



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

Traitement des rejets industriels par des supports
céramiques

Présente par : Benaouda Nesrine

Encadrant (e) : Pr. Belouatek Aissa

Année Universitaire 2017-2018

Remerciements

*En préambule à ce mémoire, j'adresse ces quelques mots pour remercier notre grand Dieu **ALLAH** tout puissant pour exprimer ma reconnaissance envers sa grande générosité. Dieu ma donnée la volonté, la patience, la santé et la confiance durant toutes mes années d'études.*

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes parents pour leur sacrifice et soutien inestimable durant toutes mes études.

*Ce travail a été effectué au laboratoire de structure, élaboration et application des matériaux moléculaires. Je tiens vivement à remercier Monsieur **A. Belouatek**, Professeur à l'Université de Mostaganem et directeur de laboratoire SEA2M pour son encadrement, pour ses qualités scientifiques et humaines et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail qu'il a proposé et dirigé avec une grande disponibilité malgré d'autres tâches. Ces remarques ont toujours été fructueuses ainsi que son sens de la communication, qu'il en soit remercié.*

*Je remercie également mes camarades de **Master II spécialité chimie appliquée**. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire. Merci à tous et à toutes.*

Dédicace

Je remercie tout d'abord le bon dieu tout puissant qui ma donné la force et le courage pour terminer ce travail

Avec un grand plaisir, je dédie ce modeste travail à mes chers parents

*A mon très cher père **Abdelkader**, l'homme le plus parfait dans le monde, mon grand exemple et mon éducateur.*

*Ma mère **khaita**, source de compassion et de tendresse, exemple de patience et de sacrifice, la raison de mon existence et le support de ma vie .*

Que dieu les protège et leur réserve une longue vie pleine de bonheur et de santé.

*Mes très chères sœurs : **Malika, Naima, Alia, Fatiha***

*Mes très chers frères: **Omar, Mohamed, Jaher, Mokhetar, Nourdine, Ahmed, Rabah, Rezine Med***

*A toute ma famille Benaouda : **Khayra, Zineb, Abdelkader, Youcef, Meriem, Rafik***

*Et à tous ceux que j'aime dans ma vie : **Atouda, Souade, Souhila, Nasima, Wahiba***

*A mes chers amis : **Mouad, Sarah, Aicha, Nesrine, Chorat, Nahal***

Sans oublier tous Mes enseignants

A toute la promotion de la pisciculture 2017-2018.

Nesrine

Liste des figures

Chapitre II : Généralités sur les procédés membranaires

Figure II.1 : Schéma du principe du fonctionnement d'une membrane sélective.....	13
Figure II.4.2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.....	15
Figure II-5.2: Principe de l'ultrafiltration.....	18
Figure II.6 : Schéma de principe de la filtration tangentielle et frontale.....	20
Figure II .8 : représenter les défèrent type de colmatage.....	23

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III-1. Boucle de filtration.....	25
---	----

Chapitre IV : résultats et discussion

Figure IV.1.1 : Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de la pression.....	32
Figure IV.1.2. Évolution du flux de l'eau robinet en fonction de temps.....	33
Figure IV.2.1. Variation du flux des rejets sel et gazeuse en fonction de temps.....	35
Figure IV.2.4 .Variation du pH des rejets en fonction de temps.....	36
Figure IV.3.1.courbe d'étalonnage malachite green (λ max=660nm).....	38
Figure IV.3.2. Variation du taux de rétention de vert malachite en fonction de temps.....	39
Figure IV.3.3. Variation du pH du vert de malachite en fonction de temps.....	39
Figure IV.3.4. Variation de la conductivité du vert de malachite en fonction de temps.....	40
Figure IV.4.1.1. Variation de pH des sels dans C=0.5M en fonction du temps.....	41
Figure IV.4.1.2. Variation de pH des sels dans C=1M en fonction du temps.....	42
Figure IV.4.1.3. Variation de pH des sels dans C=1.5M en fonction du temps.....	42

Liste des tableaux

Chapitre II : Généralités sur les procédés membranaires

Tableau II.5.4 : Procédés concurrents aux différentes techniques Membranaire.....19

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1. Techniques membranaires utilisées dans le domaine de la filtration des eaux.....24

Chapitre IV : résultats et discussion

Tableau IV.2. Caractéristique des rejets industriels.34

Tableau IV.2.1. Variation du DCO en fonction de temps pour chaque rejets34

Tableau IV.2.3. Variation de la conductivité et du taux rétention des rejets à différentes de temps.....35

Tableau IV.3. Caractérisation de vert malachite dans a chaque masse et chaque concentration.....37

Tableau IV.4.2.1. Variation de la conductivité et du taux rétention des sels de C=0.5M à différentes de temps.....43

Tableau IV.4.2.2 Variation de la conductivité et du taux rétention des sels de C=1M à différentes de temps.....44

Tableau IV.4.2.3 Variation de la conductivité et du taux rétention des sels de C=1.5M à différentes de temps.....45

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur pollution de l'eau	
I.1. Généralités sur la pollution	3
I.1.1 Définitions.....	3
I.1.2 Origine de la pollution.....	3
I.2. Généralités sur les eaux usées.....	3
I.2.1 Définition.....	3
I.2.2. Origine et composition des eaux usées.....	4
I.3. Les propriétés physique et chimique	5
I.3.1. La température	5
I.3.2. La matière en suspension (MES)	5
I.3.3. Le potentiel Hydrogène (pH).....	5
I.3.4. Conductivité	6
I.3.5. Oxygène Dissous	6
I.3.6. Demande Chimique en Oxygène (DCO)	6
I.3.7. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)	7
I.3.8. Turbidité	7
I.3.9. Totaux Dissous des Solides: (TDS).....	7
I.3.10. Nitrates et nitrites	7
I.3.10. Salinité de l'eau	8
I.3.11. Métaux lourds	9
I.4. Généralités sur les rejets industriels	9
I.4.1. Colorants	10
I.4.2. Sels	10
Chapitre II : Généralités sur les procédés membranaire	
II.1. Introduction.....	12
II.2. Généralités sur les membranes	12
II.2.1. Définition de la membrane.....	12
II.2.2. Préparation des membranes.....	13
II.3. Les types des membranes	14
II.3.1. Membranes céramiques ou inorganiques.....	14
II.3.2. Membranes organiques	15
II.4. Classification des membranes.....	16
II.4.1. caractéristique selon la nature physique.....	16
II.4.1. Porosité membranaire	16
II.4.2. Perméabilité.....	16
II.4.3. La pression transmembranaire.....	16
II.4.4. Résistivité.....	17
II.5. Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression.....	17
II.5.1. Microfiltration (MF).....	18
II.5.2. Ultrafiltration (UF)	18
II.5.3. Nanofiltration (NF).....	18
II.5.4. Osmose inverse (OI)	19
II.6. Définition de technique à Mise en œuvre des membranes.....	20
II.7. Paramètre de performance et limites	20

II.7.1. Seuil de coupure	20
II.7.2. Taux de rejets	21
II.7.3. Perméabilité d'une membrane (A)	21
II.7.4. Flux	21
II.7.5. Taux de conversion	21
8. Phénomènes limitant le transfert de matière	22
II.8.1. Colmatage de membranes	22
II.8.2. Phénomène de polarisation de concentration	23
II.9. Méthodes de nettoyage des membranes	23

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Membranes de filtration	24
III.2. Propriétés des membranes en céramique	25
III.2.1. Boucle de filtration	25
III.3. Les rejets liquides	26
III.4. Paramètres des rejets	26
III.4.1 pH	26
III.4.2. Température	26
III.4.3. Conductivité	26
III.4.4. Salinité	26
III.4.5. Taux dissous des solides	27
III.4.6. Matières en suspension (M.E.S)	27
III.4.7. Détermination de la demande chimique en oxygène	27
III.4.7.1. Méthode par bichromate de potassium	27
III.4.8 Spectrophotomètre UV-visible	29

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1. Paramètres de filtration	32
IV.1.1. Flux en fonction de la pression	32
IV.1.2. Flux en fonction de temps	33
IV.2. Etude des Rejets industriels	33
IV.2.1. Variation de la DCO	34
IV.2.2. Etude du flux des rejets en fonction de temps	35
IV.2.3. Etude de la rétention et de la conductivité des rejets	35
IV.2.4. Etude du pH des rejets	36
IV.3. Etude des colorants	37
IV.3.1. Taux de rétention des solutions de colorants	38
IV.3.3. Etude du pH du vert de malachite	39
IV.3.4. Etude de la conductivité du vert de malachite	40
IV.4. Etude des sels : (NaCl, MgSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂)	40
IV.4.1. Etude du pH des trois sels (C=0,5M, 1M et 1,5M)	41
IV.4.2. Etude de la conductivité et le taux de rétention des sels (C=0.5M, 1M, 1.5M)	42
Conclusion	46
Bibliographie	47

INTRODUCTION

L'eau est l'élément le plus abondants dans la nature, elle est nécessaire à la survie de l'espèce humaine et son écosystème.

Le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Les procédés ou technologies disponibles actuellement divers. En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires. L'incapacité des procédés biologiques conventionnels (procédés secondaires) à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires.

Depuis les quatre dernières décennies, Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.). L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation de la ressource (production durable), de l'environnement (dépollution des effluents industriels) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de ces nouveaux procédés de séparation.

Lors de cette étude, nous sommes intéressés au traitement des différents effluents liquides par des membranes en céramique.

- ❖ La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique rassemblant les données essentielles sur la pollution des eaux usées, les membranes et leurs modes de fabrication.
- ❖ La deuxième partie traite les différentes méthodes utilisées dans le traitement des effluents liquides tels que les colorants, les rejets réels et les sels par les membranes céramiques.
- ❖ Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

I.1. Généralités sur la pollution

I.1.1 Définitions [1]

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement qui se pose dans l'environnement.

La pollution : est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories [2] :

- Pollution physique:
- Pollution chimique:
- Pollution biologique

I.2. Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories [3] :

- Pollution domestique
- Pollution urbaine
- Pollution agricole
- Pollution industrielle

I.2. Généralités sur les eaux usées

I.2.1 Définition

Les eaux usées : sont fréquemment appelées eaux d'égout. Il s'agit d'eaux qui ont été utilisées pour le lavage et le nettoyage par chasse d'eau dans les maisons, ou encore certains procédés de fabrication. Les eaux usées sont constituées d'eau à 99 %, le reste étant composée de matières de vidange, de déchets organiques et de détergents.

Une personne consomme en moyenne 150 à 200 litres d'eau potable par jour. Une fois

Utilisée, elle devient de l'eau usée [4].

I.2.2. Origine et composition des eaux usées

Suivant l'origine des substances polluantes on distingue quatre catégories d'eaux usées :

2.1. Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, ...etc. Les eaux de vannes sont les rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

2.2. Les eaux industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, du micro polluant organique ou des hydrocarbures.

2.3. Les eaux agricoles

Sont particulièrement chargées en nitrates et phosphates qui provoquent l'eutrophisation Des cours d'eau entraînant la prolifération des algues qui, lors de leur putréfaction, consomment l'oxygène dissous dans l'eau ce qui va perturber l'autoépuration .

2.4. Les eaux pluviales

Elles peuvent constituer la cause de pollution importante des cours d'eau, notamment Pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (Fumée industrielles), puis en ruissellent, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles des vidanges, carburants, résidus de pneus et métaux lourds,...) [4]

I. 3. Les propriétés physique et chimique :

I.3.1. La température

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels,...etc. [5].

La mesure de la température est à effectuer sur le terrain. Il y a lieu de déterminer la température de l'aire au même endroit et au même moment

I.3.2. La matière en suspension (MES)

la pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à $10\mu\text{m}$, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de $0,5\text{ m/s}$. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décan tables (diamètre supérieur à $100\ \mu\text{m}$) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une partie des matières colloïdales, de dimension inférieure, qui constituent la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et $10^{-2}\ \mu\text{m}$) [6].

I.3.3. Le potentiel Hydrogène (pH)

L'eau naturelle pure est neutre c'est à dire pH égal à 7.

Le pH d'une eau représente son acidité ou son alcalinité.

Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés. Dans la plupart des eaux naturelles, le pH dépend de l'équilibre cyclo-carbonique :

Les eaux très calcaires ont un pH élevé et celles provenant des terrains pauvres en calcaire ou siliceux ont un pH voisin de 7.

Le traitement de l'eau de boisson peut modifier sensiblement la concentration de l'ion hydrogène, de plus lorsque le pH est supérieur à 8, il y a diminution progressive de l'efficacité de la décontamination microbienne par le chlore [7].

Le pH est un paramètre important pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau. Il intervient dans ces phénomènes avec d'autres paramètres comme la dureté, l'alcalinité, la température...

Le pH est un indicateur de la qualité de l'eau.

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en H^+O_3 (noté H^+ pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ;

on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion H^+ : c'est le pH [8].

Il faut donner le pH par l'activité des ions H^+O_3 : $pH = \log 1/[H^+]$

I.3.4. Conductivité

La conductivité de l'eau est une mesure de sa capacité à conduire le courant électrique.

La mesure de la conductivité permet d'apprécier rapidement mais très approximativement la minéralisation de l'eau et de suivre son évolution. La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations [6].

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne 2 d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm . L'unité de conductivité est le siemens par mètre (S/m).

$1 \text{ S/m} = 10^4 \mu\text{S/cm} = 10^3 \text{ mS/m}$ [5].

I.3.5. Oxygène Dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu.

La concentration en oxygène dissous est exprimée en $\text{mg O}_2\text{l}^{-1}$ [6].

I.3.6. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quel que soit leur origines organique ou minérale.

La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation. [5].

La DCO est la concentration, exprimée en mg.L^{-1} , d'oxygène équivalente à la quantité de dichromates consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies par la norme [6].

I.3.7. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

Pratiquement, la demande biochimique en oxygène devrait permettre d'apprécier la charge du milieu considéré en substances putrescibles, son pouvoir auto-épurateur et d'en déduire la charge maximale acceptable, principalement au niveau des traitements primaires des stations d'épuration [5].

La demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO5) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques [6].

I.3.8. Turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale. Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation [7] ASTM (American Society for Testing Matériel) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables :

Unité JTU (Jackson Turbidité Unit) = unité FTU (Formazine Turbidité Unit) = unité NTU (Néphélobimétrie Turbidité Unit).

I.3.9. Totaux Dissous des Solides (TDS)

Ils sont constitués essentiellement par les produits minéraux dissous. Ces corps dissous ont pour origine :

- le lessivage naturel des roches de caractéristiques géologiques différentes ;
- l'apport des eaux usées des villes et unités industrielles.
- la sapidité (le goût et la saveur) de l'eau se présente comme suit :

Excellente < 300mg/L

Bonne 300 – 600mg/L

Passable 600 – 900mg/L

Mauvaise 900 – 1200mg/L

Selon les normes de rejet des pays industrialisées, la TDS varie entre $1000 < TDS < 2000$ mg/L.

I. 3.10. Nitrates et nitrites

Les nitrites et les nitrates sont des composés intermédiaires du processus de nitrification ou de dénitrification. Ils sont associés du fait que la transformation de l'un en l'autre s'opère par des bactéries (nitrobacters) du sol et de l'eau. Les nitrates proviennent de l'oxydation complète

de l'azote organique sous l'action de bactéries nitrifiantes et les nitrites de l'oxydation incomplète sous l'action des Nitrosomonas. Les nitrates et les nitrites proviennent généralement de :

- l'utilisation des engrais ;
- l'industrie chimique ;
- l'industrie alimentaire ;

La teneur en nitrates dans l'eau est généralement plus élevée (la valeur norme de l'OMS est de 50mg/L) que celle des nitrites. Une forte concentration en nitrites indique une pollution d'origine organique.

L'intoxication par les nitrites se traduit chez l'homme par :

- une méthémoglobinémie ; la formation des nitrosamines.

Les nitrites oxydent l'hémoglobine qui a pour rôle dans l'organisme le transport du dioxygène O^2 , en méthémoglobine. Il y a méthémoglobinémie quand le taux de la méthémoglobine atteint 10% de l'hémoglobine. Elle devient mortelle dès que le taux est supérieur à 20%.

En milieu acide (pH = 1 et 5 ; pH stomacal normal) les nitrites réagissent avec les amines primaires, secondaires et tertiaires généralement d'origine alimentaire pour donner des nitrosamines réputées cancérigènes [9].

Les nitrates sont utilisés comme indicateur de pollution. Ils jouent le rôle de fertilisant pour les plantes qui assimilent l'azote sous la forme NO_3^- . Associés aux phosphates, les nitrates favorisent la croissance parfois exagérée de la flore aquatique, pouvant ainsi entraîner une eutrophisation des fleuves et des lacs.

Les nitrates, nitrites et phosphates sont les éléments nourriciers des algues perturbant indirectement la présence d'oxygène qui est consommée par ces derniers. Les nitrites par leur forme réduite sont plus dangereuses que les nitrates.

I.3.10. Salinité de l'eau

La salinité, résultat de l'interaction entre le climat, les matériaux du sol (nature, texture, structure) et l'eau dans le sol (nature, dynamique) intéresse des superficies très importantes [10].

La salinité d'une eau, ou teneur en matière solubles, peut s'exprimer facilement par sa conductivité électrique à 25 degrés Celsius (CE 25 °C). En effet, il existe une relation simple liant la conductivité d'une solution à sa teneur en cations ou en anions exprimés en milliéquivalents (mé) : CE (à 25°C) : 100 x c

c : représente la teneur en milliéquivalents par litre, positives ou négatives, de la solution. Cette relation est valable pour les solutions diluées des électrolytes forts, mais le transport d'électricité se faisant par les ions, elle devient rapidement approchée puis fautive quand la concentration augmente, elle dépend alors du degré de dissociation des sels dissous, donc de leur nature [11].

I.3.11. Métaux lourds

Les métaux lourds peuvent être définis comme Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [12], et un numéro atomique élevé, Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques :

Le géologue par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants.

En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du Métabolisme.

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement. [13].

I.4. Généralités sur les rejets industriels

Les rejets liquides industriels invoquent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines.

Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, et causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc.). L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est basé sur leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension, et de leurs teneurs en substances organiques et inorganiques.

I.4.1. Colorants

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant donc la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [14.15].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov. 1973. **Matières colorantes ; classification**)

- *Colorant* : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- *Pigment* : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

De ces définitions, il résulte que colorants et pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme, permettant ainsi de colorer le support.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [16], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [15]; La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense .Les chromophores sont de groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. D'autre groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « autochromes » [17.18].

I.4.2. Sels

Les plus couramment rencontrés dans la pollution des eaux sont : les nitrates, les phosphates ; les sulfates ; les nitrites ; les carbonates extra...

Les principales sources mises en cause sont :

- les effluents industriels et urbains :

- le lessivage des terres cultivées renfermant des engrais ;
- la nature des terrains traversés.

La conséquence la plus préoccupante de la pollution par les sels minéraux est le phénomène de l'eutrophisation.

Le phénomène de l'eutrophisation se déroule en deux phases :

- au cours de la 1^{ère} phase ; les sels minéraux assurent une grande fertilité du milieu. Les phytoplanctons et les phanérogames se multiplient anarchiquement et les masses végétales mortes vont s'accumuler au fond de l'eau.

- la seconde phase apparaît avec les conséquences néfastes du phénomène. Ainsi les bactéries aérobies assurent la dégradation des matières organiques, il se crée une demande de dioxygène secondaire.

Dans ce cas on parle de pollution caractérisée par une désoxygénation des eaux, sauf dans les parties superficielles où la photosynthèse est active

Il y a plusieurs méthodes de traitement des effluents liquides, on a choisi la séparation par membrane d'ultrafiltration. Cette technique est très en vogue ces dernières années du fait de la mise au point de membranes performantes et résistantes du point de vue chimique, thermique et mécanique [19].

II. 1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baromembranaires d'une manière générale. Ensuite, nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage) les flux de perméats en nanofiltration. Nous étudierons ensuite les interactions solutés-membranes qui gouvernent les propriétés de séparation des composés organiques et nous ferons un bilan des modèles décrivant le transfert de matière au sein des membranes de nanofiltration.

II.2. Généralités sur les membranes

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents [20,21]

II.2.1. Définition de la membrane

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure II-1).

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane [22],

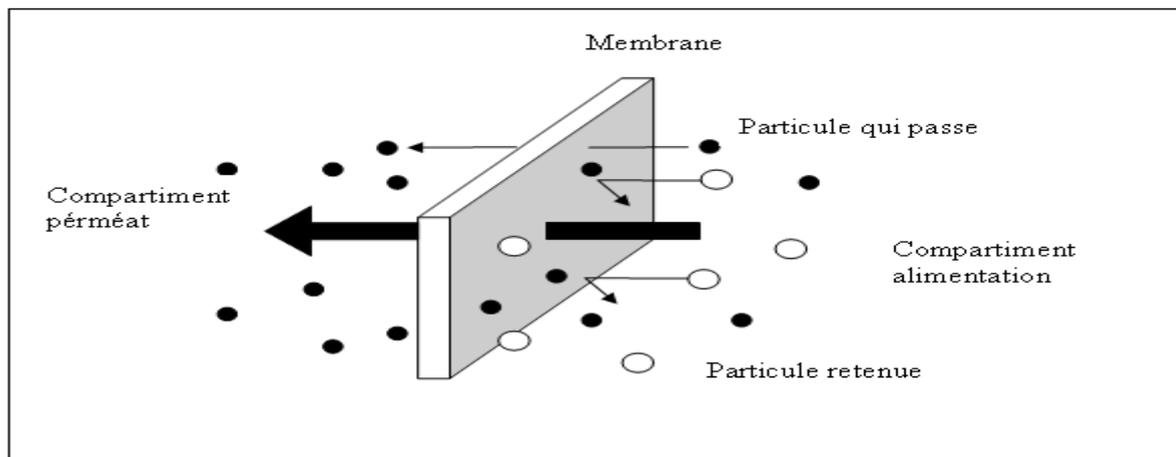


Figure II.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective.

II.2.2. Préparation des membranes

La fabrication des membranes fait appel à des techniques dites « d'inversion de phase » [23]. La plus couramment utilisée est celle de la « coagulation par immersion dans un non solvant » qui permet d'obtenir une grande variété structurale. Le principe est basé sur l'exploitation des phénomènes de démixtion par utilisation de mélanges à miscibilité partielle. Le polymère est ainsi dissout dans un solvant approprié et cette solution est ensuite immergée dans un non solvant, ce qui provoque la coagulation de la phase la plus riche en polymère. La coagulation permet d'acquérir une structure poreuse où les vides sont remplis du mélange solvant-coagulant. Des agents peuvent être ajoutés pour jouer sur la porosité ou la structure asymétrique de la membrane ainsi constituée. La coagulation est gouvernée par les différentes compositions des solutions et par les conditions physiques. La forme définitive de la membrane est donnée lors de la phase de coagulation.

Les membranes sont conditionnées sous forme plane (en feuillets), tubulaire (diamètre de un à quelques millimètres) ou en fibres creuses (diamètre de quelques dixièmes de millimètres).

Les membranes planes sont constituées par un support poreux fibreux, sur lequel est déposé le polymère formant la couche filtrante. La fabrication de la couche active se fait dans des conditions similaires à celle de la fabrication des matériaux pour les fibres creuses. Pour ces dernières, l'élaboration de la membrane se fait par injection dans une filière du mélange solvant-polymère. A ce niveau, une partie du solvant s'évapore et la fibre ainsi préformée est alors trempée dans le bain coagulant. Un second bain à chaud, « Réticulant », permet d'éliminer le reste du solvant et de conférer aux fibres leurs Propriétés mécaniques définitives. Les fibres sont ensuite, soit conditionnées sur des bobines, soit directement mises en faisceaux pour la fabrication de modules [24].

Le contrôle de ces techniques n'est pas simple car dans des conditions déterminées, il est assez difficile de produire une membrane de qualité constante. Des variations, tant dans les proportions des mélanges polymère-solvant que dans la température et les vitesses d'évaporation et de réticulation, changent rapidement les propriétés des solutions. Le dernier aspect de la fabrication concerne les problèmes de conditionnement des membranes après fabrication. Il peut apparaître des problèmes de mouillabilité ou des risques de biodégradabilité lors de la conservation. Il convient donc d'ajouter des agents de conditionnement comme le bisulfite de sodium et/ou la glycérine qui permettent de conserver les propriétés des membranes.

II. 3. Types des membranes

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Il existe différents types de membranes :

II.3.1. Membranes céramiques ou inorganiques

Les membranes peuvent aussi être préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, métaux, et verre. Deux principales catégories peuvent être distinguées

- **Denses** : elles sont constituées de métaux, hybrides organiques-inorganiques ou D'oxydes conducteurs mixtes ;
- **Poreuses** : membranes céramiques.

Les méthodes mises en œuvre pour réaliser ces membranes sont les procédés sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et la synthèse hydrothermale.

Les membranes inorganiques rivalisent avec les membranes organiques pour des applications en conditions extrêmes. Elles peuvent fonctionner à des températures très élevées, la plupart des membranes métalliques résistent à des températures de 500 à 800°C, et de nombreuses membranes céramiques sont adaptées pour des usages à des températures supérieures à 1000°C.

Elles sont nettement plus résistantes aux attaques chimiques et ont une durée de vie largement supérieure. Cependant, ces membranes présentent de nombreux inconvénients leur coût très onéreux, leur porosité... Pour ces raisons, les matériaux inorganiques sont très peu adoptés.

De commercialisation plus récente que les membranes organiques [25], ces membranes sont constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) ou la zircone (ZrO_2) [26.27].

Leur arrivée et leur production ont permis de travailler dans des conditions élargies de température, d'environnement chimique, de pression, ce qui a ouvert de nouvelles voies d'application pour la séparation membranaire [25]

II.3.2. Membranes organiques

Les membranes à base de polymères comptent parmi les plus utilisées dans les installations de dessalement. Différents polymères sont utilisés pour être adaptés au seuil de coupure des poids moléculaires, pour obtenir la résistance au colmatage désirée ou le rendement voulu. Les matériaux les plus usités pour les membranes organiques sont les polymères organiques synthétiques ou naturels : acétate de cellulose, polysulfone, polyamides aromatiques, polyacrylonitrile, Fluorure de polyvinylidène. La plupart d'entre elles ont des qualités (facilité de mise en forme, élasticité par exemple) qui leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications.

La majeure partie (aux alentours des 90%) des membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) est actuellement constituée de membranes organiques. En revanche, elles présentent une faible résistance mécanique aux hautes pressions, une résistance thermique limitée, une durée de vie plus faible que les membranes céramiques [25].

Les membranes organiques de microfiltration à nanofiltration ont une matrice organique poreuse d'épaisseur 100 à 200 μm qui servent de support à la membrane filtrante dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm [28].

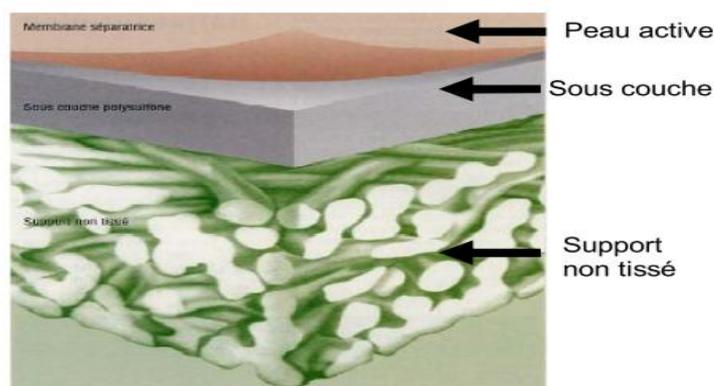


Figure II.4.2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

II. 4. Classification des membranes

II. 4. caractéristique selon la nature physique

Les propriétés physique des membranes de filtration sont nombreuses parmi celles ci figurent la porosité, la perméabilité et la résistance membranes qui sont 3 caractéristiques couramment investiguées et suivies pendant le fonctionnement des procédés membranaires

II. 4.1. Porosité membranaire

La porosité volumique d'une membrane est définie comme le rapport du volume de pores sur le volume total de la membrane. Elle a un impact considérable sur les densités de flux de matière à travers la membrane. L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé. Plusieurs auteurs ont montré expérimentalement que le flux d'eau est directement corrélé à la porosité. La porosité des membranes varie de 35% à 80% [29].

II. 4.2. Perméabilité

La perméabilité (L_p) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméat (J_p) et la différence de pression P transmembranaire effective (ΔP) :

$$L_p = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad \dots\dots\dots (II.2)$$

L_p : la perméabilité

J_p : le flux de perméat

ΔP_m : la pression transmembranaire effective [30].

II. 4.3. La pression transmembranaire

Force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions alimentation, et retentât, à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat.

$$\Delta P_m = \frac{P_A + P_R}{2} - P_p \quad \dots\dots\dots (II.2)$$

P_A : pressions d'alimentation

P_R : pressions de retentât

P_p : pression de perméat

II. 4.3. Résistivité

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{L_p} = \frac{S \Delta P}{Q_p} \dots\dots\dots (II.3)$$

En supposant que les pores d'une membrane sont cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme suite :

$$R_m = \frac{8e_m}{n_p \pi r_p^4} \dots\dots\dots (II.3)$$

e_m : l'épaisseur de la couche active de la membrane

n_p : le nombre de pores par unité de surface

r_p : le rayon des pores [31.32].

II. 5. Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression.

Les procédés membranaires qui seront explicités sont des procédés baro-membranaires, c'est à dire que la force motrice à l'origine du transfert de la matière à travers la membrane est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Les membranes qui fonctionnent sous cette force motrice sont au nombre de quatre : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. La pression appliquée est croissante de la microfiltration à l'osmose inverse. Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes :

Les membranes sont appelées membrane de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI) suivant la taille des éléments qu'elles retiennent. La pression transmembranaire (PTM), qui est la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane, permet au fluide de traverser la membrane. La pression nécessaire aux différents domaines de filtration varie inversement à la taille des pores. En microfiltration, la pression est généralement de 0,1 à 2 bar, en UF de 2 à 5 bar, alors qu'en osmose inverse la pression varie entre 20 et 100 bar.

II. 5.1. Microfiltration (MF)

La Microfiltration est le plus ancien de tous les procédés membranaires, étant utilisé et commercialisé pour la première fois par Sertorius Werke GmbH en Allemagne en 1929. L'utilisation d'un tel procédé a été nécessaire pour assurer une eau potable sûre du point de vue bactériologique dans les villes allemandes bombardées durant la Deuxième guerre mondiale.

Les membranes de MF utilisées dans le domaine de l'eau potable sont capables de retenir des particules plus grandes que $0,1\mu\text{m}$. Ces membranes permettent donc de retenir en bonne partie des particules à l'origine de la turbidité.

L'utilisation principale de la MF reste la clarification c'est-à-dire l'enlèvement des particules en suspension. La pression d'opération en MF est relativement basse ($< 350 \text{ kPa}$) et les flux de perméation sont élevés (10^{-2} à 10^{-4} m/s). La MF peut aussi servir de prétraitement pour la NF et l'OI [33].

II. 5.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macro solutés présents dans les effluents ou dans l'eau usage domestique, industriel (électronique) ou médical (figure II-2) [34.35.36].

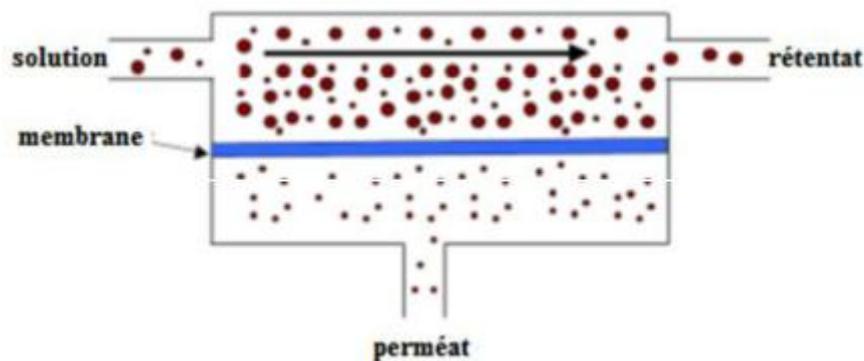


Figure II-5.2: Principe de l'ultrafiltration tangentielle

II. 5.3. Nanofiltration (NF)

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 \AA) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés

Organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane [37]

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus. Il est à noter que dans le cas des macromolécules, l'unité de masse molaire que l'on utilise est le dalton : 1 Da = 1g/mol.

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux [38].

II. 5.4. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels [39].

Cette technique est utilisée pour :

- ❖ Le dessalement des eaux de mer ;
- ❖ Le dessalement des eaux saumâtres ;
- ❖ La production d'eau ultra pure ;
- ❖ La production d'eau de procédé...

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique [40].

La pression osmotique Π est d'autant plus importante que la concentration est élevée et que la masse molaire est faible [40].

Tableau II.5.4 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.

Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
* Evaporation * Electrodialyse * Echange d'ions	* Echange d'ions * Chromatographie	* Précipitation chimique * Chromato sur gel * Dialyse	* Centrifugation * Filtration sur diatomées * Décantation

II. 6. Définition de technique à Mise en œuvre des membranes.

Existe deux grands types de mise en œuvre des membranes :

- **Filtration frontale** : le fluide circule perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Les solutés rejetés s'accumulent au fur et mesure de l'avancement de la filtration sur la membrane et le débit du filtrat diminue de façon très importante au cours du temps [41].

- **Filtration tangentielle** : le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane et se partage en deux débits : un traversant la membrane et appelé perméat, et un deuxième ne la traversant pas nommé retentât. On définit alors un taux de conversion (Y) traduisant la fraction de liquide passant à travers la membrane par rapport au débit initial [42].

$$Y = \frac{Q_a}{Q_p}$$

Y : taux de conversion

Q_a : débit d'alimentation exprimé en L. h⁻¹

Q_p : débit de perméat exprimé en L. h⁻¹

Ce mode de fonctionnement permet de réduire l'accumulation de la matière à la surface de la membrane mais entraîne une consommation énergétique plus importante qu'en filtration frontale car il nécessite une pompe pour assurer la circulation à haute vitesse du fluide à la surface de la membrane (vitesse entre 1 et 5-1m s) [43.44].

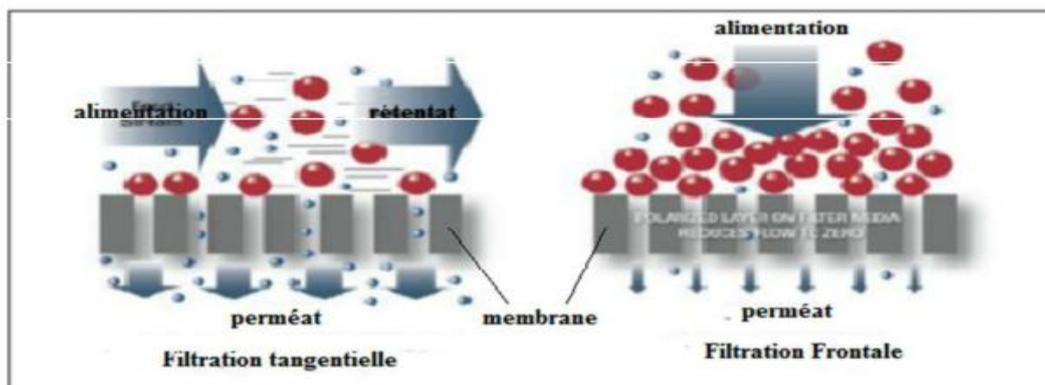


Figure II.6 : Schéma de principe de la filtration tangentielle et frontale

II. 7. Paramètre de performance et limites

II. 7.1. Seuil de coupure

En pratique, les membranes sont souvent exprimées par leurs seuil de coupure (MWCO : Moléculaire weight Cut off), C'est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane. Il s'exprime en Daltons (1Da = 1 g/mol). Plus le

seuil de coupure est faible, plus la membrane peut retenir des petites molécules ou des substances colloïdales [20.21].

II. 7.2. Taux de rejets

La sélectivité d’une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l’environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés chimiques de la substance à séparer. La sélectivité s’exprime par un taux de rétention TR.

défini par :
$$TR = 1 - \frac{C_{sp}}{C_{sa}} \dots\dots\dots (II.2)$$

C_{sp} : concentration de la solution de perméat

C_{sa} : concentration de la solution d’alimentation

Il y a deux valeurs extrêmes du T (valeurs exprimées en pourcentages) :

TR =0% signifie que le soluté n’est pas du tout retenu par la membrane;

TR =100% signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane [20].

II. 7.3. Perméabilité d’une membrane (A)

La perméabilité (Lp) d’une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméat (Jp) et la différence de pression transmembranaire effective (Δp)

$$A = \frac{Jp}{\Delta pm} \dots\dots\dots (II.3)$$

Lp(A) : la perméabilité

Jp : le flux de perméat

Δp_m : la pression transmembranaire effective [31].

II. 7.4. Flux

La densité de flux (Jp) de perméat (appelée aussi de perméation) est un débit de perméation unitaire, c’est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation et la surface effective de la membrane[32] :

$$Jp = \frac{Qp}{S} \dots\dots\dots (II.4)$$

Qp : débit de perméat

S : la surface effective de la membrane.

II. 7.5. Taux de conversion :

Dans le cas des techniques à membrane, l’écoulement du fluide à filtrer peut être continu et tangentiel.

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation :

$$y = \frac{Q_p}{Q_a} \dots\dots\dots (II.5)$$

Y : taux de conversion

Q_p : débit de perméat

Q_a : débit d'alimentation

Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est, en général, caractérisée par le seuil de coupure (cut-off en anglais). Il s'agit de la masse molaire (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée. Cette notion de seuil de coupure n'a pas de sens dans le cas de l'osmose inverse ni microfiltration [39].

II. 8. Phénomènes limitant le transfert de matière

II. 8.1. Colmatage de membranes :

Le colmatage d'une membrane peut être défini comme l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques ayant pour effet une diminution du flux de perméat au cours du temps (pour une pression de travail donnée). En général, le colmatage entraîne également une modification des propriétés de filtration en termes de sélectivité. Il s'agit d'un problème majeur lié à l'utilisation des techniques membranaires qu'il convient de maîtriser afin d'optimiser les performances d'un procédé.

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage suivants:

- Formation d'un gâteau (Figure A),
- Blocage des pores (figure B),
- Bouchage des pores (Figure C),
- Par adsorption (Figure D),

En général, la complexité des solutions à traiter est telle que le colmatage observé est une combinaison des différents mécanismes énoncés ci-dessus. Dans la pratique, le contrôle du colmatage d'un procédé en fonctionnement est optimisé en agissant sur l'hydrodynamique du système par exemple filtration tangentielle [46] ou ajout de promoteurs de turbulence au voisinage de la membrane [47].

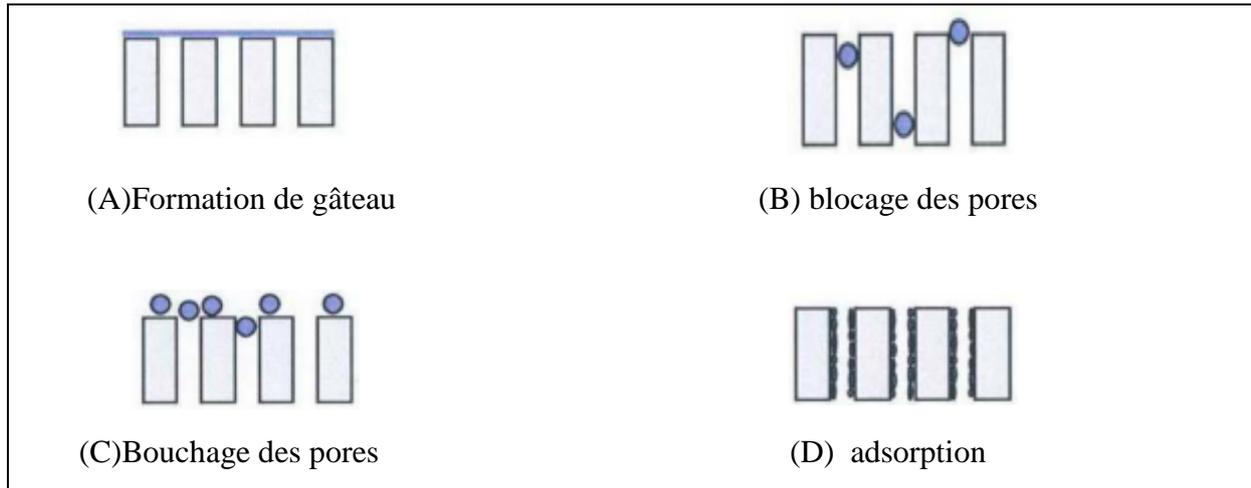


Figure (II) .8 : représenter les différents type de colmatage

II. 8.2. Phénomène de polarisation de concentration

Lors de la filtration, les espèces retenues (ions, macromolécules, colloïdes, particules) s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Il s'établit alors un gradient de concentration entre la surface membranaire et le sein de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif. Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît lors de l'annulation de la pression transmembranaire.

II. 9. Méthodes de nettoyage des membranes :

Le choix des solutions de nettoyage dépend de la nature des dépôts à l'origine du colmatage d'une part et de la nature des membranes d'autre part. Par exemple le lavage acide est convenable pour éliminer les sels précipités tel que CaSO_4 tandis que le nettoyage alcalin est préconisé pour enlever les composés organiques adsorbés [48].

Un grand nombre d'agents chimiques de lavage sont disponibles, et les plus couramment utilisés rentrent dans l'une des six catégories suivantes : les acides, les bases, les surfactants, les agents d'oxydation et les enzymes. La combinaison de ces agents chimiques est aussi essayée pour tenter de restaurer le flux des membranes. L'objectif est de dissoudre les dépôts sans détériorer les membranes, ce qui fait que chaque fournisseur de membranes préconise pour chaque cas une solution de nettoyage en fonction de la nature de sa membrane et de la nature du dépôt [39].

Le colmatage des membranes implique qu'il est nécessaire d'effectuer des rinçages et des lavages de façon périodique afin d'enlever la matière qui s'est déposée à la surface des membranes causant ainsi une baisse de leur perméabilité.

Le nettoyage des membranes a pour but de limiter le colmatage irréversible de perméabilité, et par le fait même, à prolonger la durée de vie des membranes. Les différentes techniques de nettoyage sont :

- Le rinçage hydrodynamique ;
- Le rétro lavage à l'eau ou à l'air. Les fréquences des rétro lavages varient de 15 à 60 minutes tandis que leurs durées varient que 30 s à 3 minutes ;
- Le nettoyage mécanique ;
- Un nettoyage chimique ;
- Le nettoyage enzymatique [30].

III.1. Membranes de filtration :

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une conduction de procès facile et bien arrangée. Le procédé de séparation membranaire est basé sur la présence de membranes semi-perméables.

Le principe est assez simple: la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances. Dans la filtration sur membrane on peut distinguer d'une part la micro et l'ultra filtration, la nano filtration et l'osmose inverse.

Quand on utilise la filtration sur membrane pour éliminer des particules de taille relativement importante on utilise la micro filtration ou l'ultra filtration.

Dans ce cas la productivité est importante alors que les différences de pressions sont faibles. Lorsqu'on doit éliminer des sels de l'eau, on utilise la nano filtration et l'osmose inverse. Les membranes de nano filtration et d'osmose inverse ne fonctionnent pas selon le principe des pores, la séparation s'effectue par diffusion à travers la membrane. La pression requise pour réaliser la nano filtration ou l'osmose inverse est beaucoup plus élevée que la pression requise pour la micro et l'ultrafiltration, tandis que la productivité est beaucoup plus faible.

Les différentes techniques membranaires peuvent être classées selon la nature de la force motrice mise en jeu.

Tableau III.1. Techniques membranaires utilisées dans le domaine de la filtration des eaux [49].

Force motrice	Domaine d'application
Différence de pression	Microfiltration, ultrafiltration, nano filtration, osmose inverse
Différence de concentration	dialyse
Différence de potentiel électrique	Électrodialyse

III. 2. Propriétés des membranes en céramique

Le choix du type de système membranaire et dépend d'un grand nombre de paramètres tels que les coûts, les risques de colmatages des membranes, la densité, et le nettoyage nécessaires.

Il y a deux facteurs qui déterminent l'efficacité d'un procédé de filtration sur membrane la sélectivité et la productivité. La sélectivité est exprimée par un paramètre appelé la rétention ou le facteur de séparation (exprimé en %). La productivité est exprimée par un paramètre appelé le débit (ou flux) (exprimé en $l/m^2 \cdot h$). La sélectivité et la productivité sont dépendantes de la membrane.

Dans notre contexte nous avons choisi des membranes céramiques qui présentent beaucoup d'avantages tels que :

- ✓ La résistance mécanique
- ✓ L'inertie chimique
- ✓ La longue durée de vie
- ✓ La stabilité

III.2. Boucle de filtration :

La boucle de filtration utilisée constitue d'un bac d'alimentation, une membrane, une pompe d'aspiration et de refoulement, un manomètre situés en amont (P1) et en aval (P2) de la membrane. Le liquide à filtrer est pompé de façon tangentielle à travers une membrane sous une pression de 1 à 3.5bar. Sous l'effet de la pression, une partie de la solution qui traverse la membrane (perméat) est soumise à des analyses. La fraction retenue par la membrane (retentât) est recyclée vers l'alimentation

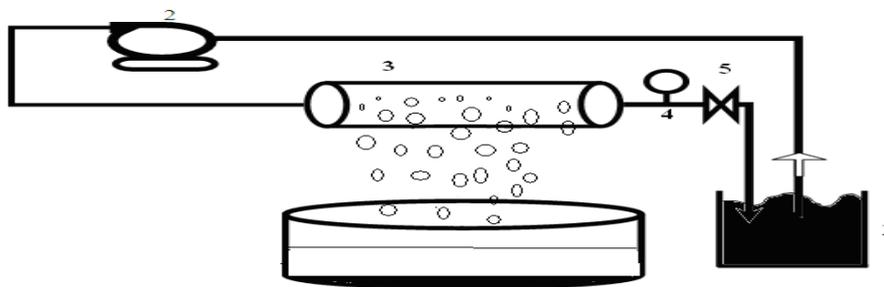


Figure III-1. Boucle de filtration

1. Bac d'alimentation ; 2. Pompe; 3. Membrane; 4. Manomètre de pression ; 5. Vanne ; 6. Perméat récupère

III. Les rejets liquides :

Les études ont été effectuées les solutions et les rejets liquides suivants :

- ✓ L'eau robinet
- ✓ Les rejets des eaux usées (rejet de sel, rejet gazeuse)
- ✓ Solution de concentration de $10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}M$ (vert de malachite $C_{52}H_{52}N_4O_{12}$)
- ✓ Les sels (Na Cl, Mg SO_4 , Na SO_4 , Mg Cl_2)

III. 4. Paramètres des rejets :

III.4.1 pH :

Nous avons utilisé un pH mètre muni d'un électrode préalablement étalonné avec des solutions tampon pH = 4 puis pH = 7. La méthode a consisté à plonger l'électrode dans l'échantillon contenu dans un bêcher dans lequel le barreau d'un agitateur magnétique homogénéise l'échantillon. Après stabilisation de l'affichage sur le cadran du pH mètre, nous avons noté le pH.

III.4.2. Température :

Elle a été mesurée à l'aide d'un thermomètre au 1/10 de degré, trempé dans l'échantillon pendant cinq (5) minutes. Nous avons mesuré la température au lieu de prélèvement (in situ).

III. 4.3. Conductivité :

La détermination de la conductivité se fait par la mesure de la résistance. Un voltage est appliqué entre deux électrodes plongées dans l'échantillon et la chute du voltage due à la résistance de la solution est utilisée pour calculer la conductivité par centimètre.

La conductivité d'une solution est affectée par la température de la solution. Donc il est nécessaire de lier les mesures de conductivité à une température de référence : 25°C pour l'appareil HACH que nous avons utilisé pour notre étude.

III. 4.4. Salinité :

La salinité est une mesure de la concentration des minéraux dissous dans l'eau. La salinité (S ‰) est définie conventionnellement comme la masse en grammes des composés solides séchés à poids constant.

III. 4.5. Taux dissous des solides

Alors que la mesure de la conductivité exprime la capacité des ions d'une solution à conduire le courant électrique, la mesure des solides totaux dissous (TDS) exprime la concentration en gramme/Litre des divers ions. La sonde de conductivité ne sélectionne pas pour les ions mais mesure la somme totale des concentrations des composants inorganiques de la solution. Le conductimètre HACH du modèle 44600 conductimètre/TDS utilise le facteur TDS de 0,5 ; cela veut dire que la valeur TDS représente ½ de la valeur de la conductivité.

III. 4.6. Matières en suspension (M.E.S)

Pour la détermination des matières en suspension (M.E.S) nous avons utilisé la méthode par filtration sur disque filtrant. Il repose sur la séparation des matières en suspension de l'échantillon d'eau.

Le filtre est séché à 105° puis pesé après refroidissement. Le taux des matières en suspension (MES), exprimé en milligramme par litre (mg/L) est donné par l'expression :

$$MES = \frac{(M1 - M0) * 1000}{V}$$

V : Le volume en millilitres d'échantillon utilisé ;

M1 : La masse en milligrammes du disque filtrant avant utilisation ;

M0 : La masse en milligrammes du disque filtrant après utilisation.

- Presser la touche zéro. L'affichage indique réglage à zéro puis indique que l'appareil est prêt pour le premier échantillon.

III. 4.7. Détermination de la demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène en mg/L est définie comme la quantité d'oxygène en mg d'O₂ consommée par litre d'échantillon.

Pour déterminer la demande chimique en oxygène ; l'échantillon est chauffé deux heures avec un oxydant puissant, le bichromate de potassium.

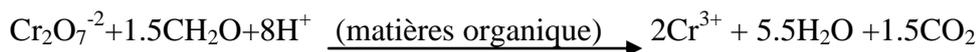
III. 4.7.1. Méthode par bichromate de potassium

➤ Principe du dosage :

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable dissoute, essentiellement des débris organique. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode

opérateur suivi est toujours strictement le même. Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2 heures le bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr, $Fe((NH_4)_2(SO_4)_2)$).

On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser, on opère en présence d'un catalyseur (Ag^+) et en présence d'un complexant des ions chlorure (Cl^-) en $HgCl_2$ qui empêche Cl^- d'être oxydé par le bichromate en di chlore (Cl_2) gazeux. La concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre exact de la solution utilisée pour une série de dosage. Une mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur de l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un "blanc". En effet, le bichromate est susceptible d'oxyder l'eau en dioxygène. Les réactions d'oxydoréductions sont les suivantes



➤ **Préparation des réactifs :**

❖ **Acid sulfurique :**

On dissout 10g de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) dans 40ml d'eau distillée. Après on ajoute à la solution acide sulfurique concentré d'un volume 960ml sous agitation. on laisse le mélange se reposer 1 à 2 jours (48h) cette solution reste une année

❖ **Préparation de bichromate de potassium :**

La solution de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à 0,04mol/l et du sulfate de mercure(II) on introduit 8g de sulfate de mercure($HgSO_4$) + 1,1767g de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans l'eau distillée 80ml. On ajoute avec précaution 20ml de H_2SO_4 concentré et on complète par l'eau distillée jusqu'à 100ml, et on chauffe cette solution à $T=105^\circ C$ pendant 2h sous agitation durant 24h.

❖ **Préparation de solution de mer (sel de Mohr) [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]**

On dissout 4,7g de sulfate de fer (II) et d'ammonium dans de l'eau distillée. On ajoute 2ml H_2SO_4 concentré à la solution. On laisse le mélange se refroidir puis on dilue jusqu'à 100ml. Cette solution doit être étalonnée journalièrement.

➤ **Méthode de traitement par DCO :**

On prépare un mélange de 10ml d'échantillon avec 5ml de bichromate potassium et 15ml d'acide sulfurique. Cette solution est chauffée pendant 2h à une température de 150°C. Après refroidissement de la solution, on l'ajoute 45 ml d'eau distillée avec deux gouttes de ferroïne.

Le titrage de cette solution se fait par le sel de Mohr.

La formule de calcul DCO :

On calcule la demande chimique en oxygène DCO, exprimée en mg d'O₂/l, par la formule :

$$DCO = \frac{8000 * (Vt - Ve)T}{V}$$

V_t : volume de sulfate de fer d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

V_e : volume de sulfate de fer d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

V : volume de la prise d'essai en (ml)

T : titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium exprimée en moles par litre, de la solution de sel de Mohr déterminée par étalonnage T=0.12 ou normalité.

III. 4.8 Spectrophotomètre 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 trois colorants employés comme modèles de polluant organique. Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail est l'Optizen2120UV. 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 est 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-4.8).

$$A = -\ln_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots \dots \dots (III-4.1)$$

Avec :

I₀ : 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

$$A = \epsilon.l.C \dots \dots \dots (III-4.2)$$

Avec :

ϵ : le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément en (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

l : (cm) la longueur de flamme traversée en (cm) ;

La quantité ($\epsilon.l$) est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde λ sélectionnées avant chaque série de mesure.

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

Le spectrophotomètre modèle DR/2010HACH est un appareil à simple faisceau commandé par micro presseur pour analyse au laboratoire ou sur le terrain. C'est un spectrophotomètre qui utilise le visible. Il fonctionne sur pile ou sur secteur en utilisant le transformateur / chargeur. A une longueur d'onde fixe, la concentration d'une substance est proportionnelle à sa densité optique selon la relation $DO = \epsilon l C$. Les analyses au spectrophotomètre DR /2010 sont faites en quatre étapes

✓ **Préparation du spectrophotomètre DR/2010**

- Allumer l'appareil. S'il est sous tension, sur l'affichage apparaît Self Test (test automatique)
- Sélectionner un programme. La longueur d'onde clignote jusqu'à ce que le réglage correct soit choisi.

✓ **Préparation de l'échantillon**

L'échantillon à blanc peut être constitué de différentes solutions :

- échantillon à analyser sans réactif ;
- eau déminéralisée ;

Généralement la préparation de l'échantillon consiste à ajouter le contenu d'un ou de plusieurs sachets de réactifs pré mesurés à 10 ou 25 ml d'échantillon.

Il est important de respecter le temps prescrit dans la méthode d'analyse pour être certain que la coloration obtenue à la réaction du réactif avec la substance à analyser se développe complètement.

Le spectrophotomètre DR /2010 HACH a des temps de développement de coloration programmes et une série de bips courts, avertit l'opérateur que le temps est écoulé.

Le minuteur doit être enclenché en pressant les touches "Shift et Timer" au moment où le décompte doit commencer.

✓ **Réglage du zéro de concentration**

Le zéro de la concentration doit être réglé avant chaque détermination pour établir une référence de zéro pour la mesure.

- Placer l'échantillon à blanc dans le puits de mesure.

✓ **Mesure de l'échantillon préparé**

- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure, puis fermer puis fermer le couvercle.
- Presser la touche "READ"(lecture) pour obtenir l'affichage de la mesure et le résultat.

L'affichage indique lecture, après six secondes environ apparaît le résultat. Les cuves colorimétriques doivent être rigoureusement propres pour permettre d'obtenir des résultats exacts. Nettoyer l'extérieur des cuves pour éliminer les traces des doigts avec un tissu doux ou une serviette en papier avant de les placer dans le puits de mesure.

Au cours de notre étude, les paramètres chimiques déterminés au spectrophotomètre DR/2010HACH sont :

- les sulfates, les sulfures, le chrome, les nitrites, les nitrates, la demande chimique en oxygène (DCO)

➤ **Mode opératoire**

1. On recherche le maximum d'absorption pour l'espèce chimique par un balayage spectrale.
2. On trace la courbe d'étalonnage $A = f(C)$ à l'aide de solutions connues.
3. On place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on mesure son absorbance.
4. On lit alors graphiquement la concentration sur la courbe d'étalonnage

IV.1. Paramètres de filtration

Le procédé de séparation utilisé consiste une filtration tangentielle et une pression qui varie entre 0.5 et 3,5 bars. Les solutions traitées sont une eau de robinet, les colorants et les eaux usées. Le volume de perméance récupéré, à des intervalles de temps, est soumis à des analyses.

Le flux de perméance est donné par la relation suivante : $J_P = Q_P / S$

Avec :

J_P : le flux de perméance (L/h.m²).

Q_P : le débit de perméance (L/h).

S : la section (m²).

IV. 1.1. Flux en fonction de la pression

Les effluents liquides sont traités à travers des membranes en céramique afin d'évaluer leur efficacité. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps est représentée par la figure IV-1.1.

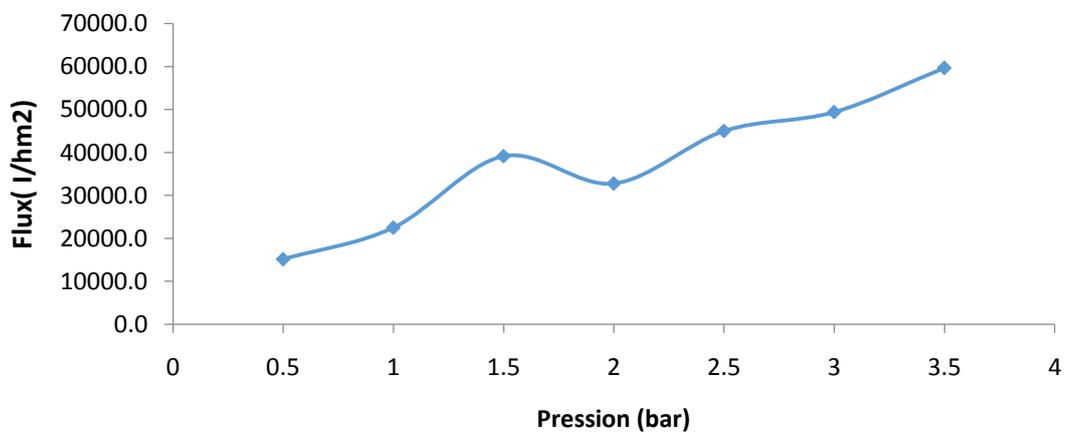


Figure IV.1.1 Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression

On remarque que, le flux de l'eau de robinet augmente avec l'augmentation de la pression.

IV.1.2. Flux en fonction de temps :

Les résultats du flux de l'eau de robinet est donné par la figure suivante.

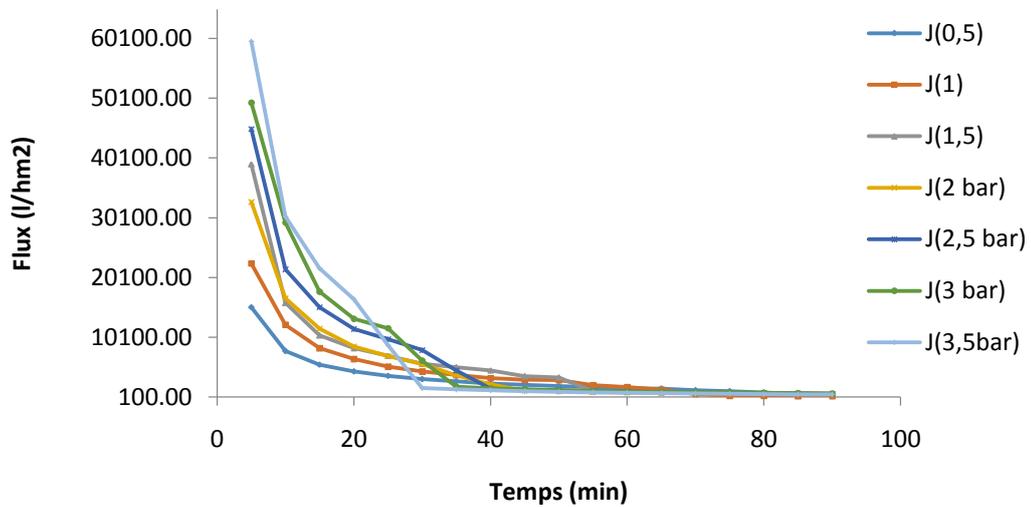


Figure IV.1.2. Évolution du flux de l'eau robinet en fonction de temps

On remarque que le flux diminue avec l'augmentation du temps. La formation de la couche polarisante au cours du temps provoque la diminution du flux jusqu'à une valeur où il demeure stable.

IV.2. Rejets industriels

La pollution d'une eau peut être associée à la présence d'objets flottants, de matières grossières et de particules en suspension. En fonction de la taille de ces particules, on distingue généralement : les matières grossières (décantables ou flottables), et les matières en suspension (de nature organique ou minérale) qui sont des matières insolubles, fines.

Cette pollution particulière est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion). Après traitement physico-chimique ou biologique, l'effluent caractérisé par une forte DCO ne peut dans la plupart des cas être rejeté en milieu naturel (pollution résiduelle : matière organique qui n'a pas été réduite lors des précédents traitements, DCO dure). En effet, les effluents qu'ils soient rejetés en milieu naturel ou dans une station d'épuration communale, doivent respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à 120 mg.L⁻¹.

Dans notre travail, on a effectué un traitement de deux rejets liquides industriels par membranaires en mesurant la DCO, le flux, le pH et la conductivité.

Rejets de sel : l'origine de ces rejets chelf

Rejets de boisson gazeuse : l'origine de ces rejets Oran

Tableau IV.2.Caractéristique des rejets industriels.

Effluent	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) initial	pH initial
Sel	8240	8,74
Rejet de boisson gazeuse	2300	10,30

IV.2.1. Variation de la DCO

L'analyse des rejets est réalisée sur un pilote de filtration à une pression 3,5 bar en utilisant des membranes tubulaire. Les résultants sont présentés dans le Tableau IV.2.1.

Tableau IV.2.1. Variation de la DCO en fonction de temps pour les deux rejets

T (min)	Volume (ml)* 10^{-3} l de dosage DCO de sel		Volume (ml)* 10^{-3} l de dosage DCO de boisson gazeuse	
	Blanc =9.7	DCO mg d'O ₂ /L	Blanc=10	DCO mg d'O ₂ /L
5	9.6	9.6	8.6	134,4
15	8.6	105.6	8.8	115.2
30	8.2	144	9.2	76.8
60	8.7	96	9.6	38.4
90	7.2	240	9.7	28.8
Final	9.2	48	9.9	9.6

Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps.

IV. 2.2. Etude du flux des rejets

Les résultats de flux des rejets durant le temps de traitement sont représentés par la figure suivante.

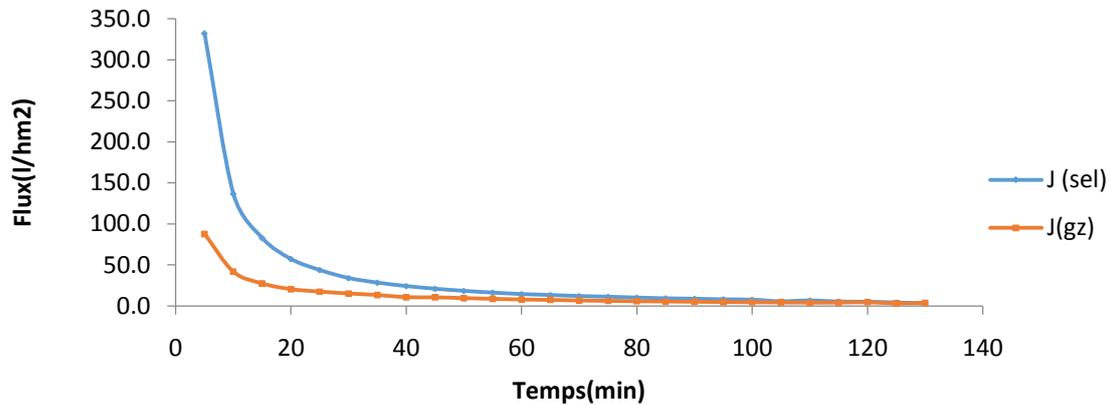


Figure IV.2.1. Variation du flux des rejets sel et boisson gazeuse en fonction de Temps

On note une nette diminution du flux de rejets jusqu'à atteindre une valeur admissible. Ceci est dû à la formation de la couche polarisante ainsi l'encrassement des pores de la membrane inorganique.

IV. 2.3. Etude de la rétention et de la conductivité des rejets

Les résultats de traitement de la conductivité des rejets sont regroupés dans le tableau IV.2.3.

Tableau IV.2.3 Variation de la conductivité et du taux rétention des rejets à différentes de temps

T (min)	Rejet de sel		Rejet de boisson gazeuse	
	Conductivité (µs/cm)	TR %	Conductivité (µs/cm)	TR%
5	2440	70,4	1790	22,2
10	2500	69,7	1931	16,0
15	2510	69,5	2000	13,0
20	3500	57,5	2060	10,4
25	3400	58,7	2070	10,0
30	1005	87,8	2090	9,1
35	3330	59,6	2110	8,3
40	2650	67,8	2130	7,4
45	3650	55,7	2160	6,1
50	3600	56,3	2200	4,3
55	3990	51,6	2170	5,7

60	4000	51,5	2170	5,7
65	3800	53,9	2170	5,7
70	5530	32,9	2190	4,8
75	4220	48,8	2230	3,0
80	3990	51,6	2270	1,3
85	4230	48,7	2250	2,2
90	4140	49,8	2250	2,2
95	4170	49,4	2260	1,7
100	5320	35,4	2240	2,6
105	4400	46,6	2280	0,9
110	3620	56,1	2280	0,9
115	5260	36,2	2280	0,9
120	4000	51,5	2290	0,4
125	4990	39,4	2240	2,6
130	3910	52,5	2260	1,7

On remarque que, la rétention du rejet du sel varie de 35 à 70%. Par contre pour le rejet de boisson gazeuse, le taux de rétention maximum est de l'ordre de 22%.

IV. 2.4. Etude du pH des rejets

Les résultats de l'étude du pH des différents rejets étudié sont représentés dans la figure IV.2.4

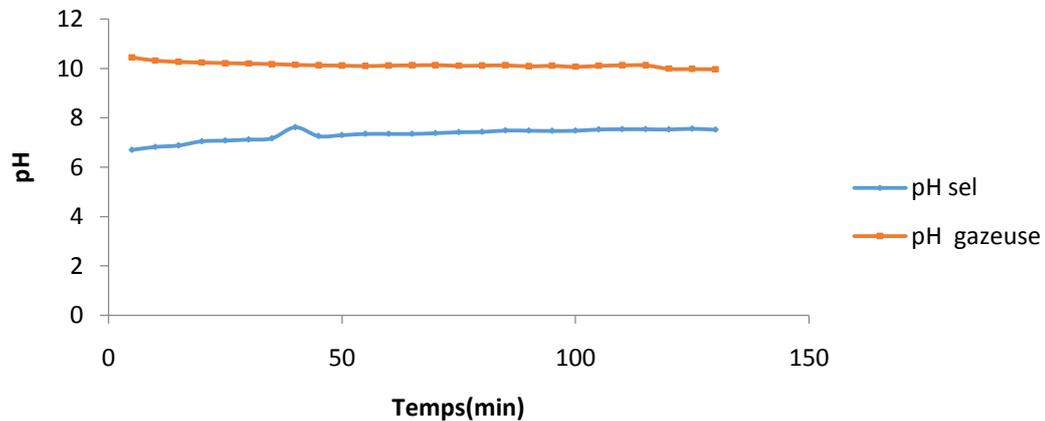


Figure IV.2.4 .Variation du pH des rejets en fonction de temps

On observe que, le pH de deux solutions augmente en fonction du temps. Au cours de filtration, il y a fixation des protons et passage des ions hydroxydes dans le perméance ce qui entraîne une augmentation du pH.

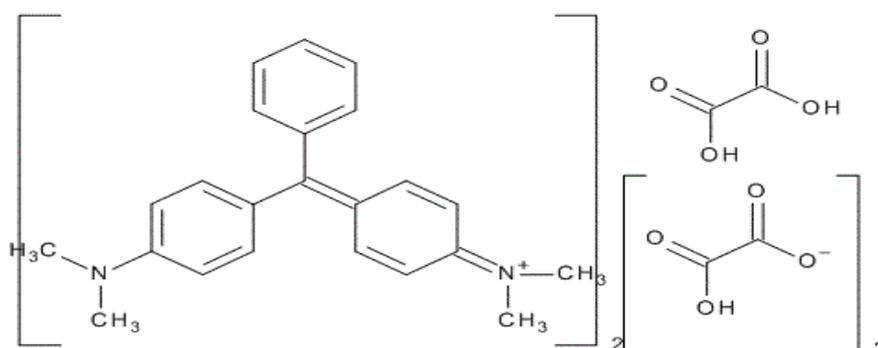
IV.3. Etude des colorants

La filtration est l'une des techniques utilisées pour élimination des éléments toxiques tels que le vert de malachite. Pour cela, une étude systématique de l'influence de divers paramètres tels que le taux rétention (pH, le temps de filtration,...) est établie. Le traitement est réalisé en utilisant une membrane céramique en filtrant la solution colorée de concentration de $10^{-3}M$, $10^{-4}M$, $10^{-5}M$. La concentration de la solution perméable du colorant été déterminée par spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde λ max et l'absorbance de la solution colorée est rassemblée dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 Caractérisation de vert malachite dans a chaque masse et chaque concentration

Colorants	λ max (nm)	C mol/L	ABS
Vert de malachite (m=4.632g)	616	10^{-3}	0.858
Vert de malachite (m=0.4632g)	616	10^{-4}	0.215
Vert de malachite (m=0.04632g)	616	10^{-5}	0.191

➤ **structure du vert de malachite:**



4-[[4-diméthylamino]phényl]-phényléméthylidene]cyclohexa-2.5-dien-1-ylidene]-
dimethylazanium ;2-hydroxy-2-oxoacetate ;oxalic acide

- Formule brute : $C_{52}H_{54}N_4O_4$
- Masse molaire : 926.39g/mol
- Solubilité : 110 g/L dans l'eau pH=2.4 10g/l, $H_2O, 24^{\circ}C$
- Absorption maximal 616nm.
- Modèle de structure : cationique

IV.3.1. Taux de rétention des solutions du vert de malachite

Les solutions d'alimentation de $10^{-3}M$, 10^{-4} , 10^{-5} du colorant ont été préparées dans 5 L d'eau distillée. Les tests de filtration ont été réalisés avec des membranes céramiques modifiées. 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 perméance récupéré, au cours des intervalles du temps durant 1 h 30min, soumis à des analyses par spectrophotomètre UV-visible. Les variations du taux de rétention en fonction du temps, du perméance de vert de malachite à travers des différentes membranes sous une pression de 3,5bar, a été étudiées.

➤ Courbe d'étalonnage du vert de malachite:

A partir d'une solution mère, on prépare des solutions filles de différentes concentrations. La solution du colorant (**vert de malachite**) est analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 616 nm. Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés graphiquement sur la figure suivante :

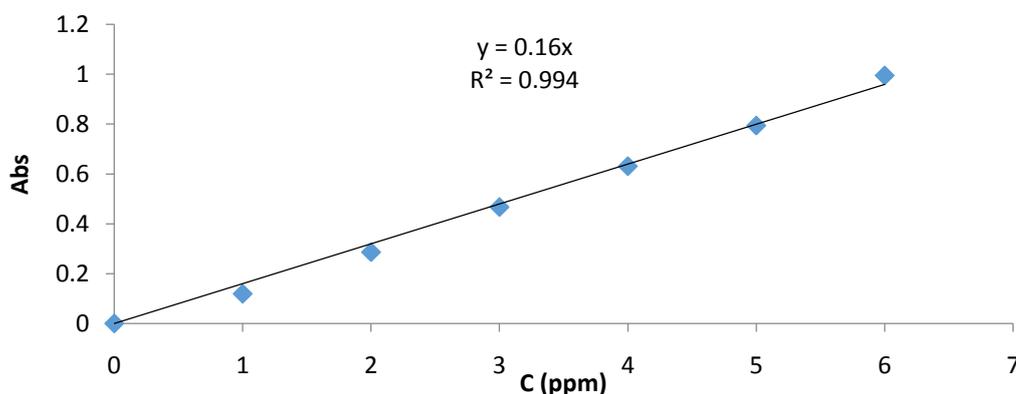


Figure IV.3.1. Courbe d'étalonnage du vert de malachite ($\lambda_{max}=660nm$)

On constate que la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du colorant est linéaire. Pour le rouge neutre

($A=0,16 \cdot C$) avec un coefficient de régression supérieur $R^2=0.99$, Ceci peut être considéré comme un bon ajustement. L'équation est utilisée pour calculer les concentrations des solutions inconnues du perméance.

Les résultats de la rétention du vert de malachite sont représentés par la figure **IV.3.2**.

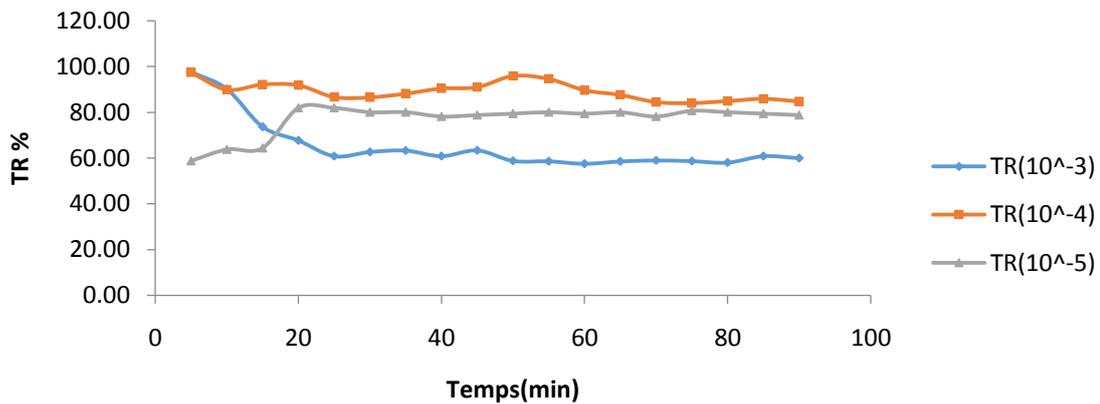


Figure IV.3.2. Variation de la rétention du vert de malachite en fonction de temps.

L'allure des courbes montre que la rétention du vert de malachite est remarquable. Il est presque 100% pour la concentration de 10^{-4} M du vert de malachite durant le traitement. Tandis que, pour la concentration 10^{-5} M, la rétention est environ de 95%. On remarque que la modification a donné une couche filtrante microporeuse d'une porosité extrêmement importante.

IV. 3.3. Etude du pH du vert de malachite

La variation du pH des perméances du vert de malachite en fonction du temps est donnée par la figure **IV.3.3**.

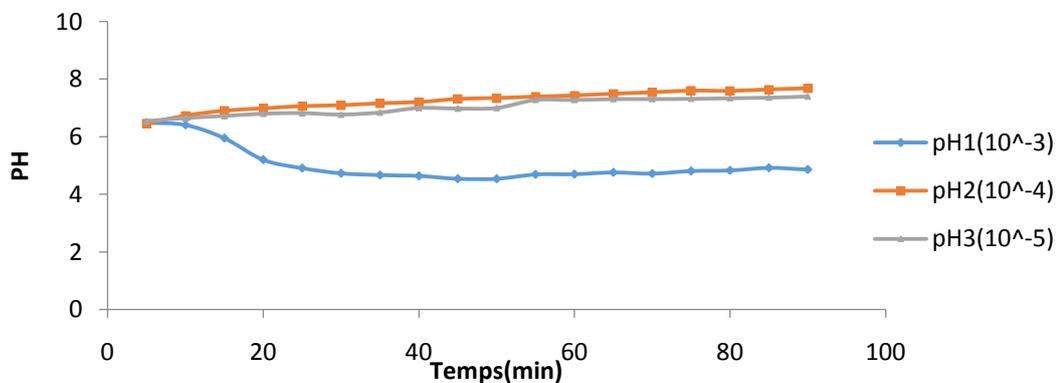


Figure IV.3.3. Variation du pH du vert de malachite en fonction de temps

On note une augmentation du pH dès le début de filtration pour les concentrations de 10^{-3} M et de 10^{-4} M jusqu'à atteindre une valeur d'environ 7,2 puis il se stabilise. Par contre, pour une concentration de 10^{-5} M, le pH est légèrement acide durant toute la période de traitement.

IV.3.4. Etude de la conductivité du vert de malachite

L'évolution de la conductivité du colorant du vert de malachite est donnée par la figure IV.3.4.

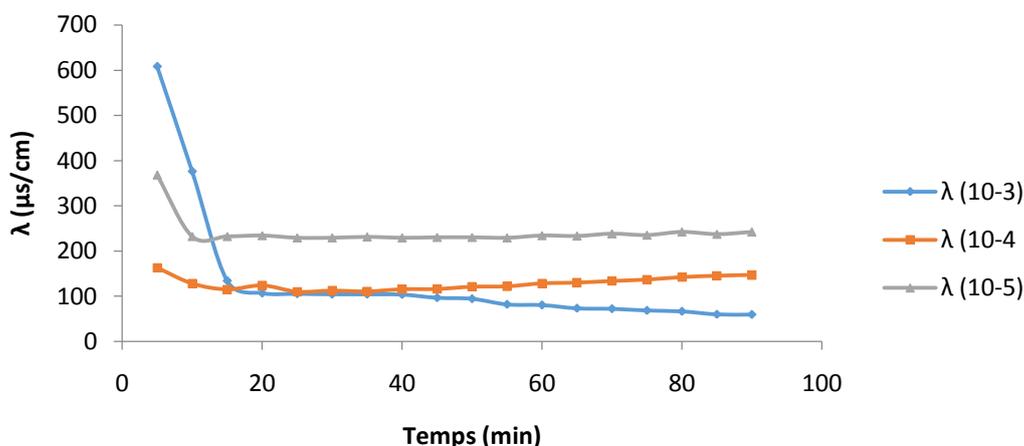


Figure IV.3.4. Variation de la conductivité du vert de malachite en fonction de temps

On observe que, l'allure des courbes, de la conductivité du vert de malachite en fonction du temps, de différentes concentrations est presque la même pour les trois solutions. Une nette diminution de la conductivité de la solution de 10^{-3} M durant les premières 10 min jusqu'à atteindre 90 $\mu\text{s/cm}$ puis il demeure stable jusqu'à la fin de l'expérience. La conductivité de la solution colorée de concentration 10^{-4} M est d'environ 150 $\mu\text{s/cm}$, mais elle atteint 260 $\mu\text{s/cm}$ pour une concentration de 10^{-5} M.

IV.4. Etude des sels (NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄, MgCl₂)

Les sels solubles présents dans les filtres sont mobiles et peuvent se déplacer sous l'action de divers processus. Les sels les plus mobiles sont évidemment les plus solubles, leurs mouvements sont conditionnés par la qualité de l'eau usée qui mouille le filtre et les mouvements qu'elle subit. La migration et le dépôt des sels dissous dans l'eau dépendent des caractéristiques du milieu filtrant et le type des sels des eaux usées

Les sels des eaux filtrées contiennent diverses proportions de cations (Na⁺, Mg⁺) et les anions (Cl₂⁻, SO₄) qui mènent à différents degrés de la salinité.

Nous avons préparé les solutions 0.5g/mol, 1g/mol, 1.5g/mol des sels dans 5L d'eau distille. Ces tests ont été réalisés avec 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 perméance récupéré des sels, au cours des intervalles du temps durant 1 h 30min, sont soumis à des analyses d'investigation.

IV. 4.1. Etude du pH des trois sels (C=0,5M, 1M et 1,5M)

Les résultats du pH des sels obtenus des trois concentrations sont donnés par les suivantes.

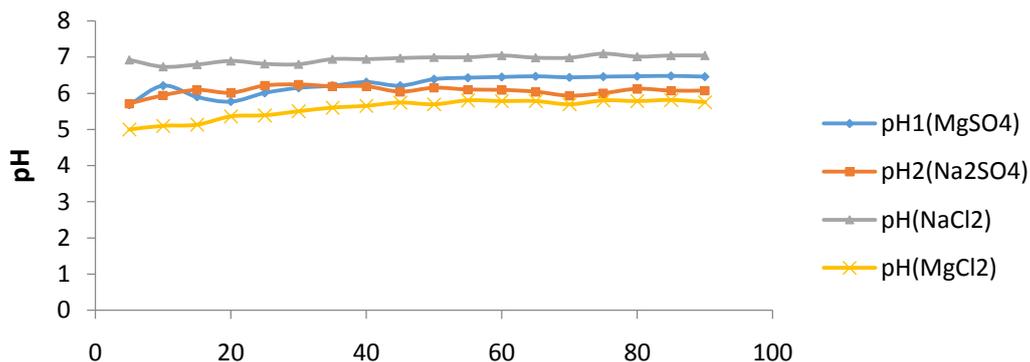


Figure IV.4.1.1. Variation de pH des sels en fonction du temps

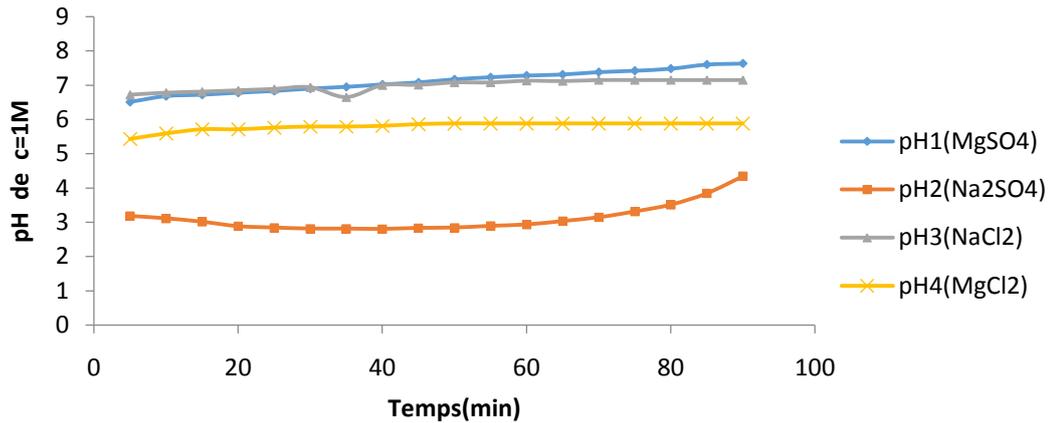


Figure IV.4.1.2. Variation de pH des sels en fonction du temps

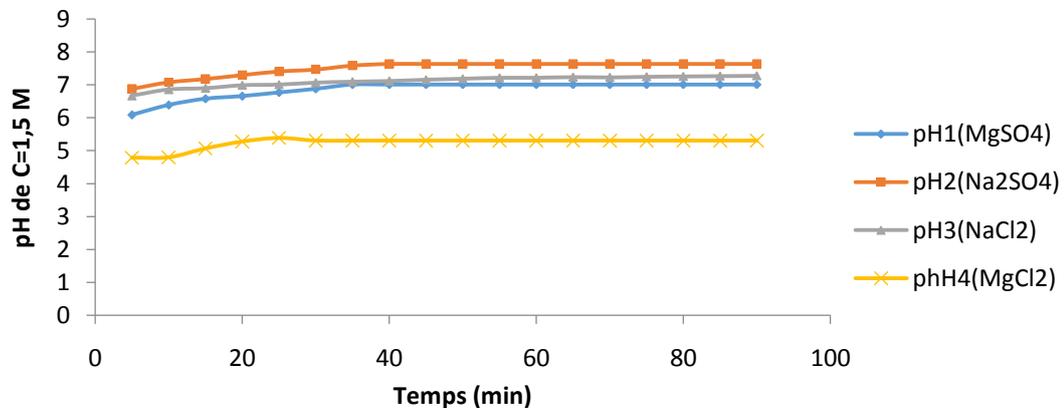


Figure IV.4.1.3 : Variation de pH des sels en fonction du temps

On observe que, le pH des sels ne varie pas au cours de temps de traitement. Ceci montre que, l'interaction entre le soluté et la surface de la membrane n'a pas d'effet sur le pH des sels.

IV.4.2. Etude de la conductivité et le taux de rétention des sels (C=0,5M, 1M et 1,5M)

Les résultats obtenus, de la conductivité et du taux de rétention des sels de concentration de 0.5M, sont regroupés dans les tableaux IV.4.2.1, IV.4.2.2. et IV.4.2.3.

Tableau IV.4.2.1 Variation de la conductivité et le taux de rétention des sels de C=0,5M à différents de temps

Conductivité des sels dans C=0.5M				Taux rétention des sels dans C=0.5M			
$\lambda_i=850\mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=1243\mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=1131\mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=924\mu\text{s/cm}$				
$\lambda_1(\text{MgSO}_4)$	$\lambda_2(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$\lambda_3(\text{NaCl})$	$\lambda_4(\text{MgCl}_2)$	TR(MgSO_4)	TR(Na_2SO_4)	TR(NaCl)	TR(MgCl_2)
800	673	759	825	5,9	45,9	32,9	10,7
805	676	790	678	5,3	45,6	30,2	26,6
808	662	794	618	4,9	46,7	29,8	33,1
786	663	814	539	7,5	46,7	28,0	41,7
674	637	798	524	20,7	48,8	29,4	43,3
641	642	792	494	24,6	48,4	30,0	46,5
616	625	807	486	27,5	49,7	28,6	47,4
617	636	831	489	27,4	48,8	26,5	47,1
609	609	814	471	28,4	51,0	28,0	49,0
622	625	838	482	26,8	49,7	25,9	47,8
604	598	816	467	28,9	51,9	27,9	49,5
622	612	845	478	26,8	50,8	25,3	48,3
593	590	823	475	30,2	52,5	27,2	48,6
613	624	829	472	27,9	49,8	26,7	48,9
577	603	831	464	32,1	51,5	26,5	49,8
581	625	865	468	31,6	49,7	23,5	49,4
559	598	847	462	34,2	51,9	25,1	50,0
584	590	870	478	31,3	52,5	23,1	48,3

Le taux de rétention des quatre sels varie de 23%, pour solution NaCl, jusqu'à 52% pour la solution de Na₂SO₄. On note une rétention importante des sels qui sont composés des ions mono et bivalent (MgCl₂, Na₂SO₄). Ceci est dû à l'effet de charge au niveau de la surface de la membrane. Les ions bivalents Mg²⁺ et SO₄²⁻ provoquent un effet d'attraction éminent des Co-ions.

Tableau IV.4.2.2 Variation de la conductivité et du taux rétention des sels de C=1M à différentes de temps

Conductivité des sels dans C=1M				Taux rétention des sels dans C=1M			
$\lambda_i=689.6$ $\mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=2658$ $\mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=895$ $\mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=578$ $\mu\text{s/cm}$				
λ 1(MgSO4) $\mu\text{s/cm}$	λ 2(Na ₂ SO4) $\mu\text{s/cm}$	λ 3(NaCl) $\mu\text{s/cm}$	λ 4(MgCl ₂) $\mu\text{s/cm}$	TR(MgSO4) %	TR(Na ₂ SO4) %	TR(NaCl) %	TR(MgCl ₂) %
552,8	3210	567	533	19,9	20,8	36,6	7,8
557,7	2630	676	537	19,1	1,1	24,5	7,1
476,3	2560	744	549	30,9	3,7	16,9	5,0
485,8	2410	789	563	29,6	9,3	11,8	2,6
444,8	2320	832	560	34,9	12,7	7,0	3,1
419	2300	845	568	39,2	13,5	5,6	1,7
441	2200	893	568	35,9	17,2	0,2	1,7
451	2140	894	568	34,6	19,5	0,1	1,7
489	2030	892	534	29,1	23,6	1,8	7,6
498	1955	868	496	27,8	26,4	3,0	14,2
517	1825	874	496	25,0	31,3	2,3	14,2
524	1747	848	496	24,0	34,3	5,3	14,2
544	1601	844	496	21,1	39,8	5,7	14,2
544	1688	837	496	21,1	44,0	6,5	14,2
561	1631	837	496	18,6	49,9	6,5	14,2
564	1624	837	496	18,2	38,9	6,5	14,2
575	1624	837	496	16,6	38,9	6,5	14,2
582	1624	837	496	15,6	38,9	6,5	14,2

On observe que la rétention diminue avec l'augmentation de la concentration des sels chlorure. Ceci est dû aux effets de charge entrainant une augmentation du potentiel d'écoulement. Ce qui facilite le passage des ions des sels à travers la membrane.

Tableau IV.4.2.3 Variation de la conductivité et du taux rétention des sels de C=1.5M à différentes de temps

Conductivité des sels dans C=1,5M				Taux rétention des sels dans C=1,5M			
$\lambda_i=856 \mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=1543 \mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=1831 \mu\text{s/cm}$	$\lambda_i=988 \mu\text{s/cm}$				
$\lambda_1(\text{MgSO}_4)$ $\mu\text{s/cm}$	$\lambda_2(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ $\mu\text{s/cm}$	$\lambda_3(\text{NaCl})$ $\mu\text{s/cm}$	$\lambda_4(\text{MgCl}_2)$ $\mu\text{s/cm}$	TR(MgSO ₄) %	TR(Na ₂ SO ₄) %	TR(NaCl) %	TR(MgCl ₂) %
608	1225	1119	970	28,97	20,6	38,9	1,8
672	1375	1247	851	21,50	10,9	31,9	13,9
708	1460	1320	730	17,29	5,4	27,9	26,1
745	1536	1391	686	12,97	0,5	24,0	30,6
761	1524	1417	624	11,10	1,2	22,6	36,8
779	1533	1464	740	9,00	0,6	20,0	25,1
760	1540	1460	740	11,21	0,2	20,3	25,1
732	1500	1510	740	14,49	2,8	17,5	25,1
732	1500	1500	740	14,49	2,8	18,1	25,1
732	1500	1528	740	14,49	2,8	16,5	25,1
732	1500	1522	740	14,49	2,8	16,9	25,1
732	1500	1584	740	14,49	2,8	13,5	25,1
732	1500	1588	740	14,49	2,8	13,3	25,1
732	1500	1657	740	14,49	2,8	9,5	25,1
732	1500	1636	740	14,49	2,8	10,6	25,1
732	1500	1684	740	14,49	2,8	8,0	25,1
732	1500	1679	740	14,49	2,8	8,3	25,1
732	1500	1728	740	14,49	2,8	5,6	25,1

Les résultats montrent que le taux de rétention diminue avec l'augmentation des concentrations des sels. L'augmentation de concentration des ions et les co-ions des sels au niveau de la surface de la membrane favorisent le passage facile des ions des sels à travers des pores du matériau.

CONCLUSION

Les rejets liquides sont de nature très variable et la législation est très sévère en termes de rejet dans le milieu naturel. Certains procédés industriels produisent des eaux dont les caractéristiques permettent des traitements connus tel que le traitement boues activées. Mais parfois les traitements conventionnels ne suffisent pas, il faut alors coupler plusieurs procédés de traitement. Les coûts d'exploitation de ces unités de traitement est loin d'être négligeable d'autant plus qu'il faut souvent traiter les sous-produits. C'est le prix à payer non seulement pour réhabiliter les processus industriels en matière environnemental mais aussi tout simplement pour contribuer à la préservation de l'environnement. Dans cette étude nous avons mis au point une membrane céramique afin de les valoriser et voir leur comportement envers les solutions colorées anioniques ou et les rejets industriels réels.

Le suivi des analyses effectuée tel que le pH, la conductivité, la rétention et la demande chimique en oxygène ont donné les résultats suivants :

- ✓ Le flux de perméance de l'eau de robinet et de rejets diminue en fonction du temps jusqu'à une valeur où il demeure stable durant le temps de traitement.
- ✓ L'étude des performances d'une membrane céramique pour la diminution de la DCO, montre l'efficacité de la membrane au traitement des effluents liquides. On constate que la réduction de la DCO est supérieure à 70% pour les deux rejets.
- ✓ Le taux de rétention de rejet des sels a atteint 40%. Par contre, il est de l'ordre de 80 à 98% en traitant les solutions colorées.
- ✓ Le pH des perméances des rejets, des colorants et des sels augmente avec l'augmentation en fonction de temps. Cette augmentation confirme les interactions entre le soluté et la membrane.

On note aussi que la charge organique initiale influe sur le flux et le taux de rétention.

Les résultats obtenus montrent que la filtration par les membranes céramiques est efficace pour l'élimination des colorants et des sels et les rejets industriels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **OLIVAUX**, 2007, livre de la nature de l'eau vient de sortie
- [2] **RAYMONDE**, 1997- Le traitement des eaux, 2 éditions, 304 p 68.
- [3] **GOMMELL** et **GURREE**, 1983 les eaux usées dans les agglomérations urbains ou rurales, Ed EYROLLES 61 boulevard saint – Germain, 249 p
- [4] **EZZIANE**, 2007 .Nova Scotie Environnements and Labour. 2007. On-site Sewage Disposal Systems Technical Guidelines.
- [5] **RODIER** et **AL**, 2005. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8 Edit. Dunode, Paris. 1383p.
- [6] **REJSEK** (2002), Analyse des eaux; aspect réglementaire et techniques, Tome I. Edition Scrérén CRDPA quitaine, Bordeaux. 71, 144p.
- [7] **REJSEK**, 2005, « Analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques » ; centre régional de documentaires techniques pédagogique d'aquitaine ;
- [8] **MATHIEU** et **PIELTAIN**, 2003, analyse chimique des sols méthodes choisies. Editions tec et doc /Lavoisier, paris, 408p.
- [9] **OMS** Directives de la qualité de l'eau de boisson Volume 2 : critères d'hygiène et documentation à l'appui Genève 1986
- [10] **M. Dosso**. Géochimie des sols sales et des eaux d'irrigation aménagement de la basse vallée de l'Euphrate en Syrie. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier de Toulouse. (1980).
- [11] **J.H.Durand**. Les sols irrigables-Etude pédologique. Agence de coopération culturelle et technique-Presses universitaires de France. (1983).
- [12] **BOURANENE** et **AL**, 2008 influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, J. Membr. Sci. 325 (2008) P 150-157.
- [13] **GROY**, 1978 et **BROWING**, 1974 techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible 1978. Méthodes Spectroscopique, Edition Masson Cie. (1974).
- [14] **J.H.Durand**. Les sols irrigables-Etude pédologique. Agence de coopération culturelle et technique-Presses universitaires de France. (1983).
- [15] **U. PAGGA, D. BROWN** « The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests » Chemosphere, 15, 4, **1986, 479-491**
- [16] **E. ZAWLOTZKI GUIVARCH** « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ».Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre**2004**.

- [17] **R. DEFOSSE**, «colorants et pigments» Techniques d'ingénieur A 3233 P:2-3
- [18] **M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ**
« Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique»,
Tome 2, 2^{ème} édition Masson, PARIS, **1982**, p : 211-222.
- [19] **K. WINNACKER, L. KUCHELER**, « Chimie organique », 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, **1968**, p:5-17
- [20] **NECHAD A**, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzgaïa, mémoire de magister, université Hassiba Benbouali-Chlef, 2009.
- [21] **BENHADDOU H**, Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV), mémoire de master, université aboubekr belkaid-Tlemcen 2014.
- [22] <http://thesis.univ-biskra.dz/1283/4/Chapitre1.pdf> 18/04/2016
- [23] https://www.google.dz/search?q=lesmembrane&bih=653&biw=1366&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjaz4i_oPLMAhUCOxoKHRfwBywQ_AUIBigB#imgcr=ZQPWMvluDPaiM%3A 10/05/2016
- [24] **CHERYAN** 1989.ultrafiltration and microfiltration handbook, technomic, Lancaster, Pa.
- [25] **AUDINOS** 1983, les membranes artificielles. Presse universitaire de France
- [26] **BOSC. F**, synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques et méso structurées à base de TiO₂ anatase, thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2004
- [27] **KABA.L**, Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite, mémoire de magister, Université Houari Boumediene - Alger, 2014
- [28] **ELKHABBAZE H**, Traitement des solutions modèles de lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL,2008.
- [29] **DJAFER.L**, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membrane à effet photo catalytique à base de TiO₂, thèse de doctorat, Université Hassiba Benbouali, Chlef, 2011.
- [30] **GEISMAR N.** :« réduction du colmatage membranaire par ozonation et filtration sur Charbon actif ». Thèse de magister, Montréal, 2011. <http://publications.polymtl.ca>. Consulté le : 19/03/2013.

- [31] **HARRLEKAS.F**, couplage des procédés Membranaire aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, thèse de doctorat, université cadi ayyad- Marrakech et l'institut national Polytechnique de lorraine,2008
- [32] **AKRETCHE D.** Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents, université houari Boumediene – Alger.
- [33] **TADDEI.C, AIMAR.P, DAUFIN.G, SANCHEZ.V**, Etude du transfert de matière lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux sur membrane minérale, 1986.
- [34] **NECHAD A**, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggaiïa, mémoire de magister, université hassiba benbouali-chalef,2009
- [35] <http://theses.ulaval.ca/archimede/fichiers/22074/ch02.html> 10, 05,2016
- [36] **BERLAND.J** et **JUERY.C**, les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Office international de l'eau SNIDE, 2002.
- [37]**CHIKHLM**, Etude de la complexations des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2008.
- [38] techniques de l'ingénieur, traité de génie des procédés, J 2790,
- [39] techniques de l'ingénieur, traité de génie des procédés, J 2796
- [40] **METAICHE.M**, Technologie membranaire, Université de Bouira, 2014.
- [41] **MAHDI.M**, Optimisation des systèmes de dessalement par osmose inverse : conception, paramètres de fonctionnement et simulation numérique, thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2006
- [42] **LAINÉ.J-M, VIAL.D, MOULART.P**, Status after 10 years of operation -overview of UF technology today, Desalination p 131, 2000.
- [43] **RAMDHANE .A**, Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nano cristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation, thèse de doctorat, université de Grenoble- France, 2014.
- [44] **Yolaine Bessiere**. Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2005.
- [45] **Jean-Marc BERLAND** et **Catherine JUERY**, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, 2002

Références Bibliographiques

[46] **J.C. Chen**, Q. Li, M. Elimelech, Adv Coll Int Sci 107 (2004) 83.

[47] **N. Xu, W. Xing, J. Shi**, Application of turbulence promoters in ceramic membrane bioreactor used for municipal wastewater reclamation, J Membrane Sci, 210 (2002) 307-313

[48] Service Communication Annemasse Agglo 2007-2010 - Sources SOGEA/Membratec -Mairie de Paris -U picardie -Fotolia - imprimé sur papier recyclé - Impression : Repro Léman

[49] Source: WEHBE N., 2008

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau

Chapitre II :

Généralités sur les procèdes membranaire

Chapitre III :

Matériels et méthode

Chapitre IV: Résultats et discussions

Conclusion

Bibliographie