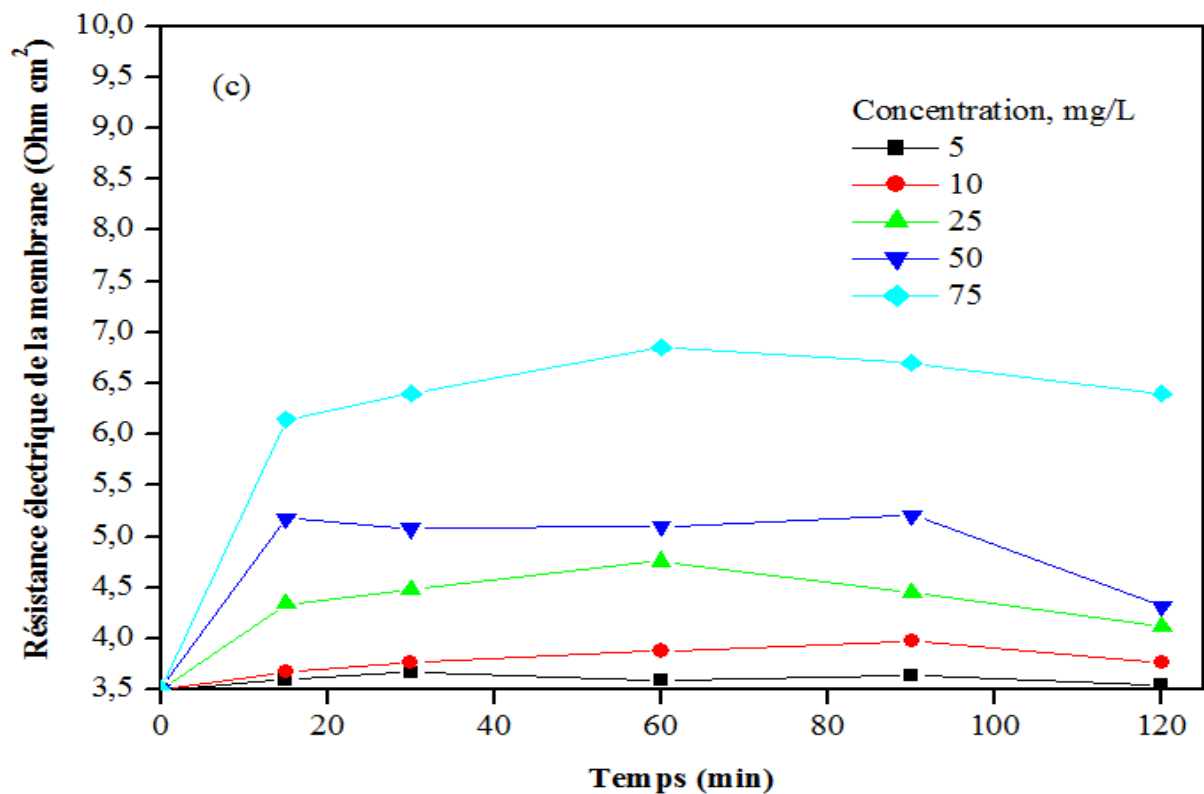


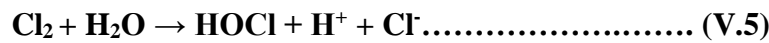
Figure V. 3 Influence de $[SDBS]_0$ sur : a) l'efficacité de dégradation de SDBS b) l'efficacité de réduction de la DCO c) la résistance électrique de la membrane ($[SDBS] = 5-75 \text{ mg L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ N}$; pH naturel, $i_{OA} = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

V.1.4 Influence de la nature de l'électrolyte support

Le type d'électrolyte utilisé en tant qu'électrolyte support a une influence déterminante sur l'efficacité du processus électrochimique (R.E. Palma-Goyes et al. (2018), K. Barbariet al. (2018)). Une concentration plus élevée de ces électrolytes conduit à : (1) une excellente conductivité de la solution, ce qui abaisse la tension, et (2) la génération d'oxydants assez puissants impliqués dans la dégradation des composés organiques (T. González et al. (2011)) tels que ($S_2O_8^{2-}$, HCO_3^- , $HOCl$). Dans le but d'examiner l'influence de la nature de l'électrolyte support sur l'efficacité et d'élimination de SDBS et de réduction de la DCO, ainsi que sur le colmatage de la membrane AMX, nous avons réalisé des tests avec trois électrolytes support différents (Na_2SO_4 , $NaCl$ et Na_2CO_3) en maintenant des conditions de fonctionnement identiques. A partir des figures V.4a et V. 4b on constate clairement que l'efficacité de dégradation et d'élimination dépendent de la nature de l'électrolyte support. L'ordre d'efficacité enregistré après 120 min d'électrolyse est comme suit : Na_2SO_4 (98,43%) > $NaCl$ (73,82%) > Na_2CO_3 (59,9 %) pour la dégradation, et Na_2SO_4 (97,03%) > $NaCl$ (63,81%) > Na_2CO_3 (53,95%)

pour la minéralisation. La haute efficacité de Na₂SO₄ est probablement due à la formation à l'anode de l'ion persulfate S₂O₈²⁻ et le radical sulfate SO₄^{•-} (Eqs. V.2 et V.3) qui est un oxydant fort (K. Barbari et al ., (2018)) capable de détériorer les composés organiques.

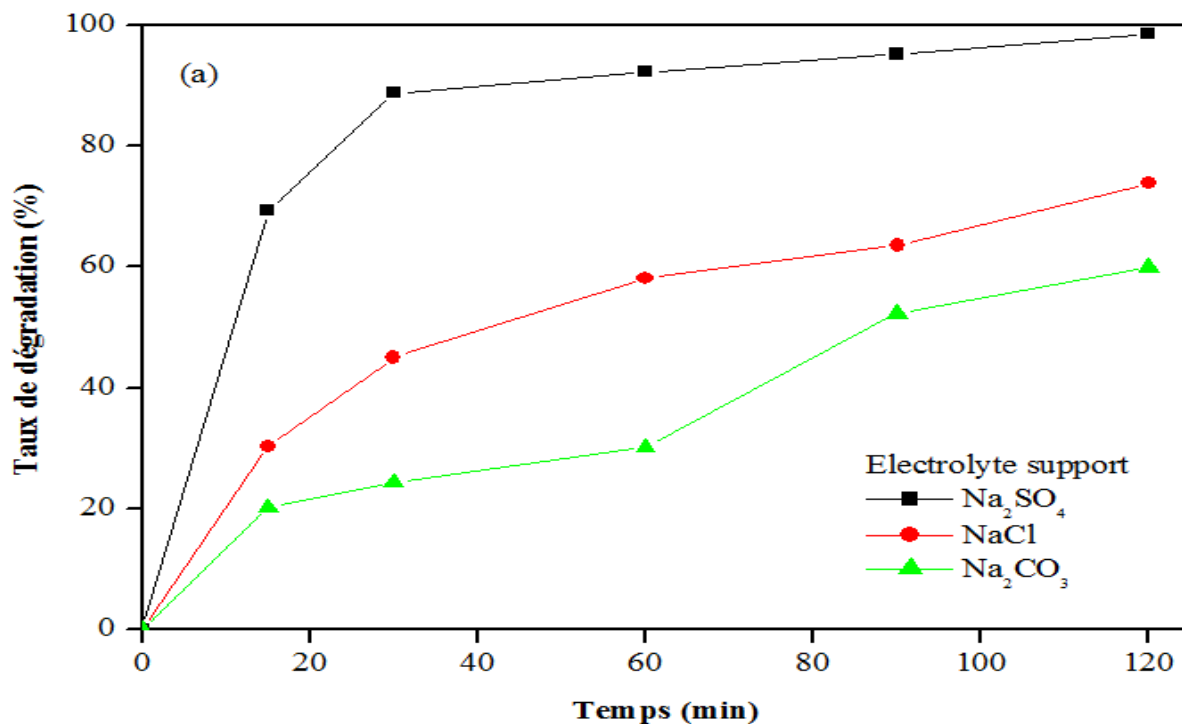
Le type d'électrode, la densité de courant, le pH et la température sont des facteurs qui affectent la génération de ce genre d'oxydants (J. Jeong et al. (2009), C.A Martínez-huitleet al., (2008)). La solution de NaCl génère également des espèces oxydantes (Eqs. V.4, V.5 et V.6) capables d'attaquer les molécules de SDBS. Cependant, pour les solutions de NaCl et Na₂CO₃ a été observé le piégeage des radicaux [•]OH par les ions chlorure et carbonate (Eqs V.1, V.7 et V.8) (Y. Fan et al., (2009), F.L. Souza et al., (2014)).



La figure V.4c illustre l'influence du type d'électrolyte support utilisé sur la résistance électrique de la membrane. Les courbes de variation présentent trois étapes : au cours de la première étape (0-30 min), on observe une augmentation rapide de la résistance, puis au cours de la deuxième étape (30-90 min) une légère augmentation avec une tendance à un plateau, suivie troisième étape (90-120 min) d'une diminution relativement rapide. Un comportement similaire a été rapporté par R. Delimi et al. (1995), qui ont assigné l'accroissement de R_m à une diminution de la fraction ionique des ions Cl⁻ présents en solution par rapport à celle des anions benzène sulfonate. Dans notre cas, nous attribuons l'évolution de R_m au développement de deux phénomènes, l'un à la surface et l'autre à l'intérieur de la membrane, pendant le processus d'ED.

Il s'agit de l'adsorption de l'anion DBS⁻ à la surface de la membrane et la compétition d'électro-transport entre l'anion inorganique (Cl⁻, SO₄²⁻ ou CO₃²⁻) et l'anion organique (DBS⁻) à travers la membrane". On a constaté qu'au cours de la première période, la [SDBS] est relativement élevée ce qui conduit à un accroissement rapide de l'adsorption de l'anion DBS⁻ à la surface de la membrane ce qui a mené à une élévation de R_m. Ensuite, lorsque la [SDBS] baisse significativement en raison de son élimination par l'OA, le taux d'adsorption des anions DBS⁻

baisse aussi. Finalement, durant la troisième phase, l'abaissement notable de [SDBS] dans la solution provoque un phénomène de désorption des SDBS depuis la surface de la membrane vers le milieu environnant. Cette désorption se manifeste par une baisse de R_m . Les mesures de R_m , effectuées après 120 minutes d'électrolyse avec divers électrolytes supports, montrent des variations significatives selon la nature de l'électrolyte utilisé (Na_2SO_4 ($4,32 \Omega \text{ cm}^2$) < NaCl ($4,81 \Omega \text{ cm}^2$) < Na_2CO_3 ($5,89 \Omega \text{ cm}^2$)). Ceci révèle que l'utilisation de l'électrolyte support Na_2SO_4 conduit au plus faible encrassement de la membrane.



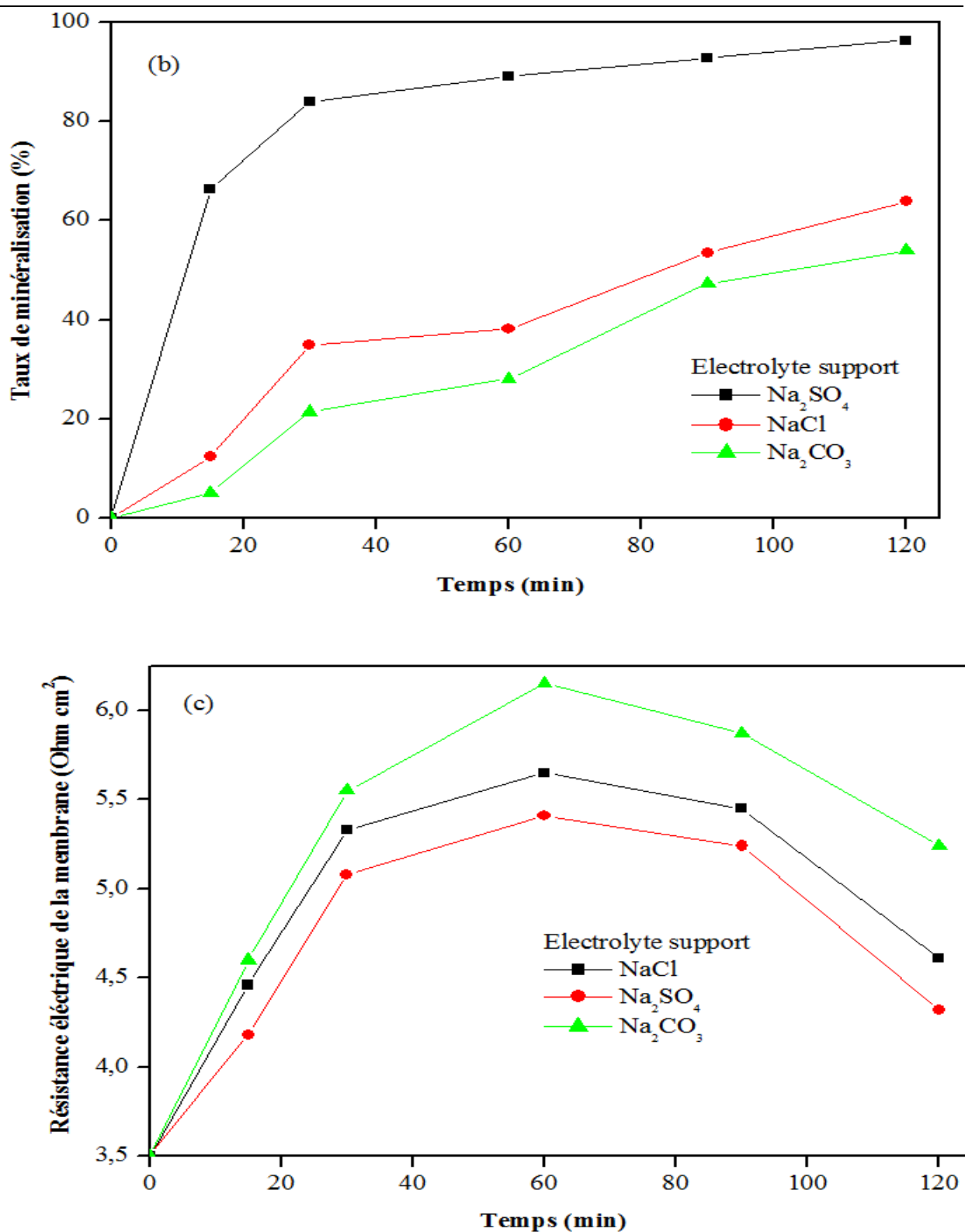


Figure. V. 4 Influence du type d'électrolyte de support sur : a) l'efficacité de l'élimination du SDBS, b) l'efficacité de réduction de la DCO, c) la résistance électrique de la membrane AMX en présence d'un couplage ED-OA ([SDBS] = 50 mg L⁻¹, [électrolyte de support] = 0.1 N, pH naturel, i_{OA} = 40 mA cm⁻², F = 80 mL min⁻¹).

Conclusion

L'étude de l'effet de divers paramètres opératoires sur l'efficacité de dégradation du SDBS, la réduction de la DCO, et la résistance électrique de la membrane a démontré qu'une densité de courant plus élevée améliore considérablement les performances en termes d'élimination et de minéralisation. En revanche, le pH optimal pour ces processus a été identifié autour de la valeur naturelle, soit 6,5. D'autre part, il a été observé que l'augmentation de la concentration du SDBS tend à réduire l'efficacité de dégradation et d'élimination de la DCO. Il s'est avéré également que les taux d'élimination et de réduction de la DCO varie fortement en fonction de la nature de l'électrolyte support, selon l'ordre suivant : $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3$. Enfin, on peut conclure que la combinaison de l'OA avec l'ED prévient et contrôle l'encrassement de la membrane échangeuse d'anions par les matières organiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'encrassement des membranes d'électrodialyse par des matières organiques, en particulier des tensioactifs comme le dodécylbenzènesulfonate (DBS), représente un défi majeur qui entrave l'efficacité et la durabilité de cette technologie dans le traitement de l'eau. La recherche actuelle vise à explorer et à évaluer l'efficacité de la combinaison des procédés d'oxydation avancée (POAs) et de l'électrodialyse comme stratégie innovante pour réduire ce colmatage et restaurer les performances des membranes.

Le couplage de procédés proposé dans ce travail (ED-OA) nous a permis d'atteindre simultanément deux objectifs: Minimisation de l'encrassement d'une membrane d'électrodialyse au contact d'une solution contenant un polluant organique et la diminution de la concentration d'un polluant organique nocif pour la santé.

Cette étude a démontré que l'encrassement de la membrane AMX peut être atténué en couplant l'électrodialyse à l'oxydation anodique. Les images SEM ont explicitement affiché des films d'encrassement de la membrane, notamment à des concentrations élevées de SDBS (300 mg L⁻¹). Les spectres EDS et FTIR-ATR ont démontré l'existence de SDBS à la surface de la membrane. Une concentration SDBS de 50 mg L⁻¹ dans la solution a entraîné, en absence de couplage ED-OA, un accroissement de R_m de plus de 10 fois de la résistance initiale et en présence de couplage ED-OA, un accroissement seulement de 1,5 fois. Il a été montré qu'en associant l'OA à l'ED, la présence de SDBS à la surface de la membrane, la résistance de la membrane ont été considérablement diminuées. Le couplage ED-OA a également permis d'améliorer l'efficacité de dégradation de SDBS, de réduction de la DCO et le transfert des ions chlorure à travers la membrane AMX.

De plus, l'étude de l'impact de quelques paramètres opératoires sur le taux de réduction de la DCO, le taux d'élimination de SDBS et R_m a révélé que l'efficacité de réduction de la DCO et l'élimination de SDBS augmentent avec l'élévation de la densité de courant et présentent un optimum à pH naturel.

Cependant, l'effet de [SDBS] sur la réduction de la DCO et l'élimination de l'agent colmatant s'est avéré négatif. Il a également été constaté que l'efficacité de la minéralisation et l'élimination de SDBS dépend sensiblement du type d'électrolyte support et diminue dans l'ordre suivant : $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Enfin, on peut conclure que la combinaison de l'OA avec l'ED prévient et contrôle l'encrassement de la membrane échangeuse d'anions par les matières organiques.

Perspectives

Perspectives

Cette thèse ouvre des voies intéressantes pour le développement de systèmes d'électrodialyse plus durables, avec implications directes pour des applications variées telles que le traitement des eaux usées, la récupération de ressources et la production d'eau potable. Des recherches futures pourraient se concentrer sur l'optimisation à plus grande échelle des procédés couplés, l'étude de la durabilité à long terme des membranes dans ces conditions et l'analyse économique de cette technologie prometteuse. En définitive, cette étude contribue de manière significative à l'avancement des connaissances dans le domaine du traitement membranaire et offre une solution élégante et potentiellement plus écologique pour surmonter le défi majeur du colmatage en électrodialyse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A. chapotot** (1994), Membrane échangeuses de cations a haute permselectivité au proton, Elaboration. Caractérisation. Etude de la compétition proton- cation bivalen, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, sciences et techniques du languedoc, p : 7-12.
- A. Fares**, J. Sandeaux, R. Sandeaux, et C. Gavach (1994), Transport properties of electro dialysis membranes in the presence of arginine II. Competition between the electrotransport of organic and inorganic ions through a cation-exchange membrane in an aqueous solution of arginine chlorhydrate and sodium chloride, J. Membrane sci., p: 83-89.
- A. I. Escalona**, A. Fortuny, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fabregat, J. Font (2014), Fenton coupled with nanofiltration for elimination of bisphenol, desalination, p: 345- 77-84, <https://doi.Org/10.1016/j.desal.2014.04.024>
- A. L. Giraldo**, D. Erazo-Erazo, O. A. Flórez-Acosta, E. A. Serna-Galvis, Ricardo, Torres- A. Palma (2015), degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components, chem, Ing. Tech, p : 279, 103–114.
- A. Mehellou** (2015), Elimination des métaux lourds par electro dialyse associée a l'échange d'ions, Thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba.
- A. N. Subba Rao**, V.T. Venkatarangaiah (2014), Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment, environ. Sci. Pollut. Res. 21 (2014) 3197–3217, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2313-6>.
- A. Raschitor**, J. Llanos, P. Cañizares, M. A. Rodrigo (2017), Novel integrated electro dialysis/electro-oxidation process for the efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Chemosphere, p: 182, 85–89, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.153>.
- B. A., Cooke** (1967), Some phenomena associated with concentration polarization, proc. First intern. Symp, On water désaliénation, washing, d. C, p: 3-9, (1965), 2, p: 219.

- B. Boye**, M. Morième Dieng, E. Brillas (2003), Anodic oxidation, electro-fenton and photoelectro-fenton treatments of 2,4,5 -trichlorophenoxyacetic acid. *J, Electroanal, Chem*, p: 557, 135-146.
- B. O. S. Isbath** (2018), Combinaison des procédés d'électrocoagulation et d'électro-oxydation pour le traitement des eaux usées résiduaires issues des opérations de nettoyage de cuves industrielles, <https://espace.inrs.ca/id/eprint/7625/1/t869.pdf>. Université du Québec.
- C. A. Martínez-Huitle**, E. Brillas (2008), Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angew chemical international* 47(11):1998-2005.
- C. Casademont**, G. Pourcelly, & L. Bazinet (2008), Effect of magnesium/calcium ratios in solutions treated by electrodialysis: morphological characterization and identification of anion-exchange membrane fouling. *J, Colloid interface sci*, 322 (1), 215-23. Carbonate. *J. Colloid interface sci*, 426, 221-34.
- C. Casademont**, G. Pourcelly, L. Bazinet (2010), Bilayered self-oriented membrane fouling and impact of magnesium on CaCO₃ formation during consecutive electrodialysis treatments. *Langmuir*, 26 (2), 854-59.
- C. Charcosset** (2012), Membrane processes in biotechnology and pharmaceutics || principles on membrane and membrane processes, 1 – 41. <https://doi:10.1016/b978-0-444-56334-7.00001->
- C. Comninellis** (1992), Electrochemical treatment of wastewater containing phenol, *trans. Inst, Chem eng.*, 70: 219-224.
- Cerisola** (2009), Compare l'efficacité du BDD avec d'autres anodes carbonées pour l'élimination des produits pharmaceutiques. *Electrochimique acta*, volume 54, issue 19, Pages 4797- 4803.
- C. Mansas**, J. Mendret, S. Brosillon, A. Ayral (2020), Coupling catalytic ozonation and membrane separation: a review. *Sep. Purif. Technol.* 236, 116221, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116221>.

- C. Velasco**, M. Ouammou, J. I. A. Calvo (2003), Hernández, protein fouling in microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure for different pH, *J. Colloid Interface Sci.* 266, 148-152, [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00613-1](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00613-1).
- D. Clematis** & M. Panizza (2021), Application of boron doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters, *Current Opinion Electrochemistry*, 30 (2021) 100844, <https://doi:10.1016/j.coelec.2021.100844>.
- D. G. Bassuoni**, H. A. Hamad, E-S. Z. El-Ashtoukhy, N. K. Amin M. M. Abd El-Latif (2017), comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye acid brown 14 in aqueous medium, *J. Hazard. Mater.* 335 : 178–187.
- D. Kanakaraju**, B.D. Glass, M. Oelgemöller (2018), Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review . *J. Environ. Manage.* 219, 189–207, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- D. W. Kirk**, H. Sharifian, F. R. Foulkes (1985), Anodic oxidation of aniline for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 15: 285.
- D. Wua**, C. Zhoua, G. Lua, Y. Zhoua, Y. Shen (2019), Simultaneous membrane fouling mitigation and emerging pollutant benzophenone-3 removal by electro-peroxone process. *Sep. Purif. Technol.* 227, 115715, <https://doi.org/10.1016/j. Seppur.2019.115715>.
- E. Ayala-bribiesca**, G. Pourcelly & L. Bazinet (2007), Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional electro dialysis. *J. Coll. Int. Sci.* 308 (1), 182-90.
- E. Brillas**, J. Casado (2002), Aniline degradation by electro-fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere.* 47, 241–248.
- E. Brillas**, M. Á. Baños, M. Skoumal, P.L. Cabot, J. A. Garrido, Rodríguez, R. M. (2007). Degradation of the herbicide 2,4-dp by anodic oxidation, electro-fenton and photoelectro-fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere* 68,199–209, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.01.038>.

- E. Brillas**, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias (2010), Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*. 79, 605-612.
- E. Chatzisyneon**, A. Dimou, D. Mantzavinos, A. Katsaounis (2009), Electrochemical oxidation of model compounds and olive Mill wastewater over DSA electrodes : 1. The case of Ti/IrO₂ anode, *J. Hazard. Mater.* 167, 268–274, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.117>.
- E. J. Kobus**, et P. M. Heertjes (1972), The poisoning of anion selective membrane by sodium dodecylsulphate, *Desalination*, 10, pp : 383 – 401.
- E. Korngold**, E. Korosy, Rahav, Fand, M. F. Taboch (1970), Fouling anion selective membrane in electrodialysis, *Desalination*, pp : 195-220.
- E. Korngold**, (1976), Electrotransport of large organic anions through anion exchange membrane, 5th intern symp. On fresh from the sea, vol 3 pp: 33 – 42.
- F. Helfferich** (1962), Ion exchange selectivity, MCGRAW-HILLBOOK, NEW YORK.
- F. L. Souza**, J. M. Aquino, K. Irikura, D.W. Miwa, M. A. Rodrigo, A. J. Motheo (2014), Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/β-PbO₂ anode, *Chemosphere* 109 (2014) 187-194, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.2018>.
- F. Zaviska**, P. D. G. Mercier, And J-F. Blais (2009), Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels *Journal of Water Science*, pp 31.
- G.R. Salazar-Banda**, G. De O.S. Santos, I.M. Duarte Gonzaga, A.R. Dória, K.I. Barrios Eguiluz (2021), Developments in electrode materials for wastewater treatment, *Current Opinion Electrochemistry*, 26, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100663>.
- G. U. Von** (2003), Ozonation of drinking water: part i. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467.
- G.V. Buxton**, C. L. Greenstock, W.P. Helman, A. B. Ross (1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ([•]OH/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 17(2): 513–886.

G.V. Wendy (2013), Etude du comportement a long terme des membranes échangeuses d'ions utilisées dans les procédés d'électrodialyse. Matériaux. Université Paris-Est, Français. Nnt : 2013 pest1111. Tel-01397697.

H. Alnajjar, A. Tabatabai, A. Alpatova, T. Leiknes, N. Ghaffour (2021), Organic fouling control in reverse osmosis (RO) by effective membrane cleaning using saturated CO₂ solution. Sep. Purif. Technol. 264, 118410, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118410>.

H. An, q. Li, , d. Tao, h. Cui, x. Xu, l. Ding, l. Sun, j. Zhai (2011), The synthesis and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes: the influence of morphology caused by different electrochemical deposition time, appl. Surf. Sci. 258, 218-224, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.034>.

H. Boulehdid (2008), Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE. Thèse de doctorat, université libre de bruxelles, bruxelles.

H. Grib (2002), Séparation et concentration des acides amines par techniques membranaires. Thèse présentée à l'école nationale polytechnique pour l'obtention du diplôme de doctorat d'état. P15.

H. Lin, L. Li, M. Zhao, X. Huang, X. Chen, G. Li and R. Yu (2012), Synthesis of High-Quality Brookite TiO₂ Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive, [dx.doi.org/10.1021/ja3014049](https://doi.org/10.1021/ja3014049) | J. Am. Chem. Soc.

H. M. Park, J. Yoo, Y. Taek Lee (2019), Improved fouling resistance for ro membranes by a surface modification method. J. Ind. Eng. Chem. 76, 344–354, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.059>.

H. S. Abid, D. J. Johnson, R. Hashaikeh, N. Hilal (2017), A review of efforts to reduce membrane fouling by control of feed spacer characteristics. Desalination 420, 384–402, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.019>.

H. Strathmann (2010), Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. Desalination, 264 (3), 268-88.

- H. Xu**, Q. Zhang, W. Yan, W. Chu, L. Zhang (2013), Preparation and characterization of PbO₂ electrodes doped with TiO₂ and its degradation effect on azo dye wastewater, *int. J. Electrochem. Sci.* 8, 5382–5395.
- H. Weiqing**, C. Yong, W. Lianjun, S. Xiuyun, L. Jiansheng (2011), Mechanism and kinetics of electrochemical degradation of isothiazolin-ones using Ti / SnO₂ –Sb / PbO₂ anode desalination, volume 276, issues 1–3, 2 august, pages 82-88, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.027>.
- H. Yu**, Y. Song, B. Zhao, Y. Lu, S. Zhu, J. Qu, W. Qin (2018), Efficient electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol using a Ti/RuO₂–SnO₂–TiO₂/PbO₂–CeO₂ composite electrode, *Electrocatalysis* 9 (2018) 725–734, <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0>.
- I. Elaiassaoui**, H. Akrouit, L. Bousselmi (2015), Interface behavior of PbO₂ on pure lead and stainless steel as anode for dye degradation, *desalin. Water treat.* 57, 16161–16176, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079250>.
- I. Elaiassaoui**, H. Akrouit, S. Grassini, D. Fulginiti, L. Bousselmi (2016), Role of SiO_x interlayer in the electrochemical degradation of amaranth dye using SS/PbO₂ anodes, *mater. Des.* 110, 633–643, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.044>.
- I. Elaiassaoui**, H. Akrouit, S. Grassini, D. Fulginiti, L. Bousselmi (2019), Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of amaranth dye, *chemosphere.* 217. 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.161>.
- I. Merino-Garcia**, S. Velizarov (2021), New insights into the definition of membrane cleaning strategies to diminish the fouling impact in ion exchange membrane separation processes. *Sep. Purif. Technol.* 277, 119445, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119445>.
- J. Huang**, J. Luo, X. Chen, S. Feng, Y. Wan (2021), New insights into effect of alkaline cleaning on fouling behavior of polyamide nanofiltration membrane for wastewater treatment. *Sci. Total environ.* 780, 146632, <https://doi.org/10.1016/j.Scitotenv.2021.146632>.
- J. Jeong**, C. Kim & J. Yoon (2009), The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water res.* 43(4):895-901.

J. Llanos, A. Raschitor, P. Cañizares, M. A. Rodrigo (2018), Exploring the applicability of a combined electrodialysis/ electro-oxidation cell for the degradation of 2,4- dichlorophenoxy acetic acid. *Electrochim. Acta* 269, 415–421, <http://dx.doi.org/10.1016/j. Electacta.2018.02.153>.

J. M. Aquino, K. Irikura, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio (2010), A comparison of electrodeposited Ti/PbO₂ and Ti-Pt/PbO₂ anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86, *quim. Nova.* 33, 2124–2129, <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010001000023>.

J. M. Arnal, B. García-Fayos, M. Sancho (2011), Membrane cleaning, in: r. Y. Ning, r.y. (ed.), *expanding issues in desalination*, intech, rijecka, 63–86, <https://doi.org/10.5772/19760>.

J. Niu, Y. Li, E. Shang, Z. Xu, J. Liu (2016), Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water, *Chemosphere* 146, 526–538, <https://doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2015.11.115>.

J. Xing, L. Du, X. Quan, X. Luo, S. A. Snyder, H. Liang (2021), Combining chlor(am)ine-UV oxidation to ultrafiltration for potable water reuse: promoted efficiency, membrane fouling control and mechanism, *J. Membr. Sci.* 635, 119511, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119511>.

K. Barbari, R. Delimi, Z. Benredjem, S. Saaidia, A. Djemel, T. Chouchane, N. M.A. Oturan, Oturan (2018), Photocatalytically-assisted electrooxidation of herbicide fenuron using a new bifunctional electrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti/TiO₂, *Chemosphere* 203, 1-10, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.126>.

K. Jardak (2015), Développement d'un procédé d'oxydation électro - catalytique pour la dégradation de l'éthylène glycol, Thèse de doctorat, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement, p : 18-21.

K. Kneifel, K. Hattenbach (1980), Properties and long-term behavior of ion exchange membranes, *desalination*, 34(1-2): 77-95.

K. Urano, Y. Masaki et Y. Naito (1986), Increase in electric resistance of anion exchange membrane by fouling with naphthalenemonosulfate, *desalination*, 58, pp: 177 – 186.

- L. Bazinet**, d. Ippersiel, c. Gendron, j. Beaudry, b.mahdavi, j. Amiot, & f.lamarche (2000), Cationic balance in skim milk during bipolar membrane electroacidification, *J. Membr. Sci.* 173, 201-209.
- L. Bazinet** (2005), Electrodialytic phenomena and their applications in the dairy industry: a review. *Crit. Rev. In food science and nutrition.* 45,307-326.
- L. Bazinet** (2019), Concepts de génie alimentaire. Déminéralisation, enrichissement et stabilisation par procédés électromembranaires. Chapitre 17. 571-628.
- L. J. Banasiak**, A. I. Schäfer (2009), Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter, *J. Membr. Sci.*, 334, 101-9.
- L. J. Banasiak**, & A.I. Schäfer (2010), Sorption of steroidal hormones by electrodialysis membranes, *J. Membr. Sci.* 365 (1-2), 198-205.
- L. Xia**, B. Vemuri, V. Gadhamshetty, J. Kilduff (2020), Poly (ether sulfone) membrane surface modification using norepinephrine to mitigate fouling. *J. Membr. Sci.* 598, 117657, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117657>
- L. Xu**, Z. Guo, D. Lishun (2013), Anodic oxidation of azo dye C.I. Acid Red 73 by the yttrium-doped Ti/ SnO₂-sb electrodes, *front sci. Ser. 3*: 338–346.
- L. Zhang**, l. Xu, j. He, j. Zhang (2014), Preparation of Ti/SnO₂-sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration, *electrochim. Acta.* 117. 192–201, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.117>.
- M. A. C. K. Hansima**, M. Makehelwala, K.B.S.N. Jinadasa, Y. Wei, K.G.N. Nanayakkara, A. C. Herath, R. Weerasooriya (2021), Fouling of ion exchange membranes used in the electrodialysis reversal advanced water treatment: a review. *Chemosphere* 263, 127951 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere,2020,127951>.
- M. Abou - Diab** (2021). Production éco-circulaire de peptides antibactériens, antifongiques et antioxydants déminéralisés à partir d'hémoglobine bovine par électrodialyse avec membranes bipolaires : étude de faisabilité, mécanisme enzymatique, optimisation des paramètres,

comparaison avec l'hydrolyse conventionnelle et prévention du colmatage. », Thèse de doctorat de l'Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France.

M. A. Quiroz, S. Reyna, C.A. Martinez –Huitle, S. Ferro, A. De, Battisti (2005), Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes, *appl. Catal. B: environ.* 59 - 259-266, <https://doi:10.1016/j.apcatb.2005.02.009>.

M. Dore (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 385-412.

M. Enfrin, J. Lee, A. G. Fane, L.F. Dumée (2021). Mitigation of membrane particulate fouling by nano/microplastics via physical cleaning strategies. *Sci. Total environ.* 788, 147689, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147689>.

M. M. Nasef, A. H. Yahaya (2009), Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on nafion117 membrane, *desalination*, 249: 677-681.

M. Panizza, G. Cerisola (2007), Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, *appl. Catal. B: environ.* 75, 95-101, <https://doi:10.1016/j.apcatb.2007.04.001>.

M. Panizza, I. Sirés, G. Cerisola (2008), Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide, *J. Appl. Electrochem.* 38 - 923-929, <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-008-9497-3>

M. Panizza, G. Cerisola (2009), Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *chem. Rev.* 109, 6541–6569, <https://doi.org/10.1021/cr9001319>.

M. Panizza, G. Cerisola (2010), Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 1: anodic oxidation with diamond and lead dioxide anodes *J. Electroanal. Chem.* 638 - 28–32, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.11.003>.

M. Wang, Z. Xu, Y. Hou, P. Li, H. Sun, Q. J. Niu (2020), Photo - fenton assisted self-cleaning hybrid ultrafiltration membranes with high - efficient flux recovery for wastewater remediation, *sep. Purif. Technol.* 249 - 117159, <https://doi.org/10.1016/j.Seppur.117159>.

N. Cifuentes-Araya, G. Pourcelly, L. Bazinet (2012), Multistep mineral fouling growth on a cation-exchange membrane ruled by gradual sieving effects of magnesium and carbonate ions and its delay by pulsed modes of electrodialysis, *J. Colloid interface sci.* 372 (1), 217-30.

N. Cifuentes-Araya, C. Astudillo-Castro & L. Bazinet (2014). Mechanisms of mineral membrane fouling growth modulated by pulsed modes of current during electrodialysis: evidences of water splitting implications in the appearance of the amorphous phases of magnesium hydroxide and calcium.

O. Dia, P. Drogui, R. Dubé (2020), Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires - revue de littérature use of electrochemical processes and their, *J. Water sci.*

O. Legrini E. Oliveros, And A.J.C.R. Braun (1993), Photochemical processes for water treatment. 93(2): p. 671-698.

P. Aptel Moulin, F. Quemeneur (2002), Coordinateur : les cahiers du CFM, n° 2, micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes – traitement des eaux et effluents.

P. J. Van duin (1970), Proc.thrd inter. Symp. On fresh water from the sea, vol 2, p: 141.

P. J. Van duin (1973), Poinoning of electrodialysis membrane, 4th intern symp. On fresh from the sea, vol 3, pp: 253-259

P. Jutaporn, R.M. Cory, P.C. Singer, O. Coronell, (2021), Efficacy of selected pretreatment processes in the mitigation of low- pressure membrane fouling and its correlation to their removal of microbial dom. *Chemosphere* 277, 130284, [https:// doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2021.130284](https://doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2021.130284).

P. Liang, M. Rivallin, S. Cerneaux, S. Lacour, E. Petit, M., Cretin (2016), Coupling cathodic electro-fenton reaction to membrane filtration for ao7 dye degradation: a successful feasibility study. *J. Membr. Sci.* 510, 182–190, <https://doi.org/10.1016/j.>

P. René (2006), Spectroscopies infrarouge et raman, edp sciences.

R. Audinos, Jacquet, F- Battalut, M. Moutoun (1985), Etude de l'évolution des propriétés de transport des membranes d'électrodialyse lors de leur encrassement par des polyphénols de moût de raisins, *journal de chimie physique*, 82, n°10, pp : 969-981.

- R. Audinos**, P. Isoard (1986), « Glossaire des termes techniques des procédés a membranes », ed., idexpo. Société français de filtration.
- R. Audinos** (1997), Fouling of ion-selective membranes during electrodilysis of grape must, *journal of membrane science*, 41, pp: 115 - 126.
- R. Baker** (2004), Ion exchange membrane processes-electrodialysis. In *membrane technology and applications*, 2nd edition, john wiley & sons, chichester, england, 393- 422.
- R. Delimi** (1995), Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etude des propriétés a l'équilibre sous courant électrique. Thèse de doctorant, Université Montpellier –Science de Technique du Languedoc, p : 6 -31.
- R. Delimi**, J. Sandeaux, R. Sandeaux, C. Gavach (1994). Properties of an anion exchange membrane in contact with aqueous solutions of sodium chloride and sodium benzene carboxylate or benzenesulfonate, *J. Membr. Sci.* 103, 83 – 94, [https://doi.org/ 10.1016/0376-7388\(94\)00310-u](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00310-u).
- R. E. Palma-Goyes**, J. Silva-Agredo, J. Vazquez-Arenas, I. Romero-Ibarra, R. A. Torres-Palma (2018), The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 3010-3017, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.035>.
- R. Ibanez**, D.F. Stamatialis, M. Wessling (2004), Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 239, 119-128.
- R. Kaur**, J.P. Kushwaha, N. Singh (2018), Electro-oxidation of ofloxacin antibiotic by dimensionally stable ti/ruo₂ anode: evaluation and mechanistic approach, *chemosphere.* 193, 685–694, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.065>.
- R. Rahmawati**, M. R. Bilad, N. I. Matnawi, Y. Wibisono, H. Suhaimi, N. Shamsuddin, N.Arahman (2021), Engineered spacers for fouling mitigation in pressure driven membrane processes: progress and projection. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106285. <https://doi.org/10.1016/j.je>.

S. Boukhchina, H. Akrouf, D. Berling, L. Bousselmi (2019), Highly efficient modified lead oxide electrode using a spin coating/electrodeposition mode on titanium for electrochemical treatment of pharmaceutical pollutant, *Chemosphere*. 221 356–365, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.057>.

S. Hammami (2008), Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, université de marne la vallée, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740155>.

S. Hammami (2012), Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels samiha hammami to cite this version : hal id : tel- 00740155 université paris-est étude de dégradation des colorants.

S. Lanzalaco, I. Sirés, A. Galia, M. A. Sabatino, C. Dispenza, O. Scialdone (2018), Facile crosslinking of poly(vinylpyrrolidone) by electro -oxidation with IrO_2 -based anode under potentiostatic conditions, *J. Appl. Electrochem.* 48 - 1343 -1352, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1237-8>.

S. O. Ganiyu, E. D. Van Hullebusch, M. Cretin, G. Esposito, M. A. Oturan (2015), Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical. *Sep. Purif. Technol.* 3, 891–914, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.09.059>.

S. Saaidia, R. Delimi, Z. Benredjem, A. Mehellou, A. Djemel, K. Barbari (2017), Use of a PbO_2 electrode of a lead-acid battery for the electrochemical degradation of methylene blue, *Sep. Sci. Technol.* 52 (9) (2017) 1602–1614, <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.129168>.

S. Saaidia (2018), Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, electro-oxydation et leur couplage. Thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar Annaba.

S. Wang, T. C. Zhang (2019), Ultraviolet/Persulfate (UV/PS) pretreatment of typical natural organic matter (nom): variation of characteristics and control of membrane fouling. *Chemosphere* 214, 136–147, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.04>.

S. Mikhaylin, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, G. Pourcelly, S. Choi, H.J. Kwon, J. Han & L. Bazinet (2016), How physico-chemical and surface properties of cation exchange membrane

affect membrane scaling and electroconvective vortices: influence on performance of electrodialysis with pulsed electric field. *Desalination*, 393, 102-114

S. Mikhaylin, L. Bazinet, (2016), Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control. *Adv. Colloid interface sci.* 229, 34–56, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.006>

T. González, J. R. Domínguez, P. Palo, J. Sánchez-Martín & E.M. Cuerda-Correa (2011), Development optimization of the bdd-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination* 280(1-3):197-202.

T. R. E. Kressman, F. L. Tye (1969), pH changes at anion selective membrane under realistic flow conditions, *J. of electrochem. Soc.* vol 116, n°1.

T. Sata (1973), Modification of properties of ion exchange membranes. Ii. Transport properties of cation exchange membranes in the presence of water-soluble polymers, *journal of colloid and interface science*, 44(3): 393-406.

T. Sata, et R. Lzuo (1989), Modification of the transport properties of ion exchange membranes. Xii. Ionic composition in cation exchange membranes with and without a cationic polyelectrolyte layer at equilibrium and during electrodialysis, *J. Membrane sci.*, 45-209 - 224.

V.D. Grebenyuk, R.D. Chebotareva, S. Peters, V. Linkov (1998), Surface modification of anion-exchange electrodialysis membranes to enhance anti-fouling characteristics, *Desalination* 115, 313-29, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00051-4).

V. George (1988), « Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution ».

V. Lindstrand, G. Sundström, et A. S. Jönsson (2000), Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. *Desalination*, 128 (1), 91-102.

V. Mavrov, W. Pusch, O. Kominek, S. Wheelwrigth (1993), Concentration polarization and water splitting at electrodialysis membranes. *Desalination*, 91, 225-252.

- V. Naddeo**, L. Borea, V. Belgiorno (2015), Sonochemical control of fouling formation in membrane ultrafiltration of wastewater: effect of ultrasonic frequency, *J. Water process eng.* 8, 92–97, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.005>
- W. Khongnakorn**, W. Bootluck, P. Jutaporn (2020), Surface modification of fo membrane by plasma-grafting polymerization to minimize protein fouling, *J. Water process eng.* 38, 101633, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101633>.
- W. Nam**, K. Woo, And G. Y. Han (2009), Photooxidation of anionic surfactant (sodium lauryl sulfate) in a three-phase fluidized bed reactor using TiO₂/SiO₂, photocatalyst, *J. Indus. Eng. Chem.* 15, 348–353, <https://doi.org/10.1016/j.jec.2008.11.006>.
- W. R. W. Dau** (2004), Rate-based design of non-fouled cross-flow hollow-fibre membrane modules for hyperfiltration. *Chem. Eng. Res. Des.* 8, 993–998, <https://doi.org/10.1205/0263876041580721>.
- W. Wang**, R. Fu, Z. Liu, & H. Wang (2017), Low-resistance anti-fouling ion exchange membranes fouled by organic foulants in electro dialysis. *Desalination*, 417, 1-8.
- W. Suëtaka** (1995), *Surface infrared and raman spectroscopy: methods and applications*, vol 3 xiv: plenum, new york.
- W. Xue**, M. Jian, T.Lin, B. Ma, R. Wu, X. Li (2020), A novel strategy to alleviate ultrafiltration membrane fouling by rotating membrane module. *Chemosphere* 260, 12753, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127535>.
- X. Chen**, G. Chen (2006), Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: variable effects, *sep. Purif. Technol.*, 48(1): 45–49.
- X. Du**, W. Yang, J. Zhao, W. Zhang, X. Cheng, J. Liu, Z. Wang, G. Li, H. Liang (2019), Peroxymonosulfate-assisted electrolytic oxidation/coagulation combined with ceramic ultrafiltration for surface water treatment: membrane fouling and sulfamethazine degradation.
- X. Li**, X. J In, N. Zhao, I. Angelidaki, , Y. Zhang (2016), Novel bio- electro-fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell. *Bioresour. Technolgy.* 228, 322–329, <https://doi.org/10.1016/j.Biortech.2016.12.114>.

Y. Aimer. (2019), Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides. Génie chimique. Université Paul Sabatier- Toulouse III, français. Nnt: 2019 tou 30189.

Y. Fan, Z. Ai, L. Zhang (2009), Design of an electro-fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 678-684, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.085>.

Y. Jiang, H. Zhao, J. Liang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, Q. Liu, S. Lu, A.M. Asiri, Z. Gong, X. Sun (2021), Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review, *electrochem. Commun.* 123, 106912. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>

Y. Juang, E. Nurhayati, C. Huang, J.R. Pan, S. Huang (2013). A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment, *sep. Purif. Technol.* 120 (2013) 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.042>

Y. Mu, C. Huang, H. Li, L. Chen, D. Zhang, Z. Yang (2019), Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO₂ electrode: performance, influencing factors and degradation pathways, *rsc adv.* 9, 29796–29804, <https://doi.org/10.1039/c9ra04860j>.

Y. Q. Wang B. Gu W.L. Xu, L.D. Lu (2007), Electrochemical oxidation of phenol on Ti based PbO₂ electrodes, *rare metal materials and engineering* 36 , 874–878.

Y. Tanaka (2007), Chapter 7 donnan dialysis, in: t. Yoshinobu (ed.) *Membrane science and technology*, elsevier, pp. 495-503

Z. Du, M. Ji, R. Li (2021), Enhanced membrane fouling control and trace organic compounds removal during microfiltration by coupling coagulation and adsorption in an electric field. *Sci. Total environ.* 795, 148830, <https://doi.org/10.1016/j.Scitotenv.2021.148830>.

Z. Wang, Y. Wan, P. Xie, A. Zhou, J. Ding, J. Wang, L. Zhang, S. Wang, T.C. Zhang (2019), Ultraviolet/persulfate (uv/ps) pretreatment of typical natural organic matter (nom): variation of characteristics and control of membrane fouling. *Chemosphere* 214, 136–147, <https://doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2018.09.049>.

Z. Zhang, G. Yi, P. Li, X. Wang, X. Wang, C. Zhang, Y. Zhang (2021), Recent progress in engineering approach towards the design of pbo2-based electrodes for the anodic oxidation of organic pollutants, *J. Water process eng.* 42 (2021) 102173, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102173>.

Z. Zhao, S. Shi, H. Cao. B. Shan, & Y. Sheng (2018), Property characterization and mechanism analysis on organic fouling of structurally different anion exchange membranes in electro dialysis. *Desalination*, 428 (1), 199-206.

Z. Zhao, S. H. Shicao, Y. Li, van, der, B. Bruggen (2019), Comparative studies on fouling of homogeneous anion exchange membranes by different structured organics in electro dialysis. *J. Environ. Sci.* 77, 218–228. *Chemical engineering research and design* 186 (2022) 136–148, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.07.018> 148.

Annexe 1 : Publication

Available online at www.sciencedirect.com

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd


Mitigation of an anion exchange membrane fouling by coupling electro dialysis to anodic oxidation

Lamia Allat^a, Rachid Delimi^{a,*}, Ahmed Mehellou^b

^a Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Badji-Mokhtar University, BP 12, Annaba 23005, Algeria

^b Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, Echahid Hamma-Lakhdar University of El-Oued, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2022

Received in revised form 18 July 2022

Accepted 25 July 2022

Available online 29 July 2022

Keywords:

Membrane fouling

Electrodialysis

Anodic oxidation

Coupling technology

SDBS removal

Anion exchange membrane

ABSTRACT

Membrane fouling reduces the performance of membrane processes. In this work, a coupling between anodic oxidation and electro dialysis was designed and studied to prevent and control fouling of the AMX anion exchange membrane during the electro dialysis process. Analysis of the AMX membrane surface by SEM, EDS and ATR-FTIR revealed that the presence of sodium dodecyl benzene sulphonate in the solution led to membrane fouling. The fouling resulted in an increase in the membrane electrical resistance and a decrease in the chloride ion transfer flux through the membrane. It was shown that the combination of anodic oxidation with electro dialysis not only greatly reduces the fouling of the AMX membrane but also removes a persistent organic pollutant present in the effluent to be treated. Furthermore, the study of the effect of certain operating parameters on the membrane fouling and the mineralization of the solution has shown that the increase in the current density of the anodic oxidation leads to a decrease in the membrane electrical resistance and an improvement in the efficiency of mineralization. On the other hand, the application of a current density of 40 mA cm^{-2} , natural pH and Na_2SO_4 as electrolyte supporting during 120 min of electro dialysis led to an increase in the electrical resistance of the membrane of only 1.23 times and a strong mineralization of the solution (96 %).

© 2022 Published by Elsevier Ltd on behalf of Institution of Chemical Engineers.

1. Introduction

Increased industrialization and population growth have strongly increased the need for fresh water. To meet these

needs, membrane technologies have made an important contribution through the treatment of saline, brackish and waste water. However, the main factor limiting the application of this technology is membrane fouling. Membrane fouling reduces the performance of membrane processes

Abbreviations: AEM, anion exchange membrane; AMX, anion exchange membrane (Neosepta); AO, anodic oxidation; AO-ED coupling, coupling between AO and ED; AOP, advanced oxidation process; ATR-FTIR, attenuated total reflectance - Fourier transform infrared spectroscopy; BDD, boron-doped diamond; CA, carboxylic acid; C, concentrate compartment; CEM, cation exchange membrane; CMX, cation exchange membrane (Neosepta); COD, chemical oxygen demand (mg L^{-1}); D, diluate compartment; Ea, anode compartment; Ec, cathode compartment; ED, Electro dialysis; EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy; EMP, electromembrane process; F, flow rate (mL min^{-1}); FM, filtration membrane; i_{AO} , i_{ED} , current densities applied in the AO and ED cells (mA cm^{-2}); IEM, ions exchange membrane; M, surface of electrode; MF, microfiltration; MP, membrane process; NF, nanofiltration; NHE, normal hydrogen electrode; R, organic compound; Rm, resistance of membrane (Ohm cm^2); Rm+s, resistance of membrane + solution (Ohm cm^2); Rs, resistance of solution (Ohm cm^2); SDBS, sodium dodecyl benzene sulfonate; SEM, scanning electron microscopy; UF, ultrafiltration

* Corresponding author.

E-mail address: rachid.delimi@univ-annaba.dz (R. Delimi).

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.042>

0263-8762/© 2022 Published by Elsevier Ltd on behalf of Institution of Chemical Engineers.

(MP). Membrane cleaning or replacement costs between 20 % and 30 % for pressure-based MPs (Arnal et al., 2011) and between 40 % and 50 % for electromembrane processes (EMP) (Grebenyuk et al., 1998). This has led researchers to develop strategies to prevent and control membrane fouling (Mikhaylin and Bazinet, 2016; Hansima et al., 2021). In order to minimize membrane fouling, researchers have tried different approaches such as membrane cleaning (Merino-Garcia and Velizarov, 2021; Huang et al., 2021; Alnajjar et al., 2021; Enfrin et al., 2021), pre-treatment (Jutaporn et al., 2021; Mu et al., 2021; Wan et al., 2021; Chang et al., 2022; Wang et al., 2019), module design (Dau, 2004; Xue et al., 2020; Hizam et al., 2021; Abid et al., 2017; Rahmawati et al., 2021), surface modification (Khongnakorn et al., 2020; Xia et al., 2020; Park et al., 2019), coupling of MP with other techniques (Wua et al., 2019; Du et al., 2021; Ganiyu et al., 2015). In order to prevent membrane fouling by organic compounds, the coupling of membrane processes with advanced oxidation processes (AOPs) appears to be the most promising.

AOPs rely on the production of highly reactive oxidizing species such as the hydroxyl radical (OH^\cdot , $E^\circ = 2.9 \text{ V/NHE}$) which is capable of completely mineralizing the majority of organic compounds into CO_2 and H_2O (Nam et al., 2009). In recent years, different couplings of membrane processes with AOPs have been developed with the aim of minimizing membrane fouling or concentrating and removing organic pollutants: Nanofiltration (NF)/Fenton (Escalona et al., 2014), Ultrafiltration (UF)/Photo-Fenton (Wang et al., 2020), Membrane filtration (MF)/Electro-Fenton (Liang et al., 2016), Microfiltration (MF)/Electroperoxone (Mansas et al., 2020), UF/Peroxymonosulphate assisted electrolytic oxidation (Du et al., 2019), UF/Sonochemical oxidation (Naddeo et al., 2015), UF/Ultraviolet oxidation (Xing et al., 2021).

On the other hand, we distinguish between the mechanisms of organic fouling of filtration membranes (FMs) and ions exchange membranes (IEMs). In the case of FMs used in MF, UF and NF processes, organic fouling could be mainly due to the reversible deposition/adsorption of organic molecules on the membrane surface or in the pores (Velasco et al., 2003). However, for IEMs used mainly in electrodialysis (ED), fouling formation is due to hydrophobic or electrostatic interaction between organic molecules and the membrane material (Delimi et al., 1995). The most popular membrane process using IEMs is ED. Like pressurized membrane processes, ED is exposed to organic fouling. In ED water treatment, anion exchange membranes (AEMs) are more exposed to organic fouling than cation exchange membranes (CEMs), because organic compounds in industrial water have a negative charge opposite to that of AEMs (Zhao et al., 2019). Previous studies have shown that the structure of the organic compound has an effect on the degree of fouling of AEMs (Delimi et al., 1995; Delimi et al., 2000; Zhao et al., 2019) investigated the structural effect of five negatively charged organic compounds on the degree of fouling of an AEM. The results indicated that sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS) causes the most severe fouling of AEM. The authors concluded that organics with benzene rings cause more severe fouling of the AEM due to the stronger affinity interaction and steric effect between the organics and the AEM compared to organics with aliphatic chains.

Compared to baromembrane processes, very few studies have focused on the coupling between ED and AOPs. Moreover, the couplings studied only aimed at increasing the removal efficiency (Li et al., 2017) or concentration

efficiency of pollutants (Raschitor et al., 2017; Llanos et al., 2018). However, there are no studies in the literature on the coupling between ED and AOP to mitigate membrane fouling.

Among AOPs, anodic electro-oxidation, known as anodic oxidation (AO), has proven to be effective in the degradation of refractory organic pollutants (Brillas et al., 2007; El-Ghenymy et al., 2014; Palma-Goyes et al., 2018; Panizza et al., 2008). AO is environmentally friendly and does not require the addition of chemicals. These advantages make AO a good candidate for coupling with ED. The efficiency of AO is strongly dependent on the anode material. Active anodes such as ruthenium oxide (RuO_2) and iridium oxide (IrO_2) generate chemisorbed oxygen. This type of anode mainly allows the degradation of organic pollutants with partial mineralization. However, non-active anodes such as boron-doped diamond (BDD), tin dioxide (SnO_2) and lead dioxide (PbO_2) produce the physisorbed hydroxyl radical according to reaction (1) through the discharge of water on their surface (M) (Lanzalaco et al., 2018). Non-active anodes are able to effectively mineralize organic compounds (2) (Panizza and Cerisola, 2010).



Although the BDD anode is the most efficient, its large-scale use is probably unfeasible due to its high cost (Clematis and Panizza, 2021). The PbO_2 electrode has received particular attention due to its high electrical conductivity, strong oxygen evolution potential and low cost (Panizza and Cerisola, 2007; Quiroz et al., 2005). However, this material is exposed to electrochemical corrosion and the risk of secondary water pollution caused by the leaching of Pb^{2+} ions from the working anode (Aquino et al., 2010). To overcome these drawbacks, researchers have deposited an intermediate layer of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ between the Ti support and the PbO_2 layer (Barbari et al., 2018; An et al., 2011).

As a strategy to prevent and control AEM fouling by sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), we designed and studied a coupling between anode electro-oxidation (AO) and ED. The fouling membrane surface was characterized by SEM-EDS and ATR-FTIR. The degradation efficiency of SDBS on the $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode was evaluated by measuring the chemical oxygen demand (COD) of the solution. The degree of fouling was monitored by measuring the AEM electrical resistance and chloride ion transfer flux. This study also focused on improving the efficiency of AMX membrane fouling mitigation by optimizing the operating parameters (current density, pH, SDBS concentration and the nature of the supporting electrolyte) of the AO-ED coupling.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

In this work, all reagents were of analytical reagent grade quality and were used without further purification. All solutions were prepared with double distilled water. SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) selected as a model fouling agent, sodium sulphate (Na_2SO_4), sodium nitrate (NaNO_3) and sodium chloride (NaCl) used as supporting electrolyte, sulfuric acid (H_2SO_4), sodium hydroxide (NaOH) used to adjust pH and sodium carbonate

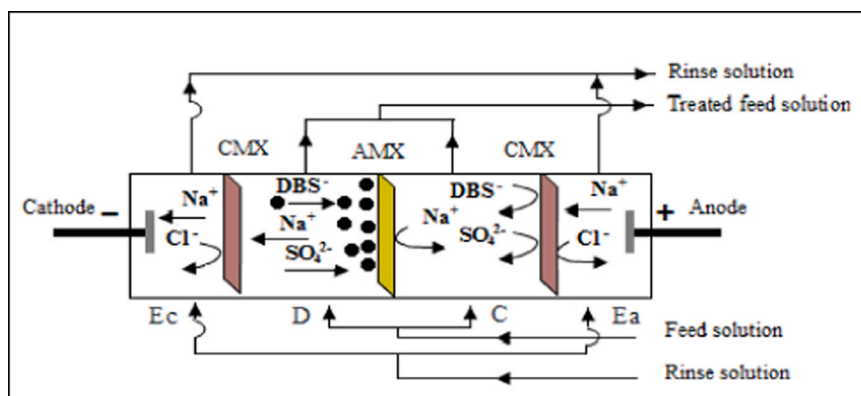


Fig. 1 – Schematic representation of the electrodiagnosis cell.

(Na_2CO_3) were provided by Sigma-Aldrich. Other reagents including potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), mercuric sulfate (HgSO_4), silver sulfate (Ag_2SO_4) and disodium phosphate (Na_2HPO_4) were purchased from Merck.

2.2. Membranes

In this work, the membrane fouling study was carried out on the AMX anion exchange membrane which is made of poly (styrene-co-divinylbenzene) on which positively charged quaternary ammonium groups are grafted. The CMX membrane used to separate the ED compartments differs from the AMX membrane in the nature of the fixed sites which are negatively charged sulphonate groups. Both the AMX and CMX Neosepta membranes are supplied by Astom, Japan.

2.3. Electrochemical cell and experimental setup

2.3.1. Anodic oxidation cell

The AO cell consists of a single cylindrical plexiglas compartment with a working volume of 10 mL, one inlet and one outlet. A Ti / $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ / PbO_2 anode and a stainless steel cathode with a circular surface of 7.06 cm^2 each are placed at the ends of the compartments. The preparation of the anode has been described in previous work (Barbari et al., 2018).

Using a DC power supply (PS 405 PRO), different current densities (i_{AO}) in the range of $1\text{--}40\text{ mA cm}^{-2}$ were applied to the cell. The feed solution (50 mg L^{-1} SDBS + Na_2SO_4 or NaCl) was pumped to the AO cell with a flow rate (F) of 80 mL min^{-1} .

2.3.2. Electrodiagnosis cell

The electrodiagnosis experiments were conducted with a plexiglass ED cell (Fig. 1) consisting of a stack of four equally sized compartments (two electrode compartments (anodic (Ea) and cathodic (Ec)), a desalination compartment (D) and a concentration compartment (C)). Each compartment has a width, length and thickness of 2.3, 3.3 and 0.5 cm respectively. The compartments are separated by cation exchange membranes (CEM) and anion exchange membranes (AEM). Each membrane has an effective area of 7.59 cm^2 , equal to the area of the electrode. The two platinum-coated titanium electrodes are placed at the ends of Ea and Ec compartments. The ED tests were carried out under a galvanostatic regime with a direct current of 1.67 A either a current density of 20 mA cm^{-2} .

2.3.3. AO -ED coupling setup and procedure

Schematic diagram of the experimental setup of the AO-ED coupling is shown in Fig. 2. This coupling was designed to

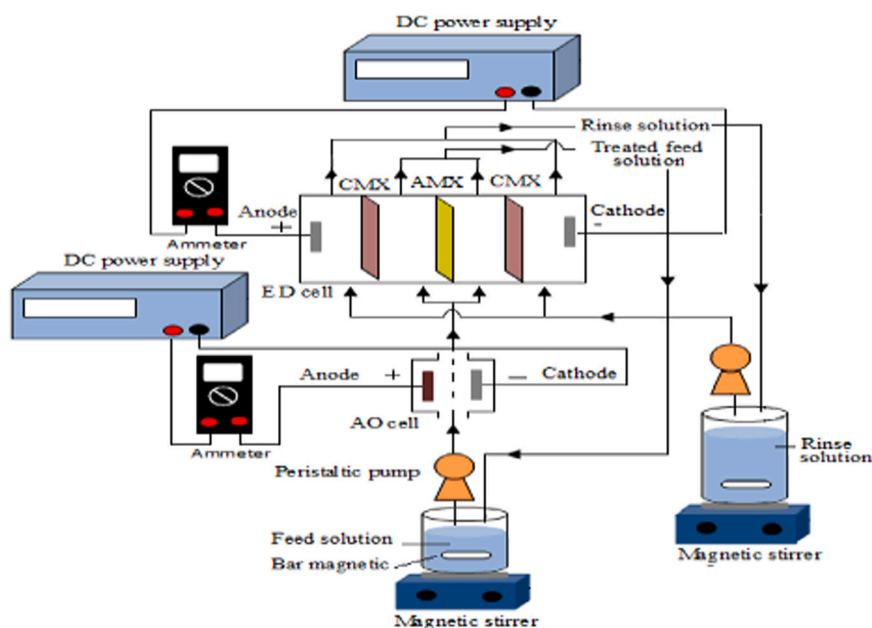


Fig. 2 – Experimental setup of AO-ED coupling.

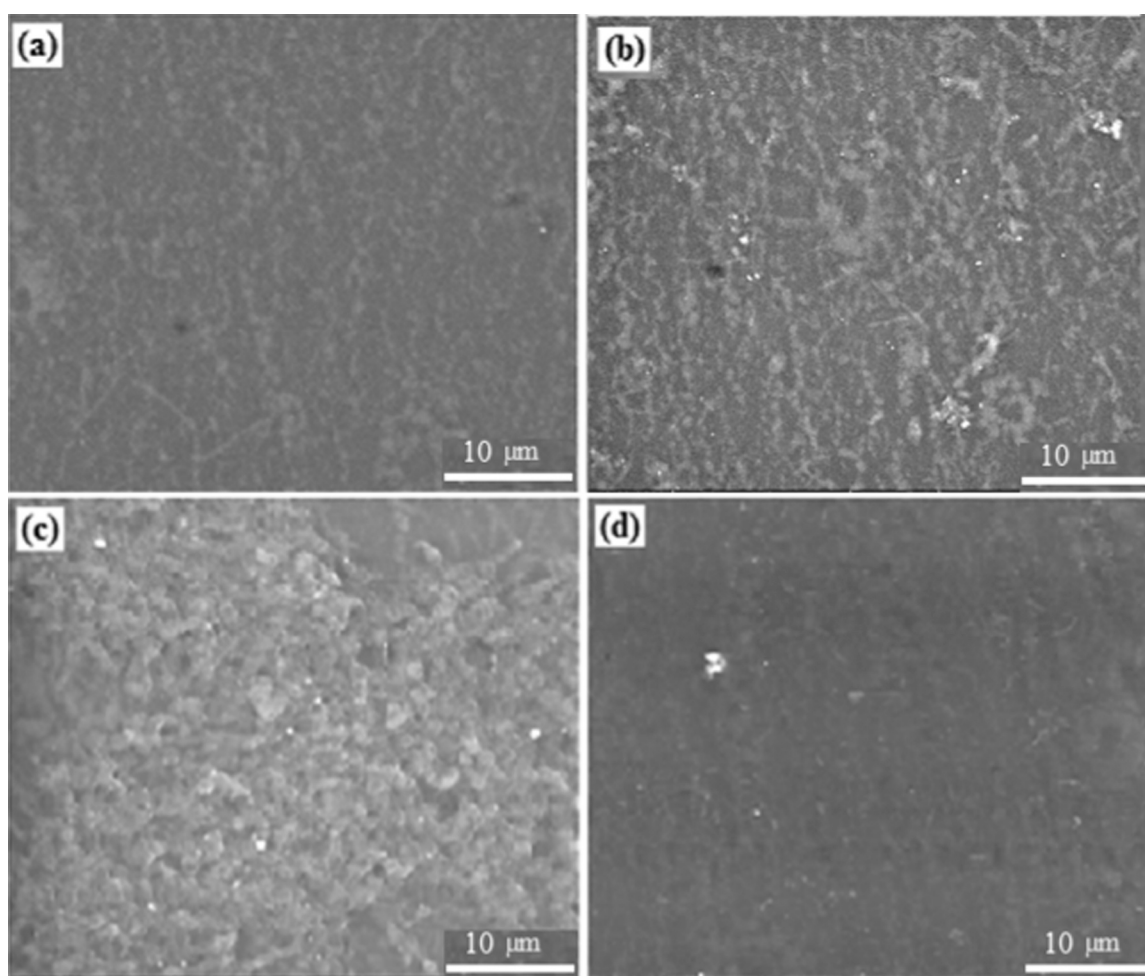


Fig. 3 – SEM images of the AMX membrane surface: (a) pristine membrane; membrane after 120 min ED not coupled to AO of (b) SDBS $50 \text{ mg L}^{-1} + 0.1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ and (c) $300 \text{ mg L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; (d) membrane after 120 min AO-ED coupling of SDBS $50 \text{ mg L}^{-1} + 0.1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$.

mitigate membrane fouling. The test solution (SDBS + supporting electrolyte) and the electrode rinse solution were placed in tanks with continuous stirring. The test solution was pumped from the feed reservoir to pass through the AO and ED cells successively. The solution outlet flow from the anodic oxidation cell is divided into two flows, one is directed to the desalination compartment and the other to the concentration compartment. The passage of the test solution through the AO cell does not impede its flow from the tank to the electro dialysis cell. Using a peristaltic pump, the electrode rinsing solution is sent directly to the electrode compartments. Using DC power supplies current densities (i_{AO} and i_{ED}) were imposed on the AO and ED cells. The values of the current intensities were controlled by ammeters. Treatment of SDBS solution by AO and ED was performed in recirculation batch mode. All experiments were performed at $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. At defined time intervals, samples are taken from the reservoir for COD analysis. All experiments were performed in triplicate, and the calculated confidence intervals were presented as an error bar on the experimental curves in all figures.

2.4. Analytical methods

2.4.1. Electrical resistance

The electrical resistance measurements of the membrane were carried out at 2500 Hz using a clip cell and a

conductivity meter (CD60 Tacussel). The clip cell manufactured in the laboratory consists of two long (12 cm) and parallel arms made of plexiglass. Each of the two lower parts supports a circular platinum electrode with an area of 1 cm^2 . These two electrodes are movable to adjust the distance between them. A low stiffness spring allows the two arms to be tightened without damaging the membrane. The membrane electrical resistance (R_m) was calculated as the difference between the resistances measured for membrane + solution (R_{m+s}) and solution only (R_s).

$$R_m = R_{m+s} - R_s \quad (3)$$

2.4.2. Chemical oxygen demand

The key parameter measured to assess fouling agent removal (SDBS) is chemical oxygen demand (COD). COD removal also represents the efficiency of solution mineralization. COD removal is calculated using Eq. 4.

$$\text{Removal COD}(\%) = \left(\frac{\text{COD}_t - \text{COD}_0}{\text{COD}_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

where COD_0 and COD_t are respectively, the solution COD values at initial and t time of the treatment.

2.4.3. Chloride ion

The amount of chloride ions transferred across the AMX membrane from the dilution compartment (D) to the concentration compartment (C) was determined by analyzing

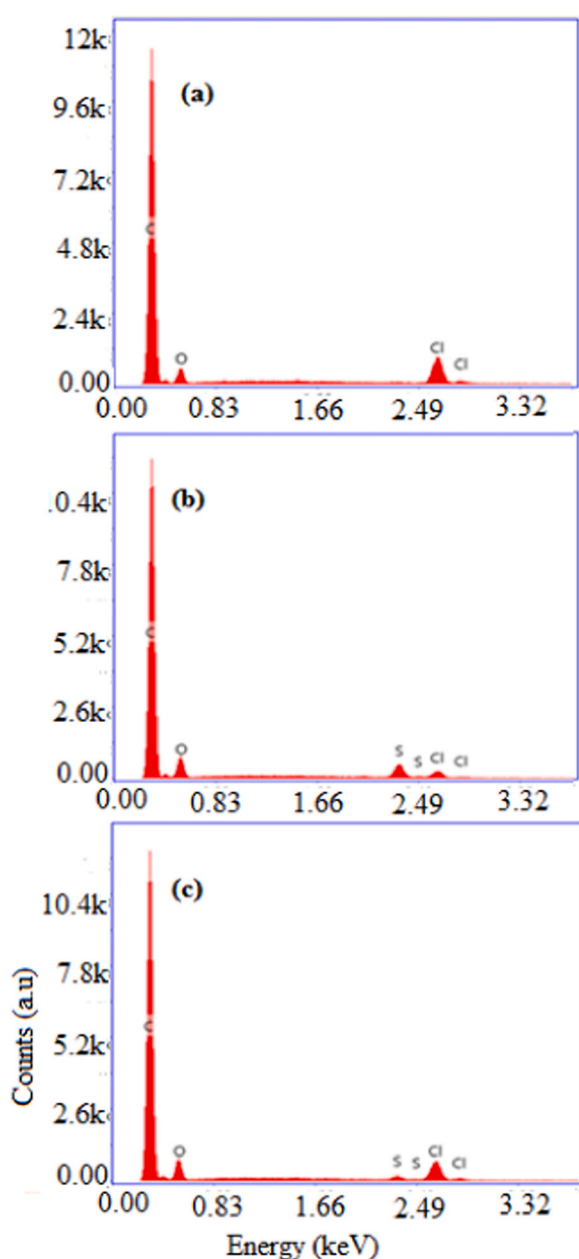


Fig. 4 – EDS spectra of AMX membrane, (a) pristine membrane; fouled membrane by 50 mg L^{-1} SDBS (b) without and (c) with AO-ED coupling.

Table 1 – Atomic percentage of chemical elements identified on the membrane surface by EDS.

Membrane conditions	Atomic %			
	C	O	Cl	S
Pristine membrane	91.61	8.11	0.28	0.00
Fouled membrane without AO-ED coupling	88.76	11.06	0.05	0.13
Fouled membrane in presence AO-ED coupling	88.87	10.91	0.19	0.03

the change in chloride ion concentration in the concentration compartment during the ED process. The solutions (SDBS + NaCl) fed into compartments D and C are identical. During the ED process coupled and uncoupled to the AO process, samples are taken and analyzed. The determination

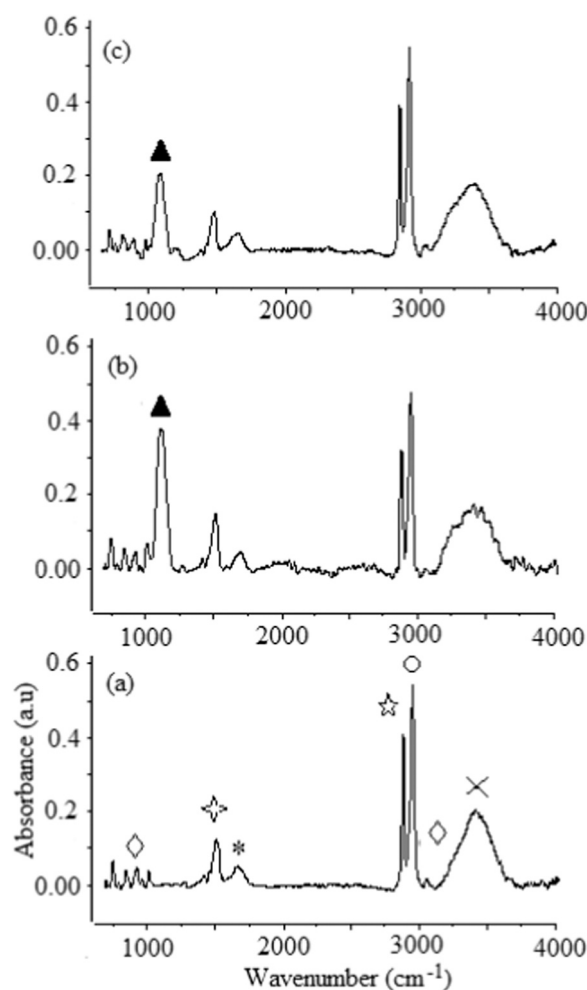


Fig. 5 – ATR-FTIR spectra of the AMX membrane: pristine membrane (a); fouled membrane without (b) and with (c) AO-ED coupling ($[\text{SDBS}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ N}$; $i_{(\text{AO})} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$). X: OH stretching vibration; o: CN stretching vibration; o- CH asymmetric stretching vibration; ☆ CH symmetric stretching vibration; *: C=C aromatic stretching, ◇ CH bending vibration, ▲: $-\text{SO}_3^-$ symmetric stretching vibration.

of the chloride ions concentration in the collected samples was carried out according to Mohr's method (Water quality, 2000).

3. Results and discussion

The first part of the results concerns the demonstration of the fouling of the AMX membrane by SDBS and the mitigation of the fouling by AO-ED coupling. With the aim of minimizing fouling by optimizing the experimental conditions for AO-ED coupling, the second part reports the results of the effect of certain operating factors on membrane fouling.

3.1. Properties of the AMX membrane and the solution with and without AO-ED coupling

Fouling tests of the AMX membrane were performed by observing the change in the morphological and structural properties of the membrane surface and its physical properties (electrical resistance) before and after its use in electro dialysis of a solution containing SDBS at 50 and

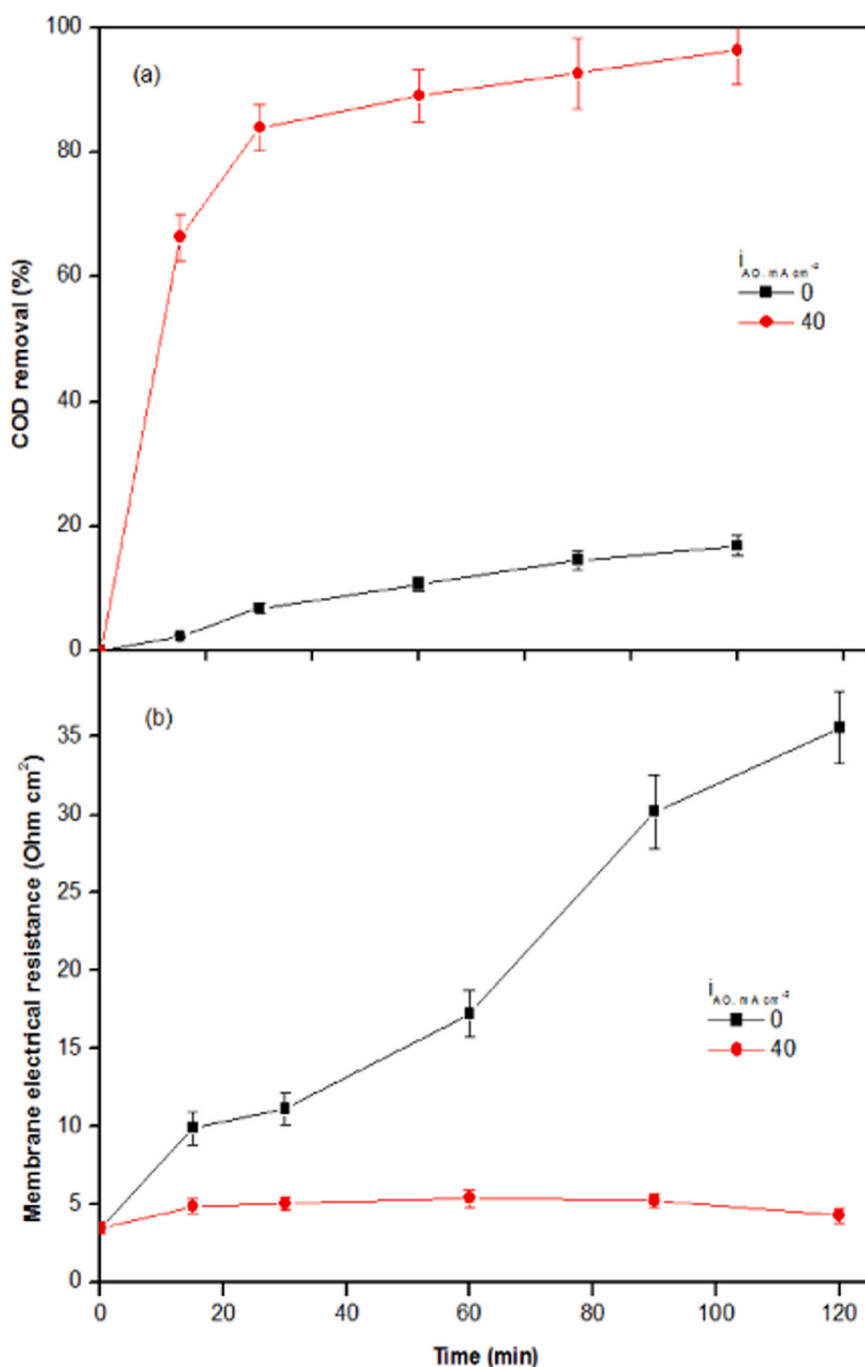


Fig. 6 – Change of (a) COD of SDBS solution and (b) membrane electrical resistance during electrodiolysis, (•) with ($i_{AO} = 40 \text{ mA cm}^{-2}$) and (■) without ($i_{AO} = 0 \text{ mA cm}^{-2}$) AO-ED coupling ([SDBS] = 50 mg L^{-1} , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ N}$, natural pH, $i_{AO} = 0$, 40 mA cm^{-2} , $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

300 mg L^{-1} . Furthermore, the effectiveness of AO-ED coupling in mitigating fouling was demonstrated by comparing the properties of the pristine membrane with those of membranes used in AO-coupled and non-AO-coupled electrodiolysis. In addition, the analysis of the feed solution composition provided information on the removal of the fouling agent (SDBS).

3.1.1. Membrane properties

3.1.1.1. Morphology and elementary composition of membrane surface. The morphology of the AMX membrane surface was observed using a Quanta 250 scanning electron microscopy spectrometer. Comparison of the surface condition of the pristine membrane (Fig. 3a) with those of

the membranes which were brought into contact with a solution containing 50 mg L^{-1} SDBS (Fig. 3b) and 300 mg L^{-1} SDBS (Fig. 3c) made it possible to demonstrate the fouling of the AMX membrane by SDBS. Indeed, compared to the surface of the pristine membrane which is flat and smooth (Fig. 3a), the fouled membrane surfaces by 50 mg L^{-1} (Fig. 3b) and 300 mg L^{-1} (Fig. 3c) show morphological changes. The formation of substance agglomerates at the membrane surface is more pronounced in the case of the 300 mg L^{-1} concentration of SDBS (Fig. 3c). The image of the membrane used in the AO-ED coupling for a 50 mg L^{-1} concentration in SDBS shows a surface less loaded with substance deposits (Fig. 3d). This means that the AO-ED coupling attenuates membrane fouling.

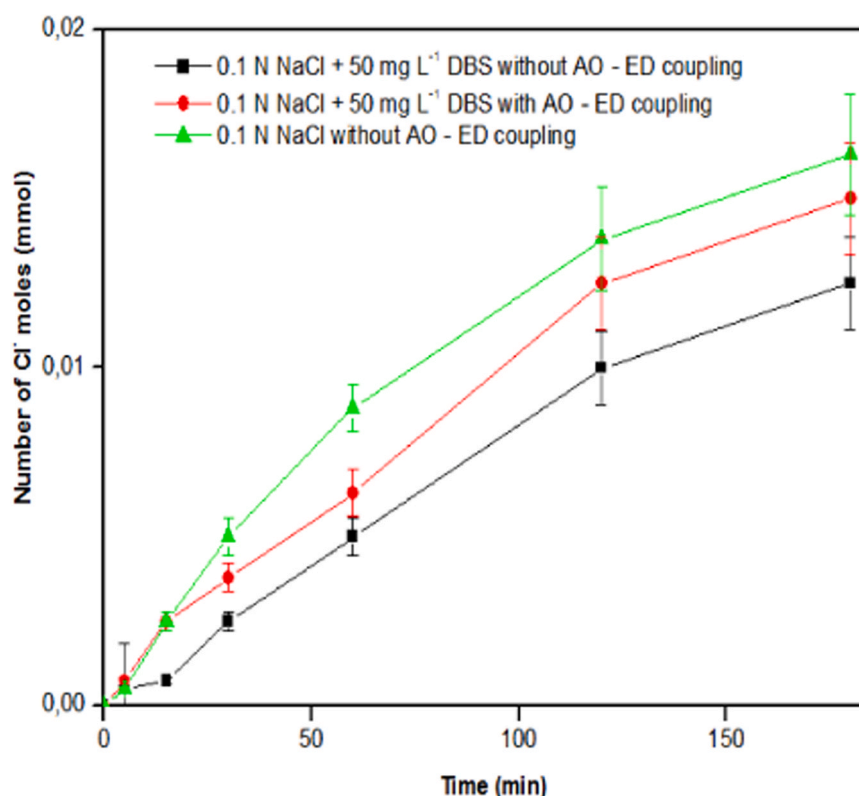


Fig. 7 – Number of moles of chloride transferred from the desalination compartment to the concentration compartment during the electrodesis of solution ($i_{AO} = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, natural pH, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

The three EDS spectra (Fig. 4a, b and c) show the presence of C, O and Cl. The chlorine comes from the membrane which has been previously put in the Cl^- form by the manufacturer. However, only the fouled membrane surface (b) with and (c) without AO-ED coupling showed the presence of sulfur. The presence of sulfur is probably due to the adsorption of DB-SO_3^- anions on the membrane surface. From the Table 1 of atomic percentages we notice, for sulfur, the following order: pristine membrane (0.00) < with coupling (0.03) < without coupling (0.13). This result confirms that the AO-ED coupling effectively attenuates the AMX membrane fouling.

3.1.1.2. Membrane surface structure. Characterization of the membrane surface structure was carried out by Attenuated total reflectance - Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) using a Nexus of Thermo-Electron TF-IR spectrometer operating in the range $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Fig. 5 shows the IR spectra of the AMX membrane (a) pristine membrane, fouled membrane (b) in the absence and (c) in the presence of AO-ED coupling. Note that between the three spectra there is not a large difference. The peaks observed for the pristine membrane (Fig. a) are also present in the spectra of Figs. b and c, such as the OH peaks at 3380 cm^{-1} , CN stretching vibration (3030 cm^{-1}), asymmetric (2920 cm^{-1}) and symmetric (2852 cm^{-1}) CH stretching vibration, aromatic stretching (1630 cm^{-1}), CH bending vibration (1470 cm^{-1}), CN stretching vibration 976 cm^{-1} . On the other hand, it was found that in spectra b and c a new peak appeared at 1073 cm^{-1} which would be attributed to the symmetric stretching vibration of the sulphonic groups. The existence of the sulphonic group is probably due to the adsorption of SDBS on the membrane surface. It can be seen that in the presence of the AO-ED coupling (Fig. 5c) the intensity of the

sulphonic group peak (indicated by \blacktriangle) is lower than that observed in the absence of the AO-ED coupling (Fig. 5b). This result means that the coupling attenuates the intensity of membrane fouling.

3.1.1.3. Membrane electrical resistance. The measurement of the IEM electrical resistance (R_m) is important in the study of membrane fouling. The increase R_m is a direct indicator of membrane fouling. In this work, during the electrodesis process, we measured R_m in the presence and absence of AO-ED coupling. The results (Fig. 6a) show that without AO-ED coupling R_m increases strongly during the process. After 120 min of process, R_m reaches approximately 37 ohm cm^2 . However, in the presence of the AO-ED coupling and for the same electrodesis duration R_m increases slightly from 3.50 to 5.08 ohm cm^2 . This result means that the AO-ED coupling significantly attenuates the AMX membrane fouling.

3.1.2. Solution properties

3.1.2.1. Mineralization and composition of the solution. In order to determine the efficiency of the AO-ED coupling in removing the SDBS responsible for membrane fouling, the solution COD was analyzed during electrodesis coupled and uncoupled to AO. Fig. 6b shows that during electrodesis not coupled to AO, the COD removal rate increases slightly and then reaches a pseudo plateau at about 12%. The existence of a 12% COD reduction in the absence of anodic oxidation of DBS was probably due to the adsorption of DBS anions on the membrane surface. However, with the AO-ED coupling, a strong mineralization of the solution was observed. Thus, after 120 min of treatment the mineralization of the solution is almost complete (93.39%). This high mineralization efficiency was responsible for the significant attenuation of membrane

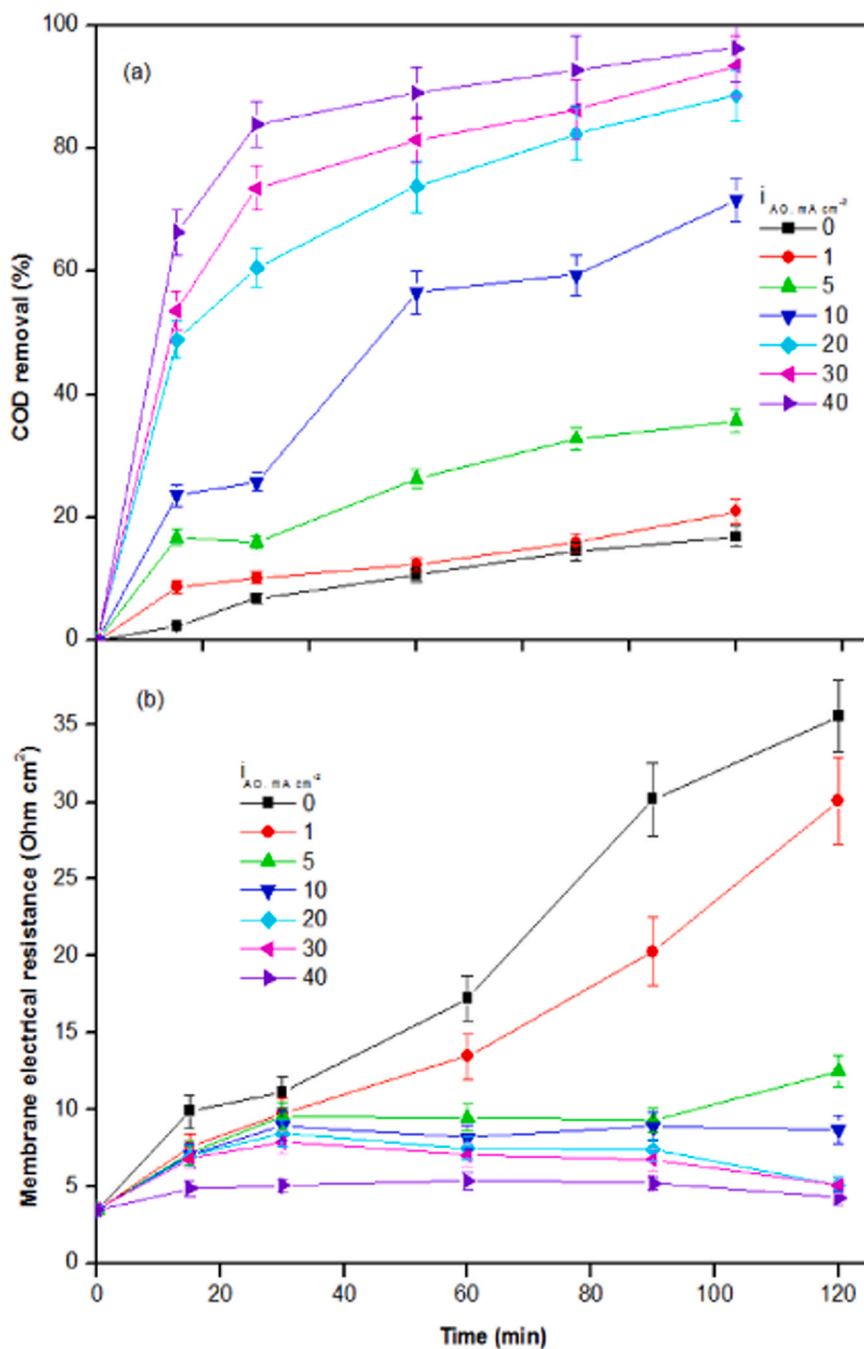


Fig. 8 – Effect of current density on a) solution mineralization and b) membrane electrical resistance ([SDBS] = 50 mg L⁻¹, [Na₂SO₄] = 0.1 N, natural pH, i_{AO} = 0–40 mA cm⁻², F = 80 mL min⁻¹).

fouling (R_m eight times lower than that observed without coupling (Fig. 6a)).

The composition of the solution was also analyzed by LC-MS for two samples taken after 1 and 2 h of AO-ED coupling process. For the first sample we identified two compounds which are SDBS and dodecanoic acid (C₁₂H₂₄O₂). However, for the second sample (2 h) no compounds were detected. The non-detection of benzene derivatives (BD) alongside carboxylic acids (CA) and SDBS molecules in the first sample is probably due to their less recalcitrant properties than the parent molecule (SDBS), i.e. BDs are destroyed more easily and quickly than CA and SDBS. Secondly, the non-detection of organic compounds after two hours of processing indicates the high efficiency of the anode in removing SDBS and the by-products formed.

3.1.2.2. Chloride ion transfer. Analysis of the transfer of small inorganic ions through an IEM in the presence of a fouling agent could provide information on the fouling state of the IEM. As chloride ions (Cl⁻) are present in different waters, including seawater and brackish water, it would be interesting to study the effect of the presence of SDBS on the transfer of Cl⁻ ions across the AMX membrane. In this experiment, the solution containing the NaCl + SDBS mixture circulates in a closed circuit between the reservoir and the desalination compartment. The concentration compartment is supplied with a 0.1 N Na₂SO₄ solution. Samples are taken at the outlet of the concentration compartment to analyze the chloride ions transferred through the AMX membrane.

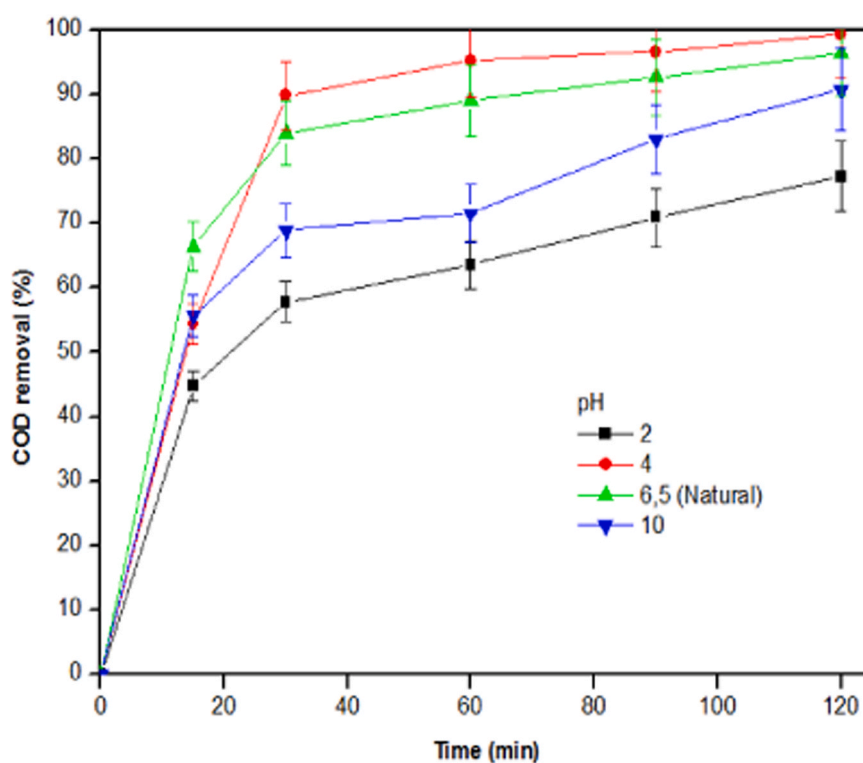


Fig. 9 – Effect of solution initial pH on mineralization efficiency ($[SDBS] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ N}$, $i_{\text{AO}} = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

Fig. 7 shows that after 180 min of electro dialysis in the absence of AO-ED coupling, the presence of SDBS in the solution decreases the number of Cl^- mmoles transferred from 163 to 115 mmol corresponding to a 29.45% reduction. However, in the presence of SDBS and AO-ED coupling the reduction in the number of Cl^- moles transferred is only 7.97%. The improvement in Cl^- ion transfer by the AO-ED coupling could be explained by the elimination of DBS^- anions which are competitive with Cl^- ions and responsible for the fouling of the AMX membrane.

3.2. Effect of operating parameters on the AMX membrane fouling

In order to optimize the mineralization efficiency of the SDBS solution and consequently to minimize the AMX membrane fouling, we investigated the effect of certain operating parameters on the COD removal of the solution and the electrical resistance of the AMX membrane.

3.2.1. Effect of current density

Current density is an important parameter in electrochemical processes. In AO, it regulates the amount of OH^- formed according to the reaction (1). Thus, during the AO-ED coupling experiments, different current densities in the range $1\text{--}40 \text{ mA cm}^{-2}$ were applied to the $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode of the AO cell. The experimental results (Fig. 8a) showed a two-stage increase in percentage COD removal with applied current density. The first stage (0–15 min) is fast and the second (15–120 min) is relatively slow.

Fig. 8b shows that the current density also has an effect on the electrical resistance of the AMX membrane. The higher the anodic oxidation current density, the lower the membrane resistance. It can be seen that the effect of current density becomes significant from the value of 5 mA cm^{-2} and

that at 40 mA cm^{-2} the electrical resistance of the membrane (4.32 ohm cm^2) is little different from the initial electrical resistance (3.5 ohm cm^2). This means that the application of a current density of 40 mA cm^{-2} completely prevents fouling of the AMX membrane. In the rest of this study, we applied a current density of 40 mA cm^{-2} .

3.2.2. Effect of initial pH Solution

The pH of the solution is an important factor that could affect the efficiency of electrochemical processes. Therefore, AO-ED coupling experiments at different solution pH (2, 4, 6.5 (natural pH) and 10) were performed. From Fig. 9 it can be seen that increasing the pH first from 2 to 4 generates an increase in the efficiency of mineralization, and then from 4 to 10 leads to a regression in efficiency. However, it should be noted that increasing the pH from 4 to 6.5 only leads to a slight decrease in the efficiency of mineralization. Indeed, after 120 min of the process, the COD removal rates recorded for pH 4 and 6.5 are 99.31% and 97.03% respectively. As there is no significant difference between the COD removal rates at pH 4 and 6.5, we consider the natural pH (6.5), which does not require neutralization of the treated solution, to be an optimal pH.

3.2.3. Effect of initial SDBS concentration

The concentration of organic compounds could also affect the performance of the electro-oxidation (EO) and ED processes. The effect of the initial SDBS concentration on the mineralization efficiency was investigated between 5 and 75 mg L^{-1} . From Fig. 10a, it can be seen that increasing the SDBS concentration in the range $5\text{--}75 \text{ mg L}^{-1}$ leads to the decrease of the mineralization efficiency of the AO-ED coupling from 99.38% to 85.25%. This effect is lower in the range $5\text{--}25 \text{ mg L}^{-1}$ and more pronounced in the range $50\text{--}75 \text{ mg L}^{-1}$.

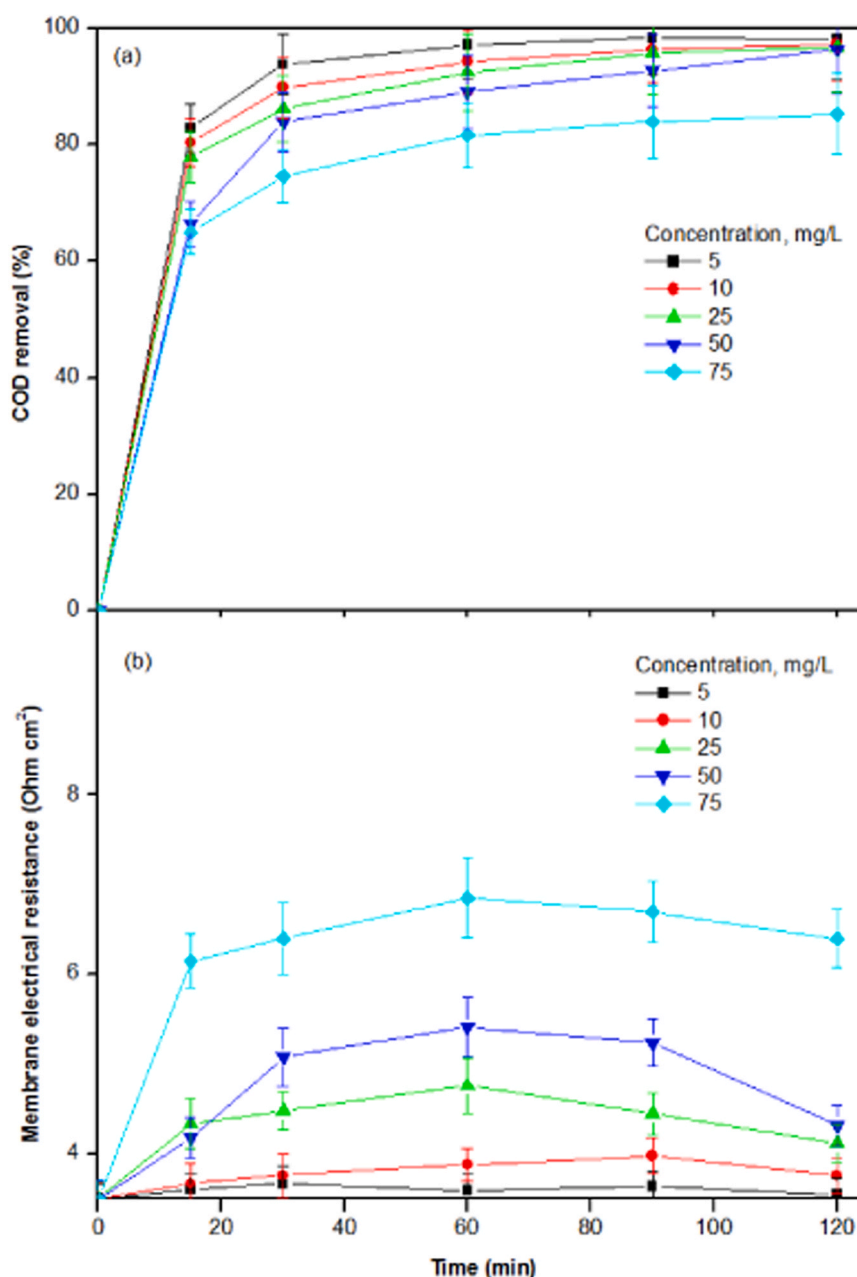


Fig. 10 – Effect of initial SDBS concentration on a) COD removal and b) membrane electrical resistance ($[SDBS] = 5\text{--}75\text{ mg L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 0.1\text{ N}$, natural pH, $i_{AO} = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $F = 80\text{ mL min}^{-1}$).

The decrease in mineralization efficiency with increasing SDBS concentration is probably due to the following reasons:

i1): A high concentration of SDBS produces a large amount of by-products on the anode surface and the slow diffusion of large molecules (by-products) to the solution mass delays the mass transfer of SDBS molecules to the anode surface.

i2): Increasing the concentration of SDBS leads to a decrease in the OH/SDBS numerical ratio and consequently a decrease in the probability of encounter between OH and SDBS.

From Fig. 10b, it can be seen that the concentration of SDBS has an effect on the electrical resistance of the membrane, the higher the concentration, the higher the electrical resistance. The increase in membrane electrical resistance with SDBS concentration is due to the enhanced adsorption of SDBS on the membrane surface and the competition of DBS^- anions with sulphate anions. Fig. 10b also shows that except for the R_m value of 6.5 ohm cm^2 recorded after

120 min of processing for the highest concentration of SDBS (75 mg L^{-1}), the increase in R_m to 3.6, 3.7, 4.1, and 4.3 ohm cm^2 observed with the other concentrations studied ($5, 10, 25$ and 50 mg L^{-1}) is insignificant. This result means that for concentrations equal to or lower than 50 mg L^{-1} , the AO-ED coupling completely prevents fouling of the electro dialysis membrane.

3.2.4. Effect of the supporting electrolytes nature

The supporting electrolyte plays a major role in improving the electrical conductivity of the solution. Many studies have shown that the nature of the supporting electrolyte strongly affects the EO effectiveness (Palma-Goyes et al., 2018; Barbari et al., 2018). In order to investigate the effect of the supporting electrolyte nature on the mineralization efficiency and fouling of the AMX membrane, we applied three different supporting electrolytes (sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium chloride ($NaCl$) and sodium carbonate (Na_2CO_3)) under

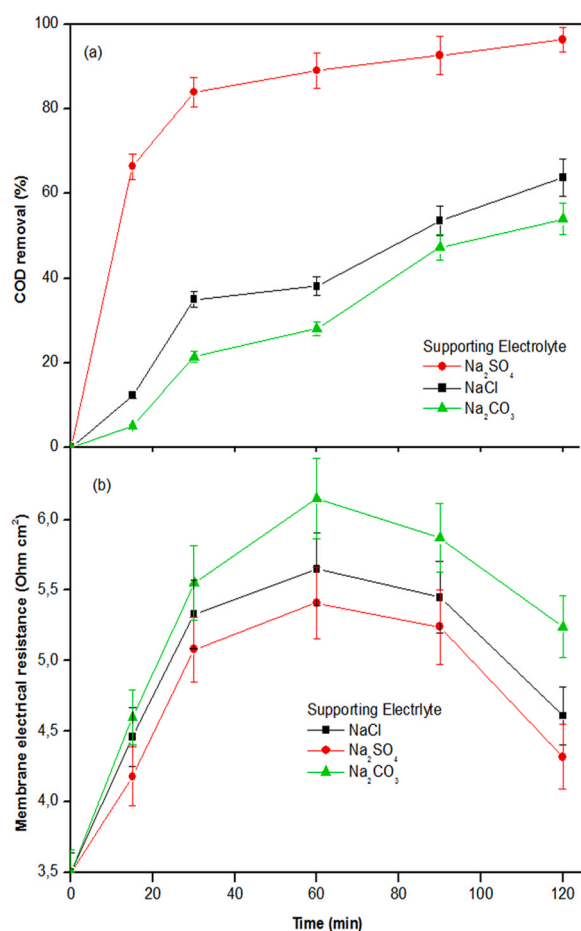


Fig. 11 – Effect of supporting electrolyte nature on a) DCO removal and b) electrical resistance of the AMX membrane in presence AO-ED coupling ($[SDBS] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{supporting electrolyte}] = 0.1 \text{ N}$, natural pH, $i_{AO} = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $F = 80 \text{ mL min}^{-1}$).

the same operating conditions. Fig. 11a clearly shows that the efficiency of mineralization depends on the nature of the supporting electrolyte. Indeed, the order of efficiency recorded after 120 min of electrolysis was as follows Na_2SO_4 (96.27 %) > NaCl (63.81 %) > Na_2CO_3 (53.95 %). The high efficiency of Na_2SO_4 was probably due to the formation at the anode of the persulfate ion (Eq. 3) which is a strong oxidant (Barbari et al., 2018) capable of degrading SDBS molecules. However, the low efficiency of HCl and H_2CO_3 compared to Na_2SO_4 could be attributed to the scavenging of $\cdot\text{OH}$ radicals by chloride and carbonate ions (Fan et al., 2010; Souza et al., 2014).



In the case of NaCl , SDBS is oxidized directly at the anode and indirectly by the species resulting from the oxidation of Cl^- ions at the anode (Eqs. 4–6).



The effect of the nature of the supporting electrolyte on the electrical resistance of the membrane is shown in

Fig. 11b. The variation curves have three stages: during the first stage (30 min) there is a rapid increase in resistance, then during the second stage (60 min) a slight increase with a tendency to a plateau, followed (third stage, 30 min) by a relatively rapid decrease. Delimi et al. (1995) observed a similar result and explained the increase in electrical resistance of the membrane by the decrease in the ionic fraction of Cl^- ions in solution compared to that of benzene sulphonate anions. In our case, we attribute the trend in R_m to the evolution of two phenomena on the surface and inside the membrane during the ED process. These two phenomena are the adsorption of DBS^- anion on the membrane surface and the electrotransport competition between the inorganic anion (Cl^- , SO_4^{2-} or CO_3^{2-}) and the organic anion (DBS^-) across the membrane." These two processes are strongly dependent on the DBS^- concentration in solution. Indeed, during the first period the SDBS concentration is relatively high which leads to a rapid increase in the adsorption of the DBS^- anion on the membrane surface and consequently an increase in the membrane resistance, then, when the concentration of SDBS decreases significantly due to its removal by AO, the rate of DBS^- anions adsorption also decreases. Finally, in the third step, the sharp decrease in SDBS concentration in solution initiates the process of SDBS desorption from the membrane surface to the solution, resulting in a decrease in membrane resistance. The membrane electrical resistance values measured after 120 min of electrolysis in the presence of different supporting electrolytes (Na_2SO_4 (4.32 ohm cm^2) < NaCl (4.81 ohm cm^2) < Na_2CO_3 (5.89 ohm cm^2)) reveal that the use of the supporting electrolyte Na_2SO_4 leads to the lowest membrane fouling.

4. Conclusion

This study demonstrated that fouling of the AMX membrane can be mitigated by coupling electro dialysis to anodic oxidation. SEM images of the surface clearly showed membrane fouling layers especially at high SDBS concentrations. EDS and FTIR-ATR spectra confirmed the presence of SDBS on the membrane surface. The presence of SDBS in the solution leads to an increase in the electrical resistance of the membrane by more than 10 times in the absence of AO-ED coupling and 1.5 times in the presence of AO-ED coupling. It was shown that by combining anodic oxidation with electro dialysis, the presence of SDBS on the membrane surface, the membrane resistance and the COD of the solution are significantly lowered and the transfer of chloride ions through the AMX membrane is improved.

Furthermore, the study of the effect of some operating parameters on the mineralization and the electrical resistance of the membrane showed that the mineralization efficiency increases with the increase of the current density and presents an optimum at natural pH. On the other hand, the effect of SDBS concentration on COD removal was found to be negative. It was also found that the efficiency of mineralization depends strongly on the nature of the supporting electrolyte and decreases in the following order: Na_2SO_4 > NaCl > Na_2CO_3 . Finally, it can be concluded that the combination of AO with ED prevents and controls fouling of the anion exchange membrane by organics.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This study was carried out in the framework of the preparation of a doctoral thesis (Doctoral student: L. Allat) in one of the laboratories of the University Badji Mokhtar Annaba affiliated to the Ministry of Higher Education and Scientific Research. Therefore, there is no specific party that funded this research.

References

- Abid, H.S., Johnson, D.J., Hashaikeh, R., Hilal, N., 2017. A review of efforts to reduce membrane fouling by control of feed spacer characteristics. *Desalination* 420, 384–402 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.019>.
- Alnajjar, H., Tabatabai, A., Alpatova, A., Leiknes, T., Ghaffour, N., 2021. Organic fouling control in reverse osmosis (RO) by effective membrane cleaning using saturated CO₂ solution. *Sep. Purif. Technol.* 264, 118410. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118410>
- An, H., Li, Q., Tao, D., Cui, H., Xu, X., Ding, L., Sun, L., Zhai, J., 2011. The synthesis and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes: the influence of morphology caused by different electrochemical deposition time. *Appl. Surf. Sci.* 258, 218–224 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.034>.
- Aquino, J.M., Irikura, K., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., Biaggio, S.R., 2010. A comparison of electrodeposited Ti/PbO₂ and Ti-Pt/PbO₂ anodes in the electrochemical degradation of the Direct Yellow 86. *Quim. Nova* 33, 2124–2129 <https://doi.org/10.1590/S0100-404220100001000023>.
- Arnal, J.M., García-Fayos, B., Sancho, M., 2011. Membrane Cleaning, in: R. Y. Ning, R.Y. (ed.), *Expanding Issues in Desalination*, InTech, Rijeka, 63–86, <https://doi.org/10.5772/19760>.
- Barbari, K., Delimi, R., Benredjem, Z., Saaidia, S., Djemel, A., Chouchane, T., Oturan, N., Oturan, M.A., 2018. Photocatalytically-assisted electrooxidation of herbicide fenuron using a new bifunctional electrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti/Ti/TiO₂. *Chemosphere* 203, 1–10 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.126>.
- Brillas, E., Baños, M.Á., Skoumal, M., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., 2007. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 68, 199–209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.038>
- Chang, X., Lin, T., Mo, J., Xu, H., Tao, H., Liu, W., 2022. Coagulation combined with ultraviolet irradiation activated sodium percarbonate as pretreatment prior to ultrafiltration: Analysis of free radical oxidation mechanism and membrane fouling control. *Chemosphere* 287, 132049. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132049>
- Clematis, D., Panizza, M., 2021. Application of boron doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters. *Curr. Opin. Electrochem.* 30 <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100844>. 100844.
- Dau, W.R.W., 2004. Rate-based design of non-fouled cross-flow hollow-fibre membrane modules for hyperfiltration. *Chem. Eng. Res. Des.* 8, 993–998 <https://doi.org/10.1205/0263876041580721>.
- Delimi, R., Sandeaux, J., Sandeaux, R., Gavach, C., 1995. Properties of an anion exchange membrane in contact with aqueous solutions of sodium chloride and sodium benzene carboxylate or benzenesulfonate. *J. Membr. Sci.* 103, 83–94. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00310-U](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00310-U)
- Delimi, R., Sandeaux, J., Sandeaux, R., Pourcelly, G., 2000. Propriétés de transport de membranes échangeuses d'anions en présence d'ions organiques. Partie II. Influence de la taille de la chaîne aromatique. *C. R. Acad. Sci. Paris Série IIC Chim. Chem.* 3, 861–866. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01204-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01204-4)
- Du, X., Yang, W., Zhao, J., Zhang, W., Cheng, X., Liu, J., Wang, Z., Li, G., Liang, H., 2019. Peroxymonosulfate-assisted electrolytic oxidation/ coagulation combined with ceramic ultrafiltration for surface water treatment: Membrane fouling and sulfamethazine degradation. 779–78. *J. Clean. Prod.* 235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.035>
- Du, Z., Ji, M., Li, R., 2021. Enhanced membrane fouling control and trace organic compounds removal during microfiltration by coupling coagulation and adsorption in an electric field. *Sci. Total Environ.* 795, 148830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148830>
- El-Ghenymy, A., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Sirés, I., Lluís Cabot, P., Brillas, E., 2014. Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. *Electrochem. Acta* 130, 568–576. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.066>
- Enfrin, M., Lee, J., Fane, A.G., Dumée, L.F., 2021. Mitigation of membrane particulate fouling by nano/microplastics via physical cleaning strategies. *Sci. Total Environ.* 788, 147689. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147689>
- Escalona, A.I., Fortuny, A., Stüber, F., Bengoa, C., Fabregat, A., Font, J., 2014. Fenton coupled with nanofiltration for elimination of Bisphenol. *Desalination* 345, 77–84 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.024>.
- Fan, Y., Ai, Z., Zhang, L., 2010. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 176, 678–684. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.085>
- Ganiyu, S.O., van Hullebusch, E.D., Cretin, M., Esposito, G., Oturan, M.A., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical. *Sep. Purif. Technol.* 3, 891–914 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>.
- Grebnyuk, V.D., Chebotareva, R.D., Peters, S., Linkov, V., 1998. Surface modification of anion-exchange electro-dialysis membranes to enhance anti-fouling characteristics. *Desalination* 115, 313–329. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00051-4)
- Hansima, M.A.C.K., Makehelwala, M., Jinadasa, K.B.S.N., Wei, Y., Nanayakkara, K.G.N., Herath, A.C., Weerasooriya, R., 2021. Fouling of ion exchange membranes used in the electro-dialysis reversal advanced water treatment: a review. *Chemosphere* 263, 127951 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127951>.
- Hizam, S.M., Bilad, M.R., Hadi Nordin, N.A., Sambudi, N.S., Hakim Wirzal, M.D., Yusof, N., Klaysom, C., Jaafar, J., 2021. Inclined forward osmosis module system for fouling control in sustainable produced water treatment using seawater as draw solution. *J. Water Process Eng.* 40, 101752. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101752>
- Huang, J., Luo, J., Chen, X., Feng, S., Wan, Y., 2021. New insights into effect of alkaline cleaning on fouling behavior of polyamide nanofiltration membrane for wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 780, 146632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146632>
- Jutaporn, P., Cory, R.M., Singer, P.C., Coronell, O., 2021. Efficacy of selected pretreatment processes in the mitigation of low-pressure membrane fouling and its correlation to their removal of microbial DOM. *Chemosphere* 277, 130284 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130284>.
- Khongnakorn, W., Bootluck, W., Jutaporn, P., 2020. Surface modification of FO membrane by plasma-grafting polymerization to minimize protein fouling. *J. Water Process Eng.* 38, 101633. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101633>

- Lanzalaco, S., Sirés, I., Galia, A., Sabatino, M.A., Dispenza, C., Scialdone, O., 2018. Facile crosslinking of poly(vinylpyrrolidone) by electro-oxidation with IrO₂-based anode under potentiostatic conditions. *J. Appl. Electrochem* 48, 1343–1352 <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1237-8>.
- Li, X., Jin, X., Zhao, N., Angelidaki, I., Zhang, Y., 2017. Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell. *Bioresour. Technol.* 228, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.114>
- Liang, P., Rivallin, M., Cerneaux, S., Lacour, S., Petit, E., Cretin, M., 2016. Coupling cathodic Electro-Fenton reaction to membrane filtration for AO7 dye degradation: A successful feasibility study. *J. Membr. Sci.* 510, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.071>
- Llanos, J., Raschitor, A., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2018. Exploring the applicability of a combined electro-dialysis/electro-oxidation cell for the degradation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid. *Electrochim. Acta* 269, 415–421 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.153>.
- Mansas, C., Mendret, J., Brosillon, S., Ayril, A., 2020. Coupling catalytic ozonation and membrane separation: a review. *Sep. Purif. Technol.* 236, 116221 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116221>.
- Merino-Garcia, I., Velizarov, S., 2021. New insights into the definition of membrane cleaning strategies to diminish the fouling impact in ion exchange membrane separation processes. *Sep. Purif. Technol.* 277, 119445. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119445>
- Mikhaylin, S., Bazinet, L., 2016. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. *Adv. Colloid Interface Sci.* 229, 34–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.006>
- Mu, S., Sun, D., Wang, J., Zhang, H., 2021. Characterizing the roles of pretreatment methods for model suspensions in the membrane fouling process: the case yeast kaolin. *Chemosphere* 273, 129621. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129621>
- Naddeo, V., Borea, L., Belgiorno, V., 2015. Sonochemical control of fouling formation in membrane ultrafiltration of wastewater: effect of ultrasonic frequency. *J. Water Process Eng.* 8, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.005>
- Nam, W., Woo, K., Han, G.Y., 2009. Photooxidation of anionic surfactant (Sodium Lauryl Sulfate) in a three-phase fluidized bed reactor using TiO₂/SiO₂. *Photocatal. J. Indus. Eng. Chem.* 15, 348–353. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.11.006>
- Palma-Goyes, R.E., Silva-Agredo, J., Vazquez-Arenas, J., Romero-Ibarra, L., Torres-Palma, R.A., 2018. The effect of different operational parameters on the electrooxidation of Indigo Carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 3010–3017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.035>
- Panizza, M., Cerisola, G., 2007. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Appl. Catal. B: Environ.* 75, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.001>
- Panizza, M., Cerisola, G., 2010. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 1: anodic oxidation with diamond and lead dioxide anodes J. *Electroanal. Chem.* 638, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.11.003>
- Panizza, M., Sirés, I., Cerisola, G., 2008. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide. *J. Appl. Electrochem* 38, 923–929. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9497-3>
- Park, H.M., Yoo, J., Taek Lee, Y., 2019. Improved fouling resistance for RO membranes by a surface modification method. *J. Ind. Eng. Chem.* 76, 344–354 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.059>.
- Quiroz, M.A., Reyna, S., Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., 2005. Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes. *Appl. Catal. B: Environ.* 59, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.009>
- Rahmawati, R., Bilad, M.R., MatNawi, N.I., Wibisono, Y., Suhaimi, H., Shamsuddin, N., Arahman, N., 2021. Engineered spacers for fouling mitigation in pressure driven membrane processes: progress and projection. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106285. <https://doi.org/10.1016/j.jee.2021.106285>
- Raschitor, A., Llanos, J., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2017. Novel integrated electro-dialysis/electro-oxidation process for the efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere* 182, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.153>
- Souza, F.L., Aquino, J.M., Irikura, K., Miwa, D.W., Rodrigo, M.A., Motheo, A.J., 2014. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/β-PbO₂ anode. *Chemosphere* 109, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.018>
- Velasco, C., Ouammou, M., Calvo, J.I., Hernández, A., 2003. Protein fouling in microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure for different pH. *J. Colloid Interface Sci.* 266, 148–152. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00613-1](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00613-1)
- Wan, Y., Xie, P., Wang, Z., Wang, J., Ding, J., Dewil, R., Van der Bruggen, B., 2021. Application of UV/chlorine pretreatment for controlling ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by different natural organic fractions. *Chemosphere* 263, 127993 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127993>.
- Wang, M., Xu, Z., Hou, Y., Li, P., Sun, H., Niu, Q.J., 2020. Photo-Fenton assisted self-cleaning hybrid ultrafiltration membranes with high-efficient flux recovery for wastewater remediation. *Sep. Purif. Technol.* 249, 117159. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117159>
- Wang, Z., Wan, Y., Xie, P., Zhou, A., Ding, J., Wang, J., Zhang, L., Wang, S., Zhang, T.C., 2019. Ultraviolet/persulfate (UV/PS) pretreatment of typical natural organic matter (NOM): Variation of characteristics and control of membrane fouling. *Chemosphere* 214, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.049>
- Water quality - Determination of chlorides - Chlorides are determined by Mohr's method, which consists of a silver nitrate titration with chromate as indicator (NF ISO 9297 February 2000 / T90-014).
- Wua, D., Zhoua, C., Lua, G., Zhoua, Y., Shen, Y., 2019. Simultaneous membrane fouling mitigation and emerging pollutant benzophenone-3 removal by electro-peroxone process. *Sep. Purif. Technol.* 227, 115715. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115715>.
- Xia, L., Vemuri, B., Gadhamshetty, V., Kilduff, J., 2020. Poly(ether sulfone) membrane surface modification using nor-epinephrine to mitigate fouling. *J. Membr. Sci.* 598, 117657. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117657>
- Xing, J., Du, L., Quan, X., Luo, X., Snyder, S.A., Liang, H., 2021. Combining chlor(am)ine-UV oxidation to ultrafiltration for potable water reuse: promoted efficiency, membrane fouling control and mechanism. *J. Membr. Sci.* 635, 119511. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119511>
- Xue, W., Jian, M., Lin, T., Ma, B., Wu, R., Li, X., 2020. A novel strategy to alleviate ultrafiltration membrane fouling by rotating membrane module. *Chemosphere* 260, 12753 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127535>.
- Zhao, Z., Shi, S., Cao, H., Li, Y., Van der Bruggen, B., 2019. Comparative studies on fouling of homogeneous anion exchange membranes by different structured organics in electro-dialysis. *J. Environ. Sci.* 77, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.07.018>

Annexe 2 : Communications

Liste des Communications

6 Mars, 2024	Présentation de Poster « Etude d'encrassement d'une membrane échangeuse d'anion par procédés d'oxydation avancée « oxydation anodique » -GCPIESD 2024, Annaba
15-17 Décembre, 2024	Présentation de Poster « Etude the depollution of aqueous effluent by coupling electrodialysis to electrochemical oxidation » -1st-ICRAMPCS 2024, Constantine - Algeria