

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE



DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

En vue de l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option : Chimie

Thème

Traitement Des Eaux Polluées Et Des Lixiviats Par Des Membranes En Céramique Modifiées Par Des Oxydes

Présentée par : Mr. ASLIBoubekeur

Soutenue le : 06 /04/ 2021 devant le jury composé de :

Président :	Mr A. Belhakem	Professeur	U.A.I. B de Mostaganem
Examineur :	Mr M.Debdab	Professeur	U .I.K de Tiaret
Examineur :	Mr A. Baba Ahmed	MCA	C.U. de Relizane
Encadrant :	Mr A. Belouatek	Professeur	U.A.I.B de Mostaganem

Remerciements

*Tout d'abord, je tiens à remercier **ALLAH** Tout Puissant pour toutes les merveilles qu'il fait dans ma vie et pour m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **BELOUATEK Aissa**, Professeur à l'U.A.I.B Mostaganem, qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail, pour ses aides précieuses qui ont judicieusement éclairés mon chemin vers l'aboutissement et la réussite de la concrétisation de ma thèse de Doctorat.*

*Je profite de l'occasion de la présentation de ce travail pour exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **BELHAKEM Ahmed**, Professeur à l'U.A.I. B Mostaganem, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens également à présenter ma profonde gratitude Monsieur **Debdab Mansour**, Professeur à l'U.I. κ Tiaret et Monsieur **Baba Ahmed Abderezak** Maître de Conférences (A) au C.U de Relizane, d'avoir accepté de juger ce modeste travail.*

*J'adresse également mes plus grands remerciements au, Docteur **CHOUGUI AËK**, Maître de Conférences (A) à l'U.I. κ Tiaret, pour son aide, son accompagnement et son éclairage technique. Je lui dois les remerciements les plus sincères.*

Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années de recherches et d'études.

Résumé

Traitement Des Eaux Polluées Et Des Lixiviats Par Des Membranes En Céramique Modifiées Par Des Oxydes

L'objectif assigné à ce travail est d'élaborer des membranes en céramiques et les modifier par des oxydes et puis les valoriser en traitant des eaux polluées. Tels que des solutions colorées, et des eaux provenant de la station d'épuration des eaux usées d'AMMI moussa et le rejet de l'unité de BCR wilaya de Relizane. Ainsi que le lixiviat qui provient du site d'enfouissement technique de Sidi Abed wilaya de Tiaret.

Trois membranes ont été élaborées au sein de notre laboratoire (ASM, AS01 et AS02). Les membranes sont à base de kaolin (argile local), et la modification est faite par l'ajout d'oxyde d'alumine à différentes concentration, ces membranes sont ensuite caractérisées par les différentes technique de caractérisation structurales (Drx,Atg,Dsc,Xps ..). Les membranes sont ensuite utilisées dans le traitement des différentes solutions polluées.

Les résultats de la filtration ont conduit à une rétention complétée ou supérieurs à 95% de certains métaux (plomb, phosphates, zinc et chrome) en utilisant la membrane améliorées AS02. Le taux d'abattement de la DCO varie selon le type de l'effluent traité et de la membrane utilisée. Les membranes synthétisées sont un moyen très efficace pour l'élimination des nitrites et des nitrates. On a enregistré des taux d'abattements allant de 95% à 99% en utilisant les trois membranes pour le lixiviat ainsi que pour les eaux usées de la station d'épuration des eaux usées.

Ces résultats nous motivent à reconsidérer les technologies membranaires avancées pour le traitement simultané de l'eau et la production d'énergie à partir des eaux usées.

Mots-clés :Ultrafiltration ;Rétention ;DCO, membrane, céramique,

Summary

Treatment of polluted water and leachate by ceramic membranes modified by oxides

The objective assigned to this work is to develop ceramic membranes and modify them with oxides and then enhance them by treating polluted water such as colored solutions, and water from the wastewater treatment plant of 'AMMI foamed and the rejection of the BCR unit wilayaof Relizane, as well as the leachate that comes from the technical landfill site of Sidi Abed wilaya of Tiaret.

Three membranes have been developed in our laboratory (ASM, AS01 and AS02), the membranes are based on kaolin (local clay), and the modification is made by adding alumina oxide at different concentrations, these membranes are then characterized by the different structural characterization techniques (Drx, Atg, Dsc, Xps ..). The membranes are then used in the treatment of the various polluted solutions.

The results of the filtration led to a complete or greater retention of 95% of certain metals (lead, phosphates, zinc and chromium) using the improved membrane AS02. The COD abatement rate depends on the membrane used and the type of effluent treated. Synthetic membranes are a very effective way to remove nitrites and nitrates. Abatement rates ranged from 95% to 99% using all three membranes for leachate and wastewater from the wastewater treatment plant.

These results motivate us to revisit advanced membrane technologies for the simultaneous treatment of water and the production of energy from wastewater.

Keywords :Ultrafiltration ; Retention; COD, membrane, ceramic,

ملخص

معالجة المياه الملوثة وعصارة النفايات بأغشية السيراميك المعدلة بالأوكسيد

الهدف من هذا العمل هو تطوير أغشية خزفية وتعديلها بأكاسيد ومن ثم تميمها بمعالجة المياه الملوثة مثل المحاليل الملونة والمياه المستعملة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي عمي موسى ومخلفات استعمالها لوحدة BCR ولاية غليزان ، وكذلك العصارة التي تأتي من موقع المكب الفني سيدي عابد بولاية تيارت .

تم تطوير ثلاثة أغشية في مختبرنا (ASM و AS01 و AS02) ، وتعتمد الأغشية على الكاولين (الطين المحلي) ، ويتم التعديل بإضافة أكسيد الألومينا بتركيزات مختلفة ، ثم تمييز الأغشية من خلال تقنيات التوصيف الهيكلية المختلفة (Drx ، Atg ، Dsc ، Xps ، إلخ). وبعدها استخدام هاته الأغشية في معالجة مختلف المحاليل الملوثة.

أدت نتائج الترشيح إلى احتفاظ كامل أو أكبر من 95% من بعض المعادن (الرصاص والفسفات والزنك والكروم) باستخدام الغشاء المُحسَّن AS02 ، ويختلف معدل تخفيف الطلب الكيميائي على الأوكسجين وفالنوعية المخلفات السائلة المعالجة وطبيعة الأغشية المستعملة، الترشيح الغشائي وسيلة فعالة للغاية لإزالة النيتريت والنترات، وقد تم تسجيل معدلات اختزال تتراوح من 95% إلى 99% باستخدام الأغشية الثلاثة بعد ترشيح مياه الصرف من محطة معالجة مياه الصرف الصحي وعصارة النفايات

هذه النتائج تحفزنا على إعادة النظر في تقنيات الأغشية المتقدمة للمعالجة المتزامنة للمياه وإنتاج الطاقة من مياه الصرف الصحي.

ABREVIATION

ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
TEOS	Tetraethylorthosilicate
3-MPTS	3-Mercaptopropyltriméthoxysilane85%
AMS	Membrane filtration 01
AS01	Membrane filtration 01 activée
AS02	Membrane filtration double couche alumine
MWCO	Masse Moléculaire (Cut-Off)
DCO	Demande chimique en Oxygène
BM	Bleu de Méthylène
RN	Rouge neutre
AO7	Acide orange 7
RC	Rouge de cresol
OI	Osiose inverse
NF	Nano filtration
MF	microfiltration
UF	ultra-filtration

Table des matières

Introduction Générale.....	5
Chapitre I.....	8
Eaux Usée, Lixiviat, Caractéristiques Et Épuration	8
I.1. Protection et gestion des ressources en eau	9
I.2. Recyclage des eaux	10
I.3. Les différents types d'eaux usées.....	12
I.3.1 Eaux usées domestiques.....	12
I.3.2 Pollution agricole.....	12
I.3.3. Pollution industrielle.....	13
I.3.4. Le lixiviat.....	13
I.4. NOTION DE POLLUTION	14
I.5. VARIABILITÉ DES POLLUTIONS	15
I.6. Principaux polluants rencontrés dans les eaux usées	17
I.7.Impacts des polluants dans les effluents d'eaux usées	18
I.7.1. Effets de l'azote et du phosphore.....	18
I.7.2. Effets des hydrocarbures.....	19
I.7.3. Effets des métaux lourds.....	20
I.7.4. Effets des déchets organiques et des déstrubteurs endocriniens.....	21
I.8. Notion de norme	22
I.9. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées.....	24
I.9.1. Choix d'un procédé de décontamination.....	24
I.9.2. Schéma général du traitement des eaux usées.....	24
I.9.3. Avantages et inconvénients des principales méthodes de traitement des eaux	26
I.9.4. Techniques émergentes de finition.....	29
Chapitre II	31
Les Membranes dans le traitement des eaux usées	31
II.1. Introduction	32
II.2. Théorie des membranes	33
II.2.1 Définition et structure de la membrane.....	33
II.2.2 Principes de la membrane.....	34
II.3. Techniques de séparation membranaire dans l'industrie	40
II.3.1. Systèmes d'ultrafiltration et de microfiltration	42
II.3.2. Systèmes d'osmose inverse et de nanofiltration.....	44
II.3.3. Systèmes d'osmose directe.....	45
II.4 Opérations membranaires dans La gestion des eaux usées.....	45
II.4.1 Systèmes membranaires intégrés (SMI)	46
II.5. Application des procédés membranaires dans le traitement des eaux	48
II.5.1. Industries alimentaires	49
II.5.2. Industries des pâtes et papiers.....	49
II.5.3. Industrie de textile	49
II.5.4. Industries de la blanchisserie	50

II.5.5 Les lixiviats des sites d'enfouissement techniques.....	50
II.6 Développement industriel de modules membranaires	51
II.6.1. Modules à membrane conventionnels.....	51
II.7. Conclusion.....	54
Chapitre III.....	56
Matériels et méthodes	56
III.1. Procédés et techniques appliquée pour l'élaboration des membranes.	57
III.1.1. Composition de la matière première argileuse.	57
III.1.2. Préparation de la barbotine.....	59
III.1.3 Mesure de la viscosité de la barbotine.....	59
III.1.4 Moulage par coulage	59
III.1.5. Séchage	60
III.1.6. Cuisson.....	60
III.1.7. Étude du retrait et d'adsorption	62
III.1.8. Amélioration et activation du support	62
III.2. Mesure des paramètres globaux	64
III.2.1. Mesure de pH	64
III.2.2. Spectrophotométrie UV-visible.....	64
III.2.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO)[128]	65
III.2.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [128].....	67
III.2.5. Dosage des nitrites[128].....	68
III.2.6. Spectrométrie d'absorption atomique	69
III.3. Application des membranes dans le traitement de lixiviat	70
III.3.1 Prélèvement de l'échantillon	70
III.3.2 Conservation des échantillons	71
III.3.3. Test de filtration de lixiviat par les membranes en céramique	71
III.4. Pilote de filtration.....	72
Chapitre IV	75
Caractérisation structurales des membranes.....	75
IV.1. Caractérisation structurales	76
IV.1.1. Analyse thermique (TG-DTA).....	76
IV.1.2. Analyse thermique (ATG-DSC).....	77
IV.1.3. Diffraction des rayons X	78
IV.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	79
IV.1.5. Distribution de tailles de pores.....	82
IV.1.6. spectrométrie photoélectronique X (XPS)	82
IV.1.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de la membrane composite.....	84
IV.1.8. UV-Visible à réflectance diffuse (UV – Vis) DR de la membrane composite.....	85
Chapitre V.....	87
TEST DE FILTRATION.....	87
V.1. Paramètres de filtration	88
V.1.1. Flux en fonction de la pression.....	88
V.1.2. Flux en fonction du temps :	89
V.2. Études des colorants.....	91
V.2.1 Taux de rétention des solutions de colorants.	93
V.2.2. Études pH des colorants	99
V.2.3. Étude de la conductivité	103

V. 3 Test de filtration pour les eaux usées provenant de la STEP d'Ammi Moussa.....	107
V.3.1. Analyse des eaux usées provenant de la STEP d'Ammi Moussa.....	107
V.3.2. Variation du flux du perméat des eaux usées prélevées da la STEP Ammi Moussa.	108
V.3.3. Évolution de la DCO des eaux usées prélevées da la STEP Ammi Moussaen fonction du temps de traitement.	111
V.3.4. Évolution des taux d'élimination des nitrates (NO ₃ -) et nitrite (NO ₂ -) dans les perméats des prélèvements des eaux usées de la STEP Ammi moussa en fonction de temps de traitement.	115
V.3.5. Évolution de la DBO ₅ des eaux usées prélevées da la STEP Ammi Moussaen fonction du temps de traitement.	120
V-3-6. Comparaison entre le traitement biologique de la STEP d'Ammi Moussa et la filtration membranaire.....	121
V.4.Traitement des lixiviats.	123
V.4.1. Analyse des lixiviats.....	123
V.4.2. Variation du flux du perméat des lixiviats.....	124
V.4.3 Évolution de la DCO des lixiviats durant le temps de traitement par filtration membranaire.	126
V.4.4. Évolution des nitrates (NO ₃ -) et nitrite (NO ₂ -) dans le temps des lixiviats.....	127
V.4.5. Étudecomparative du rapport entre flux et taux d'abattement de la DCO en utilisant la membranes AS02 pour les lixiviats L2 et L3.	129
V.4.6.Étude des métaux lourds.....	130
V.5.Traitement des eaux usées de l'unité de BCR Oued Rhiou wilaya de Relizane.	132
V.5.1. Caractéristiques des eaux usées de l'unité BCR.	132
V.5.2 Traitement du Zinc et du Chrome.....	133
V.5.3 Traitement du Fer et des phosphates	135
V.5.4. Étude Du pH.	136
V.5.5. Étude de la conductivité	137
V.5.6. Étude comparative entre le traitement par filtration membranaire et par échange d'ion.	137
V.8 Implication	139
CONCLUSION GENERALE	141
BIBLIOGRAPHIE	143

Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est un élément vital, précieux et rare. Son rôle économique et social est très important [1]. La quantité d'eau est abondante sur notre planète, elle représente 1380 millions de km^3 . Elle est essentiellement constituée d'eau de mer (97.2%) et de glace (2.15%) inutilisables directement. Sur les 0.65% d'eau douce restante, l'eau douce, facilement disponible (lacs, fleuves, certaines eaux souterraines), ne représente que 0.07% de la ressource totale soit environ un million de km^3 , mais, la répartition de cette eau est très inégale d'un point de vue géographique. En effet, dix pays se partagent 60% des réserves d'eau douce dont le Brésil qui à lui seul en possède 12% et vingt-huit autres principalement en Afrique et au Moyen-Orient sont au contraire confrontés à une pénurie chronique d'eau douce [2]. Les ressources naturelles (conventionnelles) en eau douce sont limitées (et épuisées pour certaines régions surtout dans les pays à climat aride et semi-aride). Elles sont inexistantes ou insuffisantes vis-à-vis de la croissance démographique ou de la production industrielle, et le recours vers les ressources non conventionnelles est primordial, dont la réutilisation d'eau et le dessalement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre constituent une solution adéquate du problème de l'insuffisance des ressources naturelles. Le recyclage des eaux usées apparaît dès à présent comme une nécessité [3, 4]. La réutilisation des eaux usées est donc « *une action volontaire et planifiée qui permet de fournir une source supplémentaire d'eau pour différents usages comblant les déficits hydriques tout en protégeant le milieu environnant* » [5]. Dans la plupart des pays développés, la majeure partie des eaux usées et des effluents industriels est traitée afin de protéger la qualité du milieu récepteur.

D'autres part, la gestion des déchets est un problème mondial, malgré la multiplication des efforts ces dernières années le problème reste loin d'être réglé. L'Algérie génère chaque année 10 à 12 millions de tonnes de déchets ménagers [6], dont 3000 décharges sauvages. Ces dernières occupent une surface totale de l'ordre de 150 000 hectares et coutent annuellement à l'Algérie 0,19 % du **produit intérieur brut** en impacts sur la santé et 0,13 % du PIB en pertes économiques (potentiel de recyclage et de valorisation non réalisés), et même si un programme des 3R (Réduire, Réutiliser, Recycler) est très recommandé, l'enfouissement demeure une nécessité dans la gestion des déchets. La raison est pour laquelle 300 centres d'enfouissement technique et décharges contrôlées sont programmé à travers le territoire national dont 90 projets sont achevés ou en voie d'achèvement.

En effet, dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit

des lixiviats et du biogaz chargés de substances organiques ou minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique, en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel, notamment dans l'atmosphère, les eaux souterraines et les cours d'eau. L'eau ainsi contaminée, qui constitue les résidus liquides des décharges, s'appelle " lixiviat " ou " eau de lixiviation "[7]. Si le lixiviat n'est pas en milieu fermé, il s'écoule et risque d'aller polluer les eaux souterraines ou les eaux de surface.

De par leur charge polluante souvent importante, les lixiviats doivent subir un traitement d'épuration avant d'être rejetés vers le milieu naturel. Devant des réglementations de plus en plus strictes en termes de rejet, les filières traditionnelles, qui dérivent du traitement des eaux usées, ont dû évoluer avec l'introduction des procédés membranaires dans la chaîne de traitement tels que des opérations de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou encore d'osmose inverse. La principale limitation des traitements traditionnels réside dans la difficulté d'assurer face aux variations des caractéristiques de l'effluent brut.

Les procédés de séparation membranaires regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). Dans le cas de la filtration en phase liquide réalisée au moyen de procédés baro-membranaires, c'est-à-dire utilisant un gradient de pression comme force motrice, on distingue quatre techniques répertoriées sous les noms de microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). La micro-, l'ultra- et la nanofiltration mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse tandis que les membranes d'osmose inverse sont des matériaux denses. La microfiltration est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellule animale, levures, bactéries...), l'ultrafiltration pour séparer des espèces de taille comprise entre ~ 2 et 100 nm (peptides, protéines, virus...) et la nanofiltration pour traiter les espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels...). Tout comme la nanofiltration, l'osmose inverse, permet de filtrer des solutions contenant des espèces de très faibles masses molaires. Elle est généralement utilisée lorsqu'une rétention totale des solutés est souhaitée [8]. Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectifs de valoriser les membranes à base d'argile synthétisées au niveau de notre laboratoire, en l'utilisant dans le traitement des eaux polluées et des lixiviats. Ainsi, nous avons organisé cette thèse en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la pollution industrielle de l'eau et du lixiviat, et quelques

repères sur la législation Algérienne en matière de rejets industriels et de protection de l'environnement ainsi que l'évolution des techniques de recyclage des effluents incluant la recherche de technologies « propres ».

- Le deuxième chapitre est dédié à la description de la technologie membranaire, on donnera dans un premier temps un aperçu sur les généralités sur les membranes, ensuite les interactions et les propriétés de séparation, puis les applications et les avantages de la filtration membranaire.
- Nous présentons dans le troisième chapitre les matériels et les différentes méthodes d'élaboration des membranaires tubulaires, les couches filtrantes et l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les différents effluents utilisés dans ce travail.
- Dans le quatrième chapitre, Les techniques de caractérisation structurales sont présentées
- Le dernier chapitre de notre étude concerne l'interprétation des résultats obtenus. Nous y avons traité :
 - L'étude de la perméabilité des membranes
 - Tester l'efficacité de ces membranes dans la filtration des différents polluants liquides

Enfin, Nous terminons le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I
Eaux Usée, Lixiviat, Caractéristiques Et Épuration

I.1. Protection et gestion des ressources en eau

Les sciences de l'environnement découlent d'un principe interdisciplinaire qui aborde la manière dont elles sont liées les unes aux autres et le fonctionnement de la nature. Par ailleurs, il faut comprendre que la qualité environnementale est le résultat de l'action humaine sur l'espace et ses aspects à un moment précis[9].

L'eau est un élément crucial de l'entretien de la vie, une fois qu'elle maintient les êtres vivants, régule le temps, façonne le terrain et dissout les déchets et les polluants dans le cadre du recyclage hydrologique. Comme le disent[9], les êtres humains sont composés à 60% d'eau, et l'hydrosphère correspond à 71% de la surface de la terre, mais 97,4% de celle-ci se trouve sur les océans et les lacs salés. En d'autres termes, seulement 2,6% de l'eau correspond à de l'eau douce.

Le fait que plus des deux tiers de la surface de notre planète soient recouverts d'eau conduit à la conclusion que l'eau représente souvent un écosystème - un milieu de vie - pour de nombreuses espèces, agissant ainsi comme le berceau de la biodiversité, ce qui est particulièrement important pour la création et la préservation de la durabilité des écosystèmes. En effet, chaque espèce contribue à l'équilibre de son écosystème. Parfois, il semble que toutes les autres espèces vivantes, à l'exception des humains, reconnaissent et remplissent leur rôle. Seuls les êtres humains semblent oublier d'où ils viennent et ce qui est indispensable à leur existence sur la planète Terre. Dans ce contexte, nous sommes confrontés à un problème croissant de pénurie d'eau potable et à la menace qu'elle représente pour les zones et les pays naturellement riches en eau.

Au cours des 100 dernières années, la consommation d'eau potable a été multipliée par six. Les principales raisons proviennent de la croissance démographique et de la perte de ressources en eau due au changement climatique. De plus, le volume des émissions toxiques rejetées dans l'eau a augmenté et rend de nombreuses sources d'eau inutilisables. [10, 11] souligne que le monde est déjà confronté à une crise de l'eau car les données révèlent qu'aujourd'hui, une personne sur sept n'a pas un accès adéquat à l'eau potable. Ainsi, l'eau potable représente le deuxième problème majeur de ce millénaire après le réchauffement climatique.

Aujourd'hui, on assiste à deux extrêmes : d'une part, il y a le manque d'eau, dont les conséquences se traduisent par la pauvreté, la famine et la mort. En revanche, nous observons des quantités d'eau imprévisibles (inondations, tsunamis, etc.), qui polluent les sources d'eau potable et provoquent par conséquent diverses maladies et la mort. [12] notent que le

changement climatique causé par le réchauffement climatique et l'interférence humaine avec l'environnement est la raison de ces extrêmes

L'augmentation des activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination (secteur agricole, industrie, urbanisation, transports...) ont augmenté les pressions s'exerçant sur les milieux aquatiques, et accentué les problèmes de disponibilité et de qualité générale de l'eau.

I.2. Recyclage des eaux

Utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer [13], La question de l'eau constitue un défi permanent pour les pays d'Afrique de l'Ouest en général et l'Algérie en particulier [14]. Selon [15], les précipitations les plus faibles se produisent dans les pays du nord de l'Afrique où la pluviométrie annuelle moyenne n'est que de 71,4 mm. Cette réduction des précipitations est associée à l'augmentation considérable de la température au cours des deux dernières décennies influencée par sa largeur d'espace, son intensité, et par son impact majeur sur la réduction des ressources en eau notamment dans l'ouest de l'Algérie [16].

Dans la plupart des pays de la région méditerranéenne, les eaux usées sont réutilisées à des degrés divers dans le cadre de projets planifiés ou non. Dans de nombreux cas, l'application d'eaux usées brutes ou insuffisamment traitées reste une pratique courante.

Dans d'autres cas, les stations d'épuration ne fonctionnent souvent pas ou sont surchargées et rejettent ainsi des effluents qui ne sont pas adaptés aux applications de réutilisation. Dans plusieurs pays, la réutilisation de l'eau est prévue ; les eaux usées sont soumises à des systèmes de valorisation adéquats et les effluents traités sont réutilisés sans aucune preuve de risque pour la santé humaine. La nécessité d'établir des critères de recyclage et de réutilisation de l'eau dans les pays méditerranéens a été signalée il y a des années par [17]. La planification de la réutilisation de l'eau signifie que les conditions de réutilisation, y compris non seulement les objectifs de réutilisation des eaux usées, mais aussi les pratiques de réutilisation, les mesures de surveillance et de contrôle, ont été définies. Ces conditions sont généralement énoncées dans des recommandations ou des réglementations établies au niveau national ou régional. Bien que des changements rapides soient susceptibles de se produire, jusqu'à récemment, la plupart des pays méditerranéens (Albanie, Algérie, Bosnie-Herzégovine, Croatie, Égypte, Grèce, Liban, Libye, Malte, Monaco, Maroc, Slovaquie et Syrie) n'avaient ni réutilisation de l'eau, ni règlements ni directives. Les pays où la réutilisation se développe dans un cadre institutionnel organisé ont élaboré et mis en œuvre leurs propres réglementations ou directives. Cependant, les normes diffèrent considérablement d'un pays à l'autre et même à l'intérieur d'un pays donné.

Certains pays (France, Tunisie) et régions (Andalousie, Catalogne et Baléares en Espagne et Sicile en Italie) ont adopté un ensemble de critères de qualité de l'eau basés sur les directives de l'OMS [18]

En effet, chaque pays est enclin à conserver sa propre approche, en particulier ceux qui ont déjà adopté des réglementations strictes. Cependant, comprendre les raisons des divergences entre les lignes directrices existantes pourrait ouvrir la voie à l'établissement d'exigences minimales acceptées qui garantiraient la réutilisation de l'eau salubre sur les deux rives.

Les progrès dans l'efficacité et la fiabilité des technologies de traitement des eaux usées ont amélioré la capacité de produire de l'eau recyclée qui peut servir de source d'eau alternative en plus de répondre aux exigences de protection de la qualité de l'eau et de réduction de la pollution [19]. Dans les pays en développement, en particulier dans les régions arides du monde, des technologies fiables et peu coûteuses (à la fois pour le traitement et la réutilisation) sont nécessaires pour acquérir de nouvelles sources d'eau et protéger les sources d'eau existantes de la pollution. La mise en œuvre de la réutilisation de l'eau favorise la préservation des ressources en eau limitées en conjonction avec des programmes de conservation de l'eau et de protection des bassins versants [19].

La réutilisation de l'eau peut avoir deux avantages importants. Le plus évident est la fourniture d'une ressource en eau supplémentaire fiable. Le second est la réduction des impacts environnementaux en réduisant ou en éliminant l'évacuation des eaux usées, ce qui se traduit par la préservation de la qualité de l'eau en aval. De plus, l'utilisation d'eaux usées recyclées pour l'irrigation peut réduire le besoin d'engrais grâce aux nutriments qu'elles contiennent. Cela peut même supprimer l'exigence d'un traitement tertiaire des eaux usées dans les zones sensibles.

Quelques exemples de périmètres d'irrigation projeté où existant utilisant les eaux usées épurées, Tlemcen : la mise en service du périmètre irrigué de Hennaya sur 912 hectares à partir des eaux usées épurées de la station d'épuration de Ain El Hout (Tlemcen). Constantine : Le périmètre d'irrigation partir de la STEP de Hamma Bouziane Constantine sur une superficie de 327 ha. Périmètre de Dahmouni (wilaya de Tiaret) sur une superficie de 1.214 ha. Périmètre d'irrigation partir de la STEP de la ville de Bordj Bou Arreridj sur une superficie de 350 ha. Périmètre d irrigation de M'leta partir de la STEP Oran sur une superficie de 8.100 ha.

Dans le **secteur industriel**, la réutilisation des eaux usées est une pratique courante. un système de recyclage des eaux efficace peut satisfaire jusqu'à 85 % des besoins en eau. Des secteurs comme les papeteries, les filières du pétrole et du charbon ou encore les industries des plastiques

affichent les taux de réutilisation les plus élevés [20–22].

I.3. Les différents types d'eaux usées

I.3.1 Eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques sont une source majeure de pollution de l'eau. Une mauvaise planification urbaine et une population croissante ont entraîné des colonies illégales et des bidonvilles [23]. Une meilleure connaissance dans ce domaine serait extrêmement précieuse pour étudier les méthodes de traitement et de réduction du volume / pollution des eaux usées. Des exemples de ces études sont l'étude des processus dans les égouts et l'évaluation de différentes mesures de réduction de la production d'eaux usées ménagères[24].

Les eaux usées étant transportées dans les égouts, la modification de leurs caractéristiques est provoquée par divers processus, à savoir : atténuation des flux, dispersion des polluants, biodégradation par la biomasse en suspension et attachée, dilution due au remplissage, dépôt et remise en suspension de solides. Par conséquent, une connaissance détaillée des caractéristiques des eaux usées domestiques à la source et de leur variation tout au long de la journée est un élément essentiel pour étudier et isoler l'action et l'importance de ces processus. En outre, une détermination complète des schémas et des composants du débit par temps sec fournit les moyens de déterminer en détail leurs effets en aval.

I.3.2 Pollution agricole

En effet, les effets interactifs de plusieurs facteurs de stress sont généralement difficiles à prévoir. L'agriculture et les stations d'épuration des eaux usées municipales (STEP) sont souvent des sources importantes de contaminants pour les cours d'eau, mais leur importance relative et le rôle des différents polluants (par exemple les nutriments ou les pesticides) sont largement inconnus

[25]ont prouvés que La répartition par variation de la composition de la communauté a révélé que la qualité globale de l'eau expliquait environ 30% de la variabilité de la communauté, les nutriments et les pesticides expliquant chacun indépendamment 10% et 2% respectivement. L'exclusion des oligochètes (qui étaient très abondants en aval des STEP) des analyses, a eu pour résultat une influence relativement plus forte (3%) des pesticides sur la composition de la communauté des macro invertébrés, alors que les nutriments n'avaient aucune influence.

I.3.3. Pollution industrielle

Un changement réglementaire s'est dessiné pour rendre le principe mais peu respecté de « qui pollue paie » en « qui pollue dépollue » [13]. Cette évolution réglementaire a eu pour conséquence la mise en place de stations de traitement de plus en plus performantes dans le secteur industriel.

Avec le développement rapide de diverses industries, une énorme quantité d'eau douce est utilisée comme matière première, comme moyen de production (eau de procédé) et à des fins de refroidissement. De nombreux types de matières premières, de produits intermédiaires et de déchets sont introduits dans l'eau lorsque l'eau passe par le processus industriel. Donc, en fait, les eaux usées sont un "sous-produit essentiel" de l'industrie moderne, et elles jouent un rôle majeur en tant que sources de pollution dans la pollution de l'environnement aquatique.

Les industries métallurgiques rejettent des composés de chrome, de nickel, de zinc, de cadmium, de plomb, de fer et de titane, parmi lesquels l'industrie de la galvanoplastie est un important vecteur de pollution. Les ateliers de traitement de photos produisent de l'argent, les ateliers de nettoyage à sec et de réparation automobile génèrent des déchets de solvants, et les imprimeries libèrent des encres et des colorants. L'industrie des pâtes et papiers dépend fortement des substances à base de chlore et, par conséquent, les effluents des usines de pâtes et papiers contiennent des chlorures organiques et des dioxines, ainsi que des solides en suspension et des déchets organiques. L'industrie pétrochimique rejette beaucoup de phénols et d'huiles minérales. Les eaux usées des usines de transformation des aliments sont également riches en solides en suspension et en matières organiques. Tout comme les différentes caractéristiques des eaux usées industrielles, le traitement des eaux usées industrielles doit être conçu spécifiquement pour le type particulier d'effluent produit.

I.3.4. Le lixiviat

La production de déchets solides municipaux continue de croître à la fois par habitant et en termes généraux, La méthode de mise en décharge sanitaire pour l'élimination finale des déchets solides continue d'être largement acceptée et utilisée en raison de ses avantages économiques. Cependant, les rejets d'une décharge sanitaire sont principalement constitués de lixiviat qui est devenu un sujet d'intérêt récent en tant qu'eaux usées fortement polluées et de biogaz, qui est une ressource qui peut être utilisée pour la production d'énergie [26].

La matière organique (biodégradable, mais également réfractaire à la biodégradation), où les constituants de type humique constituent un groupe important, ainsi que l'ammoniac-azote, les métaux lourds, les sels organiques et inorganiques chlorés. L'élimination de la matière organique basée sur la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO) et l'ammonium du lixiviat est la condition préalable habituelle avant de rejeter les lixiviats dans les eaux naturelles.

Les analyses de toxicité réalisées ont confirmé les dangers potentiels des lixiviats de décharge [27] et la nécessité de les traiter de manière à respecter les normes de rejet dans les eaux réceptrices.

Les principaux paramètres influençant la composition du lixiviat sont la composition des déchets enfouis, leur degré de décomposition, leur taux d'humidité, leur température, le taux d'infiltration de l'eau dans les déchets, les conditions climatiques et l'âge de la décharge[28] . Malgré sa complexité, quatre groupes de polluants caractérisent le lixiviat [13, 29, 30] :

1. La matière organique dissoute.
2. Les composés organiques anthropiques (hydrocarbures aromatiques, phénols, composés aliphatiques chlorés...) de concentration inférieure à 1 mg/L.
3. Les composés minéraux majeurs : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} .
4. Les métaux lourds (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb...) à l'état de traces.

I.4. NOTION DE POLLUTION

Il existe de très nombreuses définitions de la **pollution de l'eau**. Celle proposée par **Boeglin** en **1997**[31]«correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine »

La DCE définit quant à elle la pollution comme « l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier ». Dans cette même directive, un polluant est défini comme « toute substance artificielle produite par l'Homme et dispersée dans l'environnement susceptible de pouvoir engendrer un impact ».

I.5. VARIABILITÉ DES POLLUTIONS

La production de déchets issus des activités humaines est incontournable. Une part importante de ces déchets finira sous forme d'eaux usées. La quantité et la qualité des eaux usées sont déterminées par de nombreux facteurs. Tous les humains ou toutes les industries ne produisent pas la même quantité de déchets. La quantité et le type de déchets produits dans les ménages sont influencés par le comportement, le mode de vie et le niveau de vie des habitants ainsi que par le cadre technique et juridique dans lequel les gens sont entourés. Dans les ménages, la plupart des déchets finiront par devenir des déchets solides et liquides, et il existe des possibilités importantes de modifier les quantités et la composition des deux flux de déchets générés. Pour l'industrie, des considérations similaires s'appliquent.

La conception du réseau d'égouts affecte considérablement la composition des eaux usées. Dans la plupart des pays en développement, des systèmes d'égouts séparés sont utilisés. Dans ces derniers, les eaux pluviales sont transportées dans des tranchées, des canaux ou des tuyaux. Les anciennes zones urbaines peuvent avoir des réseaux d'égouts unitaires où différents types d'eaux usées sont mélangés. Dans les systèmes combinés, une partie (petite ou grande) des eaux usées totales est rejetée dans les plans d'eau locaux, souvent sans aucun traitement.

Les constituants présents dans les eaux usées peuvent être divisés en catégories principales selon le tableau I.1. La contribution des constituants peut varier fortement.

Tableau I.1 Constituants présents dans les eaux usées domestiques [32]

Microorganismes	Œufs de bactéries pathogènes, de virus et de vers	Risque lors de la baignade et de la consommation de crustacés
Matériaux organiques biodégradables	Épuisement de l'oxygène dans les rivières et les lacs	Mort des poissons, odeurs
Autres matières organiques	solvants, phénols, cyanure	Effet toxique, inconvénients esthétiques, bioaccumulation dans la chaîne alimentaire
Les nutriments	Azote, phosphore, ammonium	Eutrophisation, appauvrissement en oxygène, effet toxique
Les métaux	Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni	Effet toxique, bioaccumulation
Autres matériaux inorganiques	Acides, par exemple sulfure d'hydrogène, bases	Corrosion, effet toxique
Effets thermiques	Eau chaude	Changement des conditions de vie de la faune et de la flore
Odeur et gout	Sulfure d'hydrogène	Inconvénients esthétiques, effet toxique
radioactivité		Effet toxique, accumulation

Les substances chimiques présentes dans les rejets peuvent se retrouver dans le milieu aquatique sous plusieurs formes :

- **Dissoutes dans l'eau ;**
- **Adsorbées sur les matières en suspension (MES) ;**
- **Adsorbées sur les sédiments ;**

- **Accumulées dans les tissus des organismes** (animaux ou végétaux). Par exemple, dans l'environnement, les métaux peuvent se retrouver soit sous forme soluble, soit sous forme d'hydroxyde ou complexer avec des colloïdes. Ils se retrouvent ainsi dans l'air, les eaux, les sols et les sédiments, ou encore dans les organismes végétaux et animaux. Ils peuvent alors s'accumuler dans la chaîne alimentaire et peuvent ainsi devenir toxiques pour l'homme.

I.6. Principaux polluants rencontrés dans les eaux usées

On sait que diverses substances présentes dans les effluents d'eaux usées non traités ou mal traités sont toxiques pour les plantes et les animaux, y compris les humains, et ont des effets négatifs sur l'environnement. Les principaux contaminants dans les effluents d'eaux usées sont les nutriments (azote et phosphore), les métaux lourds, les hydrocarbures, la matière organique, les microbes et les perturbateurs endocriniens sont les principaux contaminants des eaux usées qui entraînent des effets néfastes à la fois sur la santé humaine et l'environnement [33]. Dans les eaux usées, la matière organique et d'autres formes de contaminants en font un terrain fertile pour la plupart des organismes pathogènes, tels que les bactéries, les champignons, les protozoaires et les virus. La présence de ces organismes dans les eaux usées est généralement responsable d'une multitude de maladies liées à l'eau; d'où la nécessité d'un traitement avant le rejet dans les plans d'eau récepteurs [34]. La présence de composés azotés dans les effluents d'eaux usées à des concentrations supérieures à la limite requise est connue pour être préjudiciable aux plans d'eau récepteurs. L'ammoniac, qui est généralement présent dans les eaux usées sous la forme principale d'azote, est connu pour être toxique pour les organismes aquatiques en excès de concentration. L'ingestion d'eau contenant du nitrate peut entraîner une méthémoglobinémie, également appelée syndrome des bébés bleus chez les nourrissons et autres personnes sensibles. En outre, un certain nombre de perturbateurs endocriniens, tels que le 17 β -estradiol, l'estrone et la testostérone, ont été signalés comme provoquant une défaillance des organes reproducteurs chez l'homme et l'animal. En outre, les métaux lourds, comme le zinc et le mercure, conduiraient à la conformation des protéines et provoqueraient le cancer [34, 35]. En outre, une variété de micro-organismes pathogènes sont connus pour posséder la capacité de se développer dans les eaux usées. Lorsque de telles eaux usées polluées par des microbes pénètrent dans les plans d'eau, elles constituent une menace sérieuse pour la santé des humains et des animaux [36]. Les effluents d'eaux usées sont l'un des principaux contributeurs à divers cas de pollution de l'eau. Certains de ces problèmes comprennent l'empoisonnement aux métaux, les irritations et les infections pathogènes des humains et des animaux. Un autre

problème majeur causé par les effluents d'eaux usées non traitées est l'eutrophisation, dont la prolifération excessive de nutriments pourrait entraîner la stimulation de la croissance des algues, ce qui peut entraîner une augmentation des coûts de purification de l'eau. Les autres effets de l'eutrophisation sont l'appauvrissement en oxygène dissous, les modifications physiques des plans d'eau récepteurs, la bioaccumulation et la bioamplification des contaminants, la libération de substances toxiques et les effets d'enrichissement en nutriments [36]. La sensibilisation de la plupart des sociétés à la prévention des maladies d'origine hydrique a attiré une plus grande attention sur le traitement des eaux usées. En effet, le traitement des eaux usées est un maillon important de la prévention et de la transmission des maladies d'origine hydrique [33]. Pour éviter les effets négatifs des effluents d'eaux usées non traités et mal traités, il est nécessaire de procéder à un traitement efficace et efficient des rejets dans les plans d'eau récepteurs. Le traitement des eaux usées implique la capacité d'améliorer la qualité des eaux usées. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer les polluants des eaux usées. Ces processus d'assainissement comprennent l'assainissement physique, l'assainissement chimique, la phytoremédiation et l'assainissement microbien [37, 38]. Bien que ces procédés de traitement jouent un rôle essentiel dans l'assainissement des eaux usées, ils ont leurs défauts, qui nécessitent dans certains cas l'application d'une combinaison de procédés d'assainissement. Cette étude visait donc à passer en revue les principaux polluants des eaux usées et leurs impacts environnementaux et sanitaires. Les différents procédés de traitement pour le traitement des eaux usées ont également été examinés.

I.7. Impacts des polluants dans les effluents d'eaux usées

L'une des principales menaces pour les organismes aquatiques est la présence de polluants dans les effluents d'eaux usées. Les principaux contaminants des eaux usées sont les nutriments (azote et phosphore), les hydrocarbures, les métaux lourds et les microbes.

I.7.1. Effets de l'azote et du phosphore

Les deux principaux nutriments eutrophes dans les effluents d'eaux usées sont l'azote et le phosphore. Il est indiqué que plus de 47% et 53% des cours d'eau contiennent respectivement des niveaux moyens à élevés de phosphore et d'azote [34]. Dans les eaux usées non traitées, l'azote se présente principalement sous forme d'ammoniac et d'azote organique, tandis que le phosphore peut exister sous forme d'ion orthophosphate soluble, de phosphate lié

organiquement ou d'autres formes de phosphore / oxygène [39]. Il a été indiqué que la présence de proliférations d'algues dans l'eau entraîne une diminution non linéaire du niveau de clarté de l'eau. L'effet reconnaissable de l'eutrophisation est l'apparition de proliférations d'algues, qui à leur tour entraînent l'épuisement de la concentration d'oxygène dissous dans les plans d'eau récepteurs. Une faible teneur en OD dans les plans d'eau est connue pour entraîner la mort de la vie aquatique, des eaux boueuses et une réduction drastique de la flore et de la faune désirables. De plus, des algues toxiques, telles que *Microcystis*, qui sont connues pour inhiber fortement les gros cladocères, peuvent également être visibles dans les proliférations d'algues [39]. Un autre impact de l'eutrophisation est une augmentation de la quantité de chlore nécessaire à la désinfection des plans d'eau, ce qui pourrait accroître le risque de cancer [39]. De plus, une prolifération excessive de nutriments dans les effluents d'eaux usées peut conduire à la stimulation de microbes nocifs comme la *Pfisteria*[34]. Il est établi que la présence de *Pfisteria* dans un plan d'eau provoque une irritation des yeux et des voies respiratoires, des maux de tête et des troubles gastro-intestinaux [39, 40]. De plus, la présence d'une teneur en nitrates remarquablement élevée au-dessus d'un niveau de contaminant maximal de 10 mg / L dans l'eau est connue pour entraîner une méthémoglobinémie (maladie du bébé bleu) chez les nourrissons et autres individus sensibles. Au cours de la méthémoglobinémie chez les nourrissons, le nitrate est réduit en nitrite dans le système digestif, qui attaque l'hémoglobine. Certains rapports ont suggéré que la présence de nitrite pourrait provoquer une réaction chimique ou enzymatique avec l'amine, qui formerait des nitrosoamines, qui sont des carinogènes[34]

I.7.2. Effets des hydrocarbures

Bien que les hydrocarbures pétroliers soient toxiques pour toutes les formes de vie, la contamination de l'environnement par le pétrole brut est relativement courante en raison de son utilisation généralisée et des opérations d'élimination associées et des déversements accidentels [41, 42]. Dans les effluents d'eaux usées est connu pour entraîner plusieurs impacts sur la santé et l'environnement, qui sont très préoccupants. Bien que le pétrole soit une ressource énergétique et une matière première importantes de l'industrie chimique, lorsqu'il est en contact avec des plans d'eau récepteurs, il peut entraîner de graves problèmes, tels que des menaces pour la pêche, les habitats marins de la faune, la santé humaine et la destruction de l'équilibre écologique qui peut prendre des années. Voire des décennies pour récupérer [43].

I.7.3. Effets des métaux lourds

Les sources les plus anthropiques de métaux lourds trouvés dans les eaux usées sont la contamination industrielle, le pétrole et l'évacuation des eaux usées [44, 45]. Bien que certains métaux lourds, comme le zinc, le cuivre et le fer, soient décrits comme essentiels en milieu aquatique en raison de leur rôle dans plusieurs processus biochimiques, lorsqu'ils sont présents en concentrations élevées, ils deviennent nuisibles [35]. L'incorporation de métaux lourds dans les chaînes alimentaires pourrait conduire à leur présence dans les organismes aquatiques à un niveau qui affecte leur état physiologique. Parce que la plupart des métaux lourds sont connus pour être toxiques et cancérigènes, ils représentent une menace sérieuse pour la santé humaine et la faune et la flore des plans d'eau récepteurs. Un certain nombre de métaux lourds, comme le zinc, le cuivre, le nickel et l'arsenic, seraient connus pour leur toxicité, même à de très faibles concentrations [46]. Il est indiqué que les métaux lourds ont tendance à se lier aux protéines, modifiant ainsi leur conformation et les inactivant, ce qui entraîne généralement des complications pour la santé [34]. Certaines études ont indiqué que l'intoxication au zinc était une cause de crampes d'estomac, d'irritations cutanées, de vomissements, de nausées, d'anémie, de pancréas endommagé, de métabolisme protéique perturbé, d'artériosclérose, de troubles respiratoires et de fièvre des métaux [47]. En outre, il a été démontré que la présence de zinc pose un grand danger pour les nourrissons et les fœtus, en particulier lorsque de grandes concentrations de celui-ci sont absorbées par leur mère pendant la grossesse [48]. De plus, la présence de zinc dans les eaux usées est indiquée pour entraîner une augmentation de l'acidité de l'eau, ce qui pourrait affecter la culture et le rendement des cultures. En outre, outre qu'elle est connue comme l'une des causes de lésions rénales, la présence de plomb chez l'homme et l'animal se révèle avoir des effets sur la synthèse de l'hémoglobine, ce qui pourrait entraîner une anémie. Bien que certains des effets du plomb soient déclarés irréversibles, une exposition chronique peut entraîner une diminution durable de la fonction rénale, ce qui pourrait entraîner une insuffisance rénale. On suppose que l'un des facteurs les plus importants qui influencent la toxicité aquatique du plomb est sa concentration ionique libre et sa disponibilité pour les organismes; il est donc peu probable qu'il affecte les plantes aquatiques à des niveaux qui pourraient être trouvés dans l'environnement général [49]. Dans le cas du mercure, ses formes organiques sont connues pour être plus toxiques aux organismes aquatiques que les formes inorganiques. Bien que les plantes aquatiques soient affectées par le mercure dans l'eau à des concentrations approchant 1 mg / l pour le mercure inorganique, l'effet est plus important même

à des concentrations beaucoup plus faibles de mercure organique [50]. Pour le cadmium, sa toxicité aiguë pour les organismes aquatiques est variable, même entre des espèces étroitement apparentées. On dit que cette variation est liée à sa concentration ionique libre du métal. Le cadmium interagirait avec le métabolisme du calcium chez les animaux. Chez les poissons, le cadmium entraînerait un manque de calcium (hypocalcémie). Ceci est probablement dû à l'inhibition de l'absorption du calcium dans l'eau, les effets à long terme de l'exposition au cadmium étant la mortalité des larves et la réduction temporaire de la croissance [51]. De plus, bien que le chrome soit nécessaire au métabolisme de l'insuline et essentiel pour les animaux, il est connu à des concentrations élevées pour être toxique pour les organismes. Chez les animaux, le chrome est connu pour provoquer une irritation cutanée et le cancer. Il est généralement indiqué que le chrome hexavalent est plus toxique pour les organismes dans l'environnement que le chrome trivalent avec sa capacité à provoquer des irritations et des cancers. Le chrome est également indiqué pour rendre les poissons plus sensibles aux infections. Une concentration élevée de chrome est également connue pour causer des dommages dans les tissus de plusieurs invertébrés, comme les escargots et les vers [49].

I.7.4. Effets des déchets organiques et des détrubteurs endocriniens

Les déchets organiques sont constitués de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et d'autres éléments; et pourrait être soit des glucides, des protéines ou des graisses qui sont biodégradables. La majorité des matières organiques présentes dans les eaux usées proviennent de plantes, d'animaux ou de sources synthétiques. Ils pénètrent dans les eaux usées par les déchets humains, les produits en papier, les détergents, les cosmétiques, les aliments et à partir de sources agricoles, commerciales et industrielles. La présence de matière organique dans l'eau entraîne une demande en oxygène des microorganismes qui contribuent à la dégradation, épuisant ainsi le niveau d'oxygène dissous disponible pour les autres organismes aquatiques. Une diminution de l'oxygène dissous en dessous d'un certain point aura des effets néfastes sur la physiologie et le métabolisme des organismes aquatiques, ce qui entraînera leur mort. La mort d'organismes aquatiques, tels que les poissons, appauvrira la valeur récréative de ces eaux en raison du rejet d'odeurs et de la dégradation générale de la qualité de l'eau [33]. On dit que les perturbateurs endocriniens sont des produits chimiques ou des sous-produits naturels de l'environnement qui imitent les hormones du corps. Ils sont également connus comme des agents exogènes qui

interfèrent avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles dans le corps qui sont responsables du maintien de l'homéostasie, de la reproduction, du développement et du comportement [52]. peuvent être divisées en deux classes générales: les hormones endocrines et les imitateurs endocriniens, qui comprennent les xénobiotiques, tels que les xénoestrogènes, les xénoandrogènes et les phytoestrogènes. Il est indiqué que la présence de perturbateurs endocriniens dans les plans d'eau récepteurs menace le succès de la reproduction et la survie à long terme des populations aquatiques sensibles. Le 17β -estradiol, l'estrone, la testostérone et le composé contraceptif synthétique, le 17α -éthynylestradiol, sont des exemples d'hormones reproductrices couramment détectées dans les écosystèmes affectés par les effluents. Il existe également un certain nombre d'autres produits chimiques perturbateurs endocriniens qui partagent une similitude structurelle suffisante avec les hormones endocrines pour interagir avec les sites des récepteurs endocriniens animaux et déclencher des effets négatifs. Ce groupe, appelé imitateurs endocriniens, présente généralement moins de réactivité endocrinienne, mais est essentiellement omniprésent dans les eaux usées. Les imitateurs endocriniens sont souvent signalés à des concentrations de 3 à 5 ordres de grandeur plus élevées que les hormones endocrines [53].

I.8. Notion de norme

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. La réglementation algérienne sur la pollution des eaux repose essentiellement sur le Décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 [6], définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Cependant, on peut partir du principe que polluer l'eau, c'est modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels sont représentées dans le Tableau I.2.

La variation de la teneur en polluant est également un autre critère à prendre en compte dans les traitements à envisager. En effet, la teneur en polluant d'un effluent peut varier selon le type de rejet et surtout selon les conditions du procès industriel (pH, salinité de l'eau...). Enfin, certains secteurs industriels ont peu besoin d'une eau extrêmement pure, totalement dépourvue de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus). Dans ce cas, un traitement d'épuration ne suffit pas, il faut également une aseptisation. Il est indispensable d'avoir une excellente qualité d'eau. Il est à noter qu'une eau, dont les analyses chimique et microbiologique sont conformes, n'est pas nécessairement exempte de matières polluantes.

Tableau I.2. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquide industriels

N°	Paramètres	unité	valeurs limites	tolérances
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl		30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

pH : Potentiel d'hydrogène

DBO5 : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

DCO : Demande chimique en oxygène

MES : Matière en suspension

I.9. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées

I.9.1. Choix d'un procédé de décontamination

Le choix de la méthode à utiliser dépendra donc des caractéristiques des eaux usées [13, 54, 55]. Chaque traitement a ses propres contraintes non seulement en termes de coût, mais aussi en termes de faisabilité, d'efficacité, de praticabilité, de fiabilité, d'impact environnemental, de production de boues, de difficulté d'opération, d'exigences de prétraitement et de formation de substances potentiellement toxiques par -des produits. Cependant, parmi les différents procédés de traitement actuellement cités pour le traitement des eaux usées, seuls quelques-uns sont couramment utilisés par le secteur industriel pour des raisons technologiques et économiques. En général, l'élimination des polluants des effluents se fait par des moyens physico-chimiques et / ou biologiques, la recherche se concentrant sur des combinaisons efficaces moins coûteuses de systèmes ou de nouvelles alternatives.

Il existe diverses sources de contamination de l'eau, par exemple les ménages, l'industrie, les mines et l'infiltration, mais l'une des plus importantes reste l'utilisation à grande échelle de l'eau par l'industrie [56]. On distingue généralement quatre catégories d'eau :

- Les eaux pluviales (ruissellement des surfaces imperméables),
- Les eaux usées domestiques,
- Les eaux agricoles et
- Les eaux usées industrielles [13]

Les eaux usées diffèrent considérablement des sources d'eau potable (généralement des rivières, des lacs ou des réservoirs) sur un point important: les niveaux de contaminants dans la plupart des sources d'eau potable sont assez faibles par rapport aux niveaux de contaminants dans les eaux usées provenant d'activités de type industriel [57]. Cependant, leur toxicité dépend, bien entendu, de leur composition, qui à son tour dépend de leur origine industrielle. En général, les problèmes rencontrés lors du traitement des eaux usées sont très complexes car l'effluent contient des polluants de différents types en fonction de son origine. Il existe donc différents types d'effluents à traiter, chacun avec ses propres caractéristiques nécessitant des procédés de traitement spécifiques.

I.9.2. Schéma général du traitement des eaux usées

Lorsque l'eau est polluée et que la décontamination devient nécessaire, la meilleure approche d'épuration doit être choisie pour atteindre les objectifs de décontamination (tels qu'établis par

la législation). Un procédé de purification comprend généralement cinq étapes successives comme décrit sur la figure I.1 et I.2:

- Traitement préliminaire ou prétraitement (physique et mécanique);
- Traitement primaire (physico-chimique et chimique);
- Traitement secondaire ou purification (chimique et biologique);
- Traitement tertiaire ou final (physique et chimique);
- Traitement des boues formées (basculement supervisé, recyclage ou incinération).

En général, les deux premières étapes sont regroupées sous la notion de prétraitement ou étape préliminaire, selon la situation [54, 58].

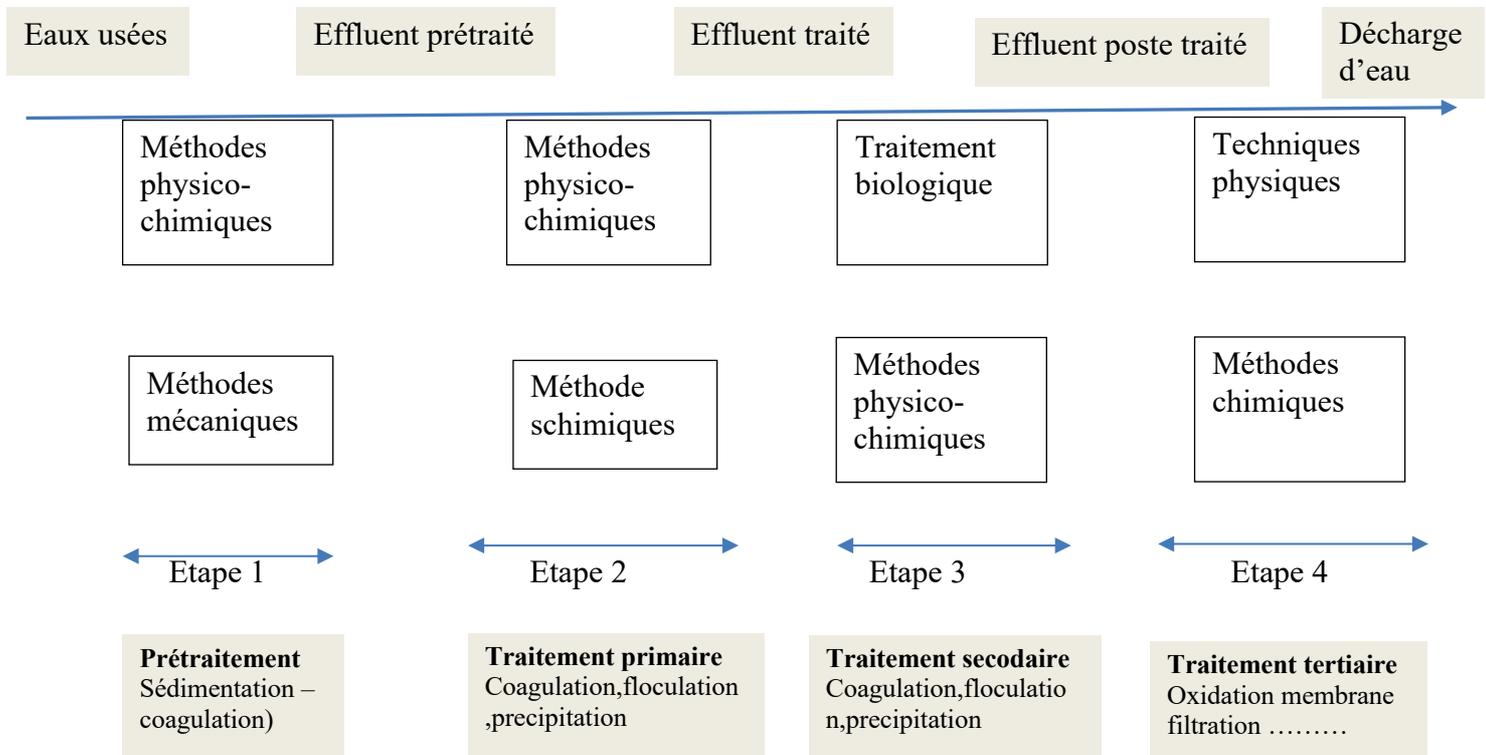


Figure I.1 Principaux procédés de décontamination des eaux usées industrielles

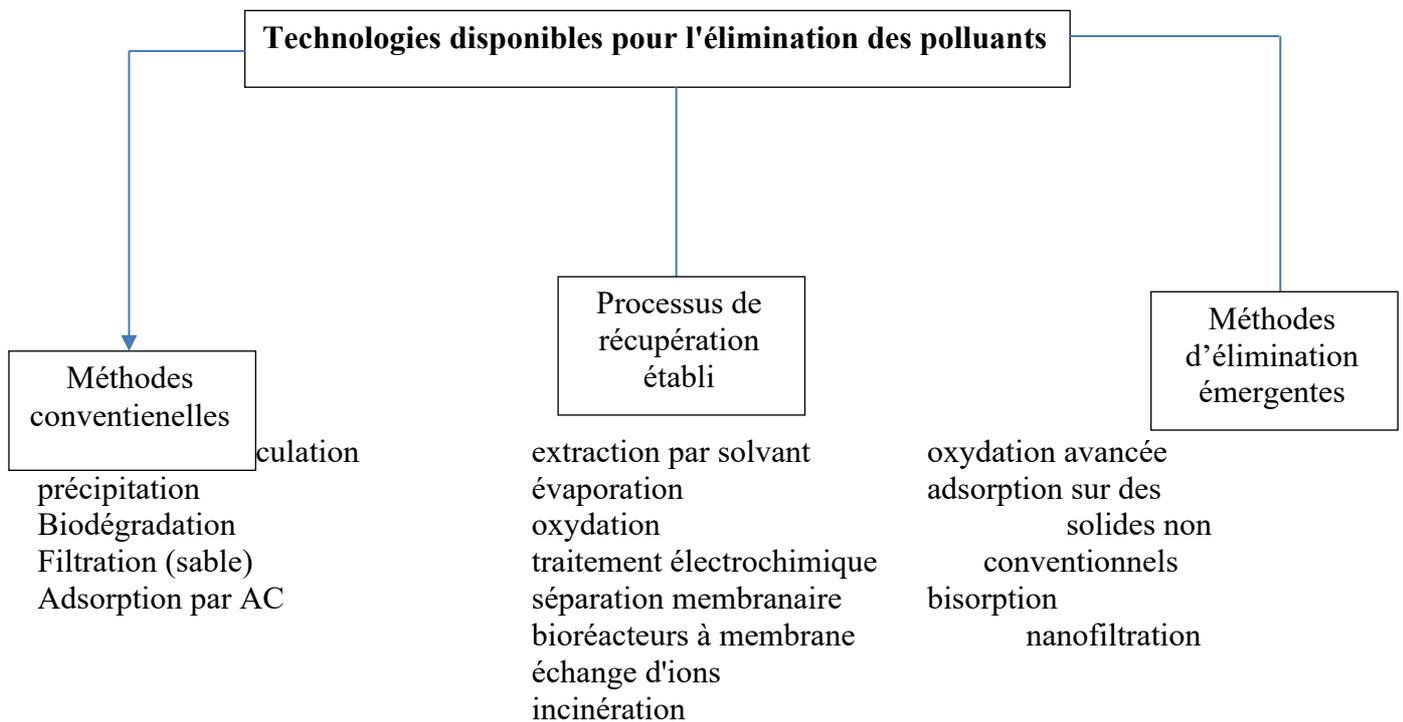


Fig.I.2 Classification des technologies disponibles pour l'élimination des polluants et exemples de techniques

I.9.3. Avantages et inconvénients des principales méthodes de traitement des eaux

En général, le traitement conventionnel des eaux usées consiste en une combinaison de processus et d'opérations physiques, chimiques et / ou biologiques pour éliminer les solides, y compris les colloïdes, la matière organique, les nutriments, les contaminants solubles (métaux, organiques, etc.) des effluents. Une multitude de techniques classées dans les méthodes conventionnelles, les processus de récupération établis et les méthodes d'élimination émergentes peuvent être utilisées (Fig. 2). Le tableau I.4 énumère les avantages et les inconvénients des différentes techniques individuelles [59–61]

Tableau I.4 : Principaux avantages et inconvénients de plusieurs procédés de décontamination utilisée dans le traitement des eaux industrielles polluées.

Procédé	Principaux avantages	Principaux inconvénients
Insolubilisation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ technique de précipitation facile à mettre en œuvre ▪ procédé efficace et peu coûteux ▪ efficace pour traiter les ETM (rendements épuratoires supérieurs à 90 %) ▪ réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ contrôle physico-chimique de l'effluent, surtout le pH ▪ salinité importante ▪ temps de décantation élevé ▪ problématique des mélanges polymétalliques (notamment dans le cas de composés amphotères ou de présence de cyanures) ▪ formation importante de boues (gestion, traitement, coût)
Coagulation / Flocculation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé économiquement intéressant et simple de fixation des polluants et séparation des produits formés ▪ équipement simple et facile à mettre en œuvre ▪ efficace pour les MES, les colloïdes et les colorants insolubles ▪ réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ utilisation de produits chimiques (coagulants, floculants) non réutilisables ▪ formation de boues ▪ contrôle physico-chimique de l'effluent (pH, concentrations en réactifs) ▪ technique sensible aux variations importantes de débits
Adsorption sur charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé très efficace avec une étape de pré-filtration et un couplage de coagulation ▪ équipement simple avec peu de maintenance ▪ excellente qualité de l'effluent traité ▪ performant vis-à-vis d'une large gamme de polluants (organiques et inorganiques) ▪ surtout utilisé pour l'élimination de la DCO et des pesticides 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé non destructif ▪ investissement relativement élevé ▪ saturation rapide et encrassement des réacteurs (nécessaire l'installation de pré-filtres) ▪ choix difficile du ou des charbons(s) ▪ inefficace sur certains types de colorants ▪ régénération coûteuse ▪ élimination des adsorbants (incinération)
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> ▪ équipement simple avec peu de maintenance ▪ large choix de résines (chélatantes, adsorbantes, sélectives) ▪ excellente qualité de l'effluent traité ▪ procédé très efficace pour éliminer les métaux si couplé à une étape d'adsorption sur charbon ▪ technique à large gamme de polluants : sels, métaux, fluor... ▪ cinétiques relativement rapides 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ technique non destructive qui nécessite un prétraitement physico-chimique ▪ choix difficile des résines (pré-tests indispensables) et nécessité de disposer de plusieurs types de résines ▪ saturation rapide et encrassement des réacteurs (nécessaire l'installation de pré-filtres) - élimination des résines ▪ contrôle physico-chimique de l'effluent (pH, risque de gel) ▪ régénération coûteuse
Extraction liquide-liquide	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé simple et flexible de transferts d'un ou plusieurs constituants d'un effluent ▪ efficacité quelque soit la viscosité des liquides 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ coût d'investissement élevé ▪ choix à faire entre les différents appareils (mélangeurs-décanteurs, extracteurs-colonnes, etc.) ▪ sensibilité du pilotage pour les procédés fonctionnant par étage
Incinération	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé par combustion thermique utilisé pour les effluents concentrés et les boues ▪ excellente efficacité de traitement ▪ élimine tous types de colorants 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ coût de fonctionnement élevé ▪ formation de dioxines ▪ transport et stockage des effluents
Évaporation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ choix simple entre deux grandes techniques (pompe à chaleur ou compression mécanique de vapeur) ▪ faible encombrement (pompe à chaleur) ▪ efficace pour traiter ou recycler des bains particuliers (DCO, nitrate, ammoniacale), récupérer des eaux de rinçage ou réduire le volume des déchets liquides ▪ procédé qui permet de diminuer les quantités de réactifs et de boues utilisés dans la station d'épuration 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ coût énergétique ▪ prétraitement nécessaire des effluents ▪ débit des effluents : facteur limitatif ▪ élimination des concentrats ▪ différentes problématiques : moussage, entartrage, cristallisation, codistillation, corrosion

Procédé	Principaux avantages	Principaux inconvénients
Dégradation biologique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé simple et économiquement attractif utilisant des cultures biologiques ▪ plusieurs procédés possibles ▪ technique écologique et acceptable par le public ▪ faibles coûts d'exploitation et de fonctionnement ▪ élimine efficacement la matière biodégradable, NH_3, NH_4^+, $\text{Fe}\dots$ ▪ bonne élimination de l'azote et du phosphore ▪ excellente élimination de la pollution microbiologique ▪ bonne réduction de la couleur de l'effluent 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé lent qui nécessite un prétraitement physico-chimique ▪ emprise au sol importante et variation saisonnière de la qualité de l'eau en sortie (cas du lagunage) ▪ gestion et maintenance de micro-organismes ▪ nuisances possibles en cas de défaut de conception et/ou d'exploitation ▪ problématiques des pollutions ponctuelles, des variations de pollutions et des composés réfractaires peu ou pas biodégradables ▪ inefficace en présence de substances toxiques ▪ curages contraignant des bassins avec des difficultés d'extraction des boues ▪ produits de dégradation inconnus
Filtration membranaire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ technique de séparation, simple, rapide et efficace même à fortes concentrations ▪ plusieurs méthodes possibles selon la taille des solutés ▪ élimine tous types de colorants, sels et dérivés minéraux ▪ efficace sur les pesticides ▪ pas de produits chimiques ▪ rendements épuratoires élevés 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé non destructif et spécifique qui nécessite un prétraitement (pour éliminer matières biologiques, fer, manganèse, huiles, graisses) ▪ coûts d'investissement et énergétique élevé ▪ choix difficile des membranes ▪ encrassement rapide des membranes ▪ élimination des concentrés ▪ altération des rendements si fluctuation des concentrations en amont ▪ volume de déchets produit élevé
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé simple et efficace utilisant un oxydant puissant (O_3, Cl_2, H_2O_2, $\text{KMnO}_4\dots$) ▪ génération d'ozone sur site (pas de risque de stockage) ▪ destruction effective des polluants ▪ augmentation de la biodégradabilité ▪ qualité du rejet ▪ désinfection (bactéries, virus) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ investissement coûteux ▪ besoin important en énergie ▪ production, transport et gestion des oxydants (autre que l'ozone) ▪ prétraitement indispensable ▪ formation de composés intermédiaires (inconnus) ▪ production de boues
Oxydation avancée	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé émergent et efficace avec production in situ de radicaux réactifs ▪ large choix de techniques destructives ou semi-destructives ▪ pas ou peu de produits chimiques ▪ dégradation rapide ▪ possibilité de traiter des débits importants (UV) ▪ rendements épuratoires généralement très élevés ▪ dégradation totale dans certains cas ▪ pas de production de boues 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédé encore à l'échelle laboratoire qui nécessite un personnel qualifié (précautions spécifiques à mettre en œuvre, contraintes techniques) ▪ coûts de fonctionnement et d'investissement élevés - économiquement infaisable pour les PME/PMI ▪ rendement épuratoire fonction de la nature et des concentrations du ou des polluant(s) à traiter, et de la présence de MES, d'huiles et d'hydrocarbures ▪ possible formation de sous-produits pouvant être plus toxiques que le produit de départ
Électrochimie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ procédés d'électrolyse (électrocoagulation, électrofloculation) adaptés à différents charges de polluants ▪ efficace pour éliminer les métaux, le fluor et la couleur ▪ augmentation de la biodégradabilité ▪ boues facilement déshydratables (électrocoagulation) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ utilisation de produits chimiques (coagulants, floculants, sels) ▪ formation de boues (problèmes de filtrabilité, difficultés pour les récupérer) ▪ sensibilité au moussage ▪ coûts d'exploitation (électrocoagulation)

[62]

I.9.4. Techniques émergentes de finition

La **filtration membranaire ou procédé membranaire** s'est fortement développée ces dernières années et constitue une avancée majeure, surtout dans le domaine des eaux de potabilisation et des eaux de surface. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur leur affinité pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules ou ions à séparer [63]. Les procédés membranaires sont des séparations physiques sans aucune réaction chimique. Parmi ces procédés, on distingue la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), distinction qui se fait essentiellement sur le seuil de coupure de la membrane c'est-à-dire la capacité à pouvoir retenir des particules de tailles différentes.

Originellement dédiées à la production d'eau potable, les procédés membranaires conquièrent progressivement le terrain des effluents industriels dans le sillon du développement du recyclage et de la réutilisation. L'OI commence notamment à se développer pour traiter des eaux industrielles de TS [64]. Les avantages des procédés membranaires sont multiples : séparation nécessitant peu ou pas de produits chimiques, conception modulaire de l'installation, procédés automatisables, dureté de l'eau plus faible par rapport à d'autres procédés, sélectivité importante ou encore meilleure qualité chimique et microbiologique de l'eau. L'inconvénient majeur de la filtration sur membrane est son coût [63].

Les traitements par voie physique (filtration membranaire...) et physico-chimiques (échange d'ions...) transfèrent le ou les polluant(s) de l'effluent à traiter vers un compartiment récepteur qui devra être, à son tour, régénéré ou détruit. Les procédés de destruction reposent sur des techniques chimiques basés sur des réactions d'oxydation. Il en existe trois grands types :

les **traitements d'oxydation classique** : oxydation chimique, oxydation catalytique ;

l'**oxydation par voie électrochimique** : électrolyse ;

et les **techniques d'oxydation avancée**: oxydation photochimique, photolyse, photocatalyse.

L'**oxydation** est une réaction chimique basée sur un échange d'électrons entre le polluant et l'oxydant. Elle a pour but de modifier l'état des polluants réfractaires à la biodégradation, de les rendre insoluble et des les éliminer par précipitation ou encore de les transformer en nouveaux produits solubles mais peu ou pas toxiques. Le traitement par oxydation peut être physique (utilisation de l'air ou de l'oxygène) ou chimique (utilisation d'un oxydant gazeux ou

liquide). Les oxydants utilisables sont le chlore, l’ozone, l’hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium ou encore l’eau oxygénée, en présence ou non de catalyseur. Ces oxydants permettent d’oxyder principalement la matière organique et les polluants.

Les procédés d’oxydation sont techniquement simples et efficaces mais présentent plusieurs inconvénients. Outre leur coût et leur besoin important en énergie, il y a un risque de formation de composés intermédiaires inconnus. En effet, il a été démontré, que dans certains cas, la décomposition de molécules organiques est partielle, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que les molécules mères [65]. Ces techniques d’oxydation sont concurrencées par les procédés électrochimiques. Ces **méthodes électrolytiques** utilisent des réactions d’**électrolyse** et/ou de migration de composés ioniques sous l’influence d’un champ électrique. L’électrolyse (simple ou avec séparation) implique des réactions d’oxydation-réduction qui modifient le degré d’oxydation des espèces dissoutes dans l’eau. Les techniques électrochimiques comme l’électrocoagulation ou l’électrofloculation et les méthodes électromembranaires comme l’électrodialyse sont actuellement en plein essor bien que le coût des infrastructures soit élevé [66–68].

Chapitre II

Les Membranes dans le traitement des eaux usées

II.1. Introduction

La population mondiale a augmenté au cours du siècle dernier et elle augmentera d'environ 45% au cours des 50 prochaines années. La croissance démographique, associée à l'urbanisation et à l'industrialisation, a entraîné une demande de plus en plus forte en eau douce. L'industrialisation rapide dans ou à proximité des centres urbains a entraîné une très forte pression sur la capacité de charge de l'environnement à des endroits spécifiques. À ces endroits, les plans d'eau, tels que les rivières, les lacs et les eaux côtières, ont été gravement perturbés. L'eau douce est une ressource naturelle vitale, véritablement au cœur du développement durable, qui est inextricablement liée au changement climatique, à l'agriculture, à la sécurité alimentaire, à la santé, à l'égalité, au genre et à l'éducation. Il existe déjà un accord international sur le fait que l'eau et l'assainissement sont essentiels à la réalisation de nombreux objectifs de développement durable [69]. Certaines activités industrielles produisent un flux d'eaux usées qui doit être géré. Les eaux usées industrielles sont des effluents produits par les activités humaines qui sont associés au traitement et à la fabrication des matières premières. Ces courants résultent du lavage, de la cuisson, du refroidissement, du chauffage, de l'extraction, des sous-produits de réaction, de la séparation et du transport [70]. Des flux d'eaux usées non gérés ont provoqué la pollution de certaines ressources d'eau douce existantes. On s'attend à ce que les problèmes liés à l'eau s'aggravent dans les décennies à venir, la pénurie d'eau se produisant à l'échelle mondiale, même dans les régions actuellement considérées comme riches en eau. Par conséquent, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur des systèmes appropriés pour obtenir de l'eau douce en purifiant et en réutilisant l'eau polluée. La purification de l'eau est le processus d'élimination des agents désagréables, tels que les produits chimiques, les contaminants organiques et biologiques, de l'eau. Dans le traitement de l'eau et des eaux usées, la technologie des membranes a été reconnue comme la technologie clé pour la séparation des contaminants des sources polluées [71]. Les membranes sont des barrières sélectives qui séparent deux phases différentes, permettant le passage de certains composants et la rétention d'autres. La force motrice pour le transport dans les processus membranaires peut être un gradient de pression et un potentiel chimique ou électrique à travers la membrane. Les procédés membranaires dépendent d'une séparation physique, généralement sans changement de phase et sans ajout de produits chimiques dans le flux d'alimentation, se distinguent donc comme une technique de traitement des eaux usées alternative aux procédés conventionnels (c.-à-d. Distillation, précipitation, coagulation / floculation, adsorption par charbon actif, échange

d'ions, traitement biologique, etc.) [71, 72]. La faible consommation d'énergie, la réduction du nombre d'étapes de traitement, une plus grande efficacité de séparation et une meilleure qualité du produit final sont les principaux attraits de ces processus [71–73]. Cependant, une résistance limitée des membranes en termes chimiques, mécaniques et thermiques limite leur application. De larges efforts ont été mis en œuvre pour améliorer à la fois le flux et la sélectivité des membranes. En outre, certains chercheurs se sont concentrés sur la réduction de l'encrassement des membranes comme problème le plus important dans l'application des membranes dans le traitement des eaux usées. En conséquence, les performances et les marchés commerciaux des membranes se sont considérablement accrus ces dernières années. Dans l'ensemble, le marché des membranes et des systèmes membranaires est passé de 4,4 milliards de dollars en 2000 à plus de 10 milliards de dollars en 2010, et les ventes d'équipements à membranes pour le traitement de l'eau ont dépassé 10,4 milliards de dollars en 2014 [74]. À l'avenir, de nouvelles améliorations et innovations sont nécessaires, en particulier dans la conception chimique et morphologique des matériaux membranaires, la conception des éléments et modules des systèmes membranaires, des membranes antisalissure pour le traitement des eaux usées, etc. [71]. Ce chapitre donne un aperçu des procédés à membrane pour la réutilisation de l'eau et le contrôle environnemental dans le traitement des eaux usées.

II.2. Théorie des membranes

Les procédés de séparation membranaire sont caractérisés par une rétention instantanée des espèces et un écoulement de produit à travers la membrane semi-perméable. Les performances de la membrane sont basées sur son flux de perméat et sa sélectivité élevés, une bonne stabilité mécanique, chimique et thermique des matériaux de la membrane, un encrassement minimal pendant le fonctionnement et une bonne compatibilité avec l'environnement de fonctionnement.

II.2.1 Définition et structure de la membrane

Il existe un certain nombre de significations du mot « membrane », en fonction de l'objet du processus. Une membrane est définie comme une barrière permselective entre deux phases homogènes. Pour de nombreux procédés de traitement des eaux usées, la membrane agit pour rejeter les polluants, qui peuvent être suspendus ou dissous, et laisse passer l'eau « purifiée ». Les membranes polymères synthétiques sont utilisées principalement dans le cas du traitement des eaux usées car il est possible de sélectionner un polymère approprié pour le problème de séparation spécifique parmi les énormes catégories de polymères existantes. En outre, les

membranes polymères sont souvent moins chères que les autres membranes. Les caractéristiques structurelles des polymères utilisés, telles que la stabilité thermique, chimique et mécanique, sont importantes. Les membranes peuvent être caractérisées comme poreuses et non poreuses, sur la base du mécanisme par lequel la séparation est effectivement réalisée. La séparation par membranes non poreuses repose quelque peu sur les interactions physico-chimiques entre les composants de perméation et son matériau, ce qui conduit à la sélectivité la plus élevée. Les membranes poreuses, au contraire, se séparent mécaniquement par exclusion de taille, comme un tamis moléculaire. Ainsi, le matériau rejeté par la membrane poreuse peut être soit dissous, soit mis en suspension selon sa taille par rapport à celle du pore[75].

Les membranes sont divisées en deux grandes catégories symétriques ou asymétriques, en fonction de leur structure. Les membranes symétriques ont une structure presque homogène sur toute l'épaisseur de la membrane, tandis que les membranes asymétriques sont constituées d'au moins deux couches. La couche active sur le dessus de la membrane détermine son comportement de séparation et la couche poreuse en dessous sert de couche supérieure. La couche de support assure la stabilité mécanique de la membrane avec une faible résistance à l'écoulement de perméat.

Garder la couche active de la membrane aussi fine que possible permet de minimiser sa résistance pendant le processus de filtration. En conséquence, les membranes de diffusion-solution présentent des débits 50 à 100 fois plus élevés que les membranes symétriques comparables[76]. L'inversion de phase ou la polymérisation interfaciale (IP) fabrique généralement les membranes asymétriques. Celles qui sont fabriquées par procédé IP sont appelées membranes composites à couche mince. La couche active et la couche de support des membranes composite à couche mince sont constituées de matériaux différents, de sorte que les deux couches peuvent être optimisées séparément. Dans le processus d'inversion de phase, les couches sélectives et de support des membranes sont constituées du même matériau.

II.2.2 Principes de la membrane

Les procédés membranaires sont des opérations en régime permanent continu constitués de trois flux : flux d'alimentation, de rétentat et de perméat (produit). La membrane qu'est une barrière semi-perméable permet sélectivement le passage de certains composants mais pas d'autres, et permet à certains composants de passer plus rapidement que d'autres.

En principe, deux modes de fonctionnement de filtration tangentielle et frontale. Dans le mode d'écoulement tangentiel, l'alimentation est pompée parallèlement à la surface de la membrane,

tandis qu'en fonctionnement frontal, la membrane est alimentée perpendiculairement à la membrane [77].

II.2.2.1 Transport membranaire

Dans les procédés membranaires, le débit relatif des milieux et les taux de transport des solutés à travers la membrane contrôlent la qualité du produit. La perméabilité de la membrane et la force motrice du processus déterminent les propriétés de transport des solutés à travers la membrane. La force motrice provoque un passage préférentiel de certaines substances à travers des membranes semi-perméables. La force motrice est généralement la différence de pression, la différence de concentration ou le potentiel électrique entre les deux côtés de la membrane. La membrane contrôle le transfert de masse entre les flux d'alimentation et de perméat. Si la différence de potentiel à travers la membrane devient nulle et qu'aucune force externe n'est appliquée, le système atteindra l'équilibre. Le flux de perméat (J) mesure la vitesse de passage du matériau à travers une unité de surface de membrane par unité de temps. Sur la base des modèles théoriques existants, il existe une relation linéaire entre le flux ou l'écoulement de perméat et la force motrice à travers la membrane. Plusieurs modèles, dont les lois de Fick et de Hagen-Poiseuille, décrivent le transport de masse à travers la membrane. La relation de transport des processus membranaires opérés par gradient de pression est la suivante [74] ;

$$j = k \frac{\Delta P}{t} \quad (\text{II-1})$$

où J est le flux de perméat,

ΔP est la différence de pression à travers la membrane,

K est la constante de perméabilité de la membrane

t est l'épaisseur de la membrane.

La combinaison du flux et de la surface totale de la membrane détermine la récupération ou la conversion du procédé, l'un des indicateurs clés de performance dans les séparations de liquides.

Le pourcentage de récupération est la quantité du flux d'alimentation qui est convertie en flux de produit. La récupération est calculée comme suit:

$$R(\%) = \frac{\text{débit du perméat}}{\text{débit d'alimentation}} \times 100 \quad (\text{II-2})$$

II.2.2.2. Sélectivité d'une membrane

La nature chimique et physique du matériau de la membrane gère sa séparation. Les différences de taille et de forme, les propriétés chimiques ou la charge électrique provoquent la séparation des substances. La propriété permselective de la membrane est normalement quantifiée comme le rejet. Le taux d'abattement est un indicateur pour déterminer la capacité de séparation d'un processus membranaire :

$$\text{Taux d'abattement}(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100 \quad (\text{II-3})$$

Où C_a et C_p sont respectivement la concentration de soluté d'alimentation et de perméat. Pour une membrane idéale, le rejet est de 100%.

Pour certains procédés, l'accumulation de particules de soluté sur la surface de la membrane en raison de la polarisation de concentration (CP) ou de la formation d'une couche de gel affecte le transport du soluté à travers la membrane. Le coefficient de rétention est une meilleure mesure de la sélectivité, comme suit :

$$\text{Taux d'abattement}(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} \times 100 \quad (\text{II-4})$$

Où C_m est la concentration de soluté à la surface de la membrane. Un compromis entre la sélectivité de la membrane et la productivité de la membrane détermine la performance de la membrane. Le rapport de perméabilité des composants à travers la membrane définit sa sélectivité ($\alpha = A / B$). Ainsi, dans le cas du traitement de l'eau et des eaux usées, A est le coefficient de perméabilité à l'eau et B est le coefficient de perméabilité aux polluants.

II.2.2.3 Mécanisme de séparation membranaire

Dans les processus de séparation, la propriété des membranes est leur capacité à contrôler la perméation de différentes espèces. Sur la base des types de mécanisme de séparation membranaire, la plupart des membranes appartiennent à l'une des deux catégories générales :

1. Les membranes microporeuses se séparent sur la base de la filtration moléculaire (tamis moléculaire),
2. les membranes denses se séparent par des différences de solubilité et de mobilité des espèces dans la membrane (diffusion en solution).

Dans les membranes de tamisage moléculaire, les composants d'alimentation sont séparés par un écoulement sous pression à travers de petits pores avec une position ou une taille fixe. La séparation des différents composants se produit en raison de la différence entre leurs tailles. En revanche, dans les membranes à diffusion de solution, le matériau de la membrane est une couche polymère dense et ne contient pas de pores. Les composants se dissolvent dans le matériau de la membrane puis diffusent à travers la membrane en raison du gradient de concentration. Différents composants sont séparés en fonction de leurs différences de solubilité dans le matériau de la membrane et de leur vitesse de diffusion à travers la membrane. La différence entre le tamis moléculaire et les mécanismes de diffusion de la solution réside dans la taille relative et la durée de vie des pores de la membrane.

II.2.2.4 Polarisation de concentration

CP est le terme pour expliquer l'accumulation de soluté et de particules à la surface de la membrane dans une couche limite concentrée ou un film liquide (figure II.1).

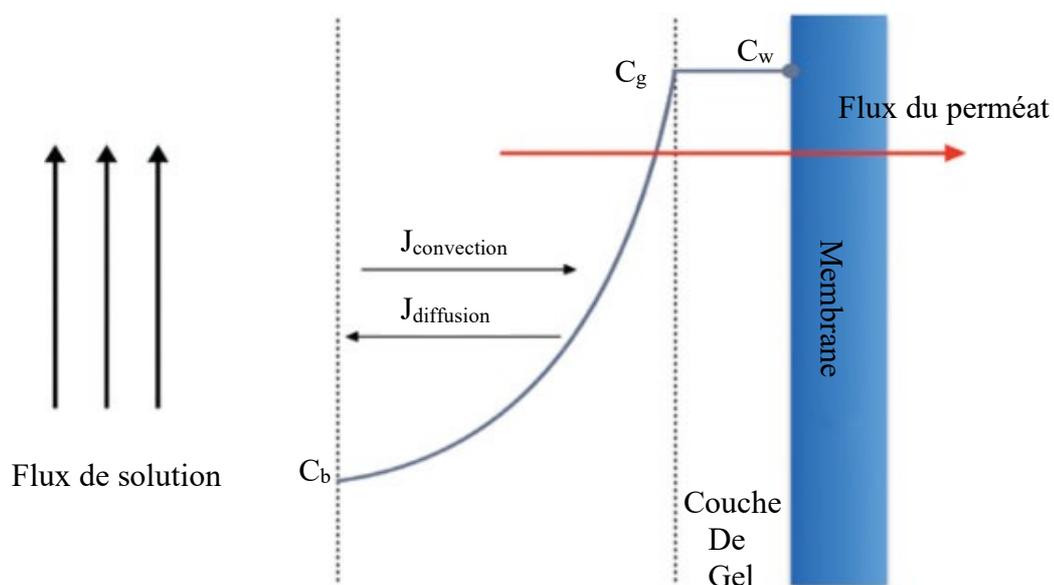


Figure II.1 Schéma du modèle de concentration / polarisation sur gel.

Ces solutés et particules sont transférés à la surface de la membrane avec le solvant par convection et créent une concentration élevée à la surface de la membrane par rapport à la solution en vrac. Les solutés retenus qui sont entrés dans la couche limite par convection sont éliminés par une diffusion arrière généralement plus lente vers la solution en vrac. L'équilibre entre la convection vers la membrane et le retour de la membrane en raison du gradient de concentration peut déterminer le niveau de CP.

II.2.2.5. Flux critique

Le flux critique est défini comme le flux le plus élevé d'un processus membranaire sous lequel aucun ou peu d'encrassement est observé [78]. Le flux de perméat au-dessus du flux critique provoque un encrassement. La pression hydraulique appliquée affecte directement le flux d'eau pure de la membrane dans les processus à pression. Lorsque le flux de perméat est tracé en fonction de la pression transmembranaire, il est possible d'observer un écart par rapport à la linéarité à une pression appliquée plus élevée, attribué à l'encrassement de la membrane. Le flux à la transition entre le flux linéairement dépendant de la pression et le début de l'encrassement a été appelé « flux critique secondaire » [79]. Le flux critique est défini comme le flux limite en dessous duquel une baisse de flux dans le temps ne se produit pas [78]. Par conséquent, les systèmes membranaires doivent fonctionner dans la région de «flux critique» afin de réduire la formation de couche de gel sur la surface de la membrane. Le flux critique augmente avec une vitesse d'écoulement croisé plus élevée (nombre de Reynolds plus élevé) et une concentration de soluté plus faible

II.2.2.6. Encrassement de la membrane

L'encrassement est l'un des phénomènes inévitables des processus membranaires dans lesquels le type d'eau d'alimentation détermine sa gravité. Le tableau II.1 montre les matériaux qui encrassent les membranes :

Tableau II.1. Les matériaux peuvent causer un encrassement de la membrane.

Matériel	Intensité et mécanisme
sels minéraux	Mise à l'échelle dans des conditions de solubilité dépassées
Hydroxydes métalliques (Fe, Mn, Al)	Encrassement de Sever
Colloïdes	Encrassement chargé électriquement
Protéines et polyélectrolytes	Encrassement par interactions hydrophobes et de charge
Microbiologique	Formation d'une couche de gel de biofilm
Acides organiques	Encrassement de Sever
Huile et graisse	Encrassement hydrophobe de la membrane
Matières solides en suspension	Causer un encrassement dans les applications RO / NF (plus de 0,5 ppm)

L'encrassement peut entraîner un coût de fonctionnement plus élevé en raison de la perte de flux d'eau et de pureté, ce qui réduit l'efficacité du processus, la perte de temps de service et le remplacement précoce de la membrane. En outre, une surface de membrane efficace réduite en raison de l'encrassement entraîne des coûts d'investissement plus élevés. Ainsi, la prévention et la réduction du taux d'encrassement et de CP doivent être prises en compte dans la conception et le fonctionnement des systèmes à membranes. Le flux de perméat d'eau pure à travers une membrane est généralement lié à la pression appliquée mais pour un courant d'effluent, le débit

de perméat peut être aussi bas que 20% de celui de l'eau pure en raison du CP et / ou de l'encrassement. Dans ce cas, le flux de perméat se stabilise après une baisse rapide initiale. Le flux en régime permanent est fonction de l'alimentation et des conditions de fonctionnement telles que le taux de cisaillement du fluide à la surface de la membrane et la pression transmembranaire. En général, une baisse rapide du flux implique la présence de salissures dans le flux d'alimentation. Les raisons de l'encrassement varient en fonction de la nature des interactions soluté et soluté-membrane. L'encrassement est régulièrement le résultat d'une forte interaction entre la membrane et les composants du flux d'alimentation. En règle générale, le CP entraîne une baisse de flux réversible, tandis qu'une réduction irréversible de flux est due à un encrassement. La plupart des matériaux d'encrassement sont hydrophobes et portent une charge de surface [80–82]. Les protéines en tant que matériaux hydrophobes sont plus facilement adsorbées à la surface des membranes hydrophobes en raison des interactions hydrophobes par rapport aux solutés hydrophiles. La couche adsorbée est plus difficile à éliminer d'une membrane hydrophobe par rapport à une membrane hydrophile. De plus, l'encrassement biologique des membranes est un problème grave ; la charge légèrement négative des bactéries et l'hydrophobicité cellulaire se traduisent par la formation d'une couche de gel de biofilm [83]. La formation de biofilm à la surface de la membrane est le résultat de l'adhésion et de la croissance de micro-organismes à la surface de la membrane. L'encrassement biologique entraîne une réduction des performances de la membrane en diminuant le débit spécifique de la membrane [84].

II.3. Techniques de séparation membranaire dans l'industrie

Les technologies membranaires sont devenues l'un des principaux contributeurs à la résolution des problèmes liés à l'eau au cours des deux dernières décennies. La rareté croissante de l'eau, suivie de réglementations sévères dans les pays industrialisés, ont encouragé l'utilisation de membranes pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Les compagnies d'eau, les municipalités et les industries traitent désormais environ 60 millions de m³ / jour à l'aide de milliers d'usines à membranes [85]. Du point de vue du traitement des eaux usées, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) sont les techniques de séparation par membrane les plus courantes appliquées dans les industries. La principale différence dans ces processus est la taille des pores des membranes. Le tableau II.2 résume les technologies reconnues de séparation membranaire dans le traitement de l'eau et des eaux usées. La section actuelle décrit brièvement chacun de ces domaines de la technologie des

membranes. En outre, des avancées récentes dans les techniques de séparation membranaire pour le traitement des eaux usées, telles que l'osmose directe (OD), sont introduites.

Tableau II.2 Résumé des technologies reconnues de séparation des membranes.(Adapté de [86, 87])

Processus	MF	UF	NF	RO
Force motrice	0,1–3 bar 0,5 à 10 b	0,5 à 10 bar	2–40 bar	7 à 75 bar
Mécanisme de séparation	Tamis moléculaire	Tamis moléculaire	Solution - diffusion	Solution - diffusion
Matériel conservé	Matières solides en suspension, les bactéries	Macromolécules, colloïdes	Micropolluants, sel, glucose, lactose	Sels dissous
Matériel adopté	Eau, solutés dissous	Eau, sels dissous	Eau, sels monovalents	L'eau
Type de membrane	Membranes symétriques en polymère ou en céramique	Composite polymère asymétrique ou membrane céramique	Polymère asymétrique ou membrane composite à couche mince	Membrane composite à couche mince

En comparaison avec les procédés de traitement des eaux usées conventionnels, la technologie des membranes offre l'avantage d'éliminer sélectivement les contaminants en fonction de leur

taille. Les membranes avec différentes tailles de pores et propriétés physiques éliminent un large éventail de polluants. Étant donné que les membranes MF ont la plus grande taille de pores parmi les autres technologies membranaires, elles rejettent les grosses particules et divers micro-organismes ainsi que les bactéries. Les membranes UF ont des pores de plus petite taille que les membranes MF, elles peuvent donc rejeter les virus et les macromolécules légèrement solubles telles que les protéines. Alors que les membranes RO sont effectivement non poreuses et, par conséquent, retiennent les particules et même certaines espèces de faible masse molaire telles que les ions sel. Les membranes NF sont relativement poreuses et leurs performances se situent entre celles des membranes RO et UF, ce qui peut être utile dans certaines applications. Par exemple, l'utilisation de membranes NF pour la production d'eau potable peut réduire le coût de post-traitement tel que la déminéralisation, en raison de la limitation du rejet de sel. En fonction de la qualité du flux d'alimentation et de la finalité du produit (eau de process, eau potable, eaux usées, eau recyclée), chacune des membranes ou une combinaison de ces processus peut être utilisée. Un prétraitement et un post-traitement individuels de la membrane peuvent également minimiser les effets d'encrassement et atteindre la qualité d'eau requise pour chaque usage.

II.3.1. Systèmes d'ultrafiltration et de microfiltration

Les membranes d'ultrafiltration (UF) ont des tailles de pores allant jusqu'à environ 0,1 μm de diamètre, tandis que les membranes avec des diamètres de pores compris entre 0,1 et 10 μm sont considérées comme des membranes de microfiltration (MF). Le mécanisme de séparation est normalement le tamis moléculaire, dans lequel les particules dont les tailles sont plus petites que la taille des pores de la membrane s'écoulent librement à travers le pore, tandis que les plus grosses particules sont retenues. Cependant, dans de nombreux cas, les particules à séparer sont adsorbées sur la surface du pore, provoquant une diminution importante de la taille des pores. Par conséquent, les particules rejetées par la membrane sont souvent beaucoup plus petites que la taille des pores. Les membranes UF et MF sont de nature poreuse et sont divisées en deux catégories générales : les membranes filtrantes et les membranes filtrantes en profondeur [86]. Les filtres à tamis ont toujours une asymétrie avec une couche de peau beaucoup plus dense et de petits pores de surface (environ 5 à 50 nm de diamètre) sur une sous-structure plus ouverte, et sont généralement appliqués dans les applications UF. La plus petite taille des pores et la moindre porosité de surface dans la peau de la membrane produisent une résistance hydrodynamique plus élevée. Le matériau retenu s'accumule sur la surface de la membrane. Ces

membranes ont des pores de surface identiques et il existe une coupure nette entre le matériau complètement retenu et le matériau pénétrant dans la membrane.

Alors que les filtres à membrane en profondeur ont des tailles de pores beaucoup plus larges (environ 1 à 10 μm de diamètre) et sont couramment utilisés dans les applications MF, bien que de nombreuses restrictions plus petites se produisent dans la membrane. Ces membranes retiennent de très grosses particules à leur surface. Au contraire, des particules plus petites pénètrent dans la membrane et s'y emprisonnent. Les particules accumulées sur la surface de la membrane forment généralement une couche de filtre secondaire en forme de gâteau connue sous le nom d'encrassement réversible, tandis que les particules piégées internes sont souvent irréversibles. Ces membranes sont caractérisées par leur seuil de poids moléculaire. Le seuil de poids moléculaire est typiquement décrit comme le poids moléculaire du soluté auquel la membrane rejette plus de 95%. La loi de Darcy de l'écoulement à travers les matériaux poreux définit le flux d'eau pure à travers une membrane UF / MF comme suit :

$$J = A(\Delta P) \quad (\text{II-5})$$

La valeur A est fonction de l'épaisseur de la membrane, de la porosité et de la taille des pores. Les systèmes UF fonctionnent généralement à une pression d'environ 1 à 5 bars (20 à 75 psi). Comme l'effet de pression osmotique n'est pas significatif dans les systèmes UF, la pression n'est pas nécessaire pour produire un flux de perméat élevé. L'encrassement de surface est l'inconvénient le plus important lié aux membranes UF et MF, contrôlé par l'action de balayage de la solution d'alimentation. La composition de la solution d'alimentation et les conditions de fonctionnement du procédé affectent fortement le flux des membranes UF en raison de l'encrassement de la membrane. Dans le cas de l'élimination des traces de particules, la solution d'alimentation est déjà propre et un flux de perméat élevé est obtenu. Alors que dans le cas des flux de transformation des aliments, des eaux usées industrielles ou des déchets de peinture électrolytique, un flux de perméat beaucoup plus faible peut être obtenu grâce à des solutions plus concentrées et contaminées. Le flux circulant de solution élimine en continu le film formé sur la surface de la membrane. Par conséquent, le flux de circulation diminue l'épaisseur de la couche d'encrassement sur la surface de la membrane et entraîne un flux de perméat plus élevé à travers la membrane. Cependant, toutes les couches de matériau déposées ne peuvent pas être éliminées, ce qui entraîne une diminution du flux de perméat à travers la membrane avec le temps. Afin de restaurer le flux presque à sa valeur d'origine,

les modules membranaires UF sont lavés périodiquement par une solution de nettoyage. Malheureusement, le lavage ne peut pas ramener complètement le flux à sa valeur de départ lorsqu'un encrassement sévère se produit, appelé encrassement irréversible.

L'une des grandes applications des membranes UF est dans l'industrie alimentaire pour récupérer les protéines du lait et pour éliminer le lactose et les sels, ainsi que dans l'industrie de la finition des métaux pour concentrer les émulsions d'huile. Traditionnellement, les membranes UF ont été appliquées pour éliminer les composés organiques à haut poids moléculaire tels que les protéines, les colloïdes et les huiles [80, 87]. Par conséquent, certaines usines MF / UF sont utilisées pour traiter les flux d'eaux usées industrielles. Ces processus sont généralement intégrés au processus NF / RO, de sorte que les usines MF / UF fournissent un excellent prétraitement pour les systèmes NF / RO pour réduire efficacement l'encrassement.

II.3.2. Systèmes d'osmose inverse et de nanofiltration

L'osmose inverse, un procédé à membrane à haute pression, est une technique de dessalement de solutions d'eau salée. La membrane permet de préférence aux molécules d'eau de passer et rejette les composants dissous du courant d'alimentation sans changement de phase.

Dans un processus d'osmose normal, une membrane semi-perméable entre l'eau pure et la solution saline permet le passage de l'eau mais ne permet pas au sel de passer. Ainsi, une petite différence de concentration d'eau (solution saline) entraîne un écoulement d'eau dans le côté sel de la membrane et produit une différence de pression osmotique. Ce flux continuera jusqu'à ce qu'un équilibre osmotique se produise entre l'eau et la solution saline. Dans les systèmes OI, une pression appliquée du côté de la solution saline inverse le débit d'eau osmotique, de sorte que l'eau se déplace de la solution saline vers le côté eau pure de la membrane. La pression appliquée doit être supérieure à la différence de pression osmotique.

La diffusion de la solution est le mécanisme de transport dominant à travers les membranes OI [88–90], y compris la dissolution préférentielle du solvant ainsi que la diffusion à travers la membrane. Basé sur le mécanisme, le transport de l'eau se produit en trois étapes distinctes : l'absorption dans la surface de la membrane, la diffusion à travers la membrane et la désorption du côté du perméat [91, 92].

II.3.2.1. Encrassement dans les processus NF et OI

L'encrassement de la membrane nuit au potentiel NF et OI dans le traitement de l'eau et des eaux usées. Par conséquent, les interactions possibles entre la solution d'alimentation et la

membrane, provoquant un encrassement organique, un entartrage, un encrassement biologique ou un encrassement particulaire, doivent être systématiquement envisagées [93]. Dans les procédés NF et OI, l'encrassement est généralement causé par le dépôt de particules colloïdales (particules en suspension telles que la silice), organiques (matières organiques naturelles telles que l'acide humique) ou de composés inorganiques (précipitations salines telles que les hydroxydes et carbonates métalliques) et de substances microbiennes (telles que sous forme de bactéries et de champignons) à la surface de la membrane [94]. Des niveaux élevés de composés inorganiques, tels que le calcium, la silice, le phosphate et le carbonate, provoquent un entartrage dans les procédés membranaires, entraînant une réduction de la productivité et une détérioration de la qualité du perméat. La mise à l'échelle peut être contrôlée par injection d'anti-tartre, abaissant le pH et réduisant le taux de récupération.

II.3.3. Systèmes d'osmose directe

L'osmose directe est définie par le passage de l'eau d'une solution saline ou d'une solution polluée (alimentation) à travers une membrane semi-perméable à une solution contenant des matières dissoutes de pression osmotique plus élevée (solution de prélèvement)[95]. Le processus utilise la différence de pression osmotique comme force motrice du transport de l'eau. Ensuite, il est nécessaire de régénérer le soluté de tirage et de récupérer l'eau transférée par l'osmose directe en tant que produit du processus.

En tant que procédé de membrane alternatif, l'osmose directe a également le potentiel de traiter les eaux usées, produisant une eau de haute qualité

II.4 Opérations membranaires dans La gestion des eaux usées

Au cours des dernières décennies, les technologies membranaires se sont développées comme des contributeurs prometteurs pour résoudre la pénurie d'eau en dessalant l'eau de mer / saumâtre et en traitant et réutilisant les eaux usées. En plus de leurs caractéristiques intrinsèques, le succès des opérations membranaires dans le traitement des eaux usées est attribué à la compatibilité entre les différentes opérations membranaires dans les systèmes intégrés. Fondamentalement, les systèmes de traitement membranaire sont divisés en deux catégories : les processus membranaires autonomes et les systèmes membranaires hybrides / intégrés. Un processus de membrane autonome traite l'eau en utilisant uniquement un processus de membrane tel que UF, NF et OI. Alors que le terme système membranaire hybride ou intégré se réfère à deux ou plusieurs procédés de traitement avec ou sans opérations conventionnelles,

remplissant de meilleures fonctions à la suite de la combinaison [96, 97]. Grâce aux avantages de l'intégration de la qualité du produit, la compacité de l'installation, l'impact environnemental et la consommation d'énergie peuvent être améliorés [72, 81, 98]. La synergie résultant de cette intégration est la spécificité des systèmes hybrides, améliorant l'efficacité du procédé pour un scénario particulier de traitement des eaux usées. De nos jours, le traitement des eaux usées par des systèmes intégrés suggère de réduire les effets nocifs pour l'environnement, de diminuer la consommation des eaux souterraines et les besoins énergétiques, et de récupérer des composés précieux comme sous-produits.

II.4.1 Systèmes membranaires intégrés (SMI)

Étant donné qu'un seul processus de traitement ne peut pas atteindre tous les objectifs de traitement, un système SMI est fréquemment utilisé pour le recyclage des eaux usées afin d'atteindre de multiples objectifs de traitement. De nos jours, un certain nombre d'IMS ont été développés pour réduire l'encrassement des membranes, en particulier lorsque l'eau d'alimentation contient de fortes concentrations de matière organique [99]. En règle générale, dans l'SMI, un prétraitement sera appliqué avant l'unité de filtration à membrane. Ce processus de prétraitement peut impliquer des unités conventionnelles telles que la coagulation, la floculation, la sédimentation ou une méthode de prétraitement membranaire [100].

II.4.1.1 Intégration du procédé membranaire avec le traitement conventionnel des eaux usées

Parfois, un ou plusieurs procédés membranaires sont couplés à d'autres procédés de traitement conventionnels tels que la coagulation, la floculation, l'adsorption et l'échange d'ions [101, 102]. Les prétraitements conventionnels peuvent produire de l'eau d'alimentation d'un système NF / RO avec une qualité acceptable. Par exemple, en intégrant un processus de coagulation avec une unité à membrane dans le traitement des eaux usées, le problème d'encrassement pourrait être considérablement réduit. Sans un prétraitement adapté, les contaminants tels que les solides en suspension et dissous bloqueront les membranes NF / OI et réduiront leurs performances en termes de flux de perméat et de rejet [103].

En même temps, la combinaison a amélioré le flux de perméat NF en raison d'un problème d'encrassement moindre. Néanmoins, la coagulation ou la NF seule ne pouvait pas éliminer efficacement ces contaminants. Cependant, quelques défauts subsistent, entraînant la détérioration des systèmes membranaires suivants. Par exemple, le système de prétraitement conventionnel n'a pas réussi à éliminer les principaux paramètres contributifs de l'encrassement biologique de sorte que les étapes de prétraitement n'ont jamais réussi à réduire de manière significative le nombre de microbes [104]

II.4.1.2. MF / UF comme prétraitement NF / OI

L'intégration de systèmes de membranes entraînées par pression (tels que MF, UF, NF et RO) fournit des informations intéressantes pour éliminer une grande variété de composants de différentes eaux usées, allant des solides en suspension aux petits composés organiques et ions [100]. La demande de systèmes MF / UF comme prétraitement à NF / OI est accentuée par la rareté croissante des sources d'eau d'alimentation à faible encrassement et la demande de traiter des charges plus difficiles telles que les eaux usées industrielles. Comme les procédés NF et RO sont très sensibles à l'encrassement lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement des eaux usées, des procédés de prétraitement avancés tels que l'UF et la MF sont nécessaires pour augmenter la productivité des systèmes. Les membranes UF ont été testées dans l'usine pilote OI à Singapour, et les résultats ont montré certains avantages du système de prétraitement de membrane par rapport à un système de prétraitement conventionnel [105, 106]. La qualité constamment élevée du filtrat MF / UF en termes de turbidité et de SDI permettra un flux de conception plus élevé pour l'OI en aval. Un flux de conception typique pour les systèmes de traitement des eaux usées par OI avec un prétraitement MF / UF peut être considéré comme 50 à 60% plus élevé que les systèmes avec prétraitement conventionnel. Un taux de flux amélioré a entraîné des coûts d'investissement inférieurs pour les éléments OI, les récipients sous pression et la tuyauterie associée, ainsi qu'une meilleure qualité du perméat OI avec 30 à 50% de moins de passage de sel [107]. Bohdziewicz et coll. [108] ont évalué trois systèmes hybrides différents dans le traitement du lixiviat de décharge provenant d'une décharge municipale. Parmi eux, l'intégration du traitement biologique avec la membrane UF comme prétraitement du procédé OI a été la plus utile. Dans ce système, le procédé UF a éliminé la suspension du courant traité biologique pour protéger les membranes OI suivantes contre l'encrassement. Le procédé OI a éliminé les composés organiques et les sels inorganiques laissés dans le courant traité à l'UF. Ainsi, le lixiviat purifié peut être rejeté dans les eaux naturelles. L'introduction de

NF en tant que processus de prétraitement à l'OI peut améliorer le flux et la fiabilité en raison de la réduction de certains agents d'encrassement, notamment la turbidité, les micro-organismes et la dureté. Selon le type de membrane, le procédé NF élimine la plupart des ions multivalents et 10 à 50% des espèces monovalentes du flux d'effluent pour être acheminé vers le système RO suivant. En conséquence, la pression osmotique dans le système OI est réduite, ce qui permet au procédé de fonctionner à des facteurs de récupération plus élevés [109]. En fait, en couplant NF et OI, le processus intégré est plus respectueux de l'environnement, car moins d'additifs sont nécessaires pour réduire l'encrassement [110].

Une autre application intéressante comme alternative valable aux méthodes conventionnelles est le traitement des eaux usées des industries des pâtes et papiers contenant divers solutés de natures chimiques différentes. Étant donné que les procédés conventionnels ne peuvent pas répondre aux exigences de la qualité d'eau.

II.5. Application des procédés membranaires dans le traitement des eaux

Cette section donne un bref aperçu des procédés membranaires pour la réutilisation de l'eau et le contrôle environnemental dans le traitement des eaux usées industrielles. Applications impliquant l'utilisation d'opérations membranaires entraînées par pression.

Les eaux usées industrielles sont souvent produites de manière discontinue et les cours d'eau peuvent varier considérablement dans leur composition. Ainsi, dans cette situation, une large latitude de traitement est nécessaire pour tenir compte de la variabilité inhérente.

Les procédés membranaires sont largement utilisés pour le traitement des eaux usées industrielles en raison de l'augmentation des coûts de l'eau traitée ainsi que du rejet des eaux usées. La raison la plus courante de réduire les rejets d'eau provient probablement des lois environnementales qui ont conduit les industries à utiliser un traitement avancé des eaux usées tel que la filtration membranaire. Ces procédés de traitement peuvent être organisés en aval ou intégrés dans le processus de production. Sur le plan économique, les applications les plus intéressantes pour les procédés membranaires sont celles où les membranes sont appliquées pour récupérer des matières premières précieuses à partir des flux d'effluents [90]. Les objectifs typiques de l'application de la technologie des membranes dans le traitement des eaux usées industrielles comprennent :

- Une récupération directe des matériaux, sous-produits et solvants réutilisables ;
- Une recirculation des écoulements partiels
- La prévention des grands flux d'eaux usées fortement polluées ;
- La réutilisation des flux de concentrés comme matière première ou rejet à faible coût.

Les sous-sections suivantes présentent l'utilisation de différents procédés membranaires dans divers traitements des eaux usées, qui ont été construits à l'échelle industrielle ou sont en cours de planification.

II.5.1. Industries alimentaires

Les industries alimentaires comprennent un grand nombre de branches telles que les industries de transformation du poisson, des produits laitiers, de la viande, des légumes et des boissons. Par conséquent, les eaux usées des différentes branches varient dans leur composition. Toutes les eaux usées de ces industries contiennent généralement des charges organiques élevées. De plus, ces eaux usées contiennent des composés à haute valeur ajoutée (c.-à-d. Phénols, caroténoïdes, pectine, lactose, protéines) qui peuvent être récupérés. À cette fin, les procédés de filtration membranaire suggèrent des perspectives intéressantes et des avantages clés par rapport aux technologies conventionnelles dans le traitement des eaux usées.

II.5.2. Industries des pâtes et papiers

Les procédés de l'industrie des pâtes et papiers sont basés sur l'utilisation d'eau et une énorme quantité d'eaux usées peut être produite. Ainsi, des membranes hautement perméables sont nécessaires pour assurer un flux élevé et stable, avec des interruptions de fonctionnement minimales. La filtration sur membrane permet d'améliorer l'efficacité de l'usine de traitement des eaux usées existante dans l'industrie des pâtes et papiers

II.5.3. Industrie de textile

L'industrie de textile est l'un des principaux consommateurs d'eau et de produits chimiques pour le traitement par voie humide des textiles [111]. Ainsi, à cet égard, le contrôle de la pollution de l'eau est une question importante.

Cette classe d'eaux usées est la plus défavorable d'un point de vue écologique, car les effluents produits dans les industries textiles sont fortement colorés, contiennent des concentrations élevées de sel et présentent des valeurs élevées de DBO et de DCO [112].

Les traitements traditionnels des eaux usées textiles basés sur le procédé membranaire impliquent l'utilisation de membranes UF, NF et RO dans lesquelles le choix des technologies membranaires repose sur des coûts construits sur l'équilibre entre le flux d'eau et la rétention des solutés.

II.5.4. Industries de la blanchisserie

Les eaux usées des blanchisseries peuvent être chargées de matières dangereuses et de polluants. Les blanchisseries rejettent généralement leurs eaux usées avec ou sans traitement préalable dans les stations d'épuration municipales. Cependant, il existe encore quelques blanchisseries qui déversent les eaux usées dans les eaux réceptrices sans aucun traitement.

II.5.5 Les lixiviats des sites d'enfouissement techniques

Le lixiviat des décharges est l'une des principales émissions des décharges pour les déchets municipaux. En général, il est fortement pollué par des matières organiques et inorganiques, et la charge de pollution peut changer considérablement au cours de la durée de vie de la décharge. Divers procédés et combinaisons de procédés ont été envisagés pour le traitement des lixiviats de décharge à rejeter sans limitation. Cependant, dans de nombreux cas, un seul processus ne suffit pas pour obtenir le résultat souhaité. Le procédé membranaire a été utilisé dans le domaine du traitement des lixiviats des décharges.

Le système de filtration OI en deux étapes est détenu et exploité depuis 1995 par **Pall Corporation** pour le traitement des lixiviats. Les deux étages sont équipés de modules dits DT (modules de tube à disque). Les membranes utilisées sont en TFC avec une couche active en polyamide. Un filtre à gravier pour la séparation des matières grossières et un filtre à cartouche sont disposés en amont comme prétraitement des étages OI. Le système de traitement contient 60 modules avec une surface totale de membrane d'environ 460 m² ; 44 d'entre eux sont utilisés dans l'étape de lixiviat, 13 dans la première étape de concentré et 3 dans la deuxième étape de concentré. Les premier et deuxième étage fonctionnent respectivement à 120 et 150 bars. Le système traite 5 m³ de lixiviat par heure et la récupération du système est d'environ 94%. Le flux imprégné est transféré à l'usine de traitement des eaux usées et la saumure est rejetée. Le

nettoyage des membranes se fait une à deux fois par semaine ; une longue période de remplacement est atteinte.

II.6 Développement industriel de modules membranaires

Les membranes sont caractérisées par deux formes ; membranes tubulaires et membranes à feuilles plates, selon le processus de fabrication. Le module est une unité technique qui arrange les membranes. Le module a une position décisive dans l'efficacité de l'étage de membrane, autant que la membrane elle-même. En général, le processus de membrane détermine le type de module approprié pour le problème de séparation. Les modules membranaires ont une géométrie et une orientation de membrane particulières liées au courant d'eau.

Les procédés membranaires sont conçus sur la base de la modularisation pour fournir des économies d'échelle limitées en ce qui concerne les coûts de membrane, liés à la surface de la membrane qui s'associe directement au courant[113]. D'autre part, la turbulence entraîne une augmentation significative de la consommation d'énergie et est affectée négativement par des densités de garnissage élevées (surface de membrane par unité de volume). Afin de réduire l'encrassement, une densité de tassement plus faible est préférée car elle favorise la turbulence. Cependant, des densités de garnissage inférieures peuvent entraîner un coût unitaire de membrane plus élevé.

II.6.1. Modules à membrane conventionnels

Quatre types principaux de modules membranaires sont couramment appliqués à l'échelle industrielle :

- Fibre creuse
- Tubulaire
- En spirale
- Plaque plane

Tableau II.3 Caractérisation des différents types de modules de membrane.

Caractéristiques	Fibre creuse	Tubulaire	Enroulé en spirale	Plaque plane
Densité d'emballage (m ² / m ³)	Élevé (500 à 5 000)	Faible à modérée (70 à 100)	Élevé (500-1000)	Modéré (200-500)
Consommation d'énergie	Faible (laminaire)	Haute (turbulent)	Modérée	Faible à modérée
Potentiel d'encrassement	Très haut	Faible	Haut	Modéré
Nettoyage	Rétrovlage	Nettoyage physique	Difficile	Modéré
Technologie de fabrication	Modéré	Facile	Complexe	Facile
Coût de fabrication	Faible	Haut	Modéré	haut

Le tableau II.3 résume les caractéristiques des modules membranaires. La fibre creuse, la plaque plane ainsi que les modules tubulaires conviennent aux technologies membranaires grâce à un nettoyage efficace. Les modules enroulés en spirale et à fibres creuses sont généralement utilisés dans les technologies NF et RO, en raison de leurs densités de remplissage élevées et de leurs petits pores.

Les modules à fibres creuses à flux tangentiel sont généralement utilisés dans le traitement des eaux usées industrielles [80, 114]. Ces modules sont la configuration la plus courante pour les membranes MF et UF. Le changement de direction du courant de perméat provoque un lavage à contre-courant du système de sorte qu'il évacue la couche de gâteau formée sur la surface de la membrane pendant le cycle de filtration.

C'est la capacité la plus importante des membranes à fibres creuses dans les applications de traitement des eaux usées, car aucun prétraitement important n'est nécessaire. La densité d'emballage dans les modules à fibres creuses est élevée, de l'ordre de 500 à 5 000 m² / m³ [115]. Par conséquent, ces modules sont plutôt bon marché en raison de leur densité de tassement élevée.

Les modules à membrane tubulaire ont un diamètre de 1,5 à 3 cm avec la plus petite surface par rapport aux autres modules. Ils sont relativement peu coûteux et ont une longue durée de vie. Dans le cas des applications d'eaux usées industrielles à haute teneur en solides, les modules tubulaires sont généralement préférés aux membranes à fibres creuses, en raison d'une moindre exposition à un encrassement sévère, car ils fonctionnent dans des conditions d'écoulement turbulent ($Re > 3000$) [74]. Cependant, les systèmes à membrane avec modules tubulaires consomment 50% plus d'énergie que les systèmes à membrane basés sur des modules à fibres creuses ou à enroulement en spirale.

Au lieu de cela, les modules enroulés en spirale offrent des champs d'écoulement plus légers sur la surface de la membrane. Les modules à membrane enroulée en spirale ne sont pas largement utilisés dans les systèmes MF et UF pour le traitement des eaux usées car le lavage à contre-courant n'est pas possible et donc un prétraitement important est nécessaire. Cependant, il existe certaines applications dans les systèmes NF et OI pour les étapes finales de traitement des eaux usées où le fonctionnement à membrane intégrée est utilisé.

L'assemblage du module en spirale commence avec deux feuilles de membrane placées dos à dos avec un support de perméat en maille entre elles. Le support transfère le flux de perméat vers le collecteur. Ces feuilles de membrane et de support de perméat sont collées sur 3 côtés de sorte que le perméat ne peut sortir du support que d'un seul côté. Cet ensemble de membranes et de support s'appelle une feuille. Les feuilles sont généralement attribuées ensemble avec un espaceur de maille en polypropylène de 28 mils d'épaisseur pour fournir le canal de flux d'alimentation pour les membranes. En outre, les espaceurs de maille utilisés dans les modules enroulés en spirale stimulent une turbulence localisée sur la surface de la membrane. Ces modules ont un coût par unité de surface de membrane modérément bas, mais les modules eux-mêmes sont relativement chers en raison de la complexité et de l'ingénierie impliquées. Le processus de nettoyage des modules enroulés en spirale peut être difficile car il y a des espaces morts dans le module.

Les modules à plaque plane sont constitués de feuilles plates de membrane qui sont modulées en plaques. Chaque plaque contient généralement deux membranes placées dos à dos. Les plaques sont empilées dans un cadre de support. Les matériaux d'espacement à motifs empêchent les membranes de coller les unes aux autres et fournissent des canaux ouverts pour les flux d'alimentation et de perméat. Leur application est dans le cas de conditions de solides en suspension élevées car ils sont relativement faciles à nettoyer. Le processus de nettoyage de membrane comprend le retrait des plaques du cadre et le lavage à la main de chaque feuille plate individuelle de membrane. Ces modules présentent une faible densité de remplissage inférieure à environ 150–500 m² / m³ pour les modules à plaques et cadres [115]. Cependant, ces modules de membrane sont coûteux par unité de surface de membrane en raison du grand nombre de matériel utilisé pour une surface de membrane relativement petite.

II.7. Conclusion

La pénurie mondiale d'eau augmente rapidement dans de nombreuses régions du monde en raison des besoins humains, agricoles et industriels croissants. Les activités industrielles produisent des flux d'eaux usées qui doivent être gérés. Par conséquent, le traitement et la réutilisation des eaux usées seront essentiels pour résoudre le problème. À cet égard, les technologies assistées par membrane sont un élément essentiel des systèmes de traitement et de réutilisation des eaux usées de haute qualité. Les études de cas se référant au traitement des eaux usées abordent les principaux avantages des procédés membranaires par rapport aux systèmes conventionnels. Indépendamment des nombreux avantages des procédés

membranaires, l'encrassement représente aujourd'hui la plus grande difficulté à leur application plus large. Les systèmes membranaires hybrides ou intégrés représentent des approches précieuses pour surmonter le problème d'encrassement. La synergie résultant de cette intégration suggère également d'améliorer la qualité du produit, la compacité de l'usine, l'impact environnemental et la consommation d'énergie, ainsi que la récupération de composés précieux. De plus, la nanotechnologie offre une alternative prometteuse dans ce sens, notamment le développement de membranes antifouling et autonettoyantes. L'avenir mènera d'autres activités de recherche pour évaluer les limites existantes liées aux procédés de traitement membranaire; améliorer leur efficacité, développer et proposer des stratégies innovantes afin de minimiser le coût de l'eau et augmenter la qualité des produits.

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Procédés et techniques appliquée pour l'élaboration des membranes.

La croissante rareté de l'eau, suivi de réglementation de plus en plus sévère presque partout dans le monde sont des facteurs qui ont encouragé l'utilisation des membranes pour le traitement des eaux usées polluées. Le succès de la filtration membranaire pour le traitement des eaux usées est attribué à la compatibilité de cette dernière avec beaucoup de systèmes de dépollution. Elle peut être utilisée seule, ou intégrée dans un système de couplage avec d'autres techniques de dépollution des eaux usées. Si les résultats obtenus sont aussi spectaculaires le coût des membranes est un vrai obstacle à affronter avant de pouvoir utiliser de telles techniques, d'autre part les centres d'enfouissement techniques installés en force ces dernières années partout dans le monde comme solution de stockage de déchets présente une vraie menace pour les nappes phréatiques à travers les lixiviats dégagés par ces derniers. Un système efficace de traitement doit être mis en place afin d'éviter que ces lixiviats endommagent les nappes phréatiques. Notre travail consiste à valoriser une argile locale, et l'utiliser dans l'élaboration des supports membranaire qui seront utilisés par la suite dans le traitement des eaux usées et des lixiviats, et analyser les perméats obtenus après filtration pour voir les performances de cette dernière. Les membranes élaborées sont de type tubulaire, dans cette partie nous présentons la matière première utilisée ainsi que les techniques et procédés utilisés lors de la préparation des membranes. Nous avons préparé des supports tubulaires à partir de kaolin qui présentent des qualités de porosité et de résistances mécaniques satisfaisantes et nous nous proposons d'améliorer les supports argileux par l'ajout d'alumine qui a subi un traitement thermique à différentes températures 1050°C et 1150°C est de l'appliquer dans la filtration des effluents liquides industriels.

III.1.1. Composition de la matière première argileuse.

La fabrication des céramiques fait appel à toute une gamme de matière première pour satisfaire aux exigences techniques extrêmement variées, les produits en céramique présentent une grande résistance mécanique, et une résistance à l'usure, elles sont surtout non toxiques, et parfois présente une porosité spécifique, des poudres inorganiques, des additifs organiques et des dissolvants sont les composants principaux utilisés lors de l'élaboration des supports céramiques utilisés dans ce travail.

La poudre inorganique est choisie selon : la dimension particulière, la distribution et la forme des particules. Ces propriétés exercent un effet sur la distribution de la porosité, de la taille du

pore et la grandeur du produit fini[116]. Des propriétés tels que la granularité, la porosité, peuvent être contrôlée au cours des procédés de fabrication on rajoutant des additifs organique. Tels que des plastifiants, des lubrifiants, des défloculants, des agents de rétention de l'eau. Pour donner au support les propriétés requises. La qualité d'adjuvants organiques joue un rôle primordial sur les propriétés des supports argileux, ce qui affecte même la méthode de fabrication de ce dernier(extrusion, coulage, ...etc.) et les propriétés du produit fini [117, 118]. Pour cette étude nous avons utilisé une argile type kaolin comme matière première pour la synthèse du support tubulaire amélioré par l'ajout d'oxyde d'alumine à 50% en poids. Le kaolin utilisé dans notre travail est fourni par l'entreprise de céramique de Ghazaouet (Tlemcen), sous forme de poudre finement broyée. C'est un produit naturel de couleur blanche disponible comporte très peu d'impuretés. Sa composition chimique et minéralogique sont regroupées dans les tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1. Composition minéralogique du kaolin.

Matériaux Minéral	Valeur	Unité
Kaolinite	83	%
Muscovite	8	%
Quartz	5	%
Divers	4	%

Tableau III.2. Composition chimique du kaolin.

Composant	Valeur	Unité
SiO ₂	49.4	%
Al ₂ O ₃	35.5	%
Fe ₂ O ₃	0.9	%
TiO ₂	<0.3	%
K ₂ O	1.55	%
Na ₂ O	<0.1	%
CaO	<0.1	%
MgO	<0.4	%
pF	11.8	%
		%

Les étapes de préparation des supports modifié sont les suivantes :

III.1.2. Préparation de la barbotine

La préparation de la barbotine est la première étape pour l'élaboration de supports argileux. Elle doit être préparée soigneusement avec des fractions bien précise d'argile et d'eau et d'adjuvant. On peut la décrire par étapes

a) Mélange de poudre (kaolin+% d'oxyde d'alumine) avec une quantité d'eau convenable pour le gâchage, on cite que l'ajout des oxydes permet de modifier les caractéristiques du produit fini cité auparavant.

b) Un agent défloculants (Na_2SiO_3) est ajoutée afin de faciliter la dispersion des particules au seins de la phase liquide. La viscosité de la barbotine est diminuée et le coulage demeure possible et même facile (une viscosité non convenable est une contrainte majeure pour le coulage de la barbotine qui est l'étape suivante). Pour ce faire il faut donc, il faut mesurer la viscosité optimale trouvée après plusieurs essais de malaxage de la barbotine, et la noter pour l'utiliser dans les préparations suivante.

III.1.3 Mesure de la viscosité de la barbotine

La viscosité caractérise l'écoulement de la barbotine et elle est souvent déterminée en utilisant un viscosimètre à écoulement (type Lehmann) et un viscosimètre de torsion (type Gallenkamp). Celle-ci doit permettre une fluidité suffisante de la barbotine pour assurer un remplissage correct des moules. La viscosité de la barbotine est calculée par la formule suivante :

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \dots\dots\dots (II-1)$$

Avec :

η : viscosité en poiseuille(Pa.s) ;

t : temps d'écoulement(s) ;

ρ : densité en (kg/m^3) ;

k : constant de l'appareil(N.m/kg).

La valeur de la viscosité trouvée est : $\eta = 1.56$ cPo (centipoise).

III.1.4 Moulage par coulage

Après préparation de la barbotine qui est une suspension stable dans l'eau obtenue par ajout d'eau et de dispersant [119, 120]. Et afin d'améliorer la dispersion des céramique dans l'eau, on coule la barbotine on versant la suspension dans un module poreux en plâtre ce qui draine le liquide grâce au forces capillaires, le support (couche en poudre compact) est formé sur la surface du moule. On rappelle que cette opération dépend essentiellement de la concentration de la suspension et de sa viscosité. Pour cela l'optimisation de ces deux facteurs est nécessaire

pour réussir le moulage et avoir un remplissage parfait du moule et un retrait minime après élimination de l'eau dans le moule en plâtre.

On procède au démoulage et on retire le support soigneusement pour éviter toutes sortes de fissures, on sèche ce dernier avant de le traiter thermiquement dans le four, avec une vitesse de montée de 5°C/min.

III.1.5. Séchage

Le séchage sert uniquement à l'élimination de l'eau qui conduit à la consolidation de la pièce crue. On sèche le support à température ambiante. En effet, tous les additifs organiques présents dans la pâte céramique ont une température d'évaporation ou de carbonisation supérieure à 100°C.

III.1.6. Cuisson

Le traitement thermique confère au produit en céramique leur taille et forme finales ainsi que leur résistance et leurs propriétés mécaniques exigées. Le traitement thermique régulier actuel qui est établi aux échantillons, en prenant en considération la température de déplacement des additifs provisoires, et la consolidation des supports. Le diagramme illustré dans la figure III-1, montre une augmentation régulière de la température jusqu'au 200°C suivi d'un palier de deux heures correspondant à l'élimination complète des matières organiques et de l'eau restante après le séchage. Un palier à 573°C est nécessaire à la transformation de quartz α en quartz β . Induisant des transformations liées au changement de volume et de poids. L'eau structurale est dégagée à l'intervalle de température entre 400-700°C avec la formation de la métakaolinite[121, 122]. La métakaolinite se décompose entre 900 et 950°C, et la mullite commence à se former à partir de 970 °C. Un dernier palier de température est maintenu à 1150°C, 1100°C et 1050°C pendant sept heures suivies d'un refroidissement lent pour éviter les fissures dans le support. Durant ce palier, la transformation de la variété monoclinique d'allumine en variété quadratique se réalise ainsi qu'une bonne consolidation du support est le produit fini composé seulement de la mullite, de la cristobalite et de la phase vitreuse. Ces constatations sont confirmées par les analyses thermiques (ATG/DSC), par diffraction des rayons X et par les photos MEB.

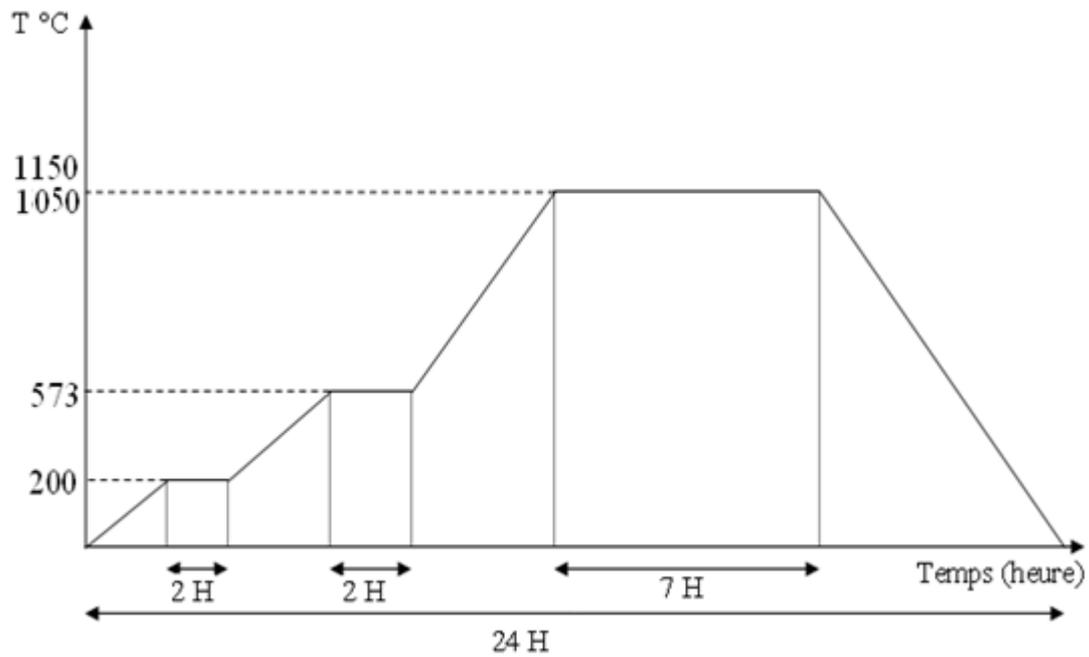


Figure III-1. Diagramme de traitement thermique des supports membranaires.

La figure III-2 montre les différentes configurations des tubes élaborés et traités thermiquement.



Figure III-2. Configuration des supports membranaires

III.1.7. Étude du retrait et d'adsorption

Les études du taux de retrait et le taux d'adsorption donnée par la littérature [123], montrée que le taux de retrait diminue avec l'augmentation de la teneur en oxyde d'allumine. Ceci peut être expliqué comme suit :

L'allumine présente une évolution cristallographique en fonction de sa température, entre 1 000 °C et 1100 °C, la phase monoclinique devient quadratique. Ce changement cristallographique s'accompagne d'une diminution en volume de 4.5% comme il a été rapporté par la littérature [124] . La variation du volume influe sur la porosité des supports, donc le matériau devient très compact par l'élimination de la porosité, due au phénomène de renforcement par transformation de phase[125, 126]. De même le taux d'absorption varie de façon décroissante avec l'augmentation de la teneur en oxyde ajouté, ce qui implique une diminution de la porosité.

III.1.8. Amélioration et activation du support

Les supports considérer comme des membranes à structure asymétrique possédant plusieurs couches élaborées à partir de matériaux de différents natures chimiques. Les différentes couches constituant une membrane possèdent toutes une fonction bien définie. On distingue (voir figure II-3) :

la couche support : elle est macroporeuse et relativement épaisse, elle représente en général au moins 99% de l'épaisseur totale de la membrane, son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane tout en ne contribuant que très faiblement à sa résistance hydraulique.

La couche active : on parle également de couche filtrante ou de peau, elle peut être poreuse et représente la partie sensible de la membrane, il s'agit d'une couche très mince dont l'épaisseur varie de quelques centaines de nanomètre à quelques micromètres.

La couche intermédiaire : il s'agit d'une couche de faible épaisseur et très perméable dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active.

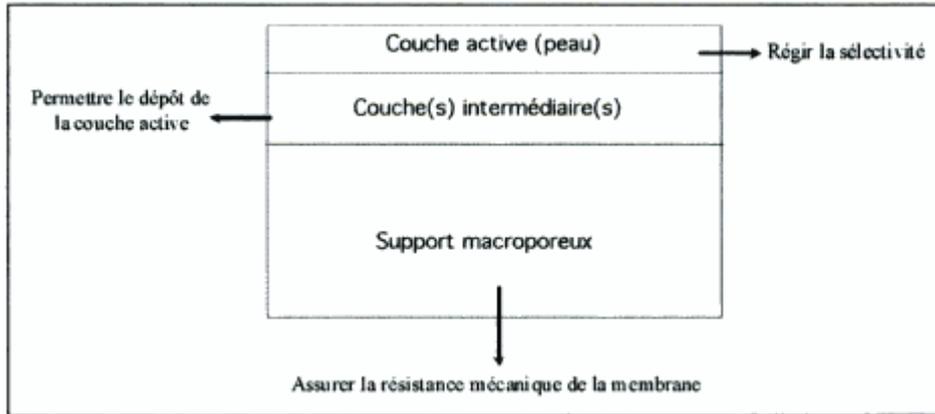


Figure III-3. Fonctions des différentes couches d'une membrane

III.1.8.1. Préparation des couches activées

Préparation de la couche en 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane 85%. On mélange dans un bécher un rapport équivalent volumique d'eau et d'acide chlorhydrique. Cette solution est ajoutée sur un volume d'alcoxyde (3-Mercaptopropyl triméthoxysilane 85%) par péptisation. L'agitation du mélange est maintenue constante pendant 3 heures à température ambiante dans le but d'empêcher la sédimentation.

Préparation de la couche à partir TEOS (Tetraéthylorthosilicate 98%). La préparation de la phase solide des silicates à partir d'alcoxyde a fait l'objet de nos investigations à pH acide (1.5 à 3). La couche mince est préparée en mélangeant deux volumes de deux solutions. La première est composée de : acide nitrique HNO_3 (1N) et eau distillée dans un rapport $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O} = 1.37$ et la deuxième solution est composée de: TEOS et éthanol dans un rapport de $\text{TEOS} / \text{Ethanol} = 1$.

L'agitation du mélange est maintenue constante pendant 3 heures à une température de 80°C dans le but d'empêcher la sédimentation.

III.1.8.2. Amélioration du support

Nous avons mis au point quatre types différents de supports; il s'agit d'un support monocouche de barbotine engobé par une couche de kaolin et 3% en poids de Al_2O_3 symbolisé respectivement selon la température de cuisson 1150°C par AS01, d'un support à tri couche symbolisé par AS02, c'est le support AS01 activé par l'engobage d'une couche de tétraéthylorthosilicate 98%.

Le but des modifications est de diminuer la taille des pores et d'améliorer les performances de la surface des supports. Les supports activés par l'ajout des couches minces sont traités à différentes températures. Ces dernières sont choisies après plusieurs essais.

III.2. Mesure des paramètres globaux

Les échantillons prélevés à partir des différents sites cités au paravent ainsi que les perméat obtenues après filtration sont soumis aux analyses suivantes :

III.2.1. Mesure de pH

Le potentiel hydrogène (pH) mesure la concentration en ions H^+ dans la solution. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibres physico-chimiques et dépend de facteurs multiples. Des mesures du pH sont effectuées en utilisant un pH-mètre model PHSJ-3F. L'étalonnage est effectué à l'aide d'une solution tampons pH (6-10) à 20°C. La précision sur la mesure donnée par le constructeur est de $\pm 0,1$ unité pH.

III.2.2. Spectrophotométrie UV-visible

« La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations des nitrates et nitrites dans les lixiviats. Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail est l'Optizen 2120UV. Ce sont des spectrophotomètres à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau.

L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation (III-1).

$$A = -\ln_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \dots \dots \dots (III-1)$$

Avec :

I_0 : est l'intensité du faisceau de référence ; et I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer- Lambert

$$A = \varepsilon . l . C \dots \dots \dots (III-2)$$

Avec :

ϵ : le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément en ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

l : (cm) la longueur de flamme traversée en (cm) ; La quantité $\epsilon \cdot l$ est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde λ sélectionnées avant chaque série de mesure.

Les détecteurs de spectrophotomètre utilisés sont saturés pour une absorbance supérieure à certaines valeurs : il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage »[127].

III.2.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO)[128]

« Principe

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions).

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4 catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Un essai à blanc sera réalisé où l'eau à analyser sera remplacé par de l'eau distillée.

Mode opératoire

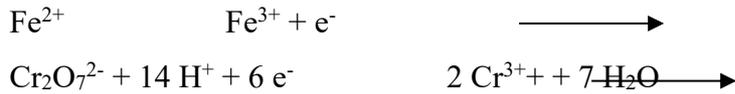
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

Équations mises en jeu :

Réaction (1) Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium



Réactions (2) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $Cr_2O_7^{2-}$ qui n'ont pas réagit lors de la réaction (1) par les ions Fe^{2+}



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé,[128].

Résultats et interprétations

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence généralement en sel de MOHR de 9,6 à 9,8 ml

Pour l'échantillon à analyser on a un volume équivalent

Selon l'équation (1) $n Cr_2O_7^{2-} = 2/3 n O_2$

Selon l'équation (2) $n Cr_2O_7^{2-} = 1/6 n Fe^{2+}$

Donc $2/3 n O_2 = 1/6 n Fe^{2+}$

Donc $4 n O_2 = n Fe^{2+}$

Donc $4 m / MmO_2 = [Fe^{2+}] V$

Donc si on exprime m en mg alors $4m/1000 * MmO_2 = [Fe^{2+}] V$

Or $V Fe^{2+}$ qui a réagit avec les ions $Cr_2O_7^{2-}$ excès = $V_0 - V_1$

Donc $mO_2 = (MmO_2 * 1000 / 4) * [Fe^{2+}] * (V_0 - V_1)$ avec $MmO_2 = 32 \text{ mol.g}^{-1}$

Si on divise le tout par le volume de la prise d'essai V alors on a la DCO s'exprime selon la

formule suivante :

$$DCO = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0}$$

V_2 est le volume en ml de sel de MOHR versé pour l'échantillon.

V_1 est le volume en ml de sels de MOHR pour l'essai à blanc.

V_0 le volume de la prise d'essai.

C le titre du sel de MOHR.

Note : La DCO d'une eau à analyser doit être inférieur à 750 mg/l d' O_2 ,

III.2.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [128]

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnel à la concentration en nitrites.

Mode opératoire

Le complexe coloré jaune absorbe à la longueur d'onde 435 nm, alors l'intensité qui est proportionnelle à la concentration des nitrites peut être évaluée par une méthode spectrophotométrique. On réalise alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de nitrite à 0,0023 g/l

Réactifs

Ammoniaque pur.

Réactifs de ZAMBELLI :

Acide chlorhydrique (d=1,19)	260 ml
Acide sulfanilique	5 g
Phénol cristallisé	7,5 g
Chlorure d'ammonium	135 g
Eau distillée	625 ml

Introduire dans une fiole de 1 litre l'acide HCl plus l'eau distillée puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie.

Après la dissolution complète, ajouter les chlorures d'ammonium et agiter jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, compléter avec l'eau distillée.

Solution mère étalon de NO_2^- à 0,23 g/l

Nitrites de sodium 0,345 g/l

Eau distillée 1000 l

Solution fille 0,0023 g/l

distillée et 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture à 415 nm.

Mode opératoire

Introduire 10 ml de l'échantillon à analyser, ajouter 1 ml de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage

Préparer un témoin avec 10 ml de l'eau distillée.

Pour une prise de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en (mg/l). Pour obtenir la concentration des nitrates, multiplier par 4,43. [128]

Courbe d'étalonnage

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons,

N°	T	I	II	III	IV
Solution fille étalon (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
[NO ₃ ⁻] (mg/l)	0,0				
Salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

III.2.6. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde λ ; ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques.

La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de la flamme permet de calculer la concentration C de l'élément considéré à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation 7). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil Aurora AI 1200.[127]

Les principaux métaux lourds étudiés sont : le nickel, le plomb, le cadmium, le fer et le zinc, ces derniers étant les plus fréquemment retrouvés dans les lixiviats d'ordures ménagères.

III.3. Application des membranes dans le traitement de lixiviat

La complexité des lixiviats de centres de stockage nécessite de mettre en place des procédés de traitement adaptables et de hautes performances épuratoires. Cette étude montre l'intérêt des procédés membranaires dans le traitement de ces effluents très chargés. Actuellement, le procédé le plus employé est l'osmose inverse car il permet de filtrer directement le lixiviat brut tout en respectant les normes de rejet les plus strictes. Un élément qui est également à prendre à compte dans une filière de traitement des lixiviats par procédé membranaire est la prise en charge et le devenir des concentrats, qui représentent de faibles volumes mais qui sont très chargés. Des améliorations technologiques permettent de favoriser la productivité de ces procédés et de limiter les phénomènes de colmatage.

Dans ce travail, nous testons l'efficacité des différentes membranes sur la diminution de la quantité de la matière organique, la teneur en nitrite et en nitrate ainsi que les métaux lourds contenus dans le lixiviat.

Dans cette partie expérimentale, nous précisons :

1. Origine et composition des lixiviats
2. Récupération et conservation des échantillons
3. les méthodes expérimentales employées pour la caractérisation des lixiviats.
4. le matériel utilisé en filtration membranaire.
5. les méthodes de suivi de l'évolution des lixiviats

III.3.1 Prélèvement de l'échantillon

Les lixiviats étudiés proviennent du centre d'enfouissement technique de sidi Abed (EPIC TIA-PRO) à environ 10 km du siège de la wilaya de Tiaret. Ce centre qui a ouvert ces portes en janvier 2009 en remplace la décharge publique, avec une capacité de réception de 230 T/j et un casier de 90000 m³ il concerne 09 communes. Sachant qu'il a reçue plus 42000 tonnes de déchet durant l'année 2009 (sa première année de mise en marche) avec une moyenne journalière de 0.42 kg /habitant pour la commune de Tiaret. Les déchets autorisés sont compris dans la dénomination de déchets solides urbains, bien que la qualité des déchets enfouis influe sur la qualité du lixiviat d'autres paramètres ont leur rôle dans la formation du lixiviat comme la nature du drainage et la pluviométrie et pour cette raison là nous avons prélevé les lixiviats durant trois

périodes différentes de l'année (Février, Avril, Mai). Les lixiviats sont récupérés à la sortie des casiers dont la quantité destinée au traitement était environ 30L par contre, le lixiviat destiné vers l'analyse est conservé dans des flacons en polyéthylène tenus au frais pendant le transport.

III.3.2 Conservation des échantillons

Ces lixiviats sont ensuite stockés au réfrigérateur à 4°C de manière à limiter toute activité biologique. Les analyses des paramètres globaux sont réalisées dès la réception des lixiviats. L'étude de la matière organique (MO) est effectuée le plus rapidement possible de manière à limiter une éventuelle évolution des effluents. En effet, le lixiviat provient d'un milieu anaérobie mais n'est ni conservé ni traité dans ces conditions, il n'est donc pas exclu que de légères transformations de la matière organique se produisent durant la phase de transport ou de stockage. Or, bien que la matière organique du lixiviat soit constituée de composés considérés comme réfractaires à l'oxydation. LAGIER [129] a montré qu'après 15 jours de stockage au contact de l'air, le carbone organique dissous (COD) pouvait diminuer de 9%.

III.3.3. Test de filtration de lixiviat par les membranes en céramique

III.3.3.1. Membranes céramiques

Les composantes principales utilisées pour la fabrication des membranes en céramique sont des poudres inorganiques, des additifs organiques et des dissolvants. Les facteurs importants du choix de la poudre inorganique sont la dimension particulaire, la distribution et la forme des particules. Ils exercent un effet sur la distribution de la porosité, de la taille du pore et la grandeur du produit fini[116].

La figure III-1 montre les différentes configurations des tubes élaborés et traités thermiquement. Nous avons utilisé cinq différents types de membranes ; il s'agit d'une membrane de barbotine de kaolin locale symbolisé par AMS. D'une membrane d'un mélange de barbotine de kaolin locale et alumine (7% en poids) symbolisé par AS01, et d'une membrane à double couche activé par l'engobage de deuxième couche composée d'un mélange de kaolin et d'alumine (50% en poids) symbolisé par AS02.

III.3.3.2. Étude de la perméabilité des membranes en céramique

La perméabilité caractérise la quantité d'eau par unité de surface et de temps qui traverse la membrane à une pression et température données. La perméabilité est une propriété très importante des membranes que nous avons synthétisées, et améliorées car elle conditionne l'intérêt que peut présenter leur utilisation dans le traitement des Lixiviats.

Les tests de perméabilité sont réalisés sur les membranes modifiées par l'ajout de d'Alumine (A 7%) précédemment cités et dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=300mm ; diamètre intérieur/extérieur= 13/16mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figure III-4. La filtration est de type tangential et la pression appliquée est de 5 bars. La solution d'alimentation est une eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 et 120min).

Le flux de perméat est donné par la relation suivante :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \dots\dots\dots (III-4)$$

Avec :

J_p : le flux de perméat (L/hm²) ;

Q_p : le débit de perméat (L/h) ;

S : la section (m²) ; [127]

III.3.3.3 Abattement

L'abattement Abt est une grandeur globale, dépendante du facteur de réduction volumique, qui caractérise l'efficacité d'un procédé en concentration initiale $C_{initiale}$ dans le fluide filtré et la concentration dans le perméat C_p :

$$Abt(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_{initiale}} \right] * 100 \dots\dots\dots (II-10)$$

III.4. Pilote de filtration

Le pilote de filtration est constitué d'un bac d'alimentation (1) d'une capacité de 20 litres et d'une pompe (2) d'aspiration et de refoulement. La solution d'alimentation passe à travers la membrane tubulaire (3) avec un débit d'entrée d'environ 500 L/h. Pour régler le débit d'alimentation, on place en aval une vanne (5) permettant de modifier la pression appliquée à la membrane. Le manomètre (4) indique la valeur de la pression appliquée. Le perméat (6) récupéré est soumis aux différentes analyses tels que la spectrophotométrie UV-visible et l'absorption atomique. La solution est ensuite recyclée dans le bac d'alimentation. Ce pilote est le fruit de plusieurs essais son élaboration et son calibrage ont été faite au sein de notre laboratoire, son bon fonctionnement assure d'voire des résultats fiable et tels que le gradient de pression conforme à la bibliographie, la tuyauterie est faite de matériaux tels que l'inox afin d'éviter toute impureté pouvant perturber les résultats des analyses effectuées sur les perméat ,un rinçage complet est effectué après chaque test de filtration, la température est maintenue constante tout au long du temps de filtration grâce à un échangeur de chaleur ,ce qui

permet de travailler avec une viscosité stabilisée de l'effluent, ainsi que la pression est contrôlée avant et après le passage de ce dernier dans le module de filtration membranaire .

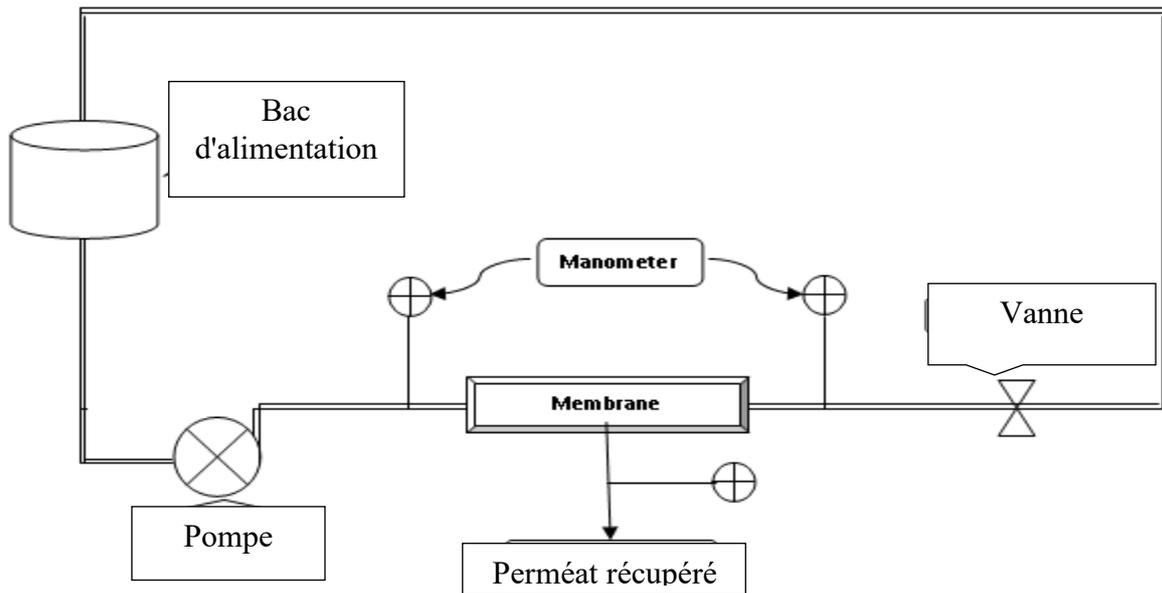


Figure III-5. Pilote de filtration [130]

1. Bac d'alimentation ; 2. Pompe; 3. Membrane ; 4. Manomètre ; 5. ; 6. Perméat récupéré

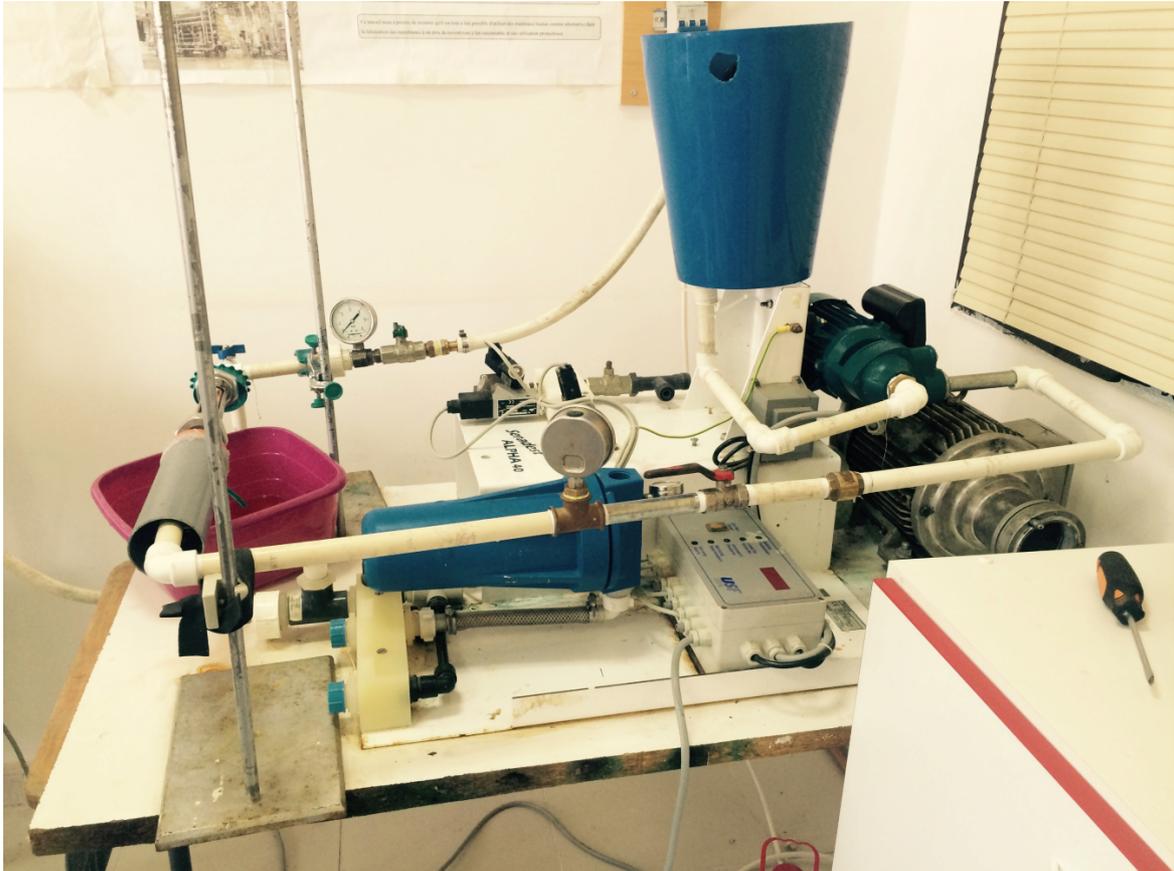


Figure III-6. Pilote de filtration

Chapitre IV

Caractérisation structurales des membranes.

IV.1. Caractérisation structurale

IV.1.1. Analyse thermique (TG-DTA)

La **Figure IV-1** présente les courbes de thermogravimétrie (TG) et d'analyse thermique différentielle (DTA) de la membrane **AS02**. Les changements de la courbe TG montrent deux pertes de poids significatives. Du début jusqu'à environ 270 °C, une perte de poids d'environ 1,02% correspond à l'élimination de l'eau d'hydratation. Elle peut également être attribuée à l'abondance relativement élevée de cations bivalents dans la structure minérale de l'argile, ainsi qu'à la décomposition des matières organiques (polymère), qui se propage entre 250 et 270 °C comme le montre la courbe DTA avec un maximum de 260 °C [131]. La deuxième étape de la perte de poids majeure s'est produite à des températures comprises entre 270 et 800 °C, où la courbe TG affiche une perte de poids de 10,94%, ce qui représente la perte d'eau structurale de l'argile (groupes OH attachés à Al et Si). La courbe DTA révèle des tendances similaires de l'effet endothermique de la dihydroxylation de la kaolinite et de l'illite à la température maximale de 500 °C [132].

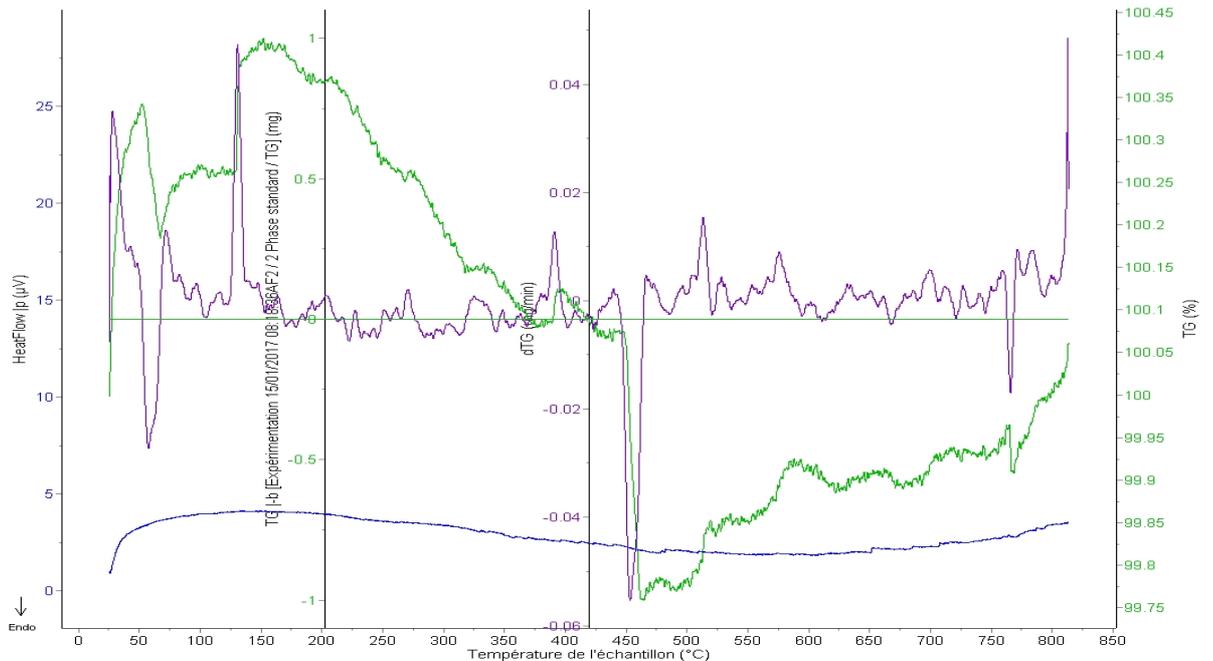


Figure IV-1. Analyse thermique (TG-DTA) du support AS02.

IV.1.2. Analyse thermique (ATG-DSC)

Le chauffage d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates,...etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée.

L'analyse thermogravimétrique (TG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou en fonction du temps au cours d'expériences isothermes. Cette technique détecte des phénomènes tels que les déshydratations, et autres. Elle aide à l'interprétation des thermogrammes de DSC. Cette dernière permet de suivre en temps réel l'état thermodynamique des échantillons pendant un traitement thermique en comparant l'écoulement de la chaleur dans l'échantillon à analyser à celle de l'échantillon de référence. Ce dernier est employé pour mettre en évidence l'énergie libérée ou absorbée par l'intermédiaire des réactions chimiques pendant le processus de chauffage.

La figure IV-3 présente les courbes d'analyse thermique gravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la membrane AS01.

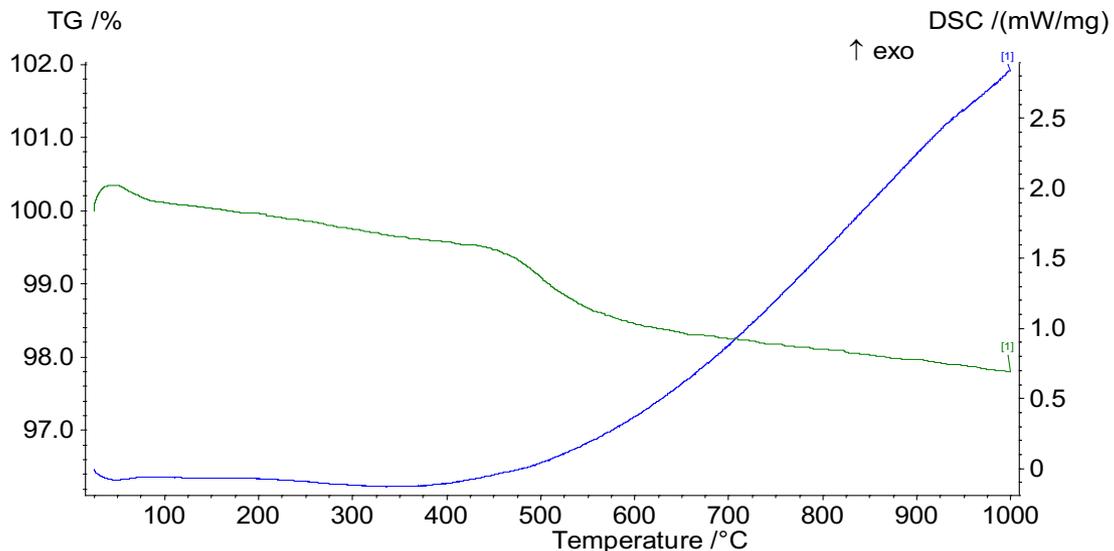


Figure IV-2. Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du support AS01.

Les courbes montrent que le support subit une première perte de masse endothermique environ 0.5% entre 25°C et 250°C, probablement associée à l'évaporation de l'eau physiosorbée. L'eau liée chimiquement (eau de constitution) est éliminée entre 200-400°C. Entre 400°C et 600°C, le support subit une importante perte endothermique progressive de 2%. Cette perte de masse

correspond probablement au départ de la matière organique associée avec l'élimination de l'eau structurale. Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite en formant une phase appelée métakaolinite [133, 134]. La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser comme suit :



IV.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique classique utilisée pour l'identification des phases cristallines en apportant des informations sur les espèces minérales présentes dans le matériau. La DRX des composés en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides [135, 136].

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. La condition de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires est définie par la loi de BRAGG :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

λ : longueur d'onde du rayonnement X

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : l'angle de diffraction.

L'enregistrement des données est effectué dans un domaine compris entre $2^\circ - 70^\circ(2\theta)$, avec un pas de $0,02^\circ (2\theta)$. La radiation utilisée est $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,54056\text{\AA}$). La figure IV-3 présente le diagramme de diffraction d'un mélange brut de kaolin et allumine (5% en poids). Les pics caractéristiques de la kaolinite ($12,3^\circ, 24,8^\circ$) sont principalement observés. En plus de ces principaux pics attribués à la kaolinite, les pics caractéristiques de la muscovite ($8,9^\circ, 17,8^\circ$) et du quartz ($26,5^\circ$), les pics caractéristiques de l'allumine sont observés vers ($25^\circ, 42^\circ$ ET 54°). Le diffractogramme de poudre des supports en kaolin mélangé avec 5% Al_2O_3 traités à 1050°C et 1150°C sont représentés par la figure IV-3 et IV-4

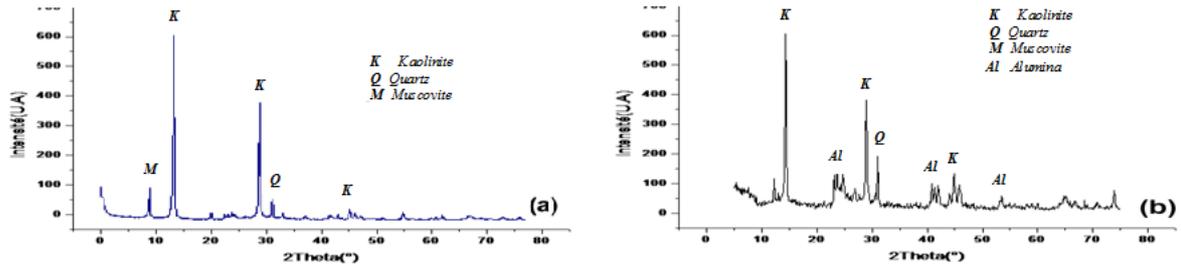


Figure IV-3. Diffractogramme des rayons X : (a) mélange kaolin et 5% Al_2O_3 non traité thermiquement[123]

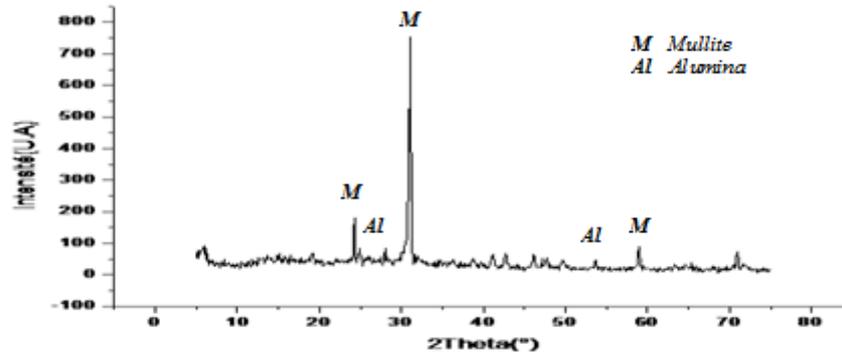


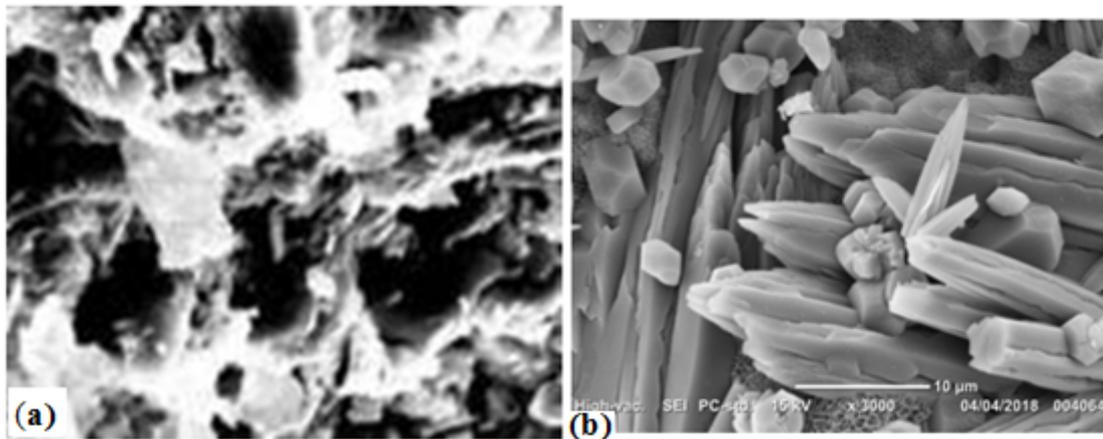
Figure IV-4. Diffractogramme des rayons X : mélange kaolin et 5% Al_2O_3 traité à 1150°C.

IV.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques KeV. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à la formation de l'image de la topographie de l'échantillon. Cette technique apporte des informations sur la morphologie du support. Les morphologies observées au microscope électronique à balayage des supports ASM et AS02 sont représentées respectivement sur la figure IV-5, IV-6 et IV-7.

L'image MEB (figure IV-7.a) de la surface du support révèle une structure hétérogène, avec l'apparition des pores à différentes tailles. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à la présence de la mullite, et d'une masse vraisemblablement amorphe.

Dans le cas de la photo en profil du support (figure IV-7.b), on observe une porosité plus importante due aux canaux apparents sur la micrographie, et à la porosité liée à la formation de nouvelles phases cristallines (phases intermédiaires telles que la mullite primaire...).



(a)

(b)

Figure IV-7. Micrographie MEB (a) surface du support ASM; (b) profil du support ASM (kaolin et 5% Al_2O_3).

La **Figure IV-8** présente des images MEB du support AS02 à différentes échelles de (1, 10 et 100 μm). La surface de la membrane montre qu'il n'y a pas de séparation de phase entre les matériaux utilisés, c'est-à-dire la phase organique (polymère) et la phase inorganique (Argile) dans le support, ce qui indique une bonne interpénétration, la structure de surface a montré que l'Argile avait été efficacement immobilisé. Les particules d'argile est de forme irrégulière et certaines particules atteignent des dimensions supérieures à environ 50 μm , le résultat est en accord avec la littérature [137, 138]. Sous un grossissement plus élevé, les agglomérats se sont avérés être composés de particules d'argile boules purifiées broyées avec la forme de morceaux floconneux de tailles inférieures. Nous concluons de ce résultat, que la morphologie de la surface de la membrane est compacte et moins lisse. La surface est uniforme, incrusté dans la matrice avec quelque agrégation d'argile, ces particules d'argile sont relativement bien dispersées [139].

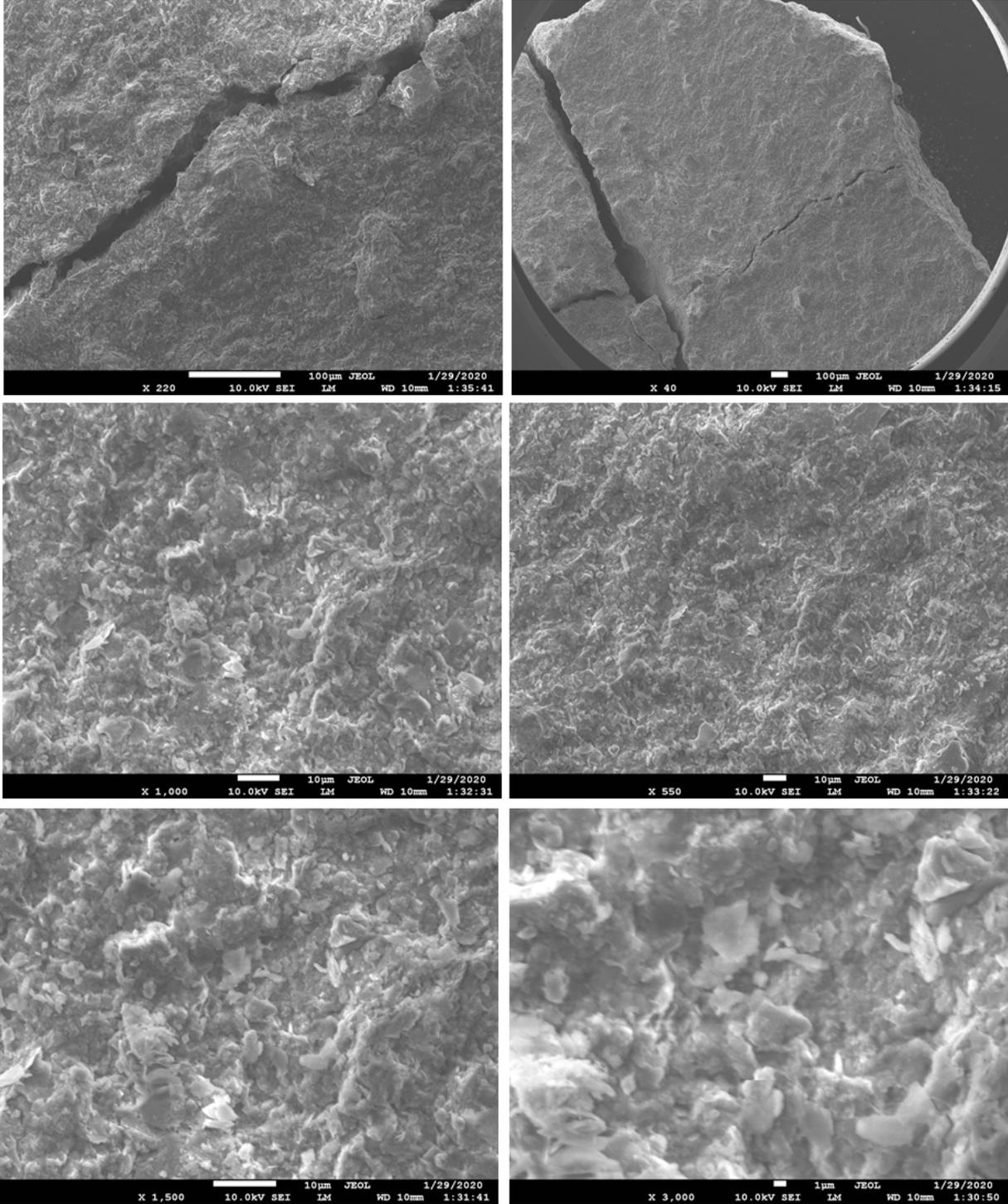


Figure IV-8. Images MEB du support AS02.

IV.1.5. Distribution de tailles de pores

La technique de porosimétrie au mercure est utilisée pour accéder à la distribution poreuse. Le mercure étant un liquide non mouillant, il faut exercer une pression pour le faire pénétrer dans les pores d'un matériau initialement sous vide. Plus la pression est élevée, plus faible est la dimension des pores remplis par le mercure.

La relation de Washburn [140] permet de relier la pression d'intrusion du mercure avec la taille de pore correspondante (Equation I-5), et d'ainsi déterminer la distribution de taille de pores.

$$P_{Hg} = - \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p}$$

P_{Hg} : pression d'intrusion du mercure (MPa)

γ : la tension de surface du mercure ($0,485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)

θ : angle de contact entre le ménisque de mercure et la surface des pores (rad)

r_p : rayon du pore (m)

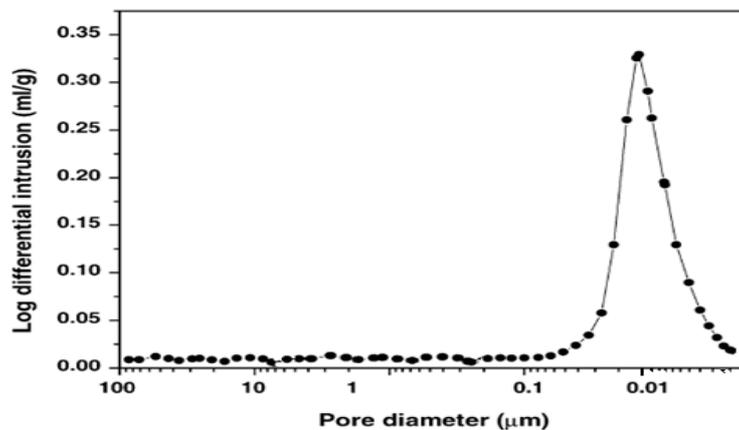


Figure IV-9. distribution de taille des pores du support ADLS

IV.1.6. spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La composition chimique et la coordination entre la phase organique et inorganique ont été identifiées par spectrométrie photoélectronique X. Comme le montre la **Figure IV-10**.

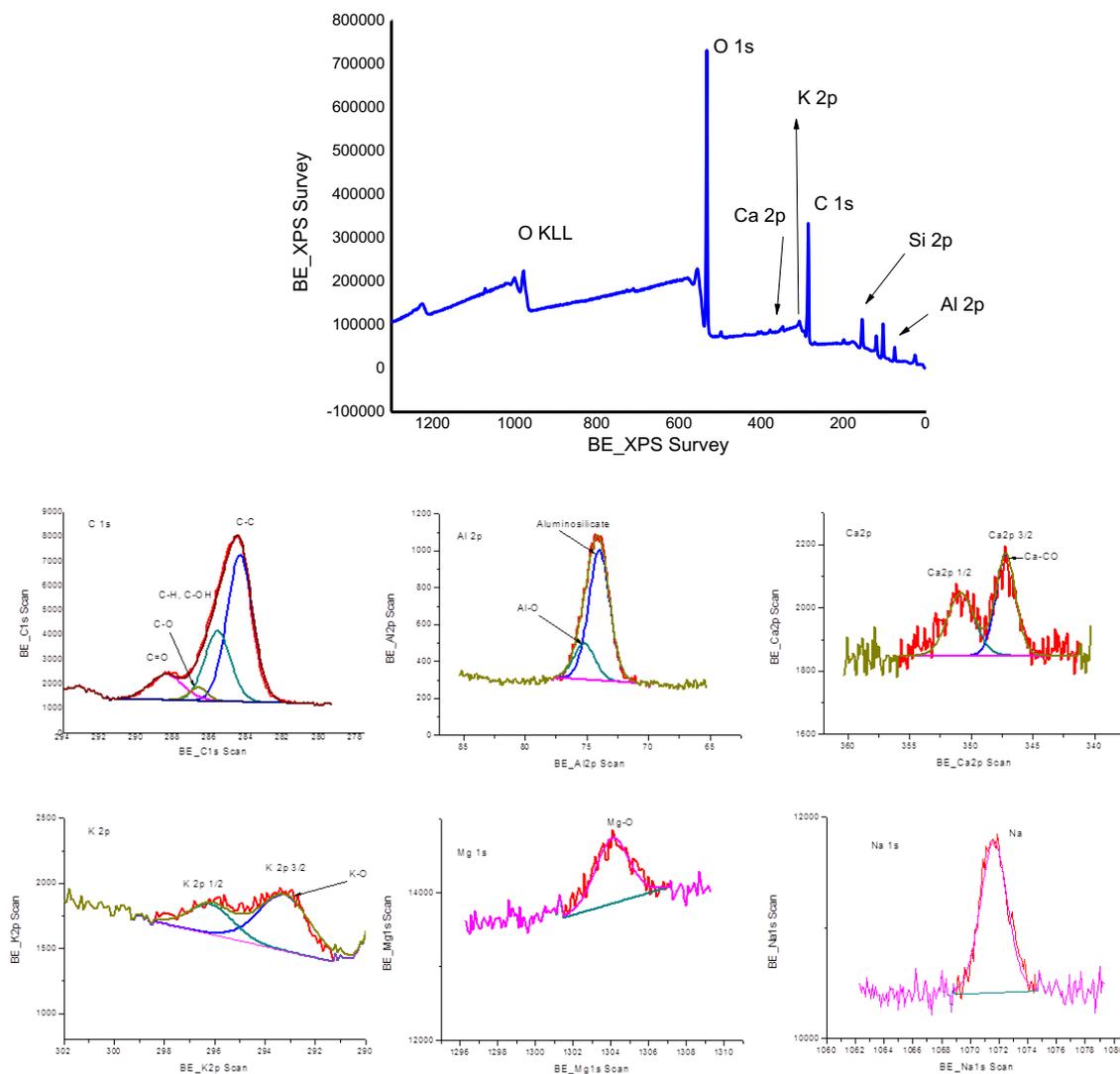


Figure IV-10. spectrométrie photoélectronique X (XPS) Du support AS02

les spectres confirment la présence des éléments Si, Al, O, C, K, Na, Ca et Mg dans l'échantillon AS02. Correspond aux pics de photoélectrons Si_{2p} , Mg_{1s} , Al_{2p} , Ca_{2p} , O_{1s} , C_{2p} et K_{2p} . Comme le montre la **Figure IV-10**, la présence de carbone est le résultat de la présence de la phase organique (polymère) ainsi que les interactions surface-atmosphère ou précurseurs résiduels [141], tandis que celle de l'oxygène est due à l'oxygène élémentaire, aux oxydes, à l'oxygène dans l'eau et oxydes métalliques associés aux éléments, tandis que le Si_{2p} a été déconvolué en cinq composants pour l'échantillon membranaire en fonction de la géométrie des bandes. Al_{2p} montre un accord de liaison avec les O_{1s} . Les largeurs de ligne observées pourraient provenir de variations de l'environnement chimique de l'oxygène puisqu'elles proviennent de la coordination de l'oxygène avec le ou les cation(s) présent dans l'argile (Al^{3+} , K^+ Mg^{2+} et Ca^{2+}). Le décalage de l'énergie de liaison pour les photoélectrons O_{1s} peut être

expliqué par une légère augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène par des changements de surface (probablement interaction avec le polymère), tandis que l'élargissement de la largeur totale à la moitié du maximum indique une plus grande distribution des sites d'oxygène [142, 143]. L'analyse quantitative XPS a révélé que la teneur des éléments d'argile est élevée, c'est la raison que les pics des éléments Si, Al et Mg, qui devraient apparaître respectivement à 104eV, 75eV et 52eV, n'apparaissent pas pour l'échantillon membranaire. Cependant, la présence du carbone (C) et d'oxygène provient de la phase organique, ce qui suggère la présence de particules d'argile dans la surface membranaire. Cela implique également que la membrane a été physiquement mélangée.

Tableau IV-1 Présentation des énergies de liaison caractéristiques des composants des atomes de carbone déterminées par déconvolution de l'analyse spectrale XPS [144, 145].

Positionnement du carbone	Composantes	Énergie de liaison (eV)
C ₁	C-C et C-H	284-285
C ₂	C-O, C-OH, HC-CH ₃ et C-O-C	285,9-287
C ₃	C=O et O-C-O	287-288
C ₄	O-C=O et COOH	288,7-289,5

IV.I.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de la membrane composite

Pour analyser la chimie de surface de la membrane préparée, une analyse IRTF a été réalisée dans la plage de 490 à 4000 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de la membrane composite est présenté sur la **Figure IV-11**. Comme on peut le voir, il présente un spectre typique d'une membrane céramique comme indiqué dans des études antérieures [146–148]. Les bandes localisées à 794, 754 et 538 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements Al-O-Si [147]. Les pics attribués aux vibrations des groupements Si—O apparaissent aux alentours de 1069 cm^{-1} tandis que Si-O-Si est présent au pic autour de 696 cm^{-1} , cela est attribué à la phase amorphe de SiO_2 après la calcination [148]. Les pics à 3620, 3653 et 3696 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement et de flexion du groupe hydroxyle —OH, qui ne peuvent plus être observées après le traitement thermique, indiquant que la calcination était suffisante pour convertir le kaolin en métakaolin [149]. Les autres bandes à environ 3448 et 913 cm^{-1} correspondent au —OH absorbé à la surface de l'argile des groupes silice et alumine [150]. Il est noté que l'étape de traitement thermique est

une étape importante pour la fabrication de la membrane car l'élimination de l'eau absorbée empêcherait la poudre d'argile moins hydroxylée de s'agréger pendant la préparation de la suspension.

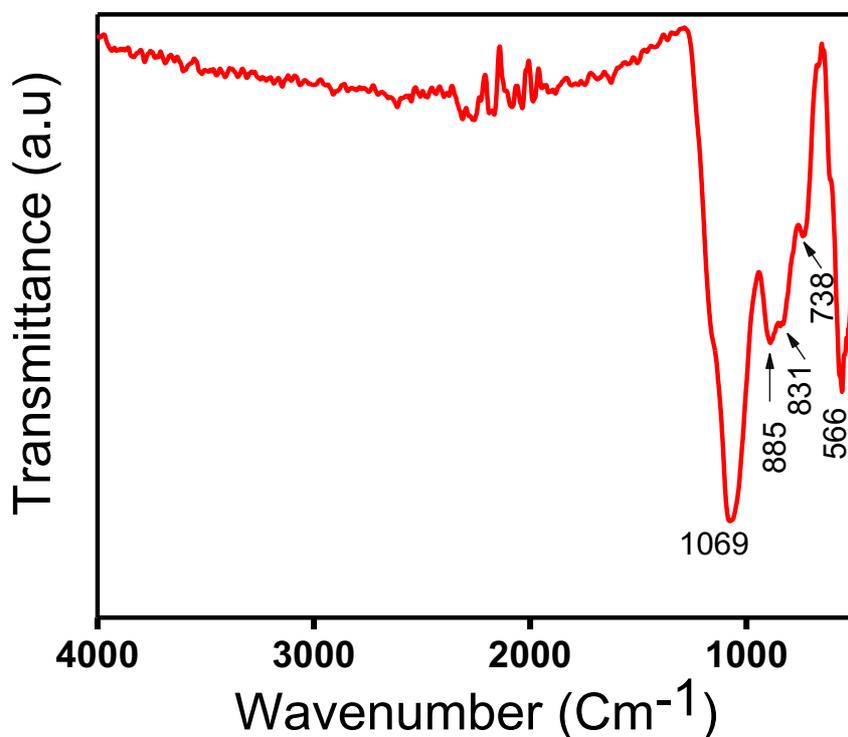


Figure IV-11. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de de la membrane composite.

IV.I.8. UV-Visible à réflectance diffuse (UV – Vis) DR de la membrane composite

La **figureIV-14** présentes les spectres UV-visible DR de la membrane composite. La spectroscopie UV-visible DR est une des techniques couramment utilisées pour la caractérisation des coordinations. Les unités structurales de base SiO_4 des couches de silicate tétraédrique dans le réseau d'argile n'absorbent pas la lumière dans la plage de 200 à 800 nm sauf lorsque les ions de métal de transition sont échangés dans les couches intermédiaires ou présents dans la structure de silicate [151]. Dans le cas présent, l'échantillon ne contient aucun métal, donc le spectre UV-Vis DR del'échantillon membrane composite montre deux bandes d'absorption caractéristique des argiles, localisé dans la région 205 à 300 nm résultant du transfert de charge Si—O et Al—O de quatre atomes de silicium et d'aluminium coordonnés [152].

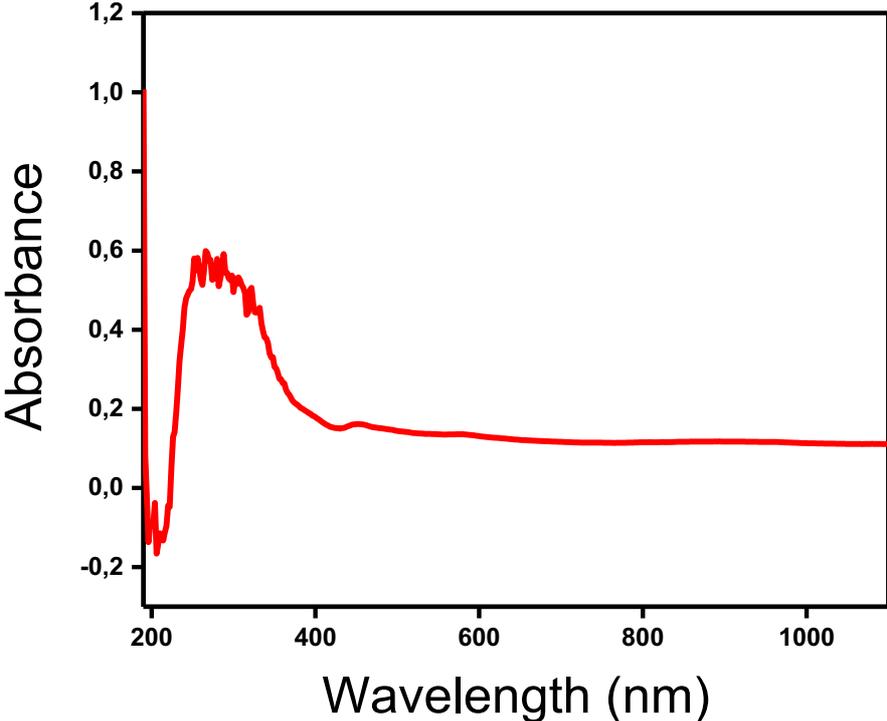


Figure IV-14.Spectres UV-visible DR de la membrane composite

Chapitre V
TEST DE FILTRATION

V.1. Paramètres de filtration

La filtration est de type tangential sous une pression qui varie entre 0.5 et 5bars. Les solutions d'alimentation sont une eau de robinet, les colorants et les rejets liquides (eaux usées provenant de la station d'épuration d'Ammi moussa. Ainsi que les eaux usées de l'unité de BCR Oued Rhiau wilaya de Relizane et le lixiviat provenant du CET Sidi Abed wilaya de Tiaret). Le volume du perméat récupéré mesuré est soumis à des analyses d'investigation durant des intervalles de temps de 10 minutes durant une heure et trente minutes.

Le flux de perméat est donné par la relation suivante : $J_p = Q_p / S$ (V-1)

Avec :

J_p : le flux de perméat (L/hm²).

Q_p : le débit de perméat (L/h).

S: la section (m²).

V.1.1. Flux en fonction de la pression

Afin d'évaluer l'efficacité de la membrane **ASM** vis-à-vis des effluents liquides différents tests de filtration ont été établie. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane à T=25°C (figure V.1).

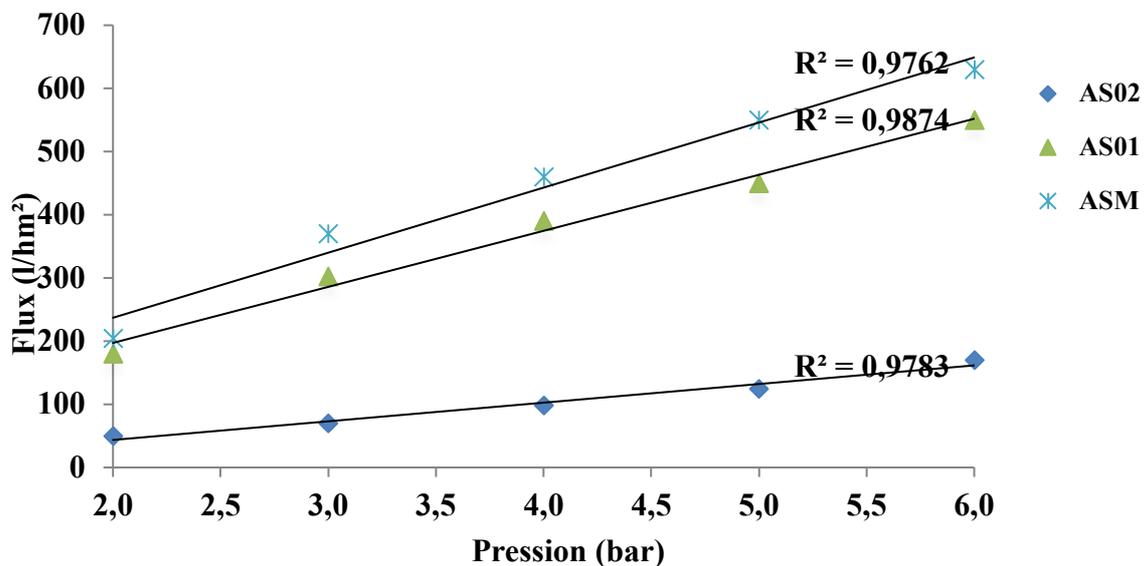


Figure V.1.Évolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression pour les différentes membranes utilisées

Les résultats de la mesure du volume du perméat récupéré par la filtration de l'eau du robinet et par la suite le calcul du flux en augmentant la pression graduellement, montre que le flux est proportionnel à la pression transmembranaire appliquée. La relation entre ces deux paramètres est pratiquement linéaire, et cela pour les trois différentes membranes. La figure (V.1) montre que la membrane **ASM** donne un flux supérieur par rapport à celui enregistré en utilisant les membranes améliorées, et cela peut être considéré comme un indicateur pertinent de la réduction de la taille des pores à travers l'amélioration de ces dernières. Les valeurs du flux pour la membrane ASM varient entre 205 et 630 l/hm², pour une pression transmembranaire appliquée entre 2 et 6 bars. Pour la membrane AS01 les flux du perméat de l'eau du robinet sont de l'ordre de 180 l/hm² à 2bar et de 550 l/hm² à 6 bars, et enfin la membrane améliorée AS02 donne des flux variant de 50 l/hm² à 2 bars jusqu'à 170l/hm² à 6 bars.

Ces résultats indiquent que le rayon du pore et/ou le rapport porosité épaisseur est plus grand pour les membranes ASM et AS01 que pour la membraneAS02. Les supports qui avait la plus faible porosité, était les moins sensible à la compression, les autres supports avaient une réponse similaire mais plus prononcée. La pression accrue surmonte également la résistance de la membrane qui entraîne le passage de plus d'eau à travers les pores de la membrane[153]. On note que la relation entre le gradient de pression et le flux n'est linéaires que pour certaines solutions propres relativement. Pour les cas des effluents polluées ou chargés cette expérience s'avère délicate et cela est dû à la difficulté d'imposer une valeur de pression précise par le régulateur d'une part et de l'apparition du colmatage qui perturbe la pression d'autre part.

Le type de représentation du flux en fonction de la pression permet de visualiser de façon compact la filtration mais lorsque la perméabilité change ce type de comparaison n'est pas aisé d'une expérience à l'autre [154].

V.1.2. Flux en fonction du temps :

Le transport des solutés à travers une membrane peut être décrit par une loi thermodynamique irréversible, où la membrane est traitée comme une boîte noire. Pour les processus membranaires entraînés par pression comme l'ultrafiltration, le flux de soluté à travers la membrane peut être décrit comme la somme d'un flux convectif et d'un flux diffusif. Le transport du soluté par convection a lieu en raison d'un gradient de pression appliqué à travers la membrane. Une différence de concentration des deux côtés de la membrane provoque un transport diffusif. L'évolution de flux du perméat de l'eau de robinet en fonction du temps pour

les membranes ASM et AS02 en appliquant des pressions variant de 2 jusqu'à 5bar est représentée par les figures V.2 et V.3.

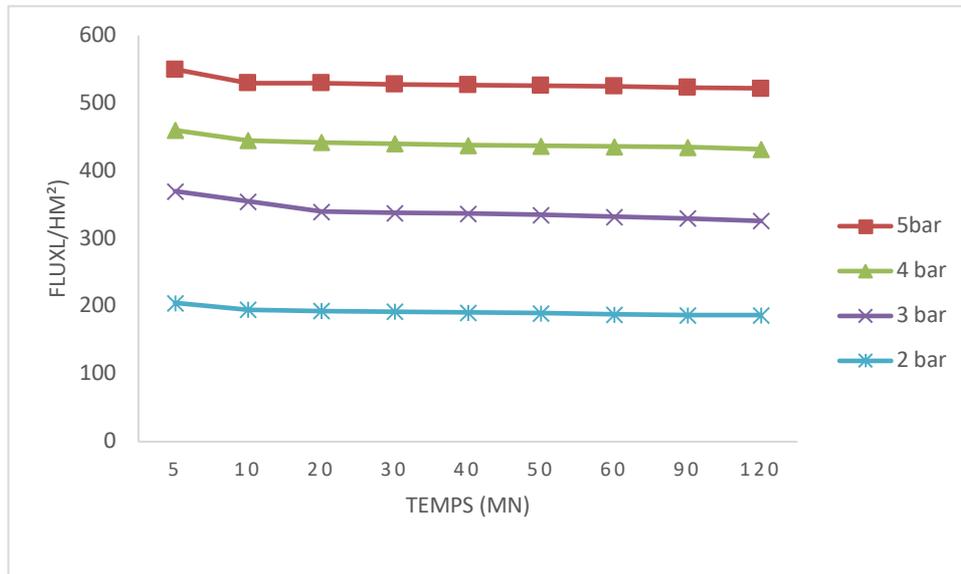


Figure V.2.Évolution du flux de l'eau de robinet en fonction du temps pour le support ASM.

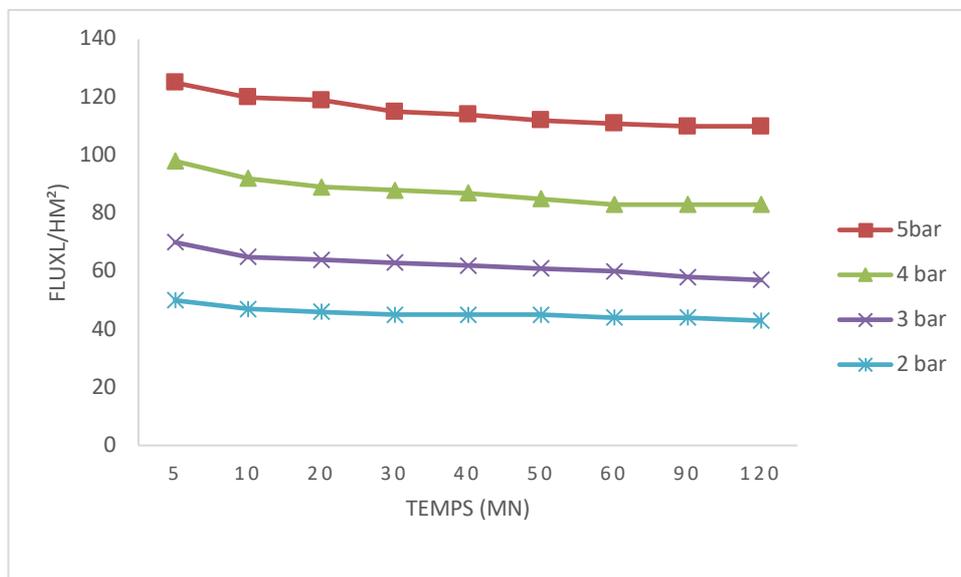


Figure V.3. Évolution du flux de l'eau de robinet en fonction du temps pour le support AS02.

Les figures montrent que le flux diminue durant les dix premières minutes considérablement par rapport au temps complet de l'expérience, ainsi même si l'allure du flux semble la même pour toutes les pressions appliquées sur les deux membranes. La chute de flux en utilisant la membrane ASM est plus importante par rapport à celle enregistrée pour la

membrane AS02. Bien que le flux obtenu à partir de la filtration de l'eau du robinet est pratiquement similaire au cas de l'élimination des traces de particules, la solution d'alimentation est déjà propre et un flux de perméat élevé est obtenu. Alors que dans le cas des flux de transformation des aliments, des eaux usées industrielles ou des déchets de peinture électrolytique, un flux de perméat beaucoup plus faible peut être obtenu grâce à des solutions plus concentrées et contaminées.

Ces membranes retiennent de très grosses particules à leur surface. Au contraire, des particules plus petites pénètrent dans la membrane et s'y emprisonnent. Les particules accumulées sur la surface de la membrane forment généralement une couche de filtre secondaire en forme de gâteau connue sous le nom d'encrassement réversible, tandis que les particules piégées internes sont souvent irréversibles [85, 155]. Ce qui peut expliquer que la diminution du flux du perméat en fonction du temps de filtration pour la membranes ASM est plus importante par rapport à celle de la membrane AS02 car le piégeage des fines particules est réduit car la taille des pores dans cette dernière est plus petite par rapport à la membrane ASM. Il est vrai que ces particules qui forme la deuxième couche filtrante réduit considérablement le flux notamment dans le cas de la filtration des effluents chargés en substance soluble et ce phénomène est défini par l'effet de colmatage. En contrepartie cette même couche peut servir à la filtration et peut argumenter le taux d'abattement ou de rétention des particules et des substances trouvées dans le concentrât.

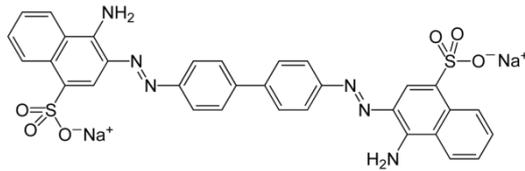
V.2. Études des colorants

Des essais de filtration sur des solutions colorées tels que le rouge Congo, le jaune supranol et le rouge neutre ont été étudiées sur des membranaires synthétisés à partir d'une matière première locale. Les tests de filtration sont réalisés sur les membranes dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=200mm ; diamètre intérieur/extérieur=15/19mm). La filtration est de type tangentiel et la pression appliquée est de 3,5 bars.

Le taux de rétention des différents échantillons est donné par la relation : $R(\%)=1-C_p/C_o$ où $R(\%)$ est la rétention, C_o la concentration de la solution initiale et C_p la concentration dans le filtrat. Le taux de rétention de la solution colorée est mesuré par spectrophotométrie dans le visible.

Les colorants étudiés sont le rouge Congo et jaune supranol et rouge nature dont les caractéristiques suivantes :

Rouge Congo :



Structure du rouge Congo

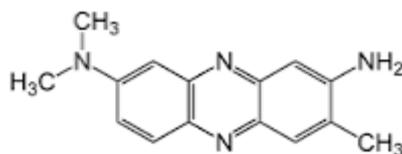
- Formule brute : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$.
- Masse molaire : 696.663g/mol
- Solubilité : 25 g·L⁻¹ dans l'eau à 20 °C et très soluble dans l'alcool
- Absorption maximal 500nm.
- Modèle de structure : anionique

Jaune supranol :

Structure de jaune supranol

- Formule brute: $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2N_2$
- La masse molaire 452g/mol
- Absorption maximal 405nm.
- Modèle de structure : anionique
- Solubilité : 120 g /l à 90°C

Rouge neutre :



Structure de rouge neutre

- Formule : $C_{15}H_{17}ClN_4$
- Masse molaire : 288,78 g/mol

- Absorption maximal 544nm
- Modèle de structure : neutre

V.2.1 Taux de rétention des solutions de colorants.

La solution d'alimentation de $10^{-4}M$ du colorant a été préparée dans 5 L d'eau distillée. Ces tests ont été réalisés avec des supports et des membranes. La circulation est en boucle fermée. La solution est aspirée du bac d'alimentation par une pompe et refoulée à travers le support sous une pression connue. Le perméat récupéré, au cours des intervalles du temps durant trois heures, soumis à des analyses par spectrophotométrie. La concentration du colorant traité de chaque échantillon a été déterminée par spectrophotométrie à une longueur d'onde donnée en utilisant une courbe d'étalonnage. Les variations du taux de rétention en fonction du temps des différentes membranes à la pression de 4 bar a été étudiées.

V.2.1.1- Rouge Congo

La courbe d'étalonnage (Figure V.4) de la solution du Rouge Congo a été réalisée à partir d'une solution mère de $10^{-4}M$ à une longueur d'onde donnée $\lambda_{\max} = 500nm$.

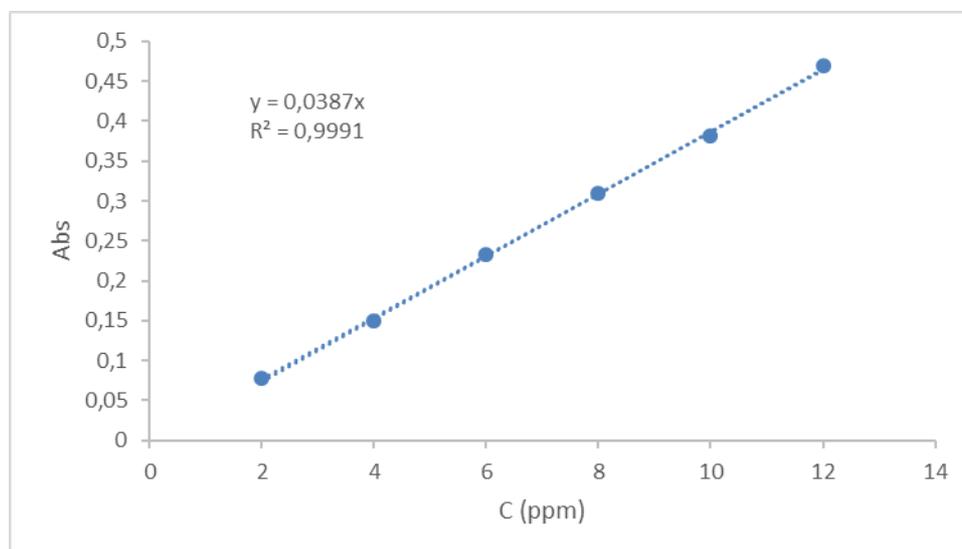


Figure V.4. Droite d'étalonnage du rouge Congo ($\lambda_{\max} = 500nm$)

Le taux de rétention de la solution du Rouge Congo à travers la membrane est donné par la Figure V.5.

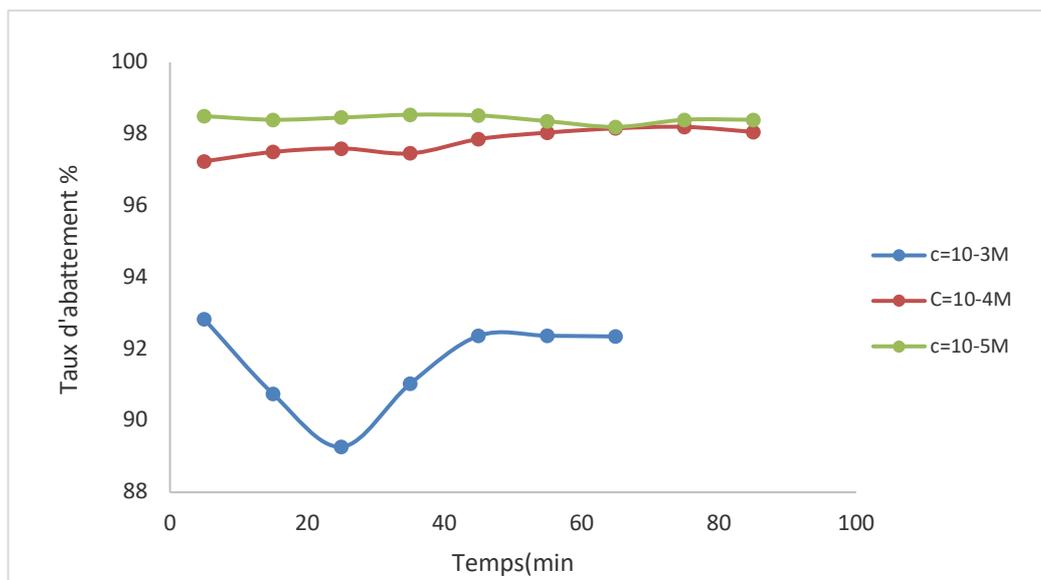


Figure V.5. Variation du taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps en utilisant le support ASM.

La figure V.6 donne la variation de taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps.

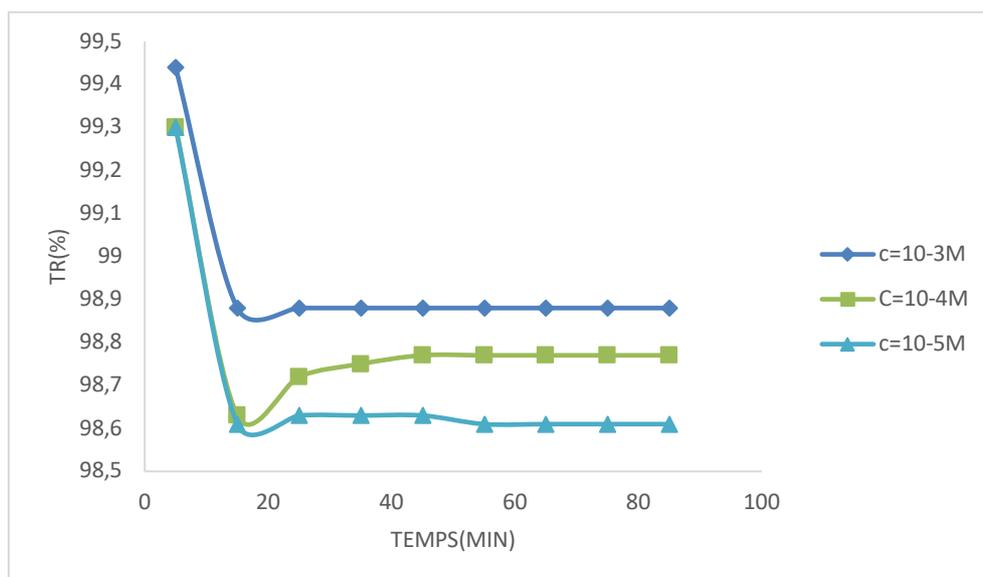


Figure V.6. Variation de taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps. utilisant le support AS02.

La filtration des différentes solutions en utilisant la membrane ASM donne un taux de rétention du rouge Congo de l'ordre de 97% pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-5} M. Par contre, pour une concentration de 10^{-3} M, le taux de rétention est d'environ 90%. Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée et les anions de rouge Congo.

L'utilisation de la membrane améliorée AS02 donne un taux de rétention du rouge Congo supérieur à 99% durant les 10 premières minutes de traitement et puis ce taux diminue jusqu'à

98,88%, et il atteint de nouveau 99%, et il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience pour les trois concentrations. On remarque que, le taux de rétention de du rouge du Congo de la concentration 10^{-3}M est plus important que les concentrations 10^{-4}M et 10^{-5}M . Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée négativement et les anions de rouge Congo. Aussi l'amélioration de la membrane augmente le taux de rétention,

V.2.1.2. Jaune Supranol.

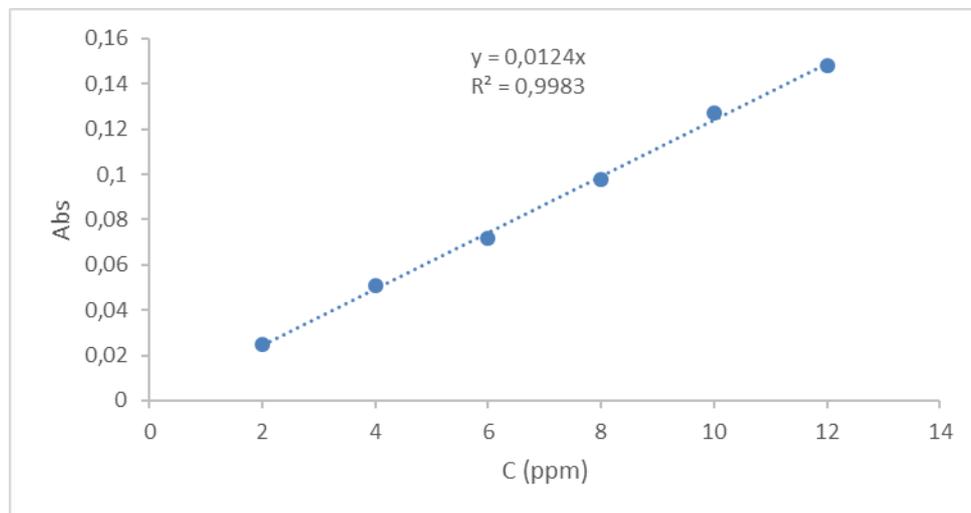


Figure V.7. Droite d'étalonnage jaune supranol ($\lambda_{\text{max}} = 405\text{nm}$)

Les résultats de taux de rétention du jaune supranol en fonction du temps est donné par les figure V.8.et V.9

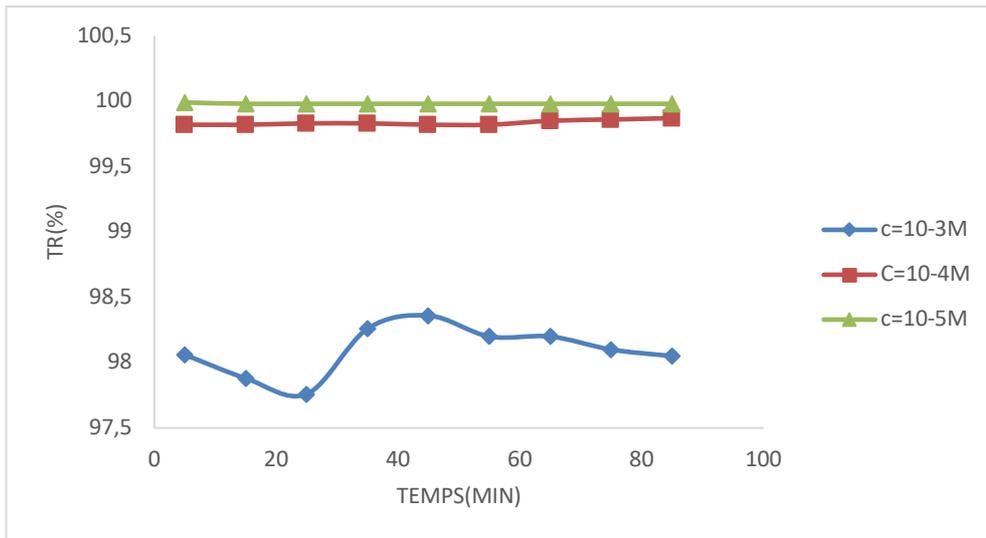


Figure V.8. Variation de taux de rétention de jaune supranol en fonction du temps en utilisant le support ASM.

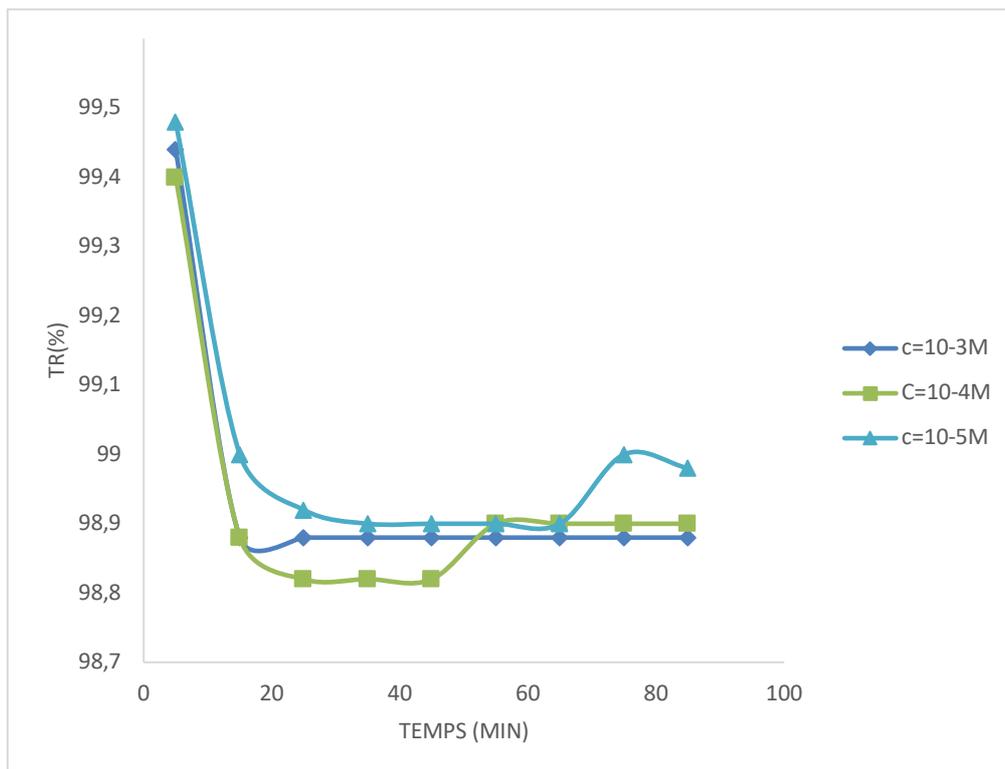


Figure V.9. Variation de taux de rétention de jaune supranol en fonction du temps en utilisant le support AS02.

On note que, la rétention du jaune supranol par la membrane ASM est presque 100% en utilisant des solutions de concentrations 10-4 M, 10-5M. Tandis que pour le traitement des solutions plus concentrées (10-3M) de jaune supranol, le taux d'élimination est aux alentours de 97%. Ceci est dû au potentiel d'écoulement au niveau de la surface du pore de la membrane. Plus la concentration de la solution colorée est élevée plus l'effet de charge est moins important.

En utilisant la membrane améliorée AS02 La rétention de jaune Supranolla rétention de ce dernier est supérieur à 98% pour toutes les concentration cette rétention est plus importante au début du traitement puis diminue l'égerment dans les 20 premières minutes ainsi qu'elle se stabilise pour le temps restant de l'expérience. Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée négativement et les anions du jaune Supranol.

V.2.1.3- Rouge Neutre

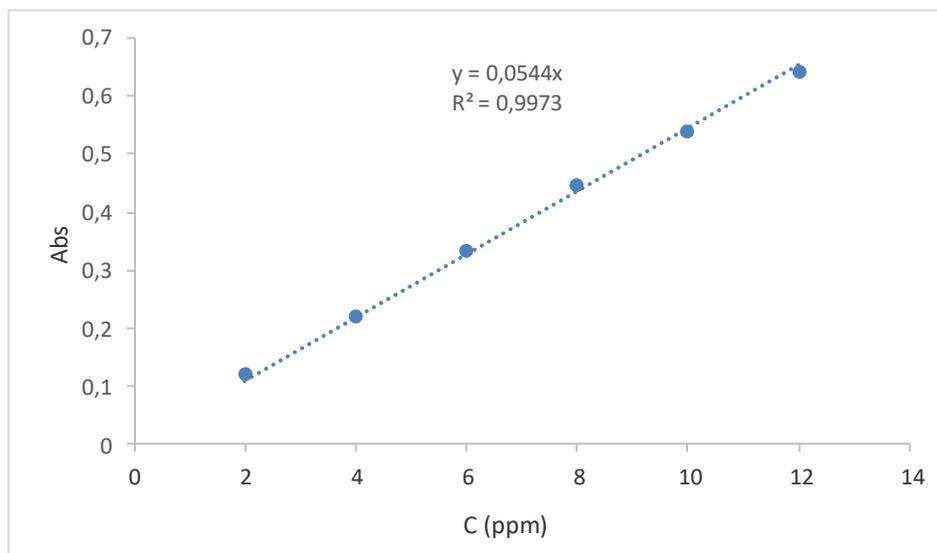


Figure V.10. Droite d'étalonnage rouge neutre ($\lambda_{\max} = 544\text{nm}$)

Le traitement d'une solution colorée neutre rouge neutre en fonction du temps a donné les résultats représentés par la figure V.11 et V.12

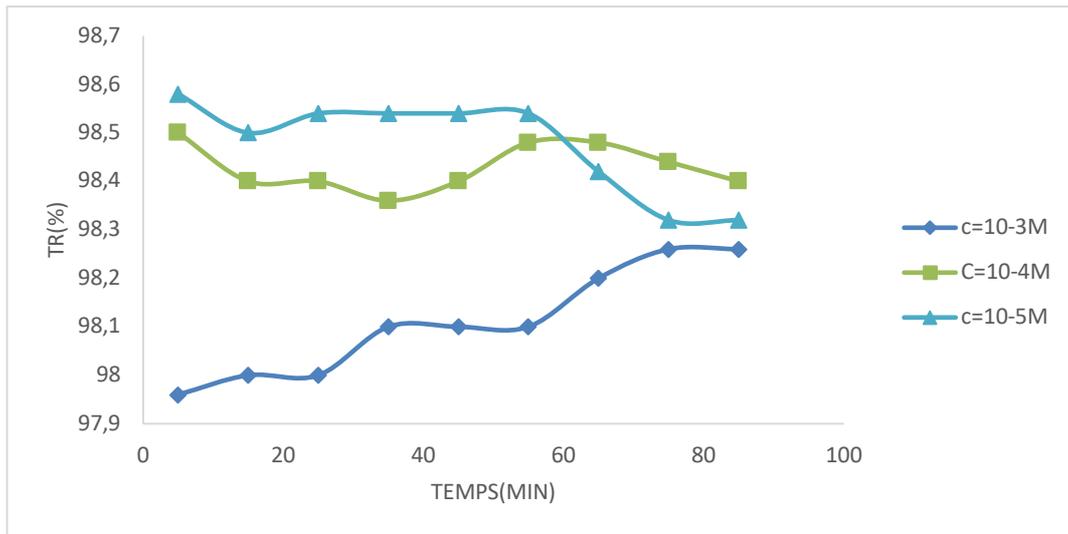


Figure V.11. Variation de la rétention de rouge neutre en fonction du temps en utilisant le support ASM.

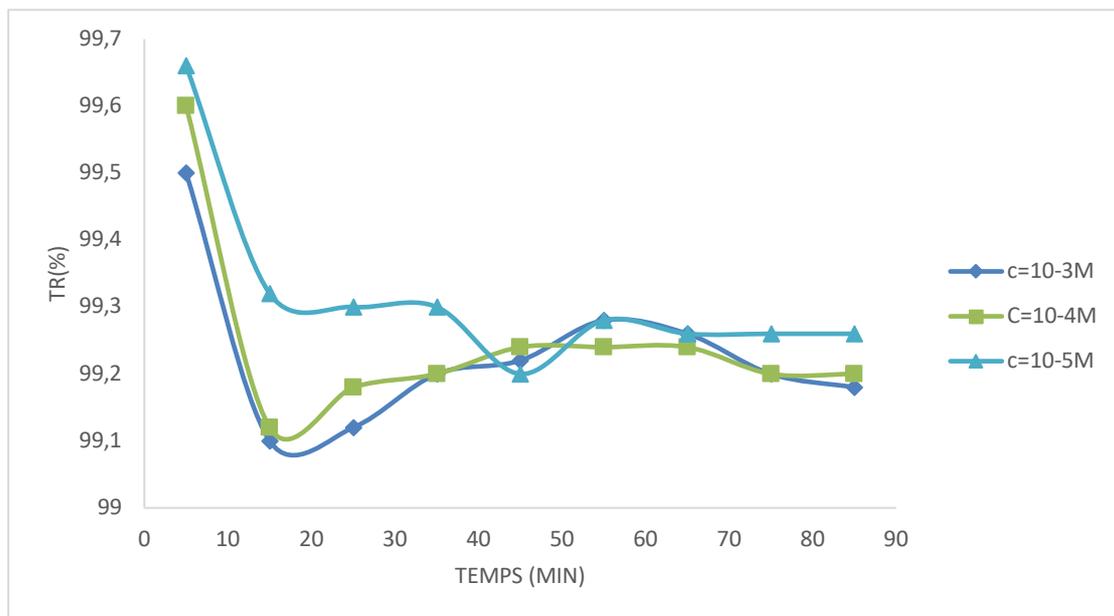


Figure V.12. Variation de taux de rétention de rouge neutre en fonction du temps en utilisant le support AS02.

Le taux de rétention du rouge neutre observé en utilisant la membrane ASM est supérieur à 97,9% pour toutes les concentrations. On remarque aussi que la rétention diminue relativement en augmentant la concentration initiale de la solution colorée. On observe que le taux d'élimination de rouge neutre diminue durant les premières 15 minutes puis il se stabilise jusqu'à fin l'expérience pour les trois concentrations. Cela est dû à l'effet stérique du rouge

neutre. Le taux de rétention est plus important pour le rouge Congo par rapport au jaune Supranol.

L'utilisation de la membrane AS02 améliore nettement la rétention du jaune Supranol le taux de cette dernière est supérieur à 99% pour les trois concentrations,

V.2.2. Études pH des colorants

V.2.2.1-pH du Rouge Congo

L'étude du pH des solutions colorées au rouge congoa été effectuée au cours des essais de filtration. Les résultats de la variation du pH des perméats en fonction du temps sont consignés dans les figure V.13 et V.14.

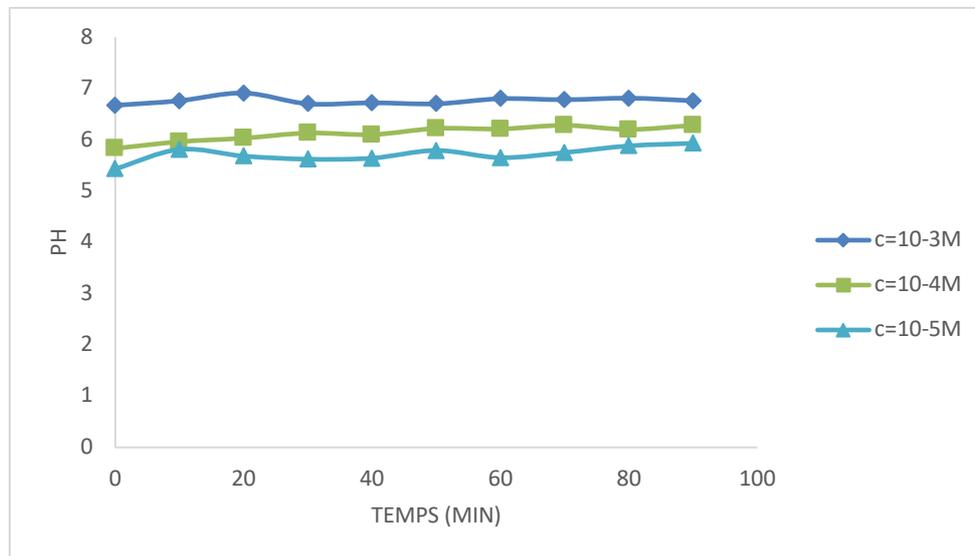


Figure V.13. Variation du pH de la solution du rouge Congo en fonction du temps en utilisant La membrane AMS

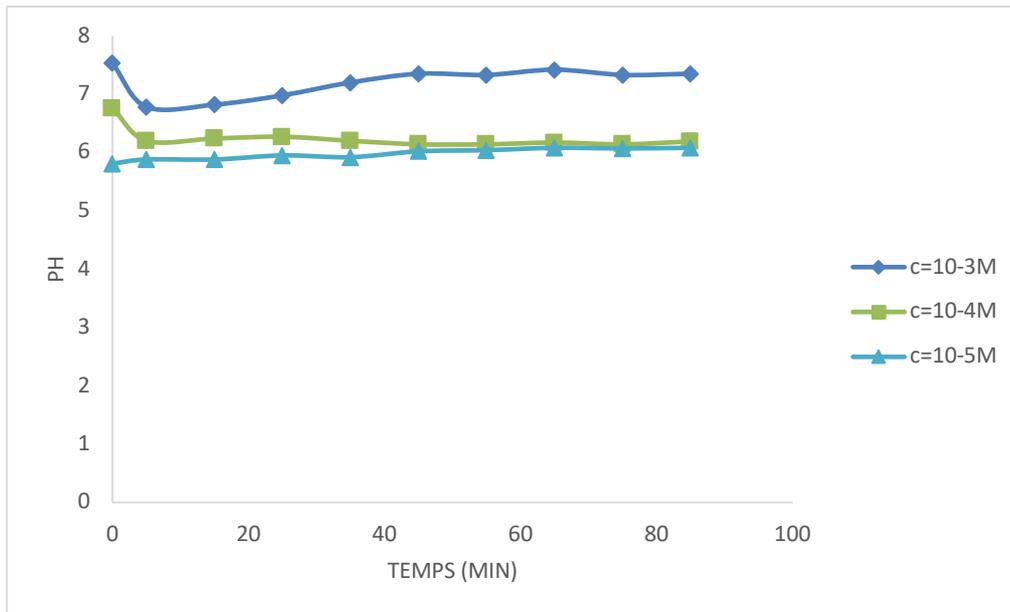


Figure V.14. Variation du pH de la solution du rouge Congo en fonction du temps en utilisant La membrane AS02

Le pH du perméat se rapproche toujours vers le pH neutre quel que soit sa valeur initiale car le pH temps zéro et celui de la solution initiale, et cela est synonyme de purification. Les résultats montrent une diminution du pH pour les concentrations 10^{-3} M et 10^{-4} M durant les 5 premières minutes et après a une stabilité durant la filtration. Le pH restera stable pour la concentration 10^{-5} M. Ceci confirme les interactions électrostatiques à la surface de la membrane. On peut dire que la membrane fixe des protons hydrogène et libère les ions hydroxydes OH^- .

V.2.2.2. pH du jaune Supranol

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure V.15 et V.16

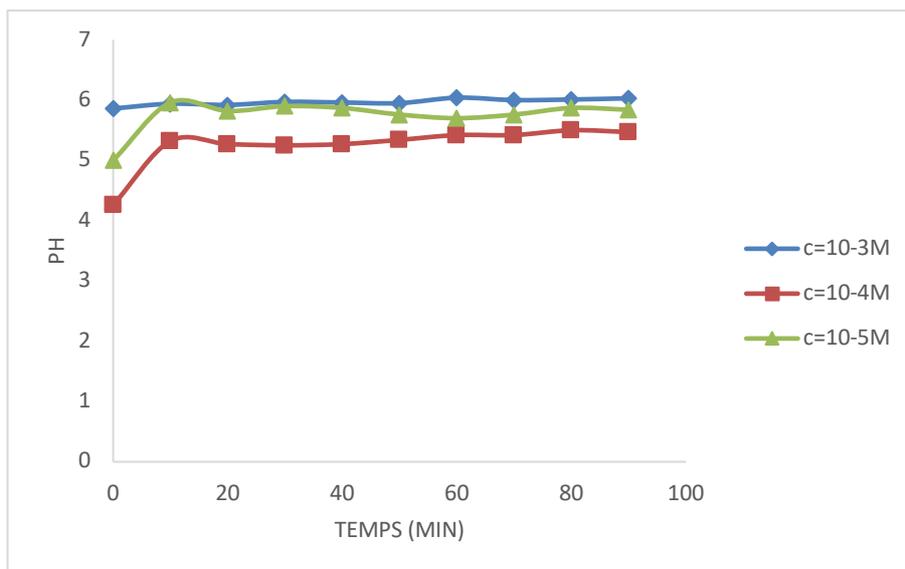


Figure V.15. variation du pH du jaune Supranol en fonction du temps

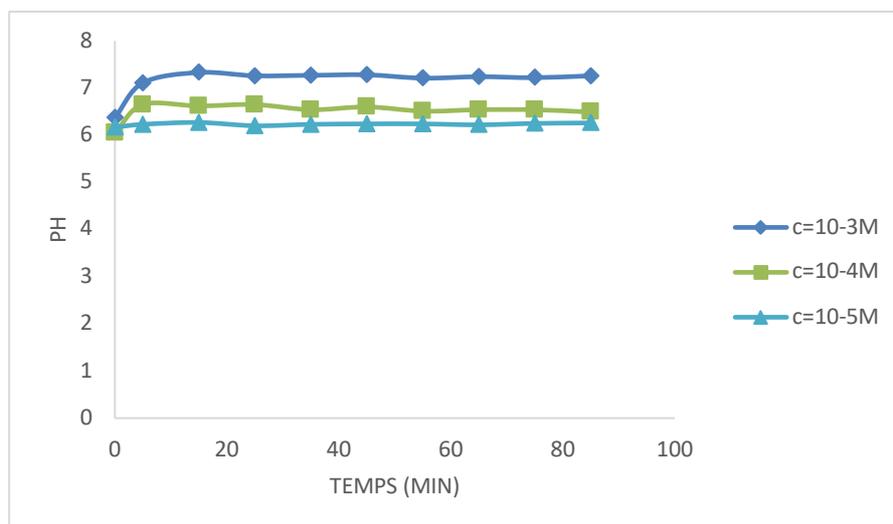


Figure V.16. Variation de pH jaune Supranol en fonction du temps

Pour la membrane ASM une augmentation du pH au début de traitement est observée pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-5} M. Cela est due aux interactions électrostatique membrane-solution. Pour la concentration 10^{-3} M le pH est stable durant l'expérience.

Pour la membrane AS02, le pH des perméats obtenus par filtration initiales dont les concentrations initiales sont de 10^{-3} M et 10^{-4} M du jaune Supranol augmente durant les premières cinq minutes puis il demeure constant. Par contre, pour la concentration 10^{-5} M, le pH reste constant. Ce qui est remarquable que l'augmentation du pH est plus prononcé en utilisant cette dernière membrane ce qui confirme les interaction électrostatiques membrane-solution [127].

V.2.2.3-pH du Rouge neutre

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure IV.17 et V18.

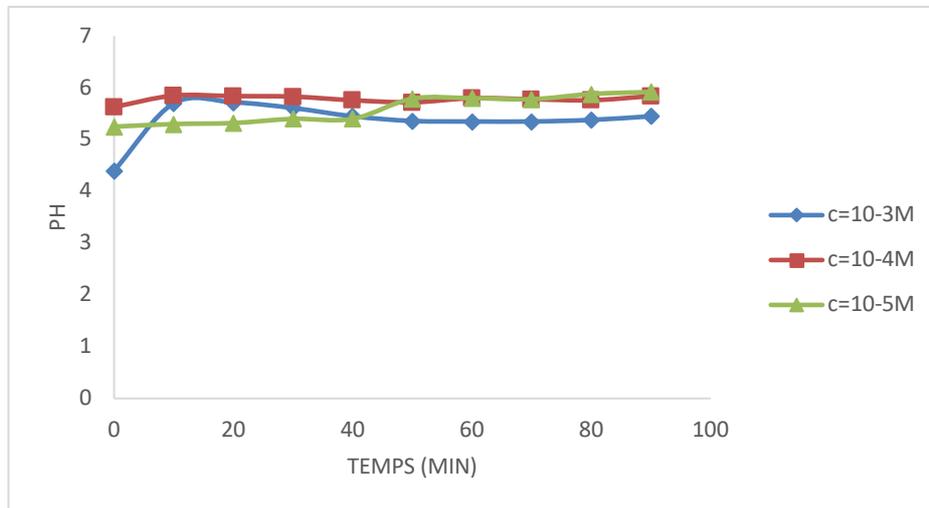


Figure V.17. Variation du pH des colorants en fonction du temps

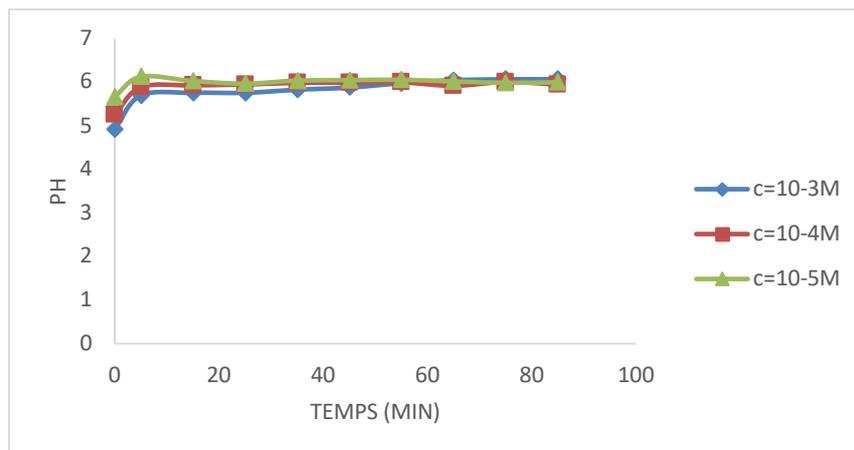


Figure V.18. Variation de pH des colorants en fonction du temps

On remarque une augmentation du pH au début de filtration en utilisant la membrane ASM pour les concentrations 10^{-3} M, 10^{-5} M qui atteint une valeur d'environ 5,9 puis il diminue jusqu'à 5,35. Par contre, pour une concentration 10^{-4} M le pH reste stable.

L'utilisation de la membrane AS02, montre clairement que le pH a presque la même allure pour les concentrations 10^{-3} M, 10^{-4} M et 10^{-5} M il augmente durant les premières cinq minutes puis il demeure stable. Ces valeurs de pH sont en coordination parfaite avec le taux de rétention enregistré auparavant.

V.2.3. Étude de la conductivité

V.2.3.1- Conductivité du Rouge Congo

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure V.19 et V.20.

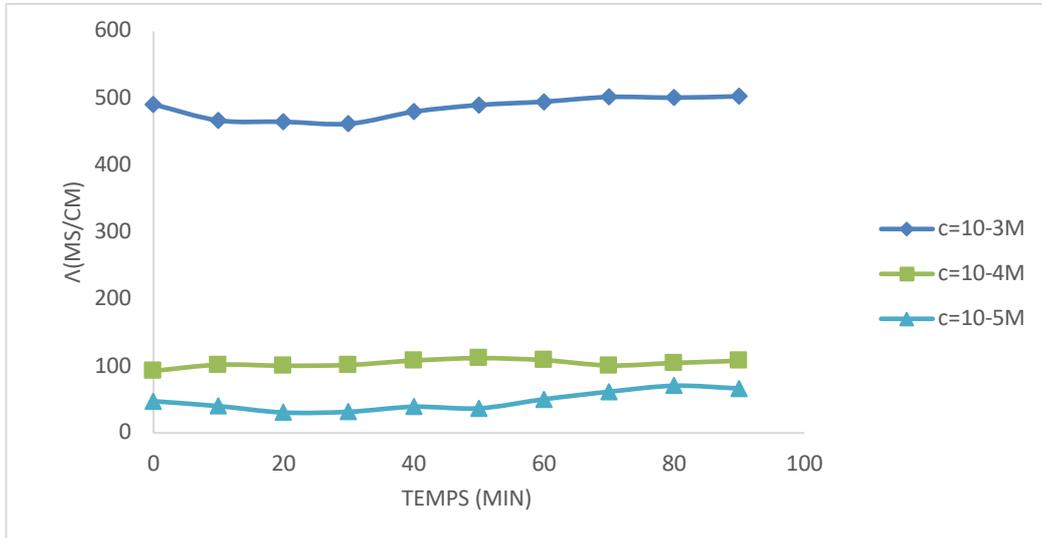


Figure V.19. Variation de Conductivité du Rouge Congo en fonction du temps

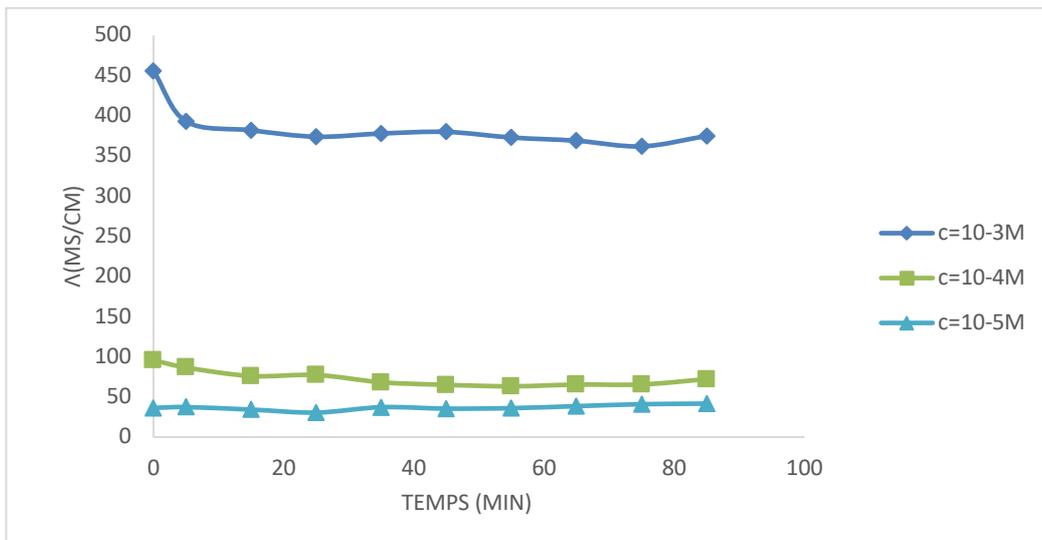


Figure V.20. Variation de Conductivité du Rouge Congo en fonction du temps

La variation de la conductivité est similaire pour le Rouge Congo, en effet la variation des concentrations initiales n'influe pas trop sur le comportement général de la conductivité. Elle est presque stable durant l'expérience pour les trois concentrations 10^{-3} M, 10^{-4} M et 10^{-5} M.

V.2.3.2- Conductivité Jaune Supranol

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure V.21 et V.22

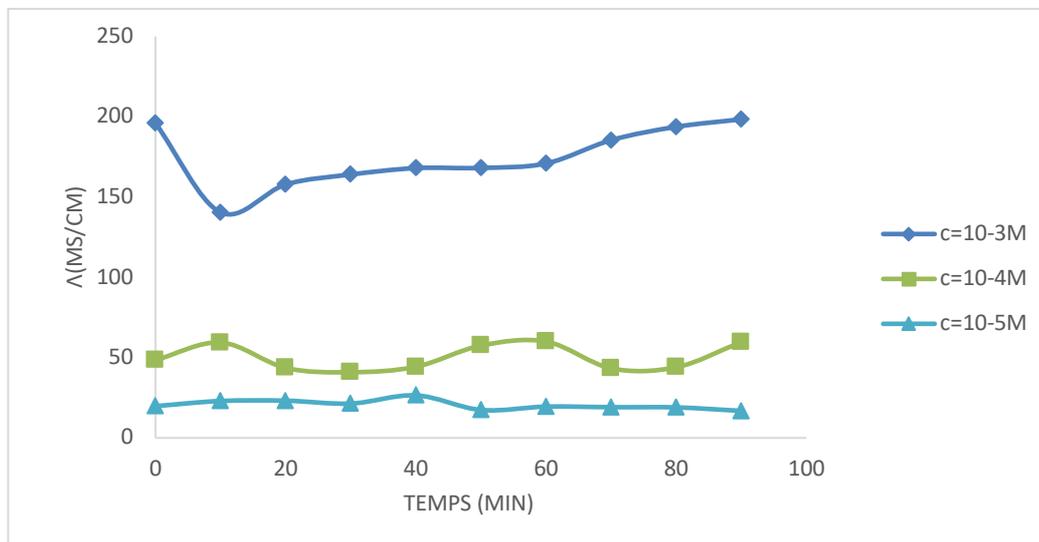


Figure V.21. Variation de Conductivité des colorants en fonction du temps

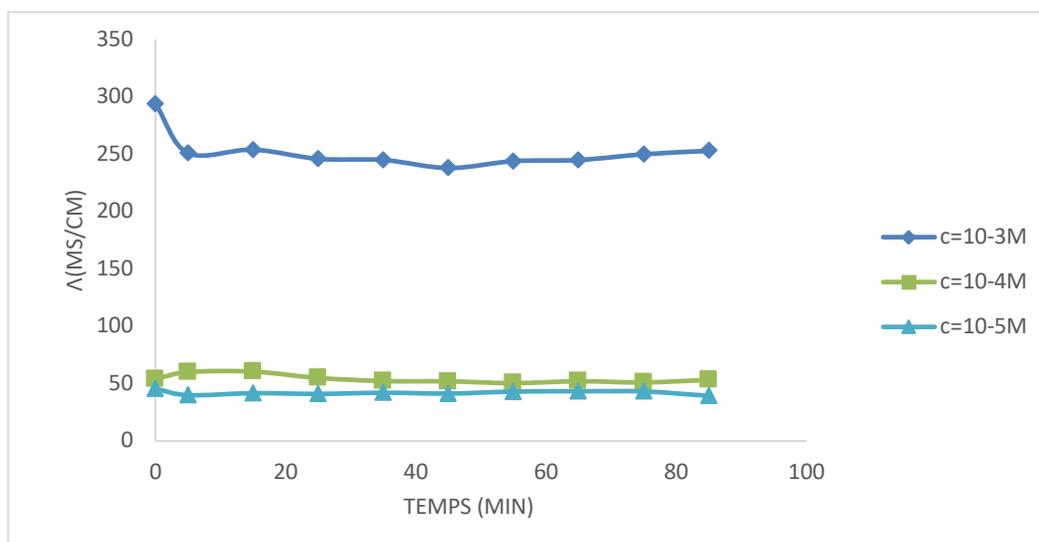


Figure V.22. Variation de la conductivité du Jaune Supranol en fonction du temps

On note qu'on a le même comportement du colorant pour les trois différentes concentrations, la conductivité est stable pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-5} M. Tandis que, pour la concentration 10^{-3} M, on a une diminution dans les premières 5 min puis elle se stabilise et cela en utilisant la membrane ASM. Pour la membrane AS02, la conductivité pour la concentration 10^{-3} M diminue dans les dix premières minutes puis elle augmente jusqu'à une valeur ou elle se

stabilise. Par contre, pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-5} M, la conductivité est constante durant tout l'expérience.

V.2.3.3- Conductivité du Rouge Neutre

La variance de la conductivité des colorants est donnée par la figure V.23 et V.24

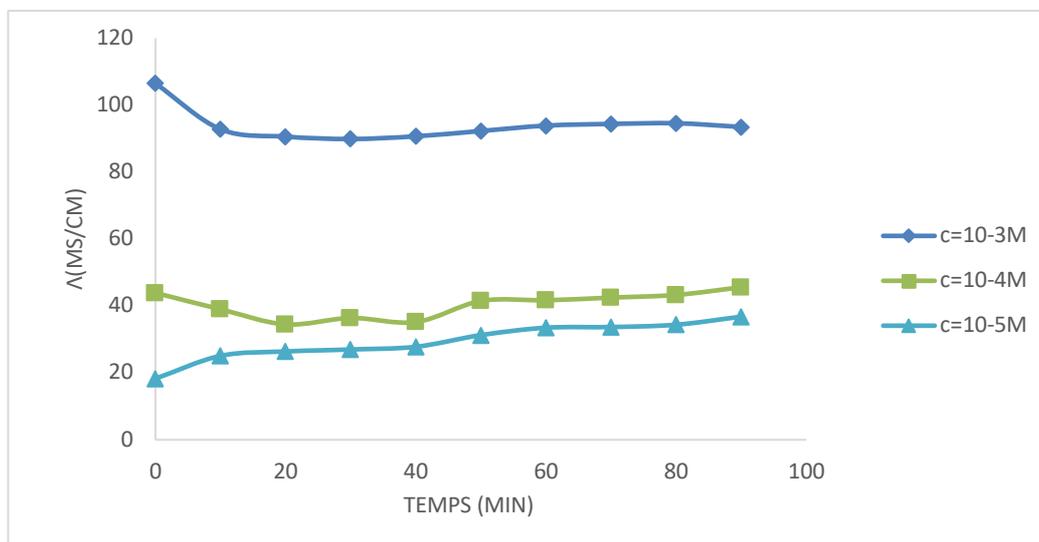


Figure V.23. Variation de Conductivité des colorants en fonction du temps

On remarque, que la conductivité du colorant à des concentrations de 10^{-3} M et 10^{-4} M diminue dans les premières 10 min puis elle se stabilise jusqu'à la fin d'expérience. Tandis que, pour la concentration 10^{-5} M une augmentation est observé durant la période de la filtration.

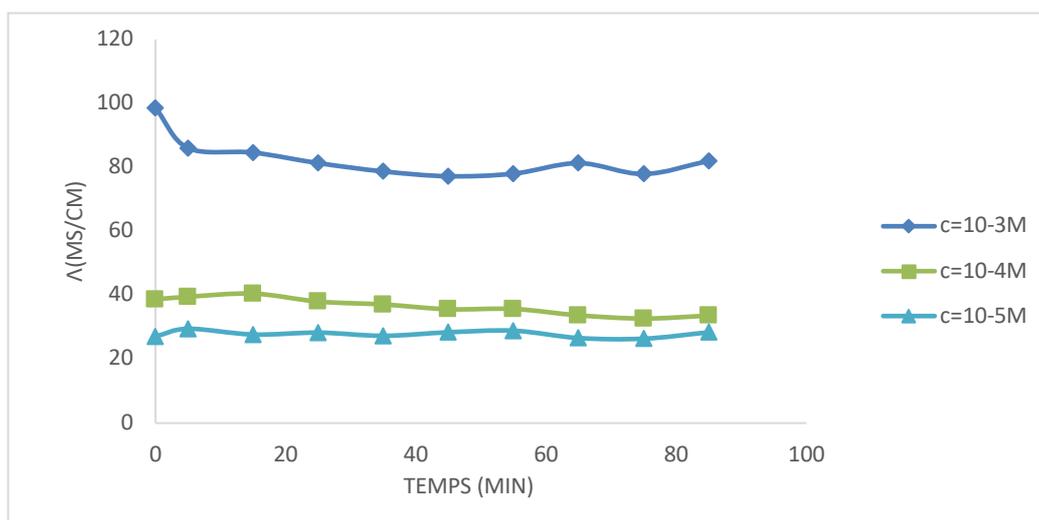


Figure V.24. Variation de Conductivité du Rouge Neutre en fonction du temps

On note que la variation de la conductivité est similaire pour les trois concentrations du colorant. En effet la variation de la concentration initiale n'influe pas trop sur le comportement général

de la conductivité. Les valeurs de cette dernière restent pratiquement jusqu'à la fin de l'expérience pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-5} M. Par contre, pour la concentration 10^{-3} M, il y a une diminution durant les 5 min et après elle se stabilise.

4. Rapport Flux taux d'abattement des colorants pour les deux membranes ASM et AS02

Le rapport entre le flux du perméat et le taux de rétention du rouge Congo est donnée par la figure V.25

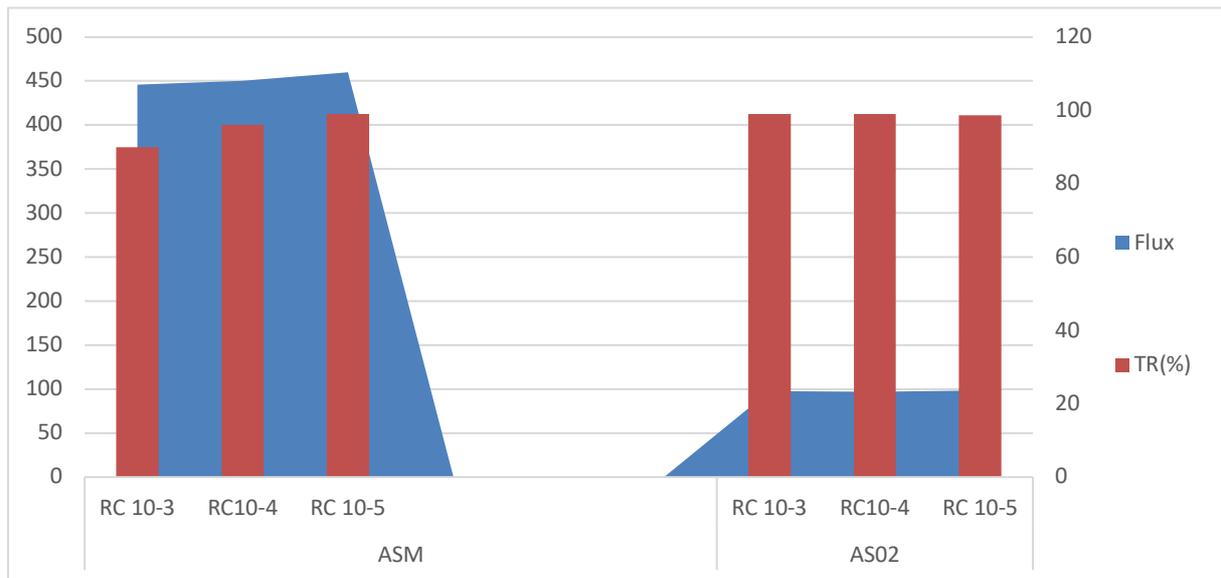


Figure V.25. Variation du flux et du taux de rétention du rouge Congo à travers les deux membranes ASM et AS02

La figure montre que le taux de rétention du colorant à faible concentration est pratiquement le même pour les deux membranes. La différence de la performance des deux membranes commence à apparaître en augmentant la concentration du colorant. Malheureusement cette amélioration de la rétention a un effet négatif sur la perméabilité de la membrane, sachant que la performance de la membrane dépend essentiellement de ces deux paramètres ainsi que le coût qui n'est que la conséquence de l'augmentation de la pression afin d'avoir un flux acceptable. Donc le choix entre les deux membranes dépend de la concentration initiale de la solution colorée ainsi que l'objectif de la filtration.

V. 3 Test de filtration pour les eaux usées provenant de la STEP d'Ammi Moussa

V.3.1. Analyse des eaux usées provenant de la STEP d'Ammi Moussa.

Les analyses des paramètres globaux ont été effectuées dès l'arrivée des eaux usées au laboratoire. Les dates de prélèvements ont été choisis selon la pluviométrie (maximale en Février pour la ville d'Ammi Moussa Relizane. Pour la température cinq prélèvements ont été traités (Février, Avril et Mai). Les autres prélèvements ont été effectués juste pour voir la variation des paramètres globaux durant les différents jours de l'année. Les résultats des analyses obtenus sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V-1. Caractéristiques physicochimiques des eaux usées prélevées de la STEP d'AMMI Moussa.

Paramètres	PS 1	PS 2	PS 3	PS 4	PS 5
pH	8.10	8.03	7.14	7.25	7.35
DCO (mg/L)	397	810	1050	974	1100
NO ₃ ⁻ (mg/L)	3.5	2.1	3.7	0.9	3.8
NO ₂ ⁻ (mg/L)	4.3	4	4.5	3.2	4.5
DBO ₅ (mg/L)	480	344	580	520	780
O ₂ dissous(mg/l)	1.54	1.35	0.51	1.12	1.37
MES (mg/l)	450	645	840	565	554
NH ₄ ⁺ (mg/L)	65	61	60	132	62

Les résultats montrent que les eaux usées présentent des indicateurs de pollution tels que la DCO qui varient entre 397 mg/l et 1100 mg/l. Les taux des nitrites et des nitrates suivent la même évolution. Ainsi que la DBO₅, les matières en suspension, le traitement conventionnel (biologique) peuvent répondre à de telles qualités des eaux usées, mais les problèmes rencontrés dans la STEP sont les suivants :

La quantité des eaux usées reçues dans la STEP varient d'un jour à l'autre et d'une saison à l'autre. Plusieurs de facteur influent sur la quantité, dont la pluviométrie reste le facteur majeur, et devant un volume limité des ouvrages, le traitement en continue n'est pas possible car certains procédés nécessitent un temps de séjour important, ce qui provoque l'accumulation des eaux

usées à l'entrée de la STEP et le problème devient de plus en plus grave. Le rejet des eaux usées sans traitement devient donc une fatalité.

Le traitement biologique dépend de la température et son rendement est très réduit à basse température. Généralement l'augmentation de la quantité des eaux usées reçues dans la station d'épuration et associée d'une baisse de température, et cela complique le traitement.

Pour ces raisons nous avons essayé de traiter les eaux usées en utilisant l'ultrafiltration de type tangentielle comme solution à ces problèmes. Cette dernière offre la possibilité de traiter en continu les flux d'eau usée reçue, avec possibilité d'augmenter ou de réduire la surface traitante. La variation de la qualité de ces eaux usées sera étudiée pour voir le comportement des membranes synthétisées face à cette variation.

V.3.2. Variation du flux du perméat des eaux usées prélevées de la STEP Ammi Moussa.

La variation de flux des cinq prélèvements en fonction du temps de filtration à travers les différentes membranes à **5 bars** est donné par les figures V-26, V-27, V-28, V-29, V-30.

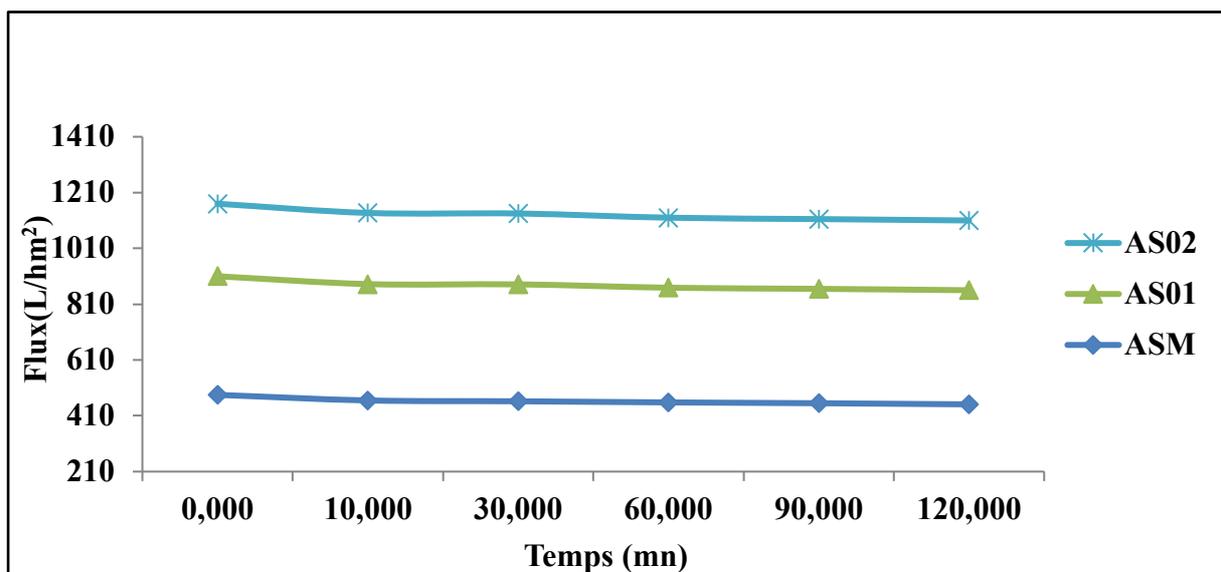


Figure V.26. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°1 de la STEP Ammi Moussa.

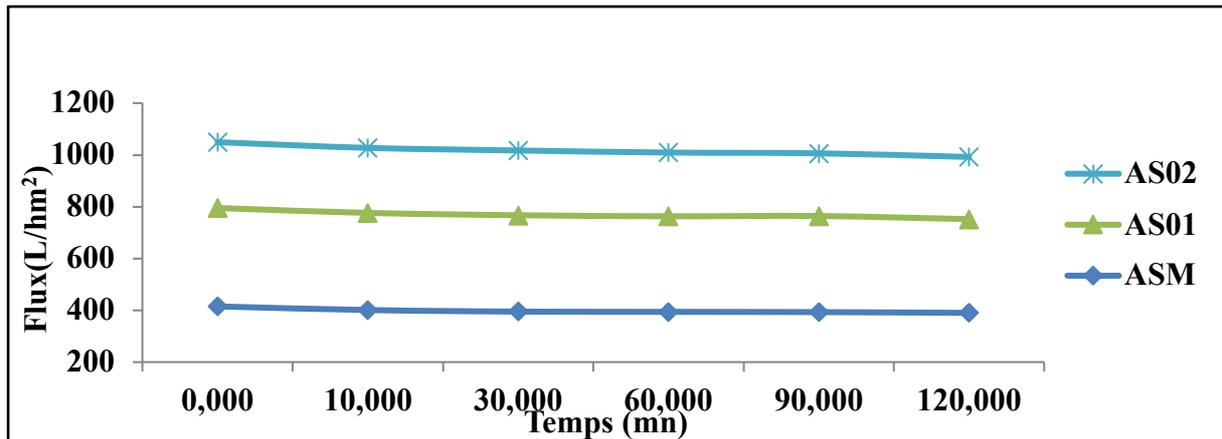


Figure V.27. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°2 de la STEP Ammi Moussa.

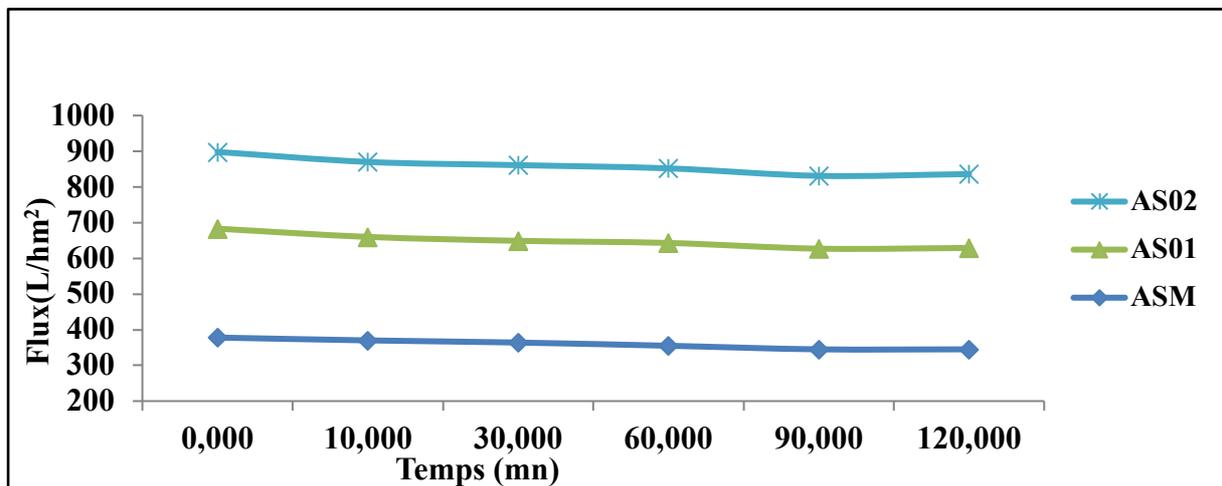


Figure V-28. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°3 de la STEP Ammi Moussa.

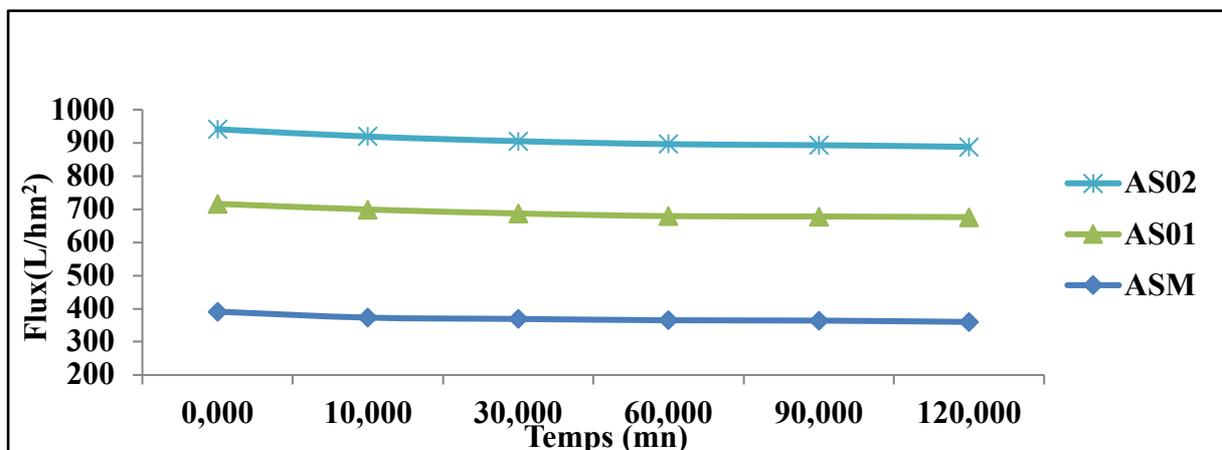


Figure V-29. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°4 de la STEP Ammi Moussa.

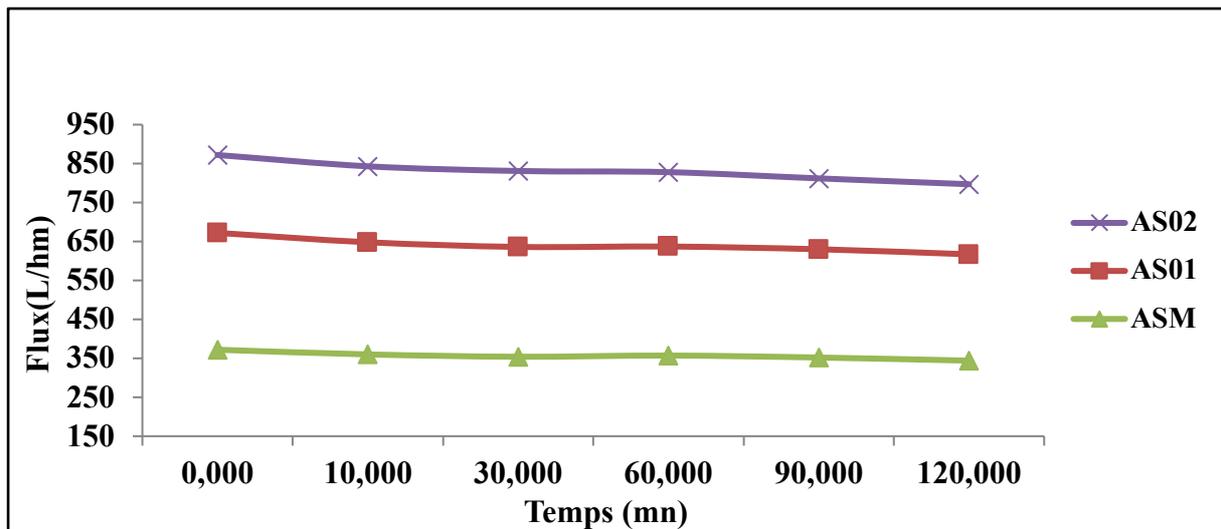


Figure V-30. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°5 de la STEP Ammi Moussa.

Le flux des perméats obtenus par filtration membranaire joue un rôle primordial dans le choix d'utilisation d'une membrane par rapport à l'autre, la raison pour laquelle toutes les études entamées dans ce domaine s'intéressent à sa valeur et sa variation vis à vis plusieurs facteurs. Il est parfois associé à la pression, à la taille des pores, au matériau utilisé et d'autres fois à la température de cuisson, à la compression ...exc.

L'objectif principal de cette partie de notre étude est d'analyser les quantités de perméats des solutions initiales obtenues lors du traitement à travers les trois membranes, ainsi que de voir le comportement de chaque membrane face à la variation de la qualité de la solution.

Pour la membrane AMS les moyennes de flux étaient les suivantes : 356,5L/hm² pour prélèvement 5 (le plus polluées), et 359,5 L/hm² et 370 L/hm² pour PS4 et PS3 respectivement, ainsi que 462 L/hm² et de 398 L/hm² pour PS1 ET PS2. Rappelons que le prélèvement N°5 est celui qui présente la plus grande pollution, et que le prélèvement N°1 est le moins pollué relativement aux autres échantillons. La chute de flux pour ce support variait de 34 L/hm² pour PS1 à 28 L/hm² pour PS5.

D'après les résultats le support AMS est celui qui donne la plus grande valeur de flux, et cela peut être expliqué par la grande taille des pores relativement aux autres membranes améliorées. La membrane AS01 donne des flux moins importants que ceux enregistrés pour la membrane AMS. Cette dernière peut être mieux privilégiée pour avoir un flux plus important. Les valeurs enregistrées lors de l'utilisation de la membrane AS01 sont entre 418 L/hm² et 283 L/hm² et les chutes de flux varient entre 31 L/hm² et 16 L/hm². On note que les chutes de flux enregistrés lors de l'utilisation de la membrane AMS sont plus importantes par rapport à l'utilisation de la membrane AS01. Pour la membrane à double couches alumine AS02 les valeurs de flux

enregistrés sont moins importantes. Elles varient entre 190 L/hm² et 253 L/hm² selon la charge de l'échantillon. Les chutes des valeurs de flux sont encore réduites et on peut même dire que le flux reste constant tout au long du temps de traitement. D'après les résultats regroupés sur les figures (V.26-V.30), nous pouvons constater que :

Le flux dépend de qualité de la solution traité ce qui explique le changement de flux de la même membrane pour les différents échantillons traités.

Le flux dépend essentiellement de la taille des pores puisque la pression exercée est la même (5 bars) pour toutes les membranes en utilisant les différentes solutions.

Dans la majorité des courbes on remarque que la chute la plus importante est durant les premières 10 minutes , et cela peut être expliqué par l'accumulation de soluté et de particules à la surface de la membrane dans une couche limite concentrée ou un film liquide [156]. Le modèle de théorie du film exprime l'équilibre du soluté en régime permanent dans cette couche laminaire, comme suit [77, 156].

Les facteurs influençant la qualité du perméat et les performances de la membrane sont rarement expliqués dans la littérature. Un nombre limité d'études en laboratoire a souligné que le type et le matériau de la membrane, la taille des pores, le prétraitement de l'eau d'alimentation et les méthodes de contrôle de l'encrassement ont affecté la qualité du perméat et les performances de la membrane [157, 158].

V.3.3. Évolution de la DCO des eaux usées prélevées de la STEP Ammi Moussa en fonction du temps de traitement.

Les résultats des analyses de la DCO des perméats des échantillons prélevés de la STEP d'Ammi Moussa sont représentés dans les figures V.31-V.35.

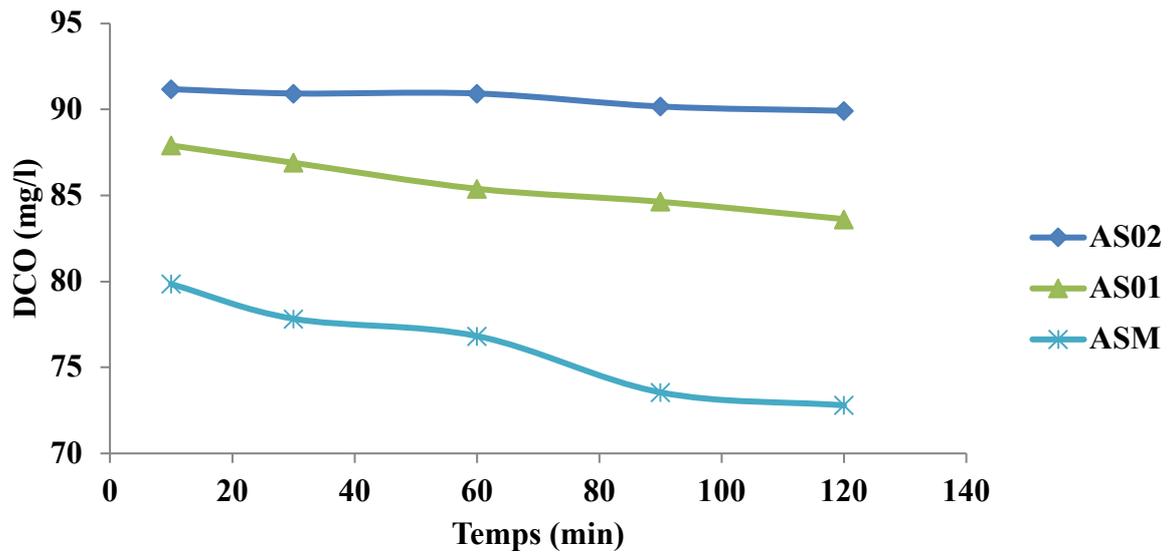


Figure V-31. Taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°1 de la STEP Ammi Moussa.

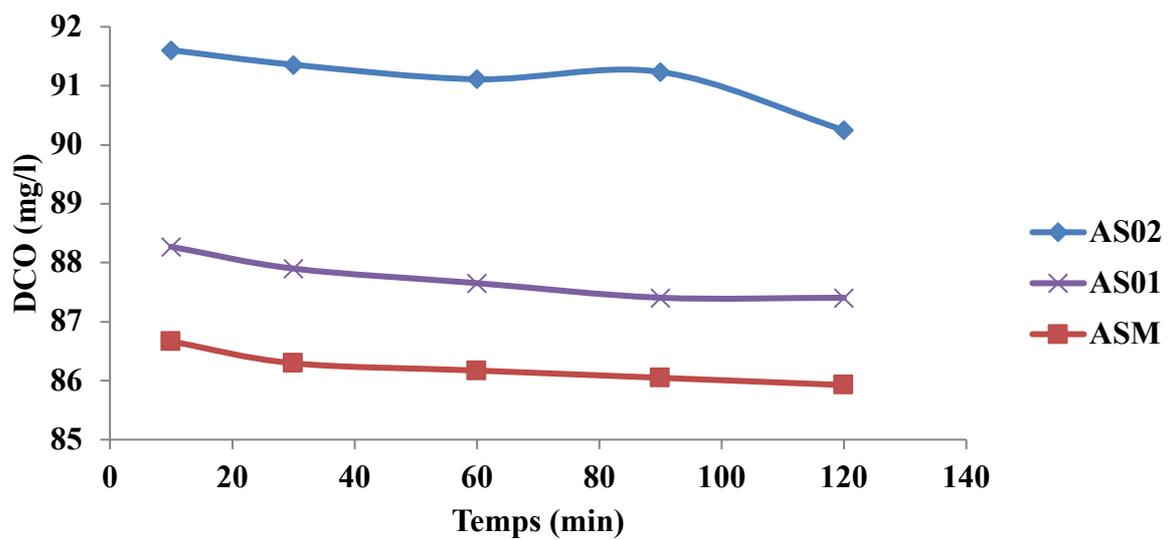


Figure V-32. Taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°2 de la STEP Ammi Moussa.

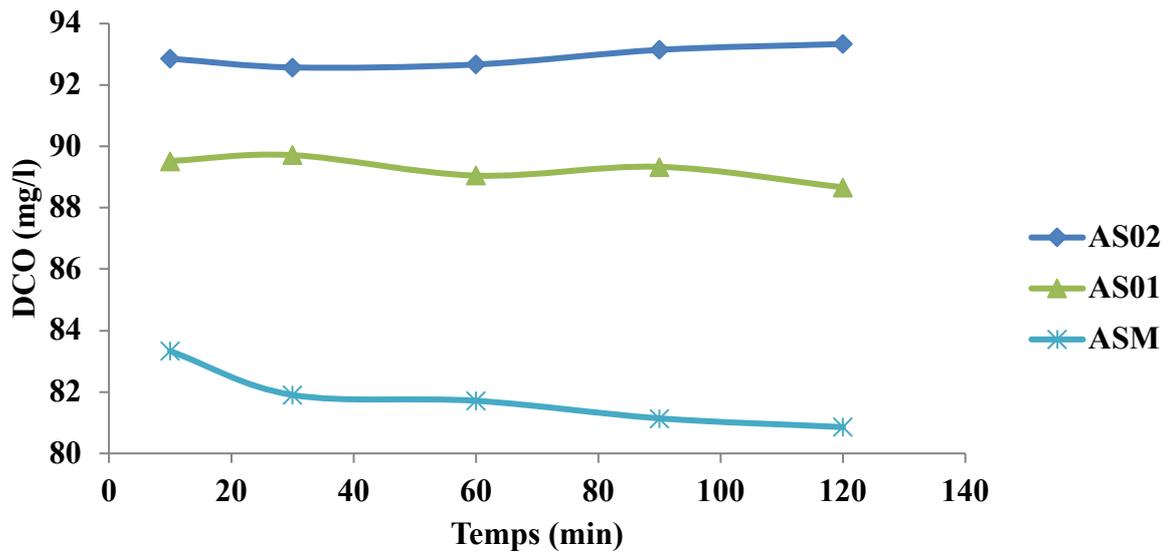


Figure V-33. Taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°3 de la STEP Ammi Moussa.

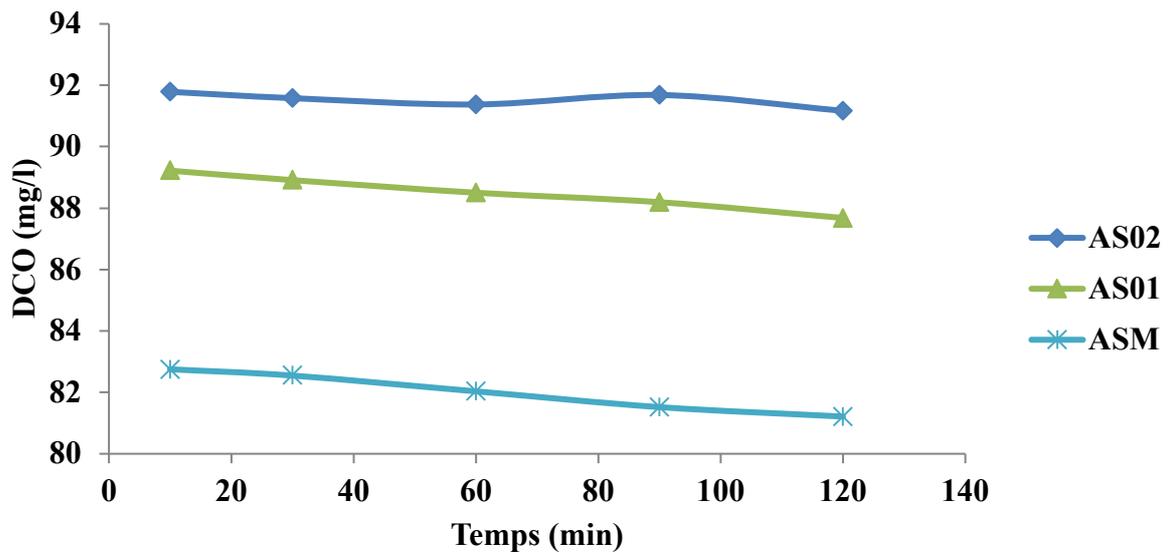


Figure V-34. Taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°4 de la STEP Ammi Moussa.

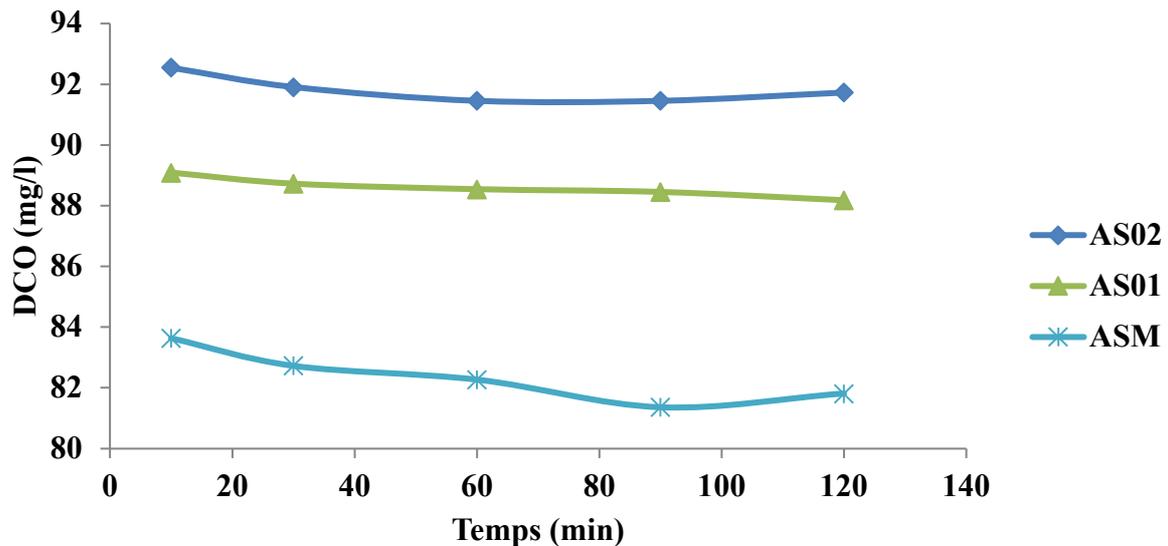


Figure V-35. Taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°5 de la STEP Ammi Moussa.

Le taux d'abattement de la DCO en utilisant les membranes à double couches AS02 est supérieur à 90% et peut atteindre une valeur de 93%. Pour la membrane améliorée AS01 le taux d'abattement est aussi intéressant (supérieur à 85%) pour tous les effluent liquides utilisés. Par contre, le taux d'abattement de la DCO obtenu lors de l'utilisation de la membrane AMS est beaucoup inférieur (72%) par rapport aux autres membranes. Il peut atteindre 79% soit une valeur de la DCO de 80 mg/L, en traitant le prélèvement N°1, ce qui présente comme même une solution efficace car la quantité d'effluent reçue le jour du prélèvement N°1 était très importante par rapport aux autres journées de prélèvement. Ceci est dû à la dilution ou la faible charge initiale de cet échantillon par rapport aux autres échantillons. L'utilisation de la membrane monocouche peut être privilégiée dans l'intégration de la filtration membranaire dans la STEP, ou comme solution alternative lorsque les quantités d'effluent dépassent la capacité de la STEP.

Cependant, la membrane a pu éliminer la plupart des matières organiques en réduisant la DCO considérablement et en augmentant le flux. Généralement lorsque les quantités d'effluent reçues sont importantes, la charge de ce dernier en termes de pollution diminue, comme cité auparavant, lors de l'étude des performances des membranes (rapport flux/taux d'abattement). Ce dernier dépend aussi de la charge initiale des eaux usées en pollution, notamment la pollution organique. Cette dernière influe négativement sur le flux et même sur le taux d'abattement de la pollution au sein de la solution traitée. D'autre part la comparaison des résultats obtenus lors de l'utilisation des différentes membranes confirme que le flux du perméat est inversement

proportionnel au taux d'abattement. Ce qui rend le choix entre les membranes dépendant de l'objectif du traitement et aux propriétés physicochimiques initiales des eaux usées.

V.3.4. Évolution des taux d'élimination des nitrates (NO₃-) et nitrite (NO₂-) dans les perméats des prélèvements des eaux usées de la STEP Ammi moussa en fonction de temps de traitement.

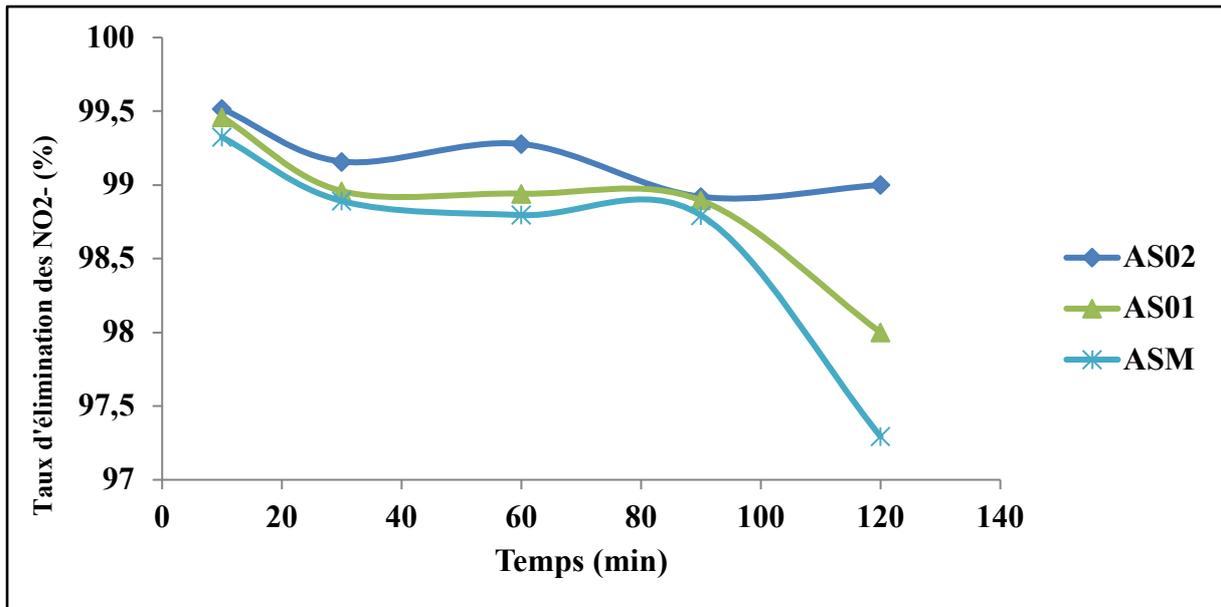


Figure V-36. Taux d'abattement des nitrites en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°1 de la STEP Ammi Moussa.

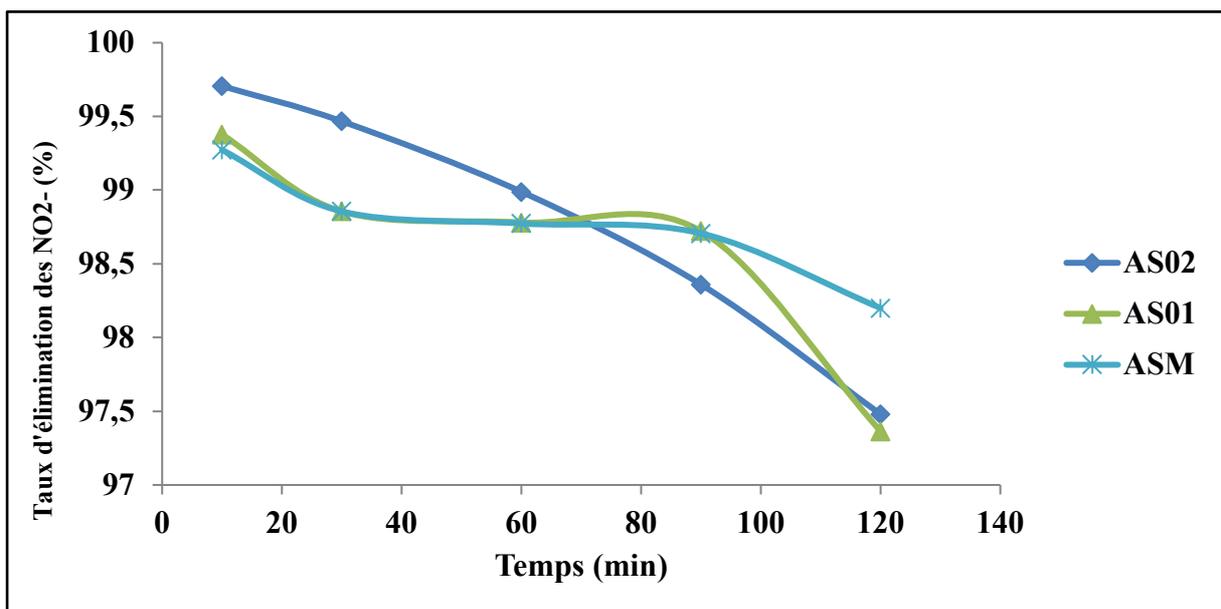


Figure V-37. Taux d'abattement des nitrites en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°2 de la STEP Ammi Moussa.

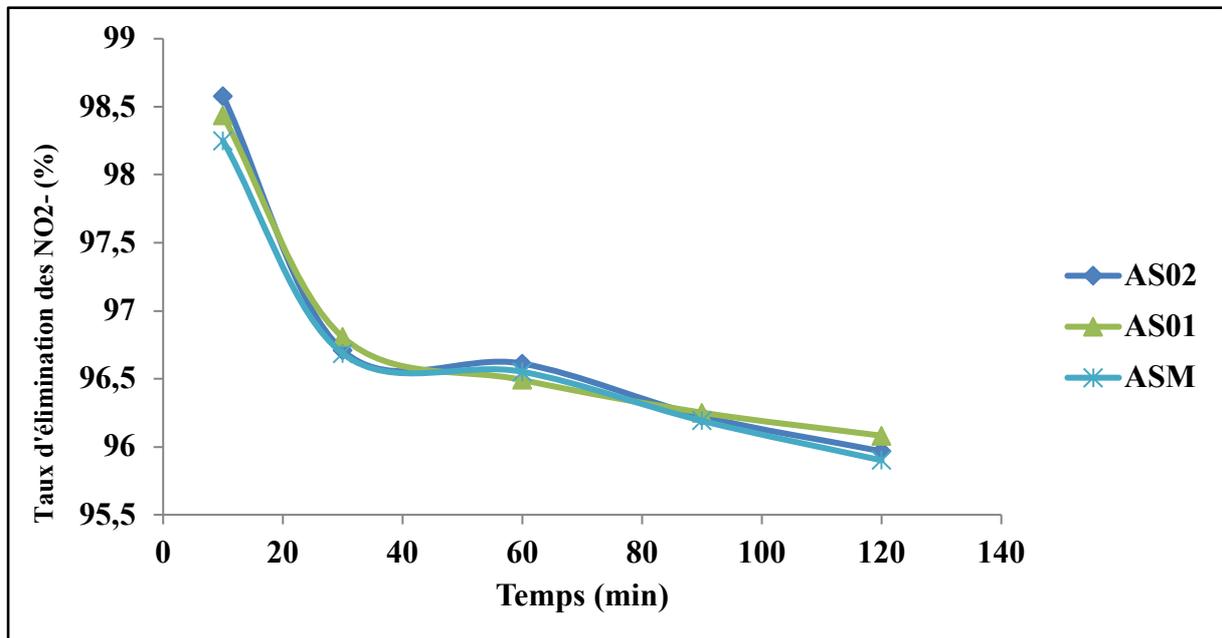


Figure V-38. Taux d'abattement des nitrites en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°3 de la STEP Ammi Moussa.

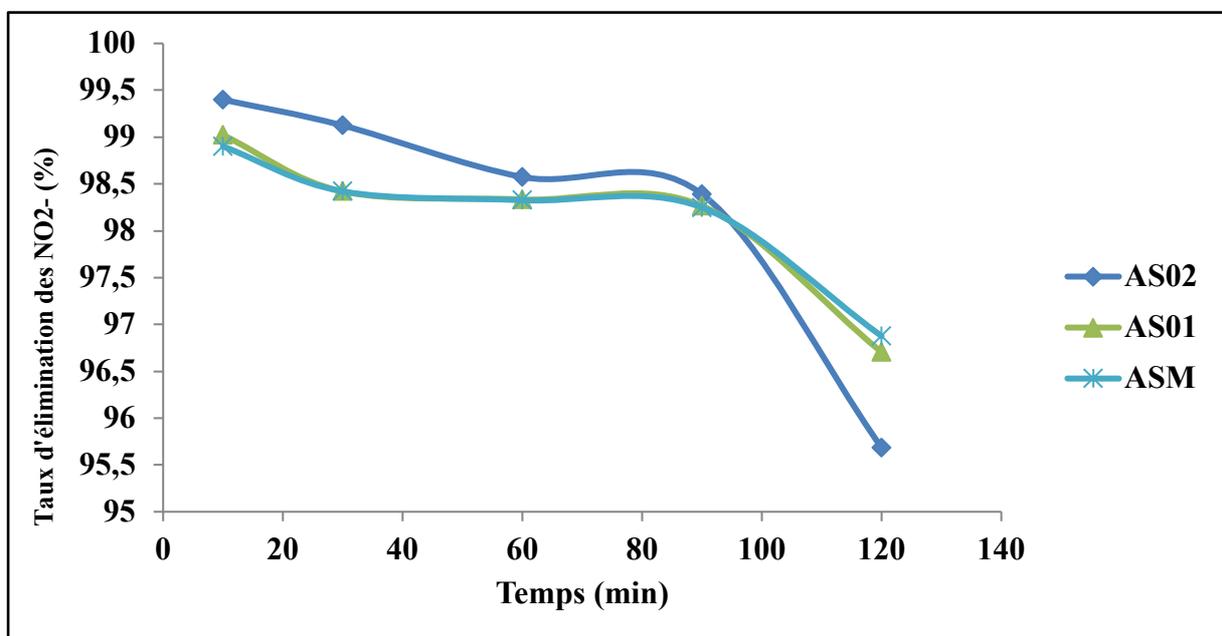


Figure V-39. Taux d'abattement des nitrites en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°4 de la STEP Ammi Moussa.

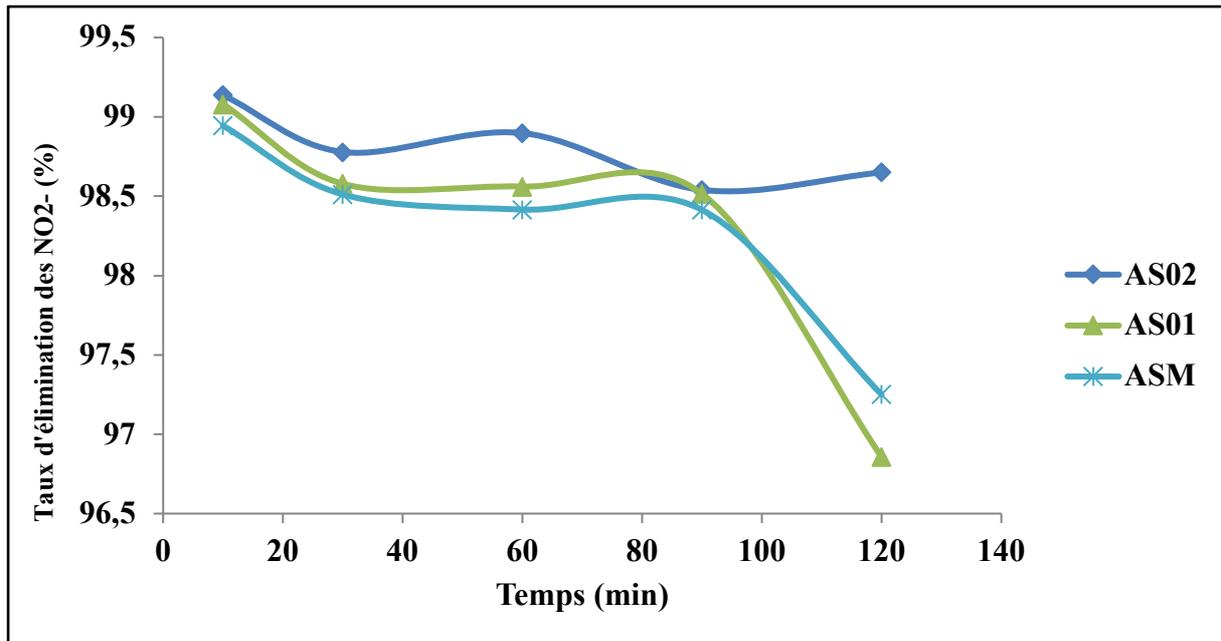


Figure V-40. Taux d'abattement des nitrites en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°5 de la STEP Ammi Moussa.

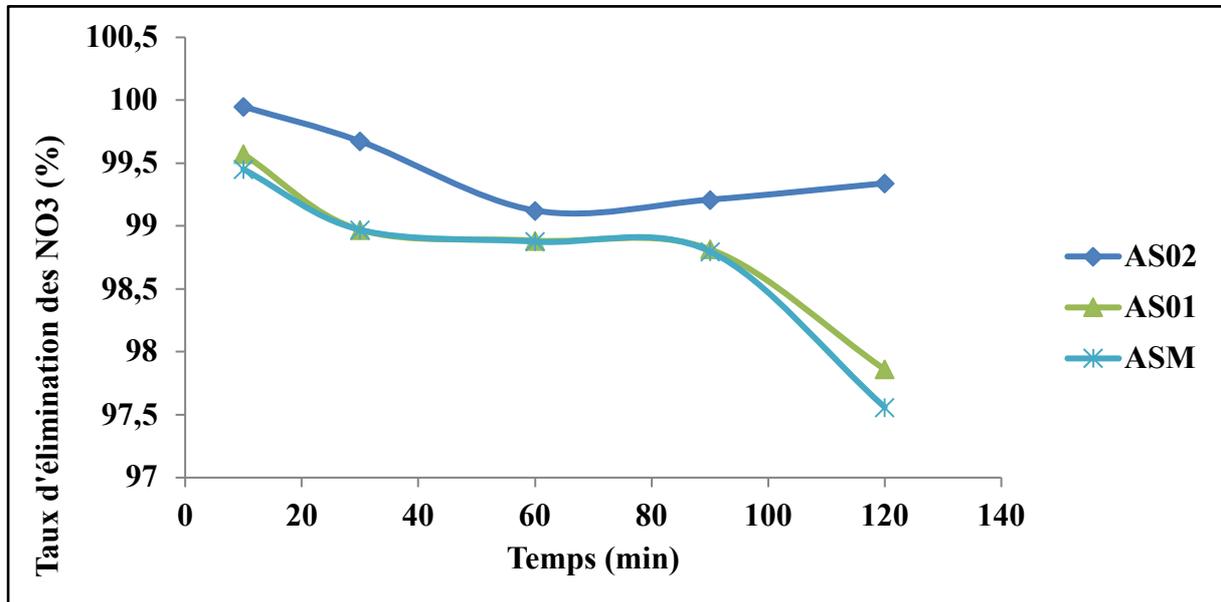


Figure V-41. Taux d'abattement des nitrates en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°1 de la STEP Ammi Moussa.

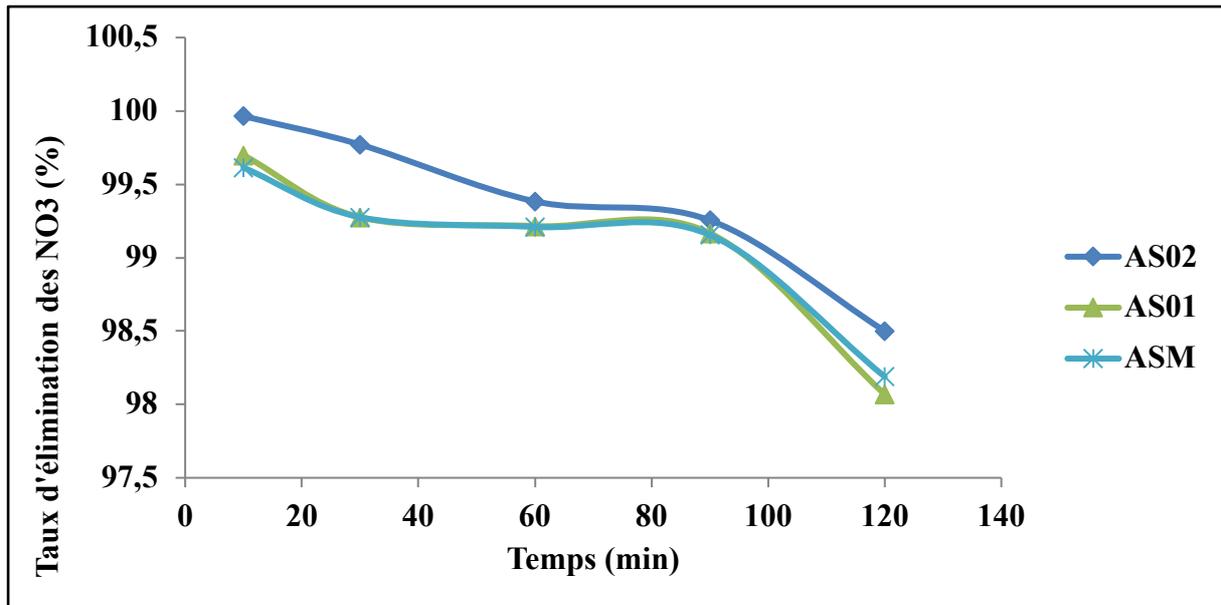


Figure V-42. Taux d'abattement des nitrates en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°2 de la STEP Ammi Moussa.

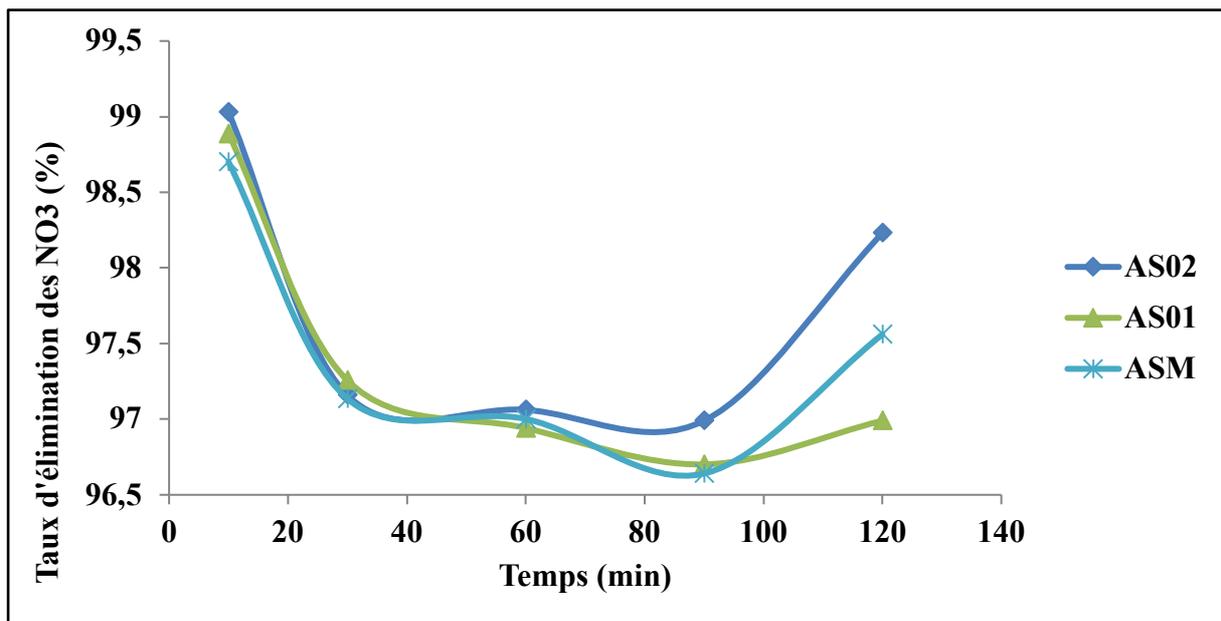


Figure V-43. Taux d'abattement des nitrates en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°3 de la STEP Ammi Moussa.

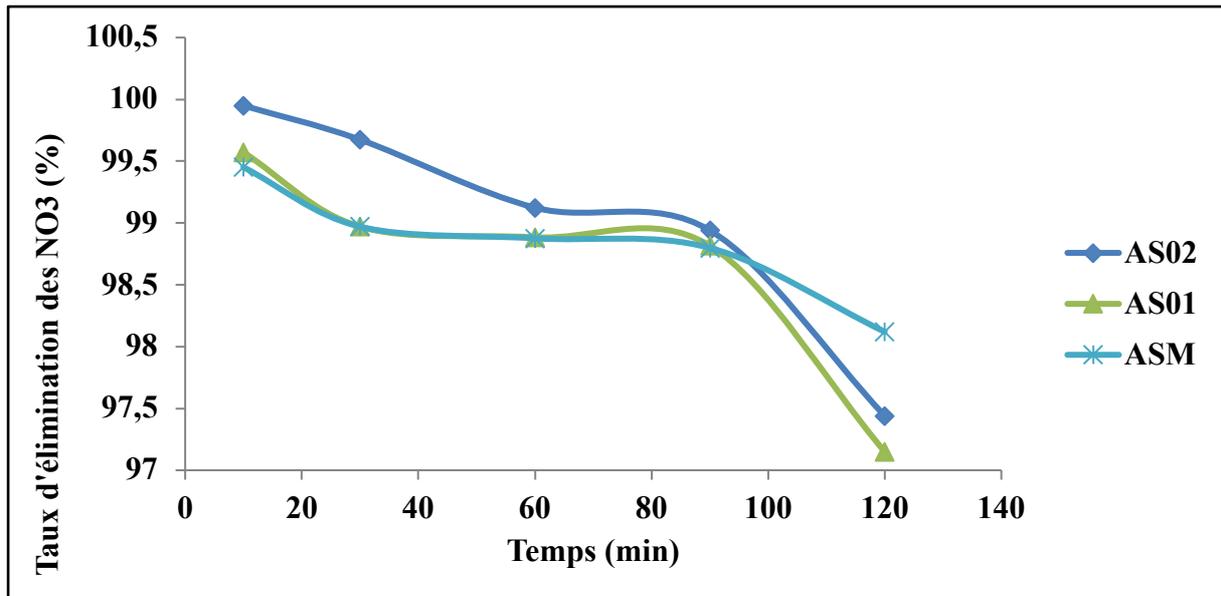


Figure V-44. Taux d'abattement des nitrates en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°4 de la STEP Ammi Moussa.

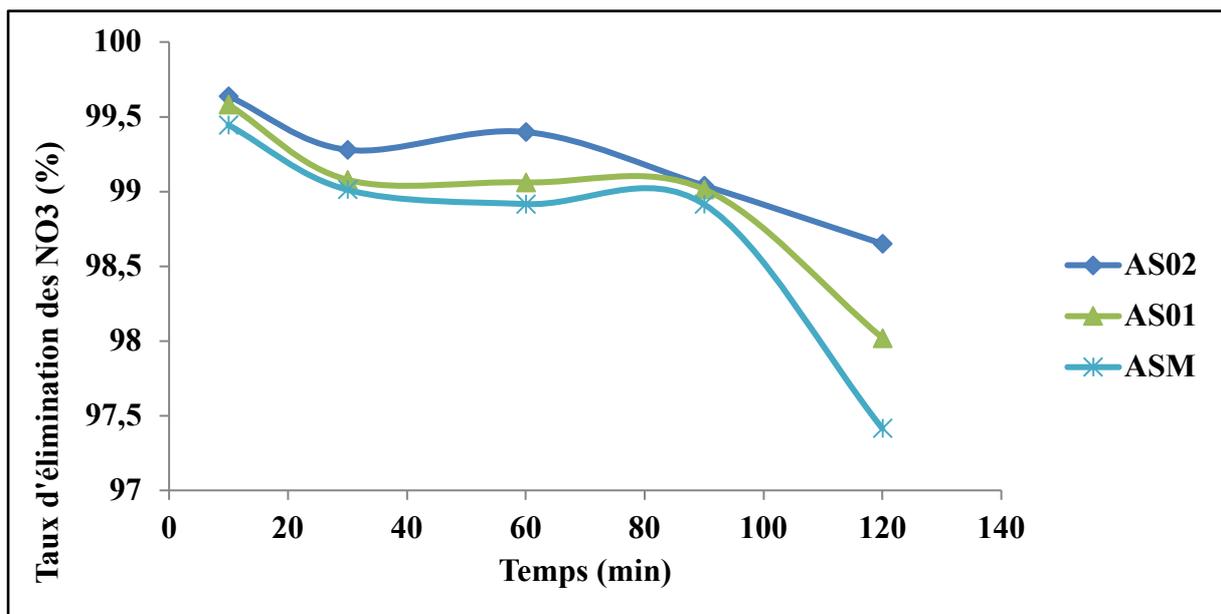


Figure V-45. Taux d'abattement des nitrates en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°5 de la STEP Ammi Moussa.

Les composés azotés rejetés dans l'environnement peuvent entraîner de graves problèmes comme l'eutrophisation des rivières. Affectant la vie aquatique et la détérioration de l'eau de sources. Ainsi qu'elles présentent des dangers pour la santé humaine et l'environnement. De plus, les nitrites et les nitrates peuvent également former des nitrosamines, composés potentiellement cancérigènes [159, 160]. En conséquence, le développement de techniques économiques et durables pour La réduction de la teneur en azote des eaux usées a beaucoup

retenu l'attention dernièrement. Le potentiel de dénitrification des eaux usées est principalement régi par la disponibilité carbone organique biodégradable. Les Procédés de dénitrification hétérotrophes conventionnels sont assez efficaces car les eaux usées dans de tels cas contiennent une quantité adéquate de matière organique. Cependant, lorsque le rapport DCO / NO₃ - N de l'effluent est inférieur à 6, l'élimination de l'azote sera probablement limitée par le manque de carbone organique disponible [161]. Par conséquent, l'utilisation de procédés non conventionnels de dénitrification semble être une alternative.

D'après les résultats obtenus, les membranes ont un taux de rétention, de nitrates et nitrites, supérieur à 96% pour les trois effluents traités. Ce qui montre que la filtration membranaire est très efficace pour retenir les nitrates et les nitrites. Cela est exceptionnel pour une activité comme l'aquaculture ou ces deux substances oblige les aquaculteurs à remplacer l'eau périodiquement et peut servir pour résoudre les problèmes cités.

V.3.5. Évolution de la DBO₅ des eaux usées prélevées da la STEP Ammi Moussa en fonction du temps de traitement.

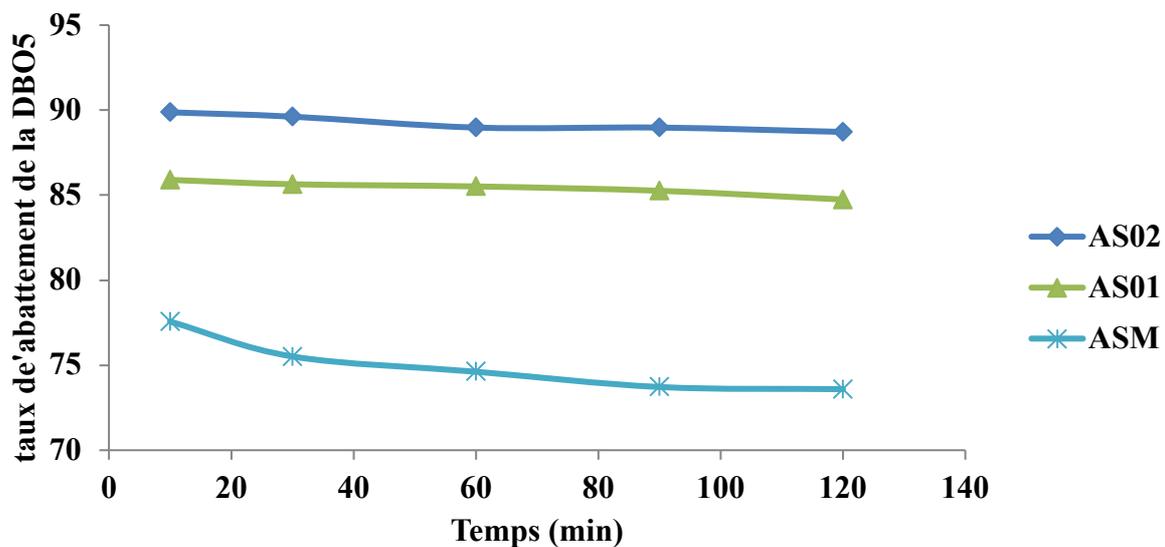


Figure V-46. Taux d'abattement de la DBO₅ en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le prélèvement N°5 de la STEP Ammi Moussa.

La teneur élevée en demande biochimique en oxygène (DBO) peut perturber l'équilibre écologique de la vie aquatique. Tandis que la présence de microbes pathogènes dans les eaux usées peut entraîner diverses pertes. La DBO est une mesure indirecte de la matière organique dans les déchets. La présence de matière organique dans les déchets se décompose naturellement en raison de l'activité bactérienne. Cette activité consommera une certaine

quantité d'oxygène, plus il y a de substances organiques contenues dans les eaux usées, plus la demande en oxygène est élevée, de sorte que l'oxygène qui est dissous dans les eaux usées sera encore plus faible et peut être complètement épuisé[162].

Les résultats obtenus en termes de taux d'abattement de la DBO₅ sont représentés sur la figure V-46. Le taux d'abattement de la DBO₅ en utilisant la membrane AS02 est supérieur à 83% tandis qu'il est supérieur à 75% pour les membranes AS01 et à 64% pour la membrane AMS. Les rapport DCO/DBO₅ rend le rejet biodégradable et peut être rejeté vers le milieu naturel. La filtration membranaire réduit la demande biologique en oxygène car la matière organique est fortement éliminée.

V-3-6. Comparaison entre le traitement biologique de la STEP d'Ammi Moussa et la filtration membranaire

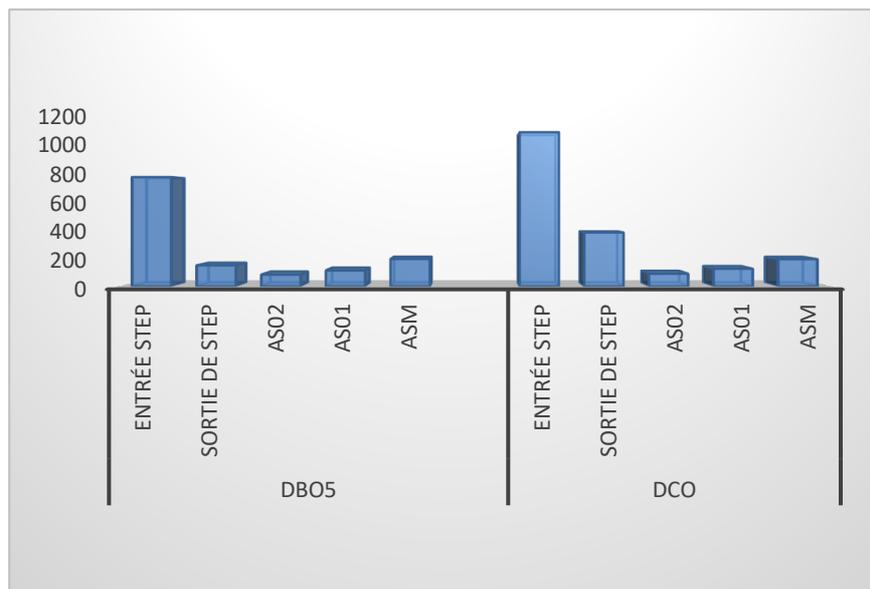


Figure V-47. Comparaison de taux d'abattement de la DCO et DBO₅ à la sortie de la STEP d'Ammi Moussa et après filtration membranaire.

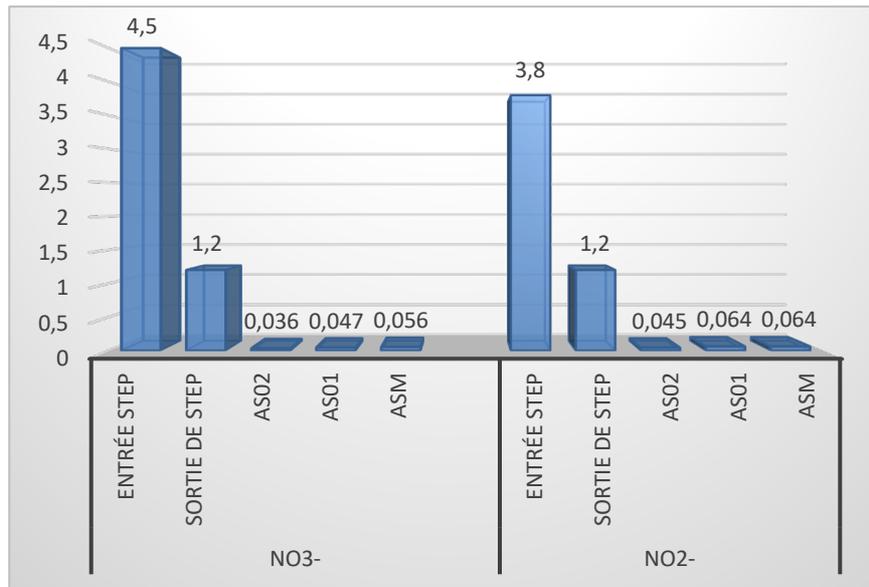


Figure V-48. Comparaison de taux d'abattement des nitrites et des nitrates à la sortie de la STEP d'Ammi Moussa et après filtration membranaire.

Le procédé de traitement des eaux usées à base biologique peut ne pas convenir à tous les types de compositions d'eaux usées en raison d'une efficacité de traitement relativement faible. De plus, le processus de traitement biologique dépend fortement de facteurs environnementaux tels que la température, la variation de la composition de l'aliment, le niveau d'oxygène, etc. [163].

Il est également noté que le procédé de traitement basé sur la biologie aérobie nécessite une consommation d'énergie intensive (pour l'aération). Pendant ce temps, une partie des matières organiques / nutriments dans les eaux usées est convertie en CO₂, ce qui entraîne une grande quantité d'émissions de gaz à effet de serre [164, 165]. De plus, l'élimination des nutriments (azote (N) et phosphore (P)) lors du traitement des eaux usées s'avère moins intéressante que leur récupération. Ceci est attribué au fait que la récupération des nutriments nécessite généralement moins de consommation d'énergie par rapport à l'élimination des nutriments (par exemple, processus de nitrification-dénitrification) pendant le traitement des eaux usées, tandis que les nutriments récupérés peuvent être utilisés comme produits de valeur [166].

La séparation par membrane joue un rôle dans le rejet efficace des matières organiques / nutriments des eaux usées, conduisant ainsi à une qualité de perméat supérieure avec un taux de récupération d'eau élevé. De plus, les matières organiques et les nutriments rejetés sont enrichis à des concentrations élevées lors de la filtration tangentielle sur membrane, qui peuvent être post-digérés pour produire de l'énergie renouvelable (H₂, CH₄) ou peuvent être convertis en engrais [167–169]. Dans ces processus, le rejet de membrane joue un rôle majeur dans l'élimination des particules, des matières organiques, des nutriments et des agents pathogènes

des eaux usées, conduisant à une qualité d'eau de perméat supérieure à des fins non potables (jardinage, fertilisation du sol, chasse d'eau des toilettes, etc.).

V.4. Traitement des lixiviats.

V.4.1. Analyse des lixiviats.

Les analyses des paramètres globaux ont été effectuées du l'arrivée du lixiviat au laboratoire. Les dates de prélèvements ont été choisis selon la pluviométrie (maximale en Février pour la ville de Tiaret. Pour la température trois prélèvements ont été traités (Février, Avril et Mai). Les autres prélèvements ont été effectués juste pour voir la variation des paramètres globaux durant les différents jours de l'année. Les résultats des analyses obtenus pour les trois lixiviats sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V-2. Caractéristiques physicochimiques des lixiviats prélevés.

Paramètres	Lixiviat L1	Lixiviat L2	Lixiviat L3	Norme de rejets
pH	8.94	8.8	8.9	6.5-8.5
DCO (mg/L)	14400	28800	7680	120
NO ₃ ⁻ (mg/L)	13.42	16.57	11.65	/
NO ₂ ⁻ (mg/L)	23.15	28.9	18.67	/
Fer (mg/L)	145	210	125	3
Zinc (mg/L)	7.8	9.3	7.1	3
Cadmium	0.78	0.92	0.69	0.2
Nickel (mg/L)	9.3	11.9	7.4	0.5
Plomb (mg/L)	1.45	1.8	1.22	0.5

Les lixiviats présentent un caractère basique, la valeur du pH est de l'ordre de 8-9 ce qui montre que les lixiviats sont dans la phase méthanogènes[170]. La valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) est très loin des normes de rejet des eaux usées dans tous les lixiviats prélevés. La différence de la DCO entre les 3 lixiviats est très large et cela est dû à l'intervention des eaux pluviales. On note qu'une bonne conception de drainage réduit cette différence et par conséquent les quantités de lixiviat récupérées dans le centre d'enfouissement ; par exemple un jour comme celui de la date de prélèvement du lixiviat L3 la quantité sortante du casier de

ce dernier est environs 4 fois plus que celle du lixiviat L2 ce qui rend le stockage du lixiviat difficile du fait que le volume de l'ouvrage est limité. Le lixiviat ne peut pas être transporté vers la STEP car sa concentration en polluants est très élevée par rapport aux eaux usées traité par cette dernière. Les concentrations des métaux lourds analysés sont aussi plus élevées par rapport aux normes de rejet des eaux résiduaires. Les analyses effectuées sur le lixiviat donnent un aperçu non seulement sur la composition de cette dernière mais aussi sur la composition des déchets enfouis.

Les résultats des analyses montrent que les lixiviats provenant du centre d'enfouissement sont très pollués, et nécessite de trouver une méthode efficace de traitement. Pour remédier ce problème, on a traité ces solutions par des membranes en céramiques synthétisées à notre laboratoire.

V.4.2. Variation du flux du perméat des lixiviats

La variation de flux des trois lixiviats en fonction du temps de filtration à travers les membranes ASM ET AS02 à 5bars est donné par les figures V-49.

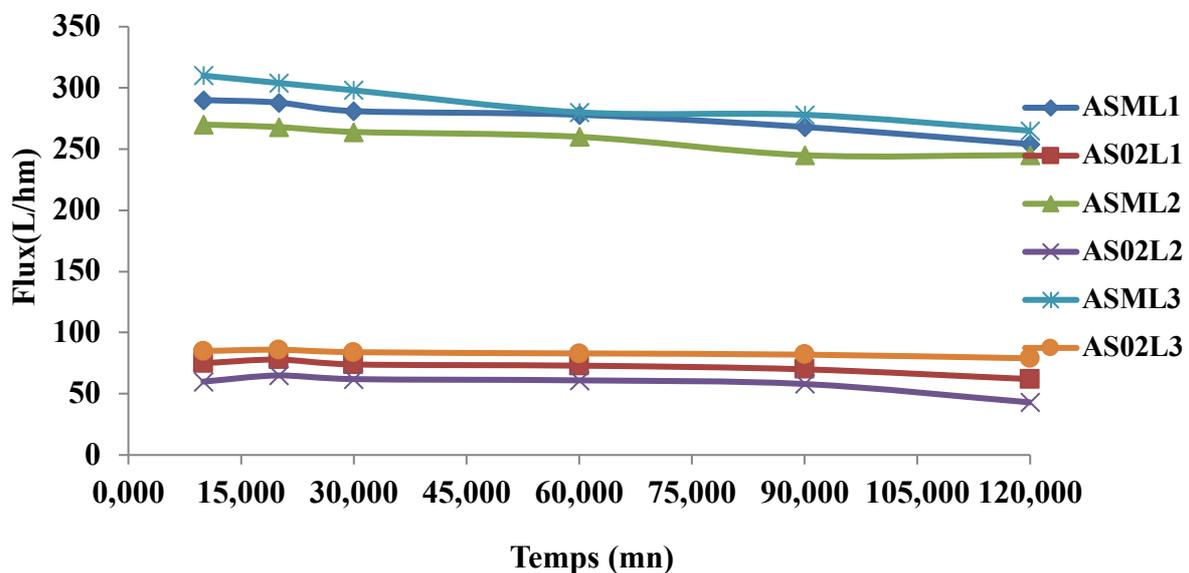


Figure V-49. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers les différentes membranes

On remarque une diminution du flux en fonction du temps de traitement pour toutes les membranes, avec une stabilité du flux à la fin de l'expérience. La chute de flux est due au colmatage des pores avec le temps. Pour le lixiviat L3 (moins pollué par rapport aux autres

lixiviats), la chute de flux étant plus importante pour la membrane ASM 45 L/hm² en la comparant avec les autres membranes. Cette chute est moins considérable pour la membrane AS02.

Par contre pour le lixiviat L2 (le plus pollué des trois lixiviats traités) les chutes du flux sont plus importantes. Elles sont de l'ordre de 17-34 L/hm² pour la membrane AS02 et de 63-54 L/hm² pour la membrane AS01. Ce qui place la membrane AS02 en première position en termes de stabilité de flux, malgré que la charge organique soit quatre fois plus que pour le lixiviat L3. La chute de flux dans le lixiviat L2 n'a pas atteint 3 fois la chute de flux dans le lixiviat L3. La moyenne de flux de la même membrane est de l'ordre de 58 L/hm² pour le L2 et de 83 L/hm² pour le L3.

En générale les membranes à double couche sont plus stables que les mono couches mais ces derniers ont un flux très supérieur aux premiers. La chute de flux est due au colmatage des pores avec le temps et donc plus les pores sont serrés plus le flux est bas mais stable. La différence du flux du perméat entre ces membranes est essentiellement due à la différence de la taille des pores [171].

Le mécanisme de séparation est normalement le tamis moléculaire, dans lequel les particules dont les tailles sont plus petites que la taille des pores de la membrane s'écoule librement à travers le pore, tandis que les plus grosses particules sont retenues. Cependant, dans de nombreux cas, les particules à séparer sont adsorbées sur la surface du pore, provoquant une diminution importante de la taille des pores. Par conséquent, les particules rejetées par la membrane sont souvent beaucoup plus petites que la taille des pores. Les membranes UF et MF sont de nature poreuse et sont divisées en deux catégories générales: les membranes filtrantes et les membranes filtrantes en profondeur[77].

La plus petite taille des pores et la moindre porosité de surface dans la peau de la membrane produisent une résistance hydrodynamique plus élevée. L'élément retenu s'accumule sur la surface de la membrane. Ces membranes ont des pores de surface identiques et il existe une coupure nette entre le matériau complètement retenu et le matériau pénétrant dans la membrane. Au contraire, des particules plus petites pénètrent dans la membrane et s'y emprisonnent. Les particules accumulées sur la surface de la membrane forment généralement une couche de filtre secondaire en forme de gâteau connue sous le nom d'encrassement réversible, tandis que les particules piégées internes sont souvent irréversibles. Ce qui montre que la composition de la solution d'alimentation et les conditions de fonctionnement du procédé affectent fortement le flux des membranes UF en raison de l'encrassement de la membrane.

V.4.3 Évolution de la DCO des lixiviats durant le temps de traitement par filtration membranaire.

La mesure de la demande chimique en oxygène tout long de la durée du traitement donne un aperçu sur l'élimination de la matière organique dans les trois lixiviats. Les résultats obtenus pour les différentes membranes durant 120 minutes de traitement sont représentés par la figure V-50.

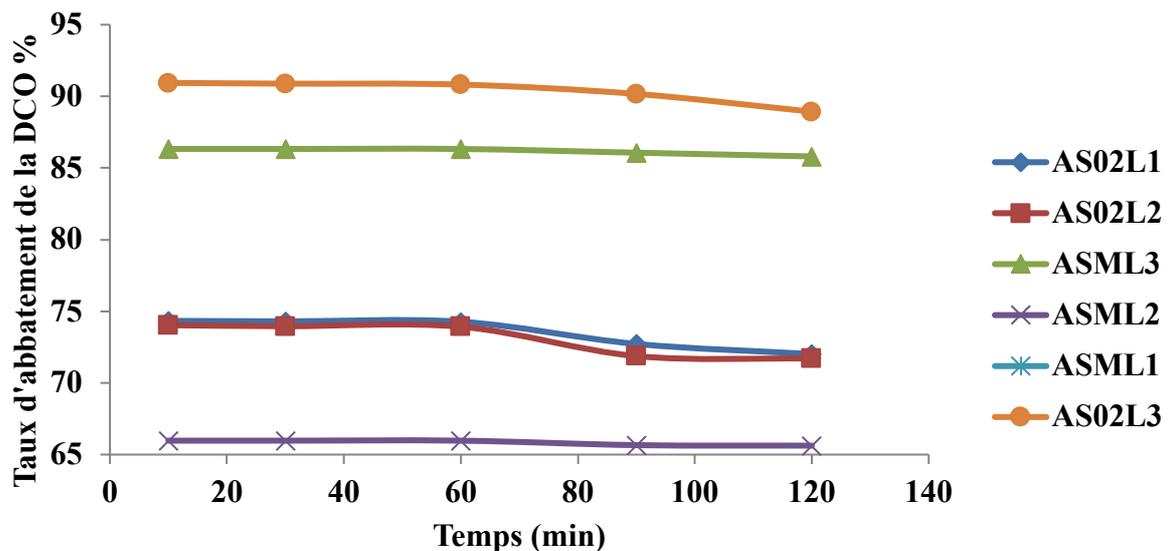


Figure V-50. Variation de la DCO en fonction du temps à travers les différentes membranes pour les trois lixiviats

On constate que la DCO diminue en fonction du temps après 10min de traitement. La diminution de la DCO est d'environ 64.58% pour le lixiviat L1, 65.86% pour L2 et 86.32% pour L3. Au-delà, les valeurs de la DCO atteignent le minimum pour les trois lixiviats. Les valeurs obtenues sont supérieures à la gamme admissible (inférieur à 120mg/L)[6] et cela est dû à la charge organique initiale élevée des lixiviats traités.

Pour les membranes AS01 les moyennes du taux de réduction de DCO sont respectivement 67.32% pour L1, 68.14% pour L2 et de 87.62% pour L3. Les membranes ont présenté une grande stabilité car la chute de taux d'abattement de DCO n'a pas atteint 2.6% pour tous les lixiviats avec léger avance de réduction pour la membrane AS02. Par contre, les résultats enregistrés pour le L3 sont toujours plus importants que les autres lixiviats et cela est dû peut-être à sa charge organique relativement réduite.

Pour les membranes AS02, les moyennes de taux de réduction de DCO sont respectivement 73.52% pour L1, 73.09% pour L2 et de 89.05% pour L3. Ces résultats montrent que cette

membrane est très efficace dans la rétention de la matière organique et cela est due à la taille de leurs pores[172]. La chute de pourcentage n'a pas atteint 2.4% ce qui la rend très stable. Par rapport aux procédés classiques de traitement des eaux usées, la technologie des membranes offre l'avantage d'éliminer sélectivement les contaminants en fonction de leur taille. Les membranes avec différentes tailles de pores et propriétés physiques éliminent un large éventail de polluants, chacune des membranes ou une combinaison de ces processus peut être utilisée. Un prétraitement et un post-traitement individuels de la membrane peuvent également minimiser les effets d'encrassement et atteindre la qualité d'eau requise pour chaque usage. On note qu'au sein de notre laboratoire une préfiltration sur toile a été effectuée afin d'éliminer les matières en suspension, mais pour une large utilisation on peut prétraiter les lixiviat soit par les méthodes de traitements conventionnelle (décantation, coagulation,) ou par une microfiltration en utilisant des membranes de pores de taille plus importante offrant une grande valeur de flux de perméat.

V.4.4. Évolution des nitrates (NO_3^-) et nitrite (NO_2^-) dans le temps des lixiviats

Des mesures de la concentration de nitrates et de nitrites ont été aussi effectuées tout long de la durée de traitement, pour voir le comportement des membranes vis-à-vis ces espèces. Les résultats obtenus pour les différentes membranes durant deux heures de traitement de nitrates et sont donnés par les figures V-51 et V.52.

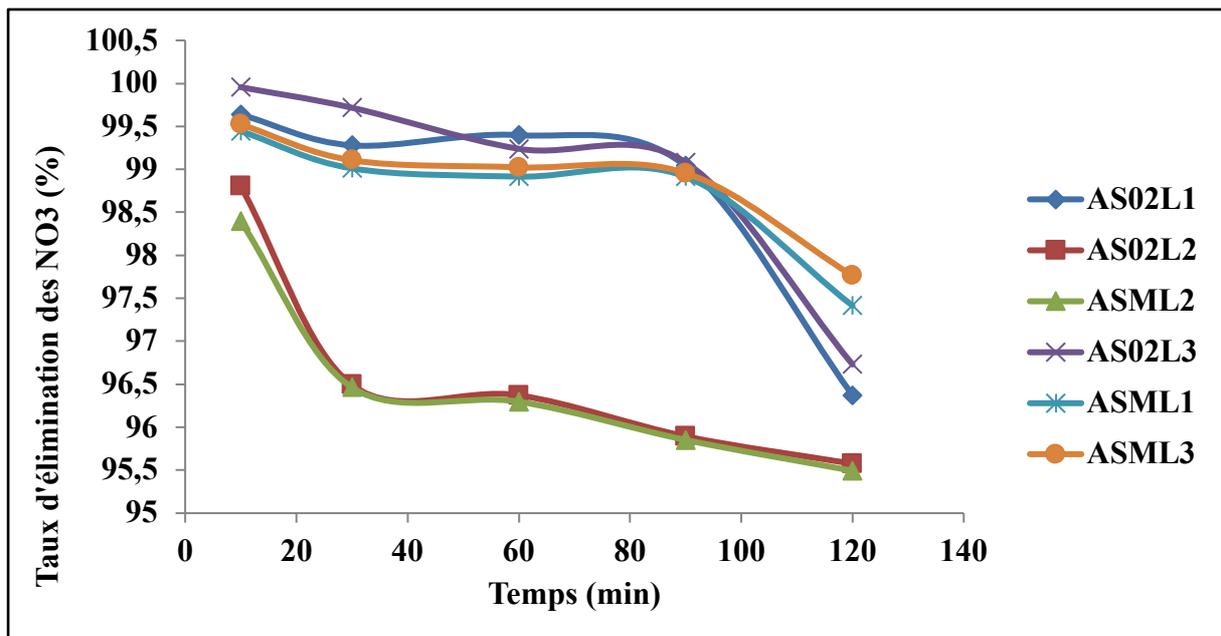


Figure V-51. Evolution de la rétention des nitrates en fonction du temps.

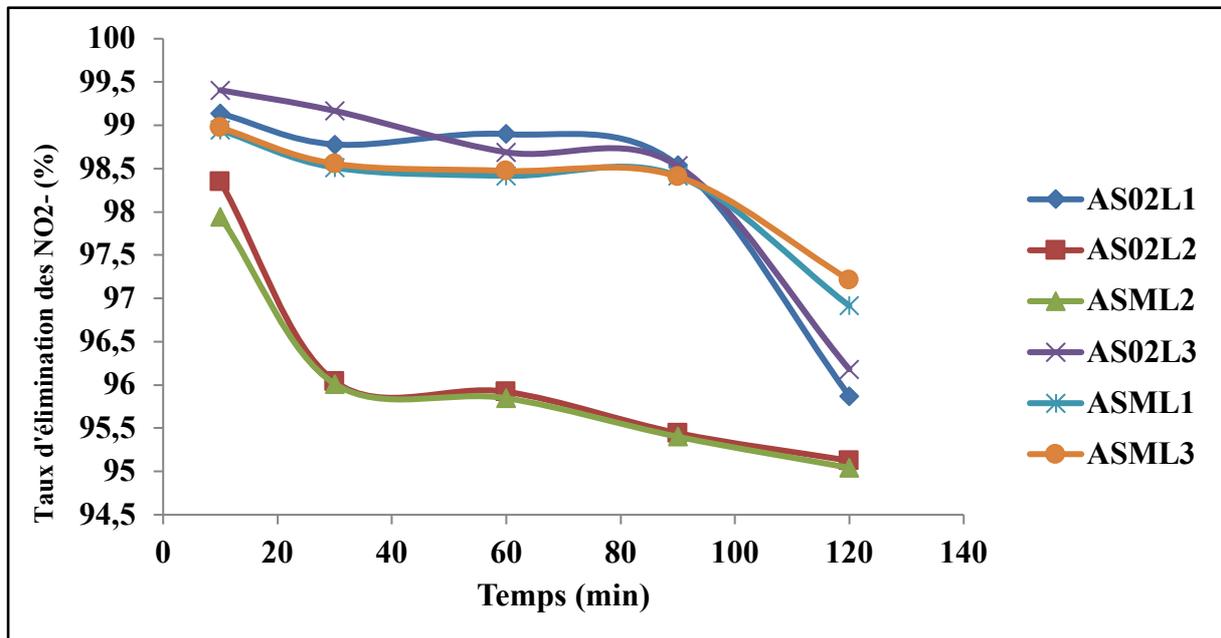
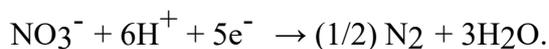


Figure V-52. Evolution de la rétention des nitrites en fonction du temps

D'après les résultats obtenus, les membranes ont un taux de rétention, de nitrates et nitrites, supérieur à 95% pour les trois lixiviats. Ce qui montre que la filtration membranaire est très efficace pour retenir les nitrates et les nitrites. Il est noté que les teneurs des nitrites et nitrates sont faibles et cela peut être expliqué par le pH élevé des lixiviats. Cette augmentation de pH pourrait s'expliquer par la mise en place d'une réaction de dénitrification [173] pendant laquelle la consommation de protons nécessaire pour réduire les nitrates ou nitrites en azote moléculaire et/ou en oxyde d'azote gazeux, provoque une augmentation du pH. La réaction mise en jeu est la suivante :



En phase de drainage le temps de séjour dans la cuve est compris entre 1,7 et 4,2 mois soit un temps très suffisant pour une telle réaction. Or l'absence d'oxygène dans la cuve de stockage crée des conditions favorables à la mise en place d'une dénitrification et plus le temps de séjour du lixiviat dans la cuve est long, plus la dénitrification est importante.

V.4.5. Étude comparative du rapport entre flux et taux d'abattement de la DCO en utilisant la membranes AS02 pour les lixiviats L2 et L3.

Les rapports entre le flux et taux d'abattement de la DCO de lixiviats (L2 et L3) en utilisant la membrane AS02, sont représentés sur la figure V-53.

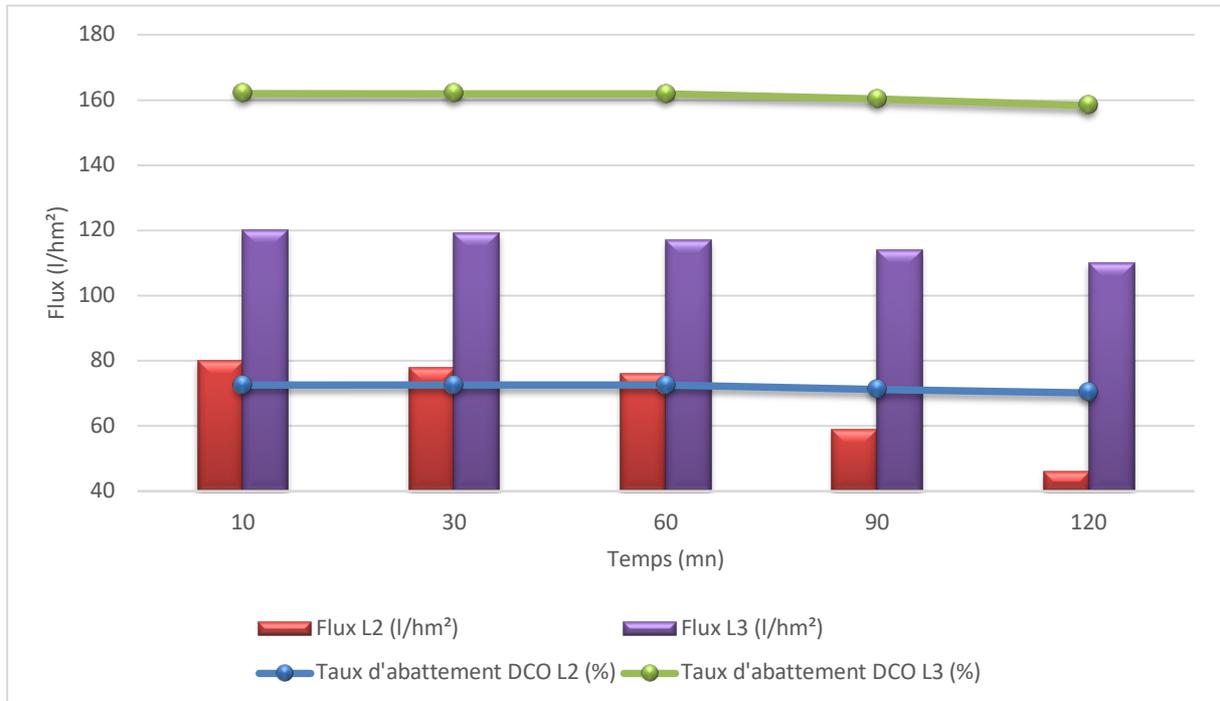


Figure V-53 Rapports entre le flux et taux d'abattement de la DCO de lixiviats (L2 et L3) en utilisant la membrane AS02

La figure montre que la charge initiale en matière organique indiquée dans ce cas par la DCO influe directement sur le flux et sur le taux d'abattement de cette dernière, les courbes exhibent une diminution du flux du perméat des lixiviats en fonction du temps de traitement à travers la membrane AS02 puis une stabilité du flux jusqu'à la fin de l'expérience pour le lixiviat L3 ce qui n'est pas le cas pour le lixiviat L2. Il semble que la DCO (Dure) de ce lixiviat influe directement sur le flux car il reste moins que celui enregistré dans le lixiviat L3 et puis sa stabilité se perturbe à partir de la 90^{ème} minutes. La chute de flux peut être expliquée par le colmatage des pores et la formation d'une couche polarisante qui empêche l'écoulement à travers la membrane avec le temps. On peut aussi remarquer que le taux d'abattement de la DCO reste stable pour les deux lixiviats, mais avec un taux plus élevé pour le lixiviat L3 (moins chargé organiquement).

Presque les mêmes résultats sont enregistrés en utilisant la membrane ASM, sauf que cette dernière prend l'avantage en termes de flux et redonne l'avantage en matière d'abattement de la DCO pour la membrane AS02.

V.4.6. Étude des métaux lourds

Les éléments traces sont présents, généralement en quantités très faibles (traces), dans tous les compartiments de l'environnement.

Les éléments métalliques peuvent être répartis selon deux grandes catégories. La première réunit tous les éléments présents à l'état de trace mais indispensables à la vie des organismes [174, 175]. Si ces éléments sont en trop faible concentration dans le milieu, des phénomènes de carence peuvent s'observer chez les organismes vivants.

Ainsi, un manque de fer peut être à l'origine d'une diminution du développement phytoplanctonique [176, 177]. En revanche des teneurs trop importantes, peuvent avoir l'effet inverse et rendre ces éléments toxiques. Ces éléments sont communément rassemblés sous le terme d'oligo-éléments. On distingue ainsi dans cette catégorie les éléments suivants : Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn.

La deuxième catégorie regroupe tous les éléments inutiles à la vie des organismes vivants et qui sont toxiques à faible concentration. Ce sont le Pb, Hg, Cd, Cr... Ces métaux lourds sont toxiques et rendent l'eau inutilisable pour l'usage domestique et l'agriculture.

La rétention de l'élimination des métaux lourds de ces membranes est examinée en filtrant les trois lixiviats prélevés. La présence des métaux lourds dans les solutions perméables a été déterminée par une Spectrométrie d'absorption atomique.

V.4.6.1. Le Plomb

Ce métal est très répandu et très utilisé dans l'industrie ; les possibilités de pollution sont extrêmement nombreuses et variées. Les activités humaines (anciennement employé dans les carburants comme antidétonant, ou utilisation de combustibles fossiles) entraînant la formation d'aérosols plombifères constituent, actuellement, la principale source de plomb dans l'eau. Le dépassement des concentrations autorisées en plomb au robinet du consommateur est généralement produit par la présence de tuyaux en plomb ou de brasures de plomb.

Le plomb est principalement produit par les fumées des fonderies, des incinérateurs et des gaz d'échappement des véhicules utilisant du carburant à plomb tétraéthyle. C'est aussi un des composants des batteries de voiture. Il est transporté par ruissellement direct et cours d'eau vers le littoral et par voie aérienne jusqu'au milieu de l'océan. La teneur des effluents industriels est limitée à 0,5 mg.L⁻¹ [178]. La production de polluants par km d'autoroute est révélatrice (0,24

kg.km⁻¹. jour⁻¹). Actuellement, la quantité de plomb dans l'environnement a beaucoup diminué avec l'introduction des carburants sans plomb.

On estime que 200 000 tonnes de plomb sont introduites chaque année dans les océans. Seuls les composés solubles du Pb sont toxiques pour les organismes ; ils sont accumulés dans les tissus durs comme les os. La bioconcentration du Pb chez les poissons atteint 100000. Il provoque chez l'homme des atteintes du tube digestif (saturnisme), du sang (anémie), des reins et du système nerveux. La dose hebdomadaire tolérable chez l'adulte est de 3 mg.

Taux de rétention de Plomb.

Les résultats de la variation du taux d'élimination des ions Pb²⁺, sont regroupés dans la **figure V-54** montrant successivement les résultats de la filtration de la solution du Pb²⁺ à travers les différentes membranes.

L'équation suivante donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du Plomb est : $A=593.69*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.99$. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration du plomb dans le perméat.

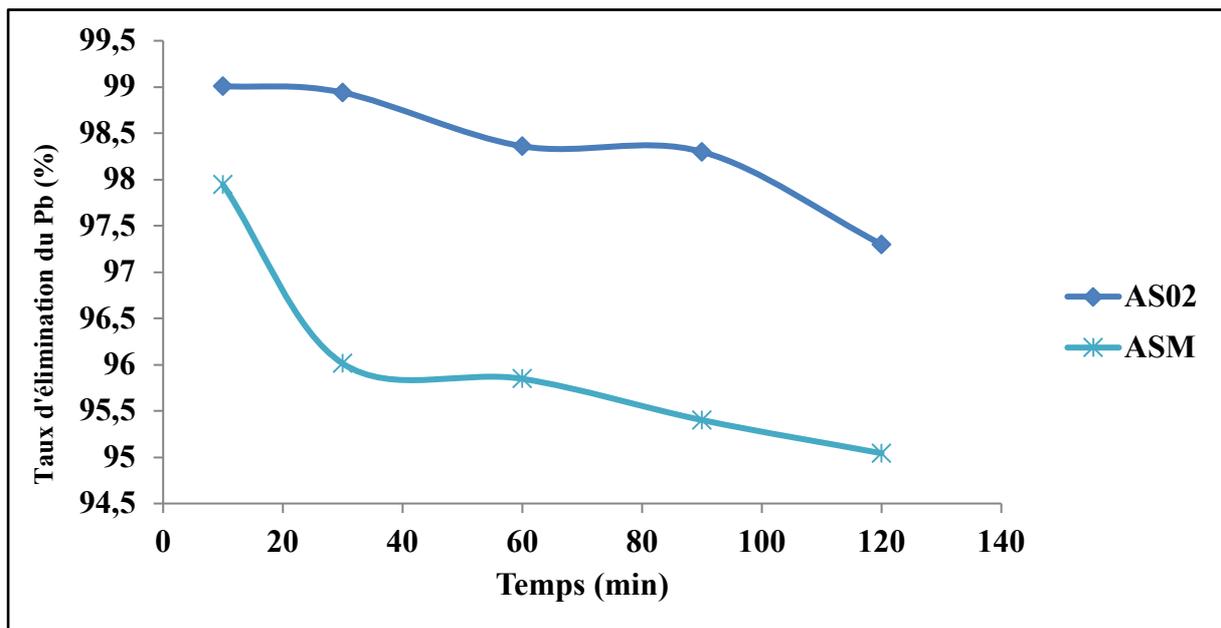


Figure V-54. Variation de la rétention de Plomb en fonction du temps

Les résultats obtenus montrent que la filtration par les membranes synthétisées constitue un moyen efficace pour la récupération des métaux lourds en basant sur les taux de rejets élevés obtenus pour les trois métaux. Leur rétention dépend du pH du milieu mais varie très peu avec l'utilisation de différentes membranes.

La supériorité de taux d'élimination par les membranes à double couche par rapport à celui concernant les autres, s'explique par la différence de la charge de l'interface et la sélectivité de ces membranes ;

Ces résultats montrent la nécessité de développer des techniques de caractérisation des micropores afin de pouvoir identifier et quantifier plus précisément les mécanismes responsables de la séparation.

V.5.Traitement des eaux usées de l'unité de BCR Oued Rhiou wilaya de Relizane.

Les eaux résiduaires dans l'unité BCR :

C'est les eaux générées par le traitement de surface des métaux dans les opérations de zingage et phosphatage (les bains de rinçage). Ces eaux sont chargées de produits chimiques de ce fait il faut les traitées afin de diminuer la quantité des éléments polluants, avant son rejet dans la nature (milieu récepteur « oued ») pour préserver environnement.

-les traitements utilisés dans l'unité :

➤ Filtres à sable :

Le filtre a sable permet de retenir toutes les particules incapables de passer à travers lui.

➤ Filtre à charbon actif :

La filtration sur charbon actif consiste à biodégrader et oxyder les matières organiques ainsi qu'éliminer ou absorber certains micropolluants pour améliorer le goût, l'odeur et la couleur de l'eau.

➤ Échange des ions :

L'échange d'ions est un procédé de séparation très utilisé dans les ateliers du traitement de surface, d'une part pour le recyclage des matières premières et d'autres part pour contrôler la pollution aqueuse. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté

V.5.1. Caractéristiques des eaux usées de l'unité BCR.

Les principaux constituants analysés pour caractériser les eaux usées de l'unité de BCR sont représenté dans le tableau V.3

Tableau V.3 caractéristiques des eaux usées de l'unité de BCR Oued Rhiou wilaya de Relizane

Élément à contrôler	Limite réglementaire	Prélèvement N°1	Prélèvement N°2
Température	< 30°C	19,6°C	20,3 °C
PH	6,8-8,5	5,37	4,98
Cyanure mg/l	0,10	0,003	0,0002
Cr	0,5	33,4	35,7
Phosphate mg/l	10	102	114
Fer mg/l	2,35	2,38	2,51
Zn mg/l	3	92,37	96,15
λ (μ s/cm)		1365	1401
DCO (mg/l)	120	86,4	92
Ni	0,5	2,49	3,05
Cu	0,5	9,53	9,98

Les résultats d'analyse des eaux usées de l'unité de BCR Oued Rhiou indique que la pollution est essentiellement de source métallique. Les eaux usées contenant des ions de métaux lourds constituent un problème environnemental sérieux dans le monde [179]. Le métal lourd présent à la surface des micro-organismes et à l'intérieur de la cellule peut provoquer des altérations importantes des cycles biochimiques des êtres vivants. Des éléments comme le fer, le chrome, les phosphates et le zinc ont des valeurs très grande par rapport aux normes. Un traitement efficace et rigoureux doit être mis en place. L'unité de BCR traite ces eaux usées en utilisant l'échange d'ions comme traitement principale. Nous allons procéder à la filtration membranaire comme traitement de concurrence à ce dernier, et analyser les différents métaux dans les perméats pour voir la performance de la filtration, et comparer les résultats obtenus.

V.5.2 Traitement du Zinc et du Chrome

Le Chrome est un ion de métal lourd de toxicité très importante et peut être inclus dans le groupe 1 (cancérogène pour l'homme) par le Centre international de recherche sur le cancer [180] C'est également l'une des 20 principales substances toxiques des sites contaminés contrôlés par des super fonds aux États-Unis. De plus, le Cr (VI) a plusieurs impacts négatifs sur l'environnement,

notamment la réduction de la germination et de la croissance de certaines plantes, l'augmentation des taux de mortalité et de reproduction chez les vers de terre, les dommages aux organes des écrevisses, les effets néfastes sur la survie, la croissance et la reproduction post-exposition de larves et copépodes de poissons marins, , il est important de développer des technologies de traitement appropriées pour l'élimination du Cr (VI)[181], Au cours des dernières décennies, de nombreux chercheurs ont fait de leur mieux pour promouvoir des technologies de traitement efficaces pour l'élimination du chrome. Ces technologies sont principalement classées en trois types : la technologie physico-chimique, la technologie électrochimique et la technologie d'oxydation avancée. Les technologies physico-chimiques comprenaient la filtration membranaire, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption [182], d'autre part, il a été démontré que la présence de zinc pose un grand danger pour les nourrissons et les fœtus, en particulier lorsque de grandes concentrations de celui-ci sont absorbées par leur mère pendant la grossesse [48].La présence de zinc dans les eaux usées est indiquée pour entraîner une augmentation de l'acidité de l'eau, ce qui pourrait affecter la culture et le rendement des cultures.

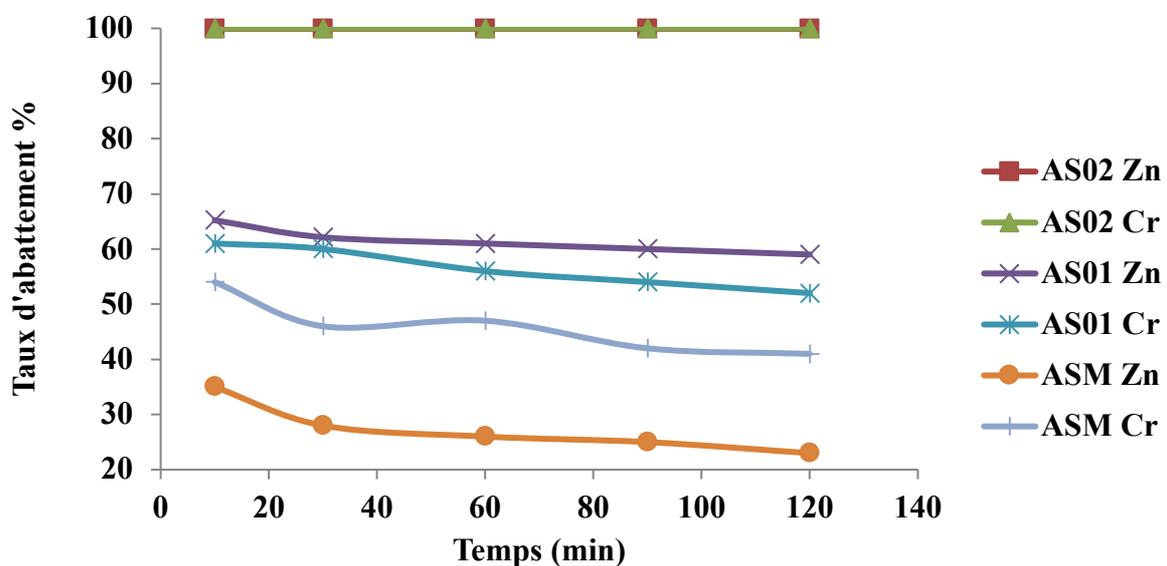


Figure V-55. Variation de la rétention du Zinc et du Chrome en fonction du temps

D'après la figure, on constate une élimination totale (100%) du chrome 6 et Zinc en utilisant la membrane AS02. Par contre en utilisant la membrane AS01, les taux de rétention du chrome 6

et zinc atteignent les valeurs de 60% et 65% respectivement. La rétention du Cr et Zn varie entre 25% et 50% en utilisant la membrane ASM.

V.5.3 Traitement du Fer et des phosphates

L'excès de phosphate présent dans les eaux usées est l'une des principales causes d'eutrophisation qui affecte de nombreux plans d'eau naturels. De nombreuses méthodes ont été développées pour éliminer l'excès de phosphate de l'eau. La méthode biologique est peu coûteuse mais la variabilité de la composition chimique et de la température des eaux usées rendrait la mise en œuvre de ce procédé irréalisable pour le traitement des eaux usées. Le traitement chimique est largement utilisé pour l'élimination du phosphate. Les produits chimiques tels que la chaux et le chlorure ferrique sont les précipitants couramment utilisés pour l'élimination du phosphate [183] mais leur coût et la production de boues font du traitement chimique une option peu attrayante pour le traitement des eaux usées [184]. L'effet de la toxicité ferreuse sur les plantes a été étudiée par [185], ils prouvent que des conditions hostiles avec des concentrations élevées de métaux tels que Fe, donne des résultats concernant une végétation défaillante ou peu développée. Dans ce contexte nous avons analysé les concentrations du fer et phosphates dans le perméat du rejet de l'unité de BCR et les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.56.

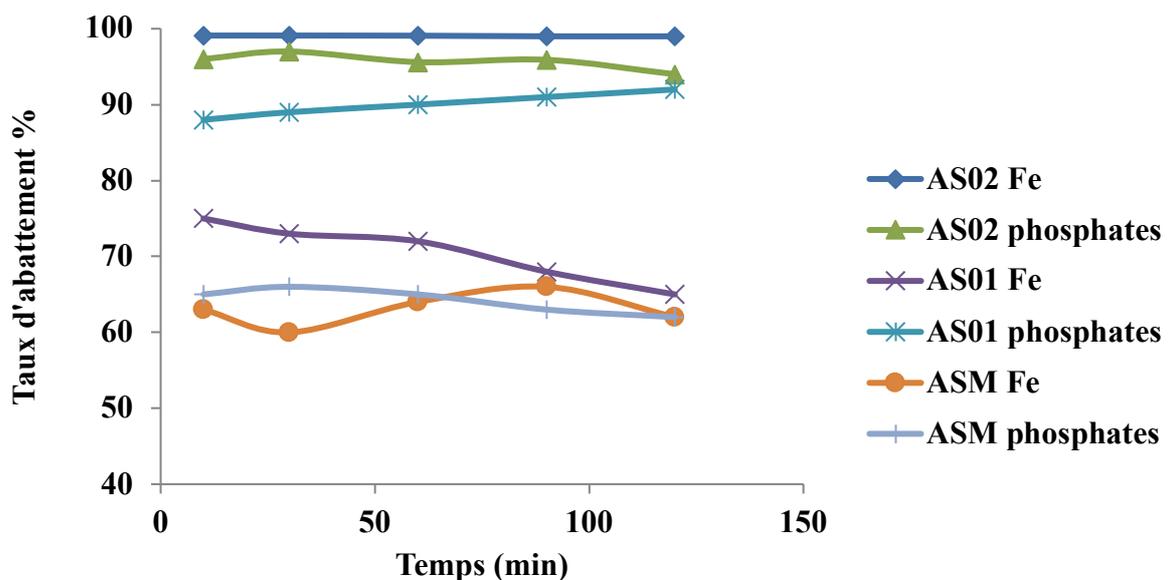


Figure V-56. Variation de la rétention du Fer et des phosphates en fonction du temps

Les résultats des études de filtration membranaire ont montré une forte réduction de la teneur en phosphate de la solution aqueuse à la suite du traitement par filtration avec les membranes ASM, AS01 et AS02. Les résultats obtenus en utilisant la membrane ASM donnent un taux d'abattement des phosphates supérieur à 60%. Par contre, le taux d'abattement en utilisant la membrane AS01 est relativement plus grande de l'ordre de 90% pour une bonne durée de traitement. Ce qui est remarquable que ce taux augmente avec le temps de traitement. Ceci peut être expliqué par le rétrécissement de la taille des pores au fur et à mesure du piégeage des particules dans ces derniers. La membrane activée AS02 était particulièrement remarquable. La figure (V.56) montre que l'élimination du phosphate de la solution aqueuse en utilisant cette dernière est supérieure à 96%. Pour le fer, la rétention de ce dernier était moins par rapport aux phosphates soit en utilisant la membrane ASM ou AS01, par contre la membrane AS02 donne un taux d'abattement supérieur à 99%, et cela peut être expliqué par les interactions de type électrostatique (attraction/répulsion) et donc cette dernière réagit mieux pour ce phénomène grâce à sa charge.

V.5.4. Étude Du pH.

La variation du pH des eaux usées de l'unité du BCR est donnée par la figure V.57

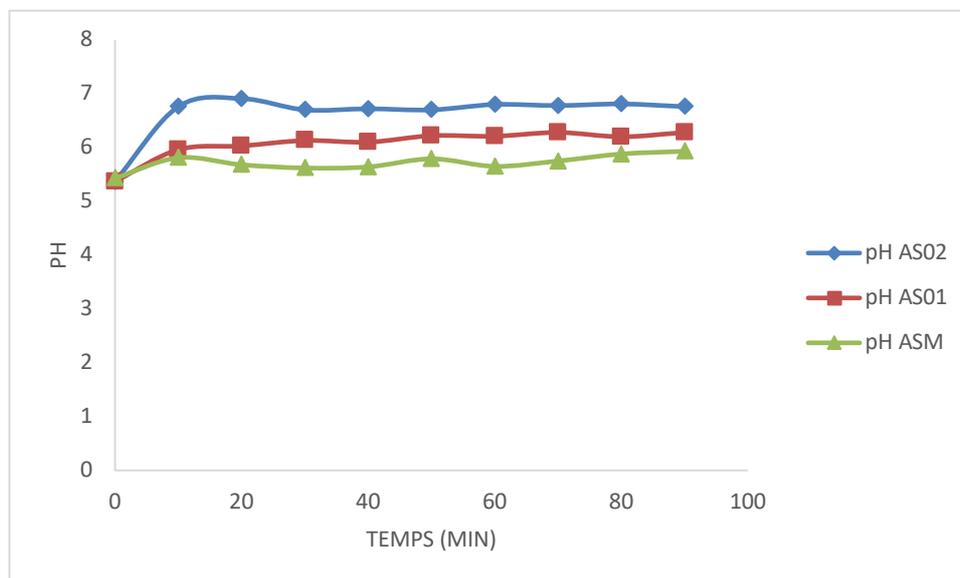


Figure V-57. Variation du pH des eaux usées de la BCR en fonction du temps

Le pH influence non seulement la spéciation des phosphates en solution mais aussi sur la nature des charges de surface des minéraux constitutifs des trois membranes étudiées. Cette forte influence du pH sur la rétention des métaux par les trois supports suggère des interactions de type électrostatique (attraction/répulsion), chimique et/ou échange de ligand.

V.5.5. Étude de la conductivité

La variation de la conductivité des eaux usées de l'unité du BCR est donnée par la figure V.58.

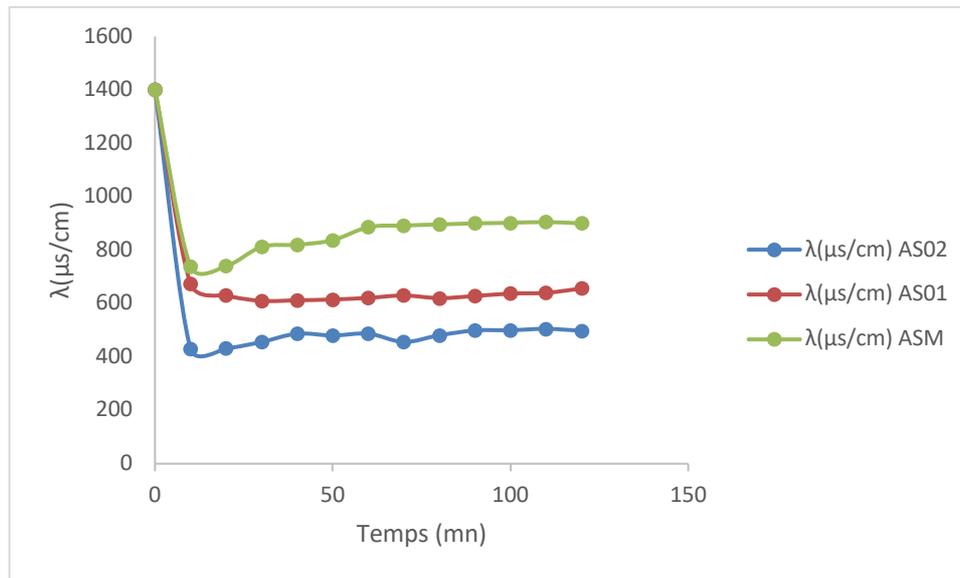


Figure V-58. Variation de la conductivité des eaux usées de la BCR en fonction du temps

La conductivité du perméat est largement inférieure à celle de la solution initiale pour les trois membranes. Cette réduction de conductivité est de plus en plus importante en améliorant la membrane. Ces résultats confirment les taux d'abattelements cités auparavant, car la baisse des concentrations des métaux réduit considérablement la conductivité, et donc la réduction de la conductivité est sans doute synonyme de purification.

V.5.6. Étude comparative entre le traitement par filtration membranaire et par échange d'ion.

Des procédés de filtration membranaire ont été développés et utilisés en raison de leur efficacité d'élimination plus élevée, de l'absence de charges polluantes et parfois d'une consommation d'énergie inférieure à celle des méthodes conventionnelles[186]. Les procédés membranaires sont utilisés dans le traitement de l'eau et des eaux usées en raison de la méthode de séparation simple[187].

Cette procédure simple est divisée entre différents processus membranaires avec des différences mineures. De nombreux paramètres peuvent affecter le processus membranaire. Comme les matériaux utilisés. La taille et la composition des pores de la membrane, qui conduisent à une séparation hautement efficace et économique. D'autre part l'échange d'ions était une technique anciennement documentée, il y a plus de 100 ans. Depuis lors, cette technique a été utilisée pour

adoucir l'eau à une échelle d'applications incomparable plus large et elle est devenue partie intégrante de nouveaux procédés et techniques industrielles. L'objectif de cette étude est de comparer les deux procédés. Les résultats obtenus pour les deux procédés sont donnée par la figure V.59.

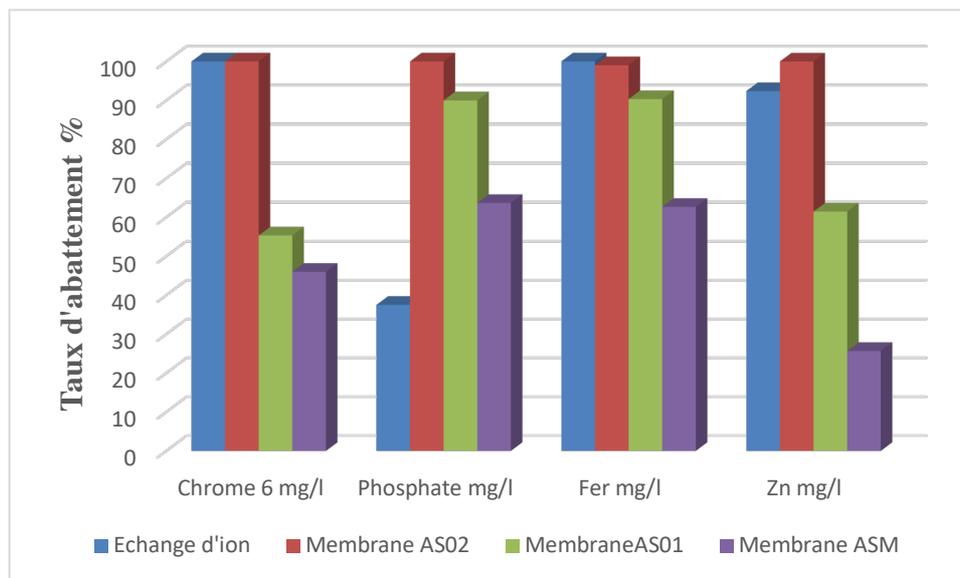


Figure V-59. Taux d'abattement des métaux pour les eaux usées de BCR

La figure montre que le traitement par échange d'ions est efficace pour tous les métaux (pour les concentrations initiales des eaux usées de la BCR). Car on ne peut pas estimer la variation des taux d'abattement si les concentrations initiales changeraient. Les phosphates font l'exception avec un taux d'abattement qui ne dépasse pas 38%. Le traitement par filtration membranaire est un concurrent direct et performant pour le traitement par échange d'ions surtout en utilisant la membrane activé AS02. Cette dernière donne des résultats plus spectaculaires avec des taux d'abattement supérieur à 96% pour tous les éléments étudiés, en utilisant les deux autres membranes. Le taux d'abattement est réduit certes mais le flux est important. Ce paramètre peut renforcer le choix des autres membranes, en rendant le choix difficile, ce qui exige un couplage entre les deux procédés en formant une synergie additive.

V.5.7. Nettoyage des membranes par l'ultrasil 10

L'encrassement de la membrane est le défi le plus important de la filtration membranaire [8]. L'encrassement de la membrane réduit le flux et modifie les caractéristiques de séparation de la membrane. Le nettoyage chimique est généralement utilisé pour éliminer les salissures, les

agents de nettoyage courants étant des agents alcalins ou acides, des détergents, des oxydants et des enzymes. Le choix du protocole de nettoyage est généralement basé sur l'expérience d'applications similaires et d'expériences de laboratoire.

Les protocoles de nettoyage de membrane en deux étapes suivantes ont été appliqués :

Nettoyage alcalin avec NaOH,

Nettoyage alcalin avec Ultrasil 10,

Le protocole U10 + U10 a été utilisé pour nettoyer la membrane après le 1er, 2ème et 4ème cycle de filtration,

La pression exercée est de 2 bar pendant 2 heures.

Le nettoyage en deux étapes avec U10 après le premier cycle de filtration de la solution colorée avec du rouge Congo a conduit à la récupération de la perméabilité similaire à celle enregistrée dans la première étape de filtration de l'eau du robinet.

V.8 Implication

L'Algérie a récemment abordé ces objectifs en termes de développement durable, dans lesquels l'eau propre et l'assainissement, l'énergie abordable et propre ont été identifiés comme deux objectifs majeurs vers la durabilité mondiale.

En particulier, deux objectifs, d'ici à 2030 :

Améliorer la qualité de l'eau en réduisant la pollution, en éliminant les déversements et en minimisant les rejets de produits chimiques et de matériaux dangereux, en divisant par deux la proportion d'eaux usées non traitées et en augmentant considérablement le recyclage et la réutilisation.

Augmenter considérablement la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique mondial.

Ces objectifs nous motivent à revisiter les technologies membranaires avancées pour le traitement simultané de l'eau et la production d'énergie à partir des eaux usées.

La filtration membranaire présente plusieurs avantages en termes de conception et d'entretien simples, de faibles coûts d'investissement, de capacité à gérer les flux entrants fluctuants et les basses températures causées par les changements saisonniers, une qualité supérieure de l'eau traitée, moins de production de boues. Ces caractéristiques des procédés de filtration membranaire favorisent leurs applications potentielles dans le domaine des traitements des eaux.

Compte tenu de l'absence de processus de filtration membranaire à grande échelle sur le marché, des recherches supplémentaires doivent être mises en évidence sur :

Les technologies de contrôle de l'encrassement des membranes de filtration membranaire directe, en particulier vers une faible consommation d'énergie, moins d'utilisation de produits chimiques, et un fonctionnement et une maintenance plus faciles.

Le développement de nouvelles membranes, en particulier ayant une nature mécaniquement robuste avec des matériaux respectueux de l'environnement bon marché et des propriétés autonettoyantes.

Une analyse économique complète, une évaluation du cycle de vie et une analyse de l'empreinte carbone de différents processus de filtration directe par membrane afin d'identifier la configuration de système la plus appropriée pour une mise à l'échelle ultérieure.

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude a pour objectif, la synthèse et l'utilisation des membranes céramiques et leur application dans la filtration des eaux polluées et des lixiviats.

Nous avons divisé notre étude en trois parties :

La première partie est consacrée à l'élaboration des membranes tubulaire et leurs caractérisations par les différentes méthodes à savoir :

L'analyse thermogravimétrie (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour suivre l'évolution de la perte en masse de l'échantillon en fonction de la température.

La diffraction des rayons X pour permettre la détermination des phases cristallines présente.

Le microscope électronique à balayage (MEB) pour donner des informations sur la morphologie du tesson.

L'infrarouge des couches filtrantes pour établissent les positions des cités actives qui peuvent se manifester en présence des électrolytes et informer sur leur densité de charges.

La deuxième partie consiste au traitement de lixiviats et des eaux usées polluées provenant de la STEP d'Ammi Moussa en particulier la rétention des nitrites, des nitrates, de la DCO, des métaux lourds et des micro-organismes par différents types de membranes synthétisées au laboratoire.

Les résultats expérimentaux, ont prouvé que l'utilisation des membranes en céramique modifiées ou activées, donne des résultats très encourageants dans le traitement de ces effluents chargés.

Nous avons observé que la filtration constitue un moyen efficace pour la récupération des métaux lourds en utilisant les membranes en céramique (AS02) avec un taux de rétention enregistré de l'ordre de 100%. Alors que le taux de rétention des nitrates et des nitrites varie selon le type de membrane utilisée. Les résultats les plus probants ont été obtenus avec les membranes modifiées en raison de la charge de la membrane et la diminution de la taille des pores. Les valeurs obtenues sont supérieures à 95% pour AS02. En ce qui concerne le traitement des trois lixiviats, on note une diminution de la demande chimique en oxygène (DCO) avec un taux d'élimination allant de 70 à 90% en utilisant les membranes AS02. Les eaux restituées par le système d'ultrafiltration sont conformes aux normes qui réglementent les rejets des eaux usées dans la nature.

Enfin nous pouvons dire que la filtration membranaire peut être considérées comme une technologie propre et performante pour le traitement des lixiviats et des eaux polluées, ce qui

Conclusion générale

explique sa large utilisation ces dernières années, mais n'empêchent que sa reste toujours un grand chantier de recherche , et beaucoup de perspectives et de défit reste à abattre dans ce domaine, parmi ces derniers le coût des membranes, Ce travail nous a permis de montrer qu'il est tout à fait possible d'utiliser des matériaux locaux comme alternative dans la fabrication des membranes à un prix de revient tout à fait raisonnable et d'utilisation prometteuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Metaiche, Optimisation des Systèmes de Dessalement par Osmose Inverse: conception, paramètres de fonctionnement et simulation numérique, (2006).
- [2] T. Zakaria, Études, Analyses et Optimisation de la Consommation Énergétique des Unités de Dessalement pour les Sites Isolés, (2014).
- [3] J.H. Roorda, S. Te Poele, J. Van der Graaf, The role of microparticles in dead-end ultrafiltration of wwtp-effluent, *Water Sci. Technol.* 50 (2004) 87-94.
- [4] I. Petrinic, J. Korenak, D. Povodnik, C. Hélix-Nielsen, A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry, *J. Clean. Prod.* 101 (2015) 292-300.
- [5] D. Ecosse, Techniques alternatives en vue de subvenir à la pénurie d'eau dans le monde, Mémoire du DESS «Qualité Gest. l'Eau», Fac. des Sci. Amiens. (2001).
- [6] E.n. Algerie, conformite legale pour la protection de l'environnement: que doit satisfaire une installation industrielle en algerie?----le detail---, (s. D.).
- [7] N. Millot, Les lixiviats de décharge contrôlée:-caractérisation analytique:-étude des filières de traitement, (1986).
- [8] S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, M.E.-H. Samar, A. Vidonne, Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, *J. Memb. Sci.* 325 (2008) 150-157.
- [9] A.M. de Oliveira, L.N.A. de Oliveira, R.L. Santos, F.R. da Silva, *Water Resources Management–Environmental and Legal Conceptions Applied to the Protection of Urban Ponds*, (s. d.).
- [10] A. Karnani, Corporate social responsibility does not avert the tragedy of the commons. Case study: Coca-Cola India, *Econ. Manag. Financ. Mark.* 9 (2014) 11-23.
- [11] K. Eman, G. Meško, L. Segato, M. Migliorini, *Water, Governance, and Crime Issues*, (2020).
- [12] A. Brisman, N. South, A green-cultural criminology: An exploratory outline, *Crime, Media, Cult.* 9 (2013) 115-135.
- [13] G. Crini, P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées–Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, (2007).
- [14] A. Khaldi, *Impacts de la sécheresse sur le régime des écoulements souterrains dans les massifs calcaires de l'Ouest Algérien" Monts de Tlemcen-Saida*, These Dr. Univ.

- d'Oran, Algérie. (2005).
- [15] D.E.D.P.P. LA BANQUE AFRICAINE, A. BANKGROUP, The Africa water vision for 2025: Equitable and sustainable use of water for socioeconomic development, (s. d.).
- [16] A. Hamlat, M. Errih, A. Guidoum, Simulation of water resources management scenarios in western Algeria watersheds using WEAP model, Arab. J. Geosci. 6 (2013) 2225-2236.
- [17] A.N. Angelakis, M.H.F.M. Do Monte, L. Bontoux, T. Asano, The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines, Water Res. 33 (1999) 2201-2217.
- [18] W.H. Organization, Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture: report of a WHO scientific group [meeting held in Geneva from 18 to 23 November 1987], World Health Organization, 1989.
- [19] A.N. Angelakis, L. Bontoux, V. Lazarova, Challenges and prospectives for water recycling and reuse in EU countries, Water Sci. Technol. Water Supply. 3 (2003) 59-68.
- [20] I. Burton, Climate change and the adaptation deficit, Environment Canada, Meteorological Service of Canada, Adaptation and Impacts ..., 2004.
- [21] G. Monchalain, J. Aviron-Violet, La réutilisation des eaux usées après traitement, Cons. Général du Génie Rural des Eaux des Forêts, 39p. (2002).
- [22] P.G. GOMEZ, L'utilisation des membranes en assainissement, (2016).
- [23] S. Gulyani, E.M. Bassett, Retrieving the baby from the bathwater: slum upgrading in Sub-Saharan Africa, Environ. Plan. C Gov. Policy. 25 (2007) 486-515.
- [24] M.C. Almeida, D. Butler, E. Friedler, At-source domestic wastewater quality, Urban water. 1 (1999) 49-55.
- [25] F.J. Burdon, N.A. Munz, M. Reyes, A. Focks, A. Joss, K. Räsänen, F. Altermatt, R.I.L. Eggen, C. Stamm, Agriculture versus wastewater pollution as drivers of macroinvertebrate community structure in streams, Sci. Total Environ. 659 (2019) 1256-1265.
- [26] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, J. Hazard. Mater. 150 (2008) 468-493.
- [27] S.K. Marttinen, R.H. Kettunen, K.M. Sormunen, R.M. Soimasuo, J.A. Rintala, Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates, Chemosphere. 46 (2002) 851-858.

- [28] G. Leclerc, La lixiviation: source, composition et atténuation, (1982).
- [29] T.H. Christensen, P. Kjeldsen, H. rgen Albrechtsen, G. Heron, P.H. Nielsen, P.L. Bjerg, P.E. Holm, Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24 (1994) 119-202.
- [30] G. Matejka, La gestion des déchets ménagers et la qualité des eaux, OIE, Paris. (1995).
- [31] J.-C. BOEGLIN, Analyse des eaux résiduaires: Mesure de la pollution, *Tech. l'ingénieur. Technol. l'eau.* 1 (1997).
- [32] M. Henze, P. Harremoes, J. la Cour Jansen, E. Arvin, *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes* (2002), 2002.
- [33] P.S. Davies, *The biological basis of wastewater treatment*, Strat. Instruments Ltd. 3 (2005).
- [34] O.B. Akpor, D.A. Otohinoyi, D.T. Olaolu, B.I. Aderiye, Pollutants in wastewater effluents: impacts and remediation processes, *Int. J. Environ. Res. Earth Sci.* 3 (2014) 50-59.
- [35] S.M. Saeed, I.M. Shaker, Assessment of heavy metals pollution in water and sediments and their effect on *Oreochromis niloticus* in the northern delta lakes, Egypt, in: 8th Int. Symp. Tilapia Aquac., Central Laboratory for Aquaculture Research, Agricultural Research Center ..., 2008: p. 475-490.
- [36] S.C. Chapra, *Surface water-quality modeling*, Waveland press, 2008.
- [37] D.D.U.J.J. IJah, Physicochemical and microbiological qualities of the abattoir wastewater in part of Minna Niger State, (2016).
- [38] A. Rubalcaba, M.E. Suárez-Ojeda, F. Stüber, A. Fortuny, C. Bengoa, I. Metcalfe, J. Font, J. Carrera, A. Fabregat, Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 221-227.
- [39] O.B. Akpor, B. Muchie, Environmental and public health implications of wastewater quality, *African J. Biotechnol.* 10 (2011) 2379-2387.
- [40] M.N. Lone, I.A. Wani, *Nanocomposites in Environmental Engineering*, *Compos. Environ. Eng.* (2019) 263-318.
- [41] S. Abha, C.S. Singh, Hydrocarbon pollution: effects on living organisms, remediation of contaminated environments, and effects of heavy metals co-contamination on bioremediation, *Introd. to Enhanc. oil Recover. Process. bioremediation oil-contaminated sites.* (2012) 185-206.
- [42] W.U. Lan, G.E. Gang, W.A.N. Jinbao, Biodegradation of oil wastewater by free and immobilized *Yarrowia lipolytica* W29, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 237-242.

- [43] Z. Zhang, Z. Hou, C. Yang, C. Ma, F. Tao, P. Xu, Degradation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by a newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* DQ8, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 4111-4116.
- [44] S.R. Conrad, I.R. Santos, S.A. White, S. Hessey, C.J. Sanders, Elevated dissolved heavy metal discharge following rainfall downstream of intensive horticulture, *Appl. Geochemistry.* 113 (2020) 104490.
- [45] I.R. Santos, E. V Silva-Filho, C.E.G.R. Schaefer, M.R. Albuquerque-Filho, L.S. Campos, Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island, *Mar. Pollut. Bull.* 50 (2005) 185-194.
- [46] M.C. Manna, A. Sahu, N. De, J.K. Thakur, A. Mandal, S. Bhattacharjya, A. Ghosh, M.M. Rahman, R. Naidu, U.B. Singh, Novel bio-filtration method for the removal of heavy metals from municipal solid waste, *Environ. Technol. Innov.* 17 (2020) 100619.
- [47] A. Galadima, Z.N. Garba, Heavy metals pollution in Nigeria: causes and consequences, *Elixir Pollut.* 45 (2012) 7917-7922.
- [48] S.E. Aghahowa, Zinc phosphide toxicities among patients of the University of Benin Teaching Hospital, Benin city, Nigeria: A 10 year experience, *Ann. Trop. Med. Public Heal.* 5 (2012) 24.
- [49] A. Baysal, N. Ozbek, S. Akman, Determination of trace metals in waste water and their removal processes, *Intech Open Sci. Wastewater Treat. Technol. Recent Anal. Dev.* Retrieved Sept. 20 (2013) 145-171.
- [50] M.E. Mahmoud, I.M.M. Kenawy, M.M.A.H. Hafez, R.R. Lashein, Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidene propylamine ion exchanger, *Desalination.* 250 (2010) 62-70.
- [51] L. Järup, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.* 68 (2003) 167-182.
- [52] J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain), *Environ. Int.* 33 (2007) 596-601.
- [53] P.M. Bradley, D.W. Kolpin, Managing the effects of endocrine disrupting chemicals in wastewater-impacted streams, in: *Curr. Perspect. Contam. Hydrol. Water Resour. Sustain.*, InTech Rijeka, Croatia, 2013: p. 3-26.
- [54] Y. Anjaneyulu, N.S. Chary, D.S.S. Raj, Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology.* 4 (2005) 245-273.

- [55] M. Cox, P. Négré, L. Yurramendi, *Industrial liquid effluents*, Ina. Tecnalía, San Sebastian. 283 (2007).
- [56] K. Yamamoto, K. Fukushi, //Crit, Rev. Env. Sci. Technol. 2007. Vol. 37. 37 (2007) 315.
- [57] D.O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*, CRC Pres, INC., Boca Raton, Florida, USA. (1999).
- [58] G. Crini, P.-M. Badot, *Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*, Presses Univ. Franche-Comté, 2011.
- [59] S.K. Sharma, *Green chemistry for dyes removal from waste water: Research trends and applications*, John Wiley & Sons, 2015.
- [60] A.K. Rathoure, V.K. Dhatwalia, *Toxicity and waste management using bioremediation*, Engineering Science Reference, 2016.
- [61] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 145-155.
- [62] B. Sancey, *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental*, (2011).
- [63] P. Fievet, G. Crini, *Ultrafiltration assisté par du chitosane pour complexer des ions métalliques, Méthode et intérêts—Chitine et chitosane, Du biopolymère à l'application*, Ed. Press. Univ. Fr. Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, PM Badot E. Guid. Chapitre. 11 (2009).
- [64] C. Sagne, C. Fargues, R. Lewandowski, M.-L. Lameloise, M. Gavach, M. Decloux, A pilot scale study of reverse osmosis for the purification of condensate arising from distillery stillage concentration plant, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49 (2010) 331-339.
- [65] R. Keen, C.R. Baillod, Toxicity to *Daphnia* of the end products of wet oxidation of phenol and substituted phenols, *Water Res.* 19 (1985) 767-772.
- [66] Y.-M. Chao, T.M. Liang, A feasibility study of industrial wastewater recovery using electro dialysis reversal, *Desalination.* 221 (2008) 433-439.
- [67] F. Jung Borges, *Intégration de l'électrodialyse et de l'oxydation photochimique pour le traitement d'effluents salins contenant du phénol*, (2009).
- [68] Y.-J. Wee, J.-S. Yun, Y.Y. Lee, A.-P. Zeng, H.-W. Ryu, Recovery of lactic acid by repeated batch electro dialysis and lactic acid production using electro dialysis wastewater, *J. Biosci. Bioeng.* 99 (2005) 104-108.

- [69] R. Connor, The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world, UNESCO publishing, 2015.
- [70] N.G.W. Jern, J. Wun, Industrial Wasterwater Treatment, Imperial College Press London, UK., 2006.
- [71] N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, T. Matsuura, Advanced membrane technology and applications, John Wiley & Sons, 2011.
- [72] E. Drioli, L. Giorno, Membrane operations: innovative separations and transformations, John Wiley & Sons, 2009.
- [73] C. de Moraes Coutinho, M.C. Chiu, R.C. Basso, A.P.B. Ribeiro, L.A.G. Gonçalves, L.A. Viotto, State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review, Food Res. Int. 42 (2009) 536-550.
- [74] R. Singh, Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation, Butterworth-Heinemann, 2014.
- [75] S. Judd, B. Jefferson, Membranes for industrial wastewater recovery and re-use, Elsevier, 2003.
- [76] J. Pinnekamp, H. Friedrich, Membrane technology for waste water treatment, FiW Verlag, 2006.
- [77] R.W. Baker, Membrane technology, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 3 (2002).
- [78] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Memb. Sci.* 100 (1995) 259-272.
- [79] E.H. Bouhabila, R. Ben Aïm, H. Buisson, Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment), *Desalination.* 118 (1998) 315-322.
- [80] L.J. Zeman, A. Zydney, Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications, CRC Press, 2017.
- [81] E. Drioli, M. Romano, Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1277-1300.
- [82] A. Schäfer, N. Andritsos, A.J. Karabelas, E. Hoek, R. Schneider, M. Nyström, Fouling in nanofiltration, in: Elsevier, 2004.
- [83] H.C. Fleming, Mechanistic aspects of reverse osmosis membrane biofouling and prevention, (1993).
- [84] H.-C. Flemming, Biofouling bei Membranprozessen, Springer-Verlag, 2013.
- [85] K.-V. Peinemann, S.P. Nunes, Membranes for water treatment, John Wiley & Sons,

- 2010.
- [86] R.W. Baker, Membrane Technology and Application. Menlo Park, California: Membrane Technologi and Research, (2004).
- [87] A. Basile, A. Cassano, N.K. Rastogi, Advances in membrane technologies for water treatment: materials, processes and applications, Elsevier, 2015.
- [88] J.G. Wiimans, R.W. Baker, The solution-diffusion model, J Mem Sci. 107 (1995) 1-21.
- [89] M. Soltanieh, W.N. GILL', Review of reverse osmosis membranes and transport models, Chem. Eng. Commun. 12 (1981) 279-363.
- [90] C.H. Lee, Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations, J. Appl. Polym. Sci. 19 (1975) 83-95.
- [91] D.R. Paul, Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, J. Memb. Sci. 241 (2004) 371-386.
- [92] H.K. Lonsdale, U. Merten, R.L. Riley, Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes, J. Appl. Polym. Sci. 9 (1965) 1341-1362.
- [93] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review, Sep. Purif. Technol. 63 (2008) 251-263.
- [94] C.-H. Yu, L.-C. Fang, S.K. Lateef, C.-H. Wu, C.-F. Lin, Enzymatic treatment for controlling irreversible membrane fouling in cross-flow humic acid-fed ultrafiltration, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 1153-1158.
- [95] T.Y. Cath, A.E. Childress, M. Elimelech, Forward osmosis: principles, applications, and recent developments, J. Memb. Sci. 281 (2006) 70-87.
- [96] H. Strathmann, Membrane separation processes: current relevance and future opportunities, AIChE J. 47 (2001) 1077-1087.
- [97] M. Mulder, J. Mulder, Basic principles of membrane technology, Springer science & business media, 1996.
- [98] M. Bassyouni, M.H. Abdel-Aziz, M.S. Zoromba, S.M.S. Abdel-Hamid, E. Drioli, A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification, J. Ind. Eng. Chem. 73 (2019) 19-46.
- [99] A. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions, (1998).
- [100] B. Van der Bruggen, I. Hawrijk, E. Cornelissen, C. Vandecasteele, Direct nanofiltration of surface water using capillary membranes: comparison with flat sheet membranes, Sep. Purif. Technol. 31 (2003) 193-201.
- [101] A.G. Fane, Membranes for water production and wastewater reuse, Desalination. 106

- (1996) 1-9.
- [102] C. Stoquart, P. Servais, P.R. Bérubé, B. Barbeau, Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water: a review, *J. Memb. Sci.* 411 (2012) 1-12.
- [103] M.C. Amiri, M. Samiei, Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling, *Desalination*. 207 (2007) 361-369.
- [104] R.P. Schneider, L.M. Ferreira, P. Binder, E.M. Bejarano, K.P. Góes, E. Slongo, C.R. Machado, G.M.Z. Rosa, Dynamics of organic carbon and of bacterial populations in a conventional pretreatment train of a reverse osmosis unit experiencing severe biofouling, *J. Memb. Sci.* 266 (2005) 18-29.
- [105] K.T. Chua, M.N.A. Hawlader, A. Malek, Pretreatment of seawater: results of pilot trials in Singapore, *Desalination*. 159 (2003) 225-243.
- [106] C.K. Teng, M.N.A. Hawlader, A. Malek, An experiment with different pretreatment methods, *Desalination*. 156 (2003) 51-58.
- [107] Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance, *J. Memb. Sci.* 282 (2006) 456-464.
- [108] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, J. Górska, Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate, *Process Biochem.* 36 (2001) 641-646.
- [109] F. Macedonio, E. Curcio, E. Drioli, Integrated membrane systems for seawater desalination: energetic and exergetic analysis, economic evaluation, experimental study, *Desalination*. 203 (2007) 260-276.
- [110] W.J. Koros, Evolving beyond the thermal age of separation processes: membranes can lead the way, *AIChE J.* 50 (2004) 2326-2334.
- [111] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review, *Bioresour. Technol.* 58 (1996) 217-227.
- [112] C. Allegre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J. Memb. Sci.* 269 (2006) 15-34.
- [113] S. Judd, *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*, Elsevier, 2010.
- [114] M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, CRC press, 1998.
- [115] R. Singh, *Hybrid membrane systems for water purification: technology, systems design and operations*, Elsevier, 2006.
- [116] L. Broussous, *Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes*

- céramiques: Application à la réduction du colmatage, (1999).
- [117] N. Das, H.S. Maiti, Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes—effects of binder content and firing temperature, *J. Memb. Sci.* 140 (1998) 205-212.
- [118] A. Larbot, *Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [119] G. Aliprandi, M.A. Porfirione, C.A. Jouenne, D. Beruto, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie*, Septima, 1996.
- [120] R. Zenati, *Etude des céramiques monolithiques et laminaires à base de Ce-TZP*, (2000).
- [121] O.Z. Stern, Schematic of double layer in a liquid at contact with a negatively-charged solid, *Electrochem.* 30 (1924) 508-516.
- [122] F. Duclert, *Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane microporeuse*, (1990).
- [123] A. CHOUGUI, *Amélioration d'un tesson argileux par des ajouts d'oxydes et applications dans le traitement des rejets Industriels*, (2009).
- [124] A. Dietzel, H. Tober, *Ber. deut. keram, Ges.* 30 (1953) 71.
- [125] R.C. Garvie, P.S. Nicholson, Phase analysis in zirconia systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 303-305.
- [126] L. Gremillard, *Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale*, (2002).
- [127] A. CHOUGUI, *Application des membranes dans la filtration des polluants liquides*, (s. d.).
- [128] J. Rodier, C. Geoffray, *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie*, s. d.
- [129] T. Lagier, *Etude des macromolécules de lixiviat: caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux*, (2000).
- [130] A. Belouatek, N. Benderdouche, A. Addou, A. Ouagued, N. Bettahar, Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment, *Microporous mesoporous Mater.* 85 (2005) 163-168.
- [131] H.M. Baioumy, I.S. Ismael, Composition, origin and industrial suitability of the Aswan ball clays, Egypt, *Appl. Clay Sci.* 102 (2014) 202-212.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.041>.
- [132] K. Galos, Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 74-85.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.004>.

- [133] D. Lafarga, A. Lafuente, M. Menendez, J. Santamaria, Thermal stability of γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ mesoporous membranes, *J. Memb. Sci.* 147 (1998) 173-185.
- [134] G.W. Brindley, J.H. Sharp, J.H. Patterson, B.N. Narahari, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite, *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* 52 (1967) 201-211.
- [135] W. Lee, S. Kang, H. Shin, Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *J. Memb. Sci.* 216 (2003) 217-227.
- [136] R.J.R. Uhlhorn, A.J. Burggraaf, R.R. Bhave, *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*, Gas Sep. with Inorg. Membr. Bhave, RR, Ed.; Van Nostrand Reinhold New York, NY, USA. (1991) 155-176.
- [137] M.H. Abd Aziz, M.H.D. Othman, N.A. Hashim, M.R. Adam, A. Mustafa, Fabrication and characterization of mullite ceramic hollow fiber membrane from natural occurring ball clay, *Appl. Clay Sci.* 177 (2019) 51-62. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.003>.
- [138] S. Maleki, A.K.-J.-A.C. Science, undefined 2017, Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni (II) removal, Elsevier. (s. d.).
- [139] L. Li, M. Chen, Y. Dong, X. Dong, S. Cerneaux, S. Hampshire, J. Cao, L. Zhu, Z. Zhu, J. Liu, A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2057-2066. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>.
- [140] E.W. Washburn, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273.
- [141] E. Maina, H. Wanyika, ... A.G.-J. of agriculture, undefined 2016, Instrumental characterization of montmorillonite clays by X-ray fluorescence spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and UV/visible, 41.204.187.99. (s. d.).
- [142] G.O. Ihekwe, J.N. Shondo, K.I. Orisekeh, G.M. Kalu-Uka, I.C. Nwuzor, A.P. Onwualu, Characterization of certain Nigerian clay minerals for water purification and other industrial applications, *Heliyon.* 6 (2020) e03783. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03783>.
- [143] S. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Metal-supported aluminosilicate ultrathin films as a versatile tool for studying the surface chemistry of zeolites, *ChemPhysChem.* 14 (2013) 71-77. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200826>.
- [144] A. Tayefeh, R. Poursalehi, M. Wiesner, S.M.-P. Testing, undefined 2019, XPS study

- of size effects of Fe₃O₄ nanoparticles on crosslinking degree of magnetic TFN membrane, Elsevier. (s. d.).
- [145] E.M.V. Hoek, V. V. Tarabara, O. Coronell, M. ter Horst, C. Donley, *Microanalysis of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes*, in: *Encycl. Membr. Sci. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118522318.emst148>.
- [146] A. Chougui, A. Belouatek, M. Rabiller-Baudry, *Synthesis and characterization of new ultrafiltration ceramic membranes for water treatment*, *J. Water Process Eng.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.017>.
- [147] M.A. Aziz, M. Othman, N. Hashim, ... M.A.-A.C., undefined 2019, *Fabrication and characterization of mullite ceramic hollow fiber membrane from natural occurring ball clay*, Elsevier. (s. d.).
- [148] S.A. Hosseini, M. Vossoughi, N.M. Mahmoodi, M. Sadrzadeh, *Clay-based electrospun nanofibrous membranes for colored wastewater treatment*, *Appl. Clay Sci.* 168 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.003>.
- [149] M. Irfan Khan, H.U. Khan, K. Azizli, S. Sufian, Z. Man, A.A. Siyal, N. Muhammad, M. Faiz ur Rehman, *The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin*, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.017>.
- [150] P. Monash, R. Niwas, G. Pugazhenthii, *Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution*, in: *Clean Technol. Environ. Policy*, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10098-010-0292-6>.
- [151] G.R. Rao, B.G. Mishra, *A comparative UV-vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- And Zr-pillared montmorillonite clays*, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.037>.
- [152] J.P. Montañez, S. Gómez, A.N. Santiago, L.B. Pierella, *TiO₂ Supported on HZSM-11 Zeolite as Efficient Catalyst for the Photodegradation of Chlorobenzoic Acids*, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150083>.
- [153] A. Yusaf, M. Usman, A. Mansha, M. Saeed, M. Ahmad, M. Siddiq, *Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for removal of rhodamine B (RhB) from aqueous system*, *J. Dispers. Sci. Technol.* 0 (2020) 1-13. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1841002>.
- [154] B. Espinasse, *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: flux critique et colmatage*, (2003).
- [155] A. Zirehpour, A. Rahimpour, *Membranes for Wastewater Treatment, Nanostructured Polym. Membr.* 2 (2016) 159-207. <https://doi.org/10.1002/9781118831823.ch4>.
- [156] W.F. Blatt, A. Dravid, A.S. Michaels, L. Nelsen, *Solute polarization and cake*

- formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques, in: *Membr. Sci. Technol.*, Springer, 1970: p. 47-97.
- [157] D. Wu, G.Q. Chen, B. Hu, H. Deng, Feasibility and energy consumption analysis of phenol removal from salty wastewater by electro-electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.* 215 (2019) 44-50.
- [158] J. Guilbaud, A. Massé, Y. Andrès, F. Combe, P. Jaouen, Laundry water recycling in ship by direct nanofiltration with tubular membranes, *Resour. Conserv. Recycl.* 55 (2010) 148-154.
- [159] L. Peng, Y. Liu, S.-H. Gao, X. Chen, B.-J. Ni, Evaluating simultaneous chromate and nitrate reduction during microbial denitrification processes, *Water Res.* 89 (2016) 1-8.
- [160] L. Pelaz, A. Gómez, G. Garralón, A. Letona, M. Fdz-Polanco, Denitrification of the anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) effluent with alternative electron donors in domestic wastewater treatment, *Bioresour. Technol.* 243 (2017) 1173-1179.
- [161] J.L.R. Pantoja Filho, M.H.R.Z. Damianovic, D.F. Fonseca, E. Foresti, Nitrogen and residual organic matter removal from anaerobic reactor effluent in a fixed-bed reactor with biogas for denitrification, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 2227-2233.
- [162] D.A. Pitriani, N. Jafar, Efektivitas Penambahan EM4 pada Biofilter Anaerob-Aerob dalam Pengolahan Air Limbah RS, UNHAS. Univ. Tadulako. Palu. (2014).
- [163] R.A.A. Meena, R.Y. Kannah, J. Sindhu, J. Ragavi, G. Kumar, M. Gunasekaran, J.R. Banu, Trends and resource recovery in biological wastewater treatment system, *Bioresour. Technol. Reports.* 7 (2019) 100235.
- [164] H. Gong, Z. Jin, Q. Wang, J. Zuo, J. Wu, K. Wang, Effects of adsorbent cake layer on membrane fouling during hybrid coagulation/adsorption microfiltration for sewage organic recovery, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 751-757.
- [165] B.-C. Huang, Y.-F. Guan, W. Chen, H.-Q. Yu, Membrane fouling characteristics and mitigation in a coagulation-assisted microfiltration process for municipal wastewater pretreatment, *Water Res.* 123 (2017) 216-223.
- [166] T. Yan, Y. Ye, H. Ma, Y. Zhang, W. Guo, B. Du, Q. Wei, D. Wei, H.H. Ngo, A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 143-156.
- [167] J. Xiong, S. Yu, Y. Hu, Y. Yang, X.C. Wang, Applying a dynamic membrane filtration (DMF) process for domestic wastewater preconcentration: Organics recovery and bioenergy production potential analysis, *Sci. Total Environ.* 680 (2019) 35-43.
- [168] Z. Jin, F. Meng, H. Gong, C. Wang, K. Wang, Improved low-carbon-consuming

- fouling control in long-term membrane-based sewage pre-concentration: The role of enhanced coagulation process and air backflushing in sustainable sewage treatment, *J. Memb. Sci.* 529 (2017) 252-262.
- [169] K. Kimura, D. Honoki, T. Sato, Effective physical cleaning and adequate membrane flux for direct membrane filtration (dmf) of municipal wastewater: Up-concentration of organic matter for efficient energy recovery, *Sep. Purif. Technol.* 181 (2017) 37-43.
- [170] D.T. Sponza, O.N. Ağdağ, Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors, *Process Biochem.* 39 (2004) 2157-2165.
- [171] P. Börgardts, W. Krischke, W. Trösch, H. Brunner, Integrated bioprocess for the simultaneous production of lactic acid and dairy sewage treatment, *Bioprocess Eng.* 19 (1998) 321-329.
- [172] B. VEIGA, V.B. ML, TRANSFORMACIONES AMORFO-> CRISTALINAS EN GELES DE ZRO₂, (1980).
- [173] H.D. Robinson, Gronow. JR (1993), A review of landfill leachate composition in the UK, in: *Proc. Sardinia*, s. d.: p. 821-883.
- [174] I. Eglin, U. Roeck, F. Robach, M. Tremolieres, Macrophyte biological methods used in the study of the exchange between the Rhine river and the groundwater, *Water Res.* 31 (1997) 503-514.
- [175] J. Buffle, Calculation of the surface concentration of the oxidized metal during the stripping step in the anodic stripping techniques and its influence on speciation measurements in natural waters, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 125 (1981) 273-294.
- [176] M. Fiala, G. Cahet, G. Jacques, J. Neveux, M. Panouse, Fertilisation de communautés phytoplanctoniques. I. cas d'un milieu oligotrophe: Méditerranée nord-occidentale, *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 24 (1976) 151-163.
- [177] G. Fischer, R. Gersonde, G. Wefer, Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the Polar Front Region: interannual variations and differences in composition, *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49 (2002) 1721-1745.
- [178] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, (1996).
- [179] H. Peng, J. Guo, Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a

- review, *Environ. Chem. Lett.* (2020) 1-14.
- [180] H. Peng, Y. Leng, Q. Cheng, Q. Shang, J. Shu, J. Guo, Efficient Removal of Hexavalent chromium from Wastewater with Electro-reduction, *Processes*. 7 (2019) 41.
- [181] C. He, L. Gu, Z. Xu, H. He, G. Fu, F. Han, B. Huang, X. Pan, Cleaning chromium pollution in aquatic environments by bioremediation, photocatalytic remediation, electrochemical remediation and coupled remediation systems, *Environ. Chem. Lett.* (2020) 1-16.
- [182] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Rev* 4 (1): 37–59, (2017).
- [183] A. Ugurlu, B. Salman, Phosphorus removal by fly ash, *Environ. Int.* 24 (1998) 911-918.
- [184] Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jia, Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 374-383.
- [185] L.C. Batty, P.L. Younger, Critical role of macrophytes in achieving low iron concentrations in mine water treatment wetlands, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3997-4002.
- [186] A. Kumar, A. Thakur, P.S. Panesar, Extraction of hexavalent chromium by environmentally benign green emulsion liquid membrane using tridodecylamine as an extractant, *J. Ind. Eng. Chem.* 70 (2019) 394-401.
- [187] K. Anarakdim, G. Gutiérrez, Á. Cambiella, O. Senhadji-Kebiche, M. Matos, The Effect of Emulsifiers on the Emulsion Stability and Extraction Efficiency of Cr (VI) Using Emulsion Liquid Membranes (ELMs) Formulated with a Green Solvent, *Membranes (Basel)*. 10 (2020) 76.