



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N° D'ORDRE : M...../2011

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER
SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : Chimie et Environnement

PAR

Mr ASLI BOUBEKEUR

Traitement du lixiviat par différents types de membranes

Soutenu le 2010 devant le jury:

Président :	Mr A. Addou	Professeur	U.A.I.B de Mostaganem
Examineur :	M ^{elle} F. Abdelmalek	Professeur	U.A.I.B de Mostaganem
Examineur :	Mr B. Bestani	Maître de conférences	U.A.I.B de Mostaganem
Encadreur :	Mr A. Belouatek	Maître de conférences	C.U. de Relizane

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la valorisation (STEVA) sous la direction de monsieur **A. Belouatek** Maître de Conférences au centre universitaire de Relizane.

Je tiens vivement à remercier Monsieur **A. Belouatek** directeur de l'équipe des membranes pour son encadrement, pour ses qualités scientifiques, 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.

Je remercie Monsieur, **A. Addou** professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de présider ce jury malgré ses diverses préoccupations.

Je tiens également à remercier Mademoiselle **F. Abdelmalek** professeur à l'Université de Mostaganem et Monsieur **B. Bestani**, Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur **Chougui AEK** pour son aide précieuse tout au long de mon travail de laboratoire. Sa collaboration, ses encouragements ont permis à l'aboutissement de ce travail.

Je n'oublie pas dans ces remerciements tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail.

J'exprime aussi toute mon amitié à Zaiter Khaled, Benhalima Aek, Kaoudri Med, à qui je transmets mes remerciements chaleureux pour tous les bons moments passés ensemble.

Je ne saurais oublier dans ces quelques lignes toutes les personnes du laboratoire STEVA

SOMMAIRE

Introduction.....	1
 <i>Chapitre I : Généralité sur le lixiviat</i>	
I.1.Généralité sur le lixiviat	3
I.1. 1.Définition	3
I.1.2 Composition et évolution du lixiviat au cours du temps.....	4
I.1.3. Indicateurs chimiques dans le Lixiviat.....	7
I.2. Origine et production de lixiviats	8
I.2.1. Suivi post-exploitation	8
I.2.2. Production de lixiviats.....	9
I.3. Collecte des lixiviats.....	11
I.4. Différents traitements	12
I.4.1. Les principaux procédés.....	12
I.4.2 Intégration des procédés membranaires dans le traitement des lixiviats	13
 <i>Chapitre II : Les procédés de filtration membranaires</i>	
II. 1.Généralités sur les membranes	15
II.1.1.Définition d'une membrane	15
II.1.2. Classification des membranes	15
II.1.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation.....	15
II.1.2.2. Classification d'après la morphologie.....	16
II.1.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes	17
II.1.2.4 Classification d'après la nature chimique.....	18
II.2. Caractéristiques des membranes	19
II.2.1. La Sélectivité d'une membrane	19
II.2.2. Le seuil de coupure	19
II.2.3. Perméabilité d'une membrane (A)	19
II.3. Les procédés de filtration membranaire	20
II.3.1. Microfiltration	20
II.3.2. Ultrafiltration	21
II.3.3. Nanofiltration	21

II.3.4. Osmose inverse	21
II.4. Principes de mise en oeuvre des membranes	22
II.4.1. Écoulement frontal	21
II.4.2. Écoulement tangentiel	22
II.5. Description de l'interface membrane – solution.....	24
II.5.1. Origine de la charge de surface d'une membrane	24
II.5.2. Double couche électrique	24
II.6. Phénomènes limitant le transfert de matière	27
II.6.1. Colmatage	28
II.6.2. Polarisation de concentration	28

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Mesure des paramètres globaux.....	30
III.1.1. Mesure de pH.....	30
III.1.2. Spectrophotométrie UV-visible	31
III.1.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	31
III.1.4. Dosage des nitrites	33
III.1.5. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium.....	34
III.1.6. Spectrométrie d'absorption atomique.....	35
III.2. Application des membranes dans le traitement de lixiviat.....	36
III.3. Prélèvement de l'échantillon.....	36
III.4. Conservation des échantillons	37
III.5. Test de filtration de lixiviat par les membranes en céramique.....	37
III.5.1. Membranes céramiques	37
III.5.2. Etude de la perméabilité des membranes en céramique.....	38
III.6. Analyse de lixiviats.....	40
III.6.1. Evolution de la DCO du lixiviat à la sortie du casier.....	40
III.6.2. Tests de filtration à travers les membranes modifiées pour l'eau du robinet.....	42
III.6.2.1. Influence de la pression sur la perméabilité des membranes.....	42
III.6.2.2. Variation du flux du perméat des lixiviats	43
III.6.3. Evolution de la DCO des lixiviats.....	46
III.6.4. Evolution de la concentration des nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) en fonction du temps dans lixiviats.....	48

III.6.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage de nitrates et de nitrites	48
III.6.4.2. Etude comparative du rapport entre flux et taux d'abattement de la DCO dans les membranes MDA et MDZ pour les lixiviats L2 et L3.....	53
III.6.4.3. Rapport entre flux et taux d'abattement de la DCO dans le lixiviat L3 pour les membranes MDA et MDZ.....	56
III.6.4.4. Rapport entre flux et taux d'abattement de la DCO dans le lixiviat L3 pour les membranes MDA et MDZ.....	57
III.6.5. Etude des métaux lourds.....	58
III.6.5.1. Tests de filtration des métaux lourds.....	61
III.6.5.1.1. Le Plomb.....	59
III.6.5.1.2. Le cadmium.....	61
III.7. Etude microbiologique.....	63
III.7.1. dénombrement des salmonelles.....	63
III.7.2. Dilutions décimales	63
III.7.3. Recherche de Salmonella.....	64
III.7.4. Identification de la bactérie salmonella dans le perméat et le lixiviat L2.....	67
CONCLUSION	68

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Dans les pays en développement, l'élimination des déchets solides urbains pose des problèmes, les filières de valorisation des déchets ne sont pas encore maîtrisées et l'incinération n'est pas appropriée compte tenu de son coût assez élevé et du fort taux d'humidité des déchets. Les dépotoirs et les décharges brutes constituent ainsi, l'exutoire final des ordures dont les conditions de stockage ne répondent aucunement aux garanties nécessaires pour éviter la contamination des eaux, des sols et assurer une gestion efficace des sites.

La gestion des déchets est un problème mondial, malgré la multiplication des efforts ces dernières années le problème reste loin d'être réglé. L'Algérie génère chaque année 10 à 12 millions de tonnes de déchets ménagers [1], dont 3000 décharges sauvages. Ces dernières occupent une surface totale de l'ordre de 150 000 hectares et coûtent annuellement à l'Algérie 0,19 % du produit intérieur brut en impacts sur la santé et 0,13 % du PIB en pertes économiques (potentiel de recyclage et de valorisation non réalisés), et même si un programme des 3R (Réduire, Réutiliser, Recycler) est très recommandé, l'enfouissement demeure une nécessité dans la gestion des déchets. La raison est pour laquelle 300 centres d'enfouissement technique et décharges contrôlées sont programmés à travers le territoire national dont 90 projets sont achevés ou en voie d'achèvement.

En effet, dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des lixiviats et du biogaz chargés de substances organiques ou minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique, en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel, notamment dans l'atmosphère, les eaux souterraines et les cours d'eau. L'eau ainsi contaminée, qui constitue les résidus liquides des décharges, s'appelle " lixiviat " ou " eau de lixiviation "[2]. Si le lixiviat n'est pas en milieu fermé, il s'écoule et risque d'aller polluer les eaux souterraines ou les eaux de surface.

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

La principale limitation des traitements traditionnels réside dans la difficulté d'assurer face aux variations des caractéristiques de l'effluent brut.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectifs de valoriser les membranes à base d'argile synthétisées au niveau de notre laboratoire.

Dans ce travail, nous présenterons, dans le premier chapitre des généralités sur le lixiviat tels que l'origine, la composition ainsi que la collecte et les différents traitements utilisés pour dépolluer les eaux de lixiviation issues des centres d'enfouissement.

Le deuxième chapitre de ce mémoire, présentera un abrégé sur l'utilisation des techniques de séparation par membrane pour le traitement des effluents, comme il présentera l'origine de la charge surfacique d'une membrane et la définition des principales grandeurs utilisées en filtration membranaire.

Enfin un troisième chapitre qui présentera l'utilisation de cinq types différents de membranes dans le traitement de trois lixiviats. Il s'agit des membranes, monocouches et doubles couches, de barbotine de kaolin locale modifiées par des différents ajouts des oxydes de zirconium et d'alumine symbolisées par MMK, MMZ7, MMA7, MMK, MDZ et MDA.

Afin d'évaluer l'efficacité de ces membranes tubulaires synthétisées, des tests de filtration seront effectués sur trois différents lixiviats.

I.1 Généralité sur le lixiviat

I.1.1 Définition

Le lixiviat est défini comme étant l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement de substances minérales et organiques. Ce « jus de décharge » résulte donc de la solubilisation de composés lors de la percolation non uniforme et intermittente de l'eau à travers la masse de déchets. La genèse du lixiviat est donc la conséquence de l'infiltration dans la masse de déchets d'eaux de pluie, d'eaux de ruissellement, d'eaux souterraines (dans le cas où les déchets sont enfouis sous la nappe phréatique), mais elle est aussi due, en plus faible partie, à la présence d'humidité dans les déchets au moment de leur enfouissement [6]. Ce percolât est donc un effluent complexe caractéristique de la décharge dont il est issu. Les principaux paramètres influençant la composition du lixiviat sont la composition des déchets enfouis, leur degré de décomposition, leur taux d'humidité, leur température, le taux d'infiltration de l'eau dans les déchets, les conditions climatiques et l'âge de la décharge [7]. Malgré sa complexité, quatre groupes de polluants caractérisent le lixiviat [3, 8, 9] :

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

Les principales mesures caractérisant un lixiviat sont la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO), le Carbone Organique Dissous (COD), le pH, la conductivité, les métaux, etc... Le Tableau I.1 donne les valeurs extrêmes qui peuvent être retrouvées dans un lixiviat.

Les textes réglementaires fixent l'obligation de collecter et de traiter les lixiviats avant leur rejet dans le milieu naturel. Au cours de l'exploitation du site, la fréquence du suivi de la composition du lixiviat (DCO, DBO, pH, métaux, etc..) est trimestrielle. Les analyses réalisées sur le lixiviat permettent de suivre son évolution et d'autre part de vérifier sa traitabilité. Les procédés de traitement appliqués aux lixiviats dépendent de la nature de ces derniers. Ils sont de types biologiques pour les effluents jeunes et biodégradables (lagunage, aération etc..) et physico-chimiques pour les effluents vieux et peu ou pas biodégradables

(coagulation-floculation, électrocoagulation, oxydation, précipitation, adsorption et filtration etc....) [10-12]. L'utilisation des traitements physico-chimiques peut intervenir soit pour compléter un traitement biologique, soit pour épurer un lixiviat peu biodégradable.

I.1.2 Composition et évolution du lixiviat au cours du temps

Le lixiviat est produit tout au long de la dégradation des déchets. D'après KJELDSEN et al [14], la composition du lixiviat est une photographie de l'état de l'évolution des déchets. Bon nombre d'auteurs ont étudié la composition d'un lixiviat en phases d'acidogenèse et de méthanogenèse sur des déchets enfouis en CET classiques et n'ayant subi aucun prétraitement. Les gammes de valeurs correspondantes sont données par le tableau I.1.

Tableau I.1. Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène

Paramètres	Acidogenèse [4, 5] en mg/L (pH=4,5-7,8)	Méthanogenèse [4, 5] en mg/L (pH=6,8-9)	Acidogenèse [14] en mg/L (pH=4,5-7,8)	Méthanogenèse [14] en mg/L (pH=6,4-9)
DBO ₅	4000-68000	20-1770	500-68000	0,5-1770
DCO	6000-152000	500-8000	400-152000	1-8000
COT	1010-29000	184-2270	350-29000	14-2270
AGV	963-22414	5-146	/	/
SO ₄ ²⁻	5-1750	5-420	4-2800	1-1190
Ca	10-6240	20-600	/	/
Mg	25-1150	40-478	/	/
Fe	20-2300	1,6-280	0,1-2300	0,2-330
Mn	0,3-164	0,03-45	/	/
Zn	0,1-140	0,03-6,7	0,02-200	0,005-9
Cu	0,13	0,13	0,003-1,1	0,007-0,6
Cd	0,02	0,015	0,002-0,10	0,0001-0,9
Cr	0,13	0,090	0,01-1,5	0,0001-0,7
Ni	0,4	0,17	/	0,036-0,6
Pb	0,28	0,2	/	0,0001-1,9

Les concentrations en Acide Gras Volatil (AGV) sont très élevées en début de dégradation. Ils représentent à elles seules environ 80% de la charge organique totale contenue dans le lixiviat. HARMSSEN J [15] estime quant à lui que les AGV peuvent représenter jusqu'à 95% du

carbone organique total dans un lixiviat jeune. Des différences entre les études sont notées pour une même phase de dégradation. Des facteurs liés au site (condition d'enfouissement, climat) et aux déchets (composition, quantité) ont de forts impacts sur la production et la qualité des lixiviats [6]. C'est aussi pour cette raison que les gammes de valeurs données par chaque auteur sont larges et qu'il est difficile d'attribuer une durée à chaque étape de dégradation car les vitesses de dégradation sont très variables d'une décharge à une autre, en raison notamment des caractéristiques de chaque site. Cependant de nettes différences entre la phase acidogène et méthanogène sont observées notamment en ce qui concerne la charge organique et la teneur en métaux. Les lixiviats issus de déchets en phase méthanogène ont une charge organique plus faible que les lixiviats issus de déchets en phase acidogène. L'analyse de certains paramètres renseigne sur l'état de dégradation des déchets. Le pH et la concentration en AGV sont de bons indicateurs pour différencier la phase d'Acidogénèse ($\text{pH} < 7$) et la phase de Méthanogénèse ($\text{pH} > 7$). En ce qui concerne les métaux des concentrations plus faibles sont retrouvés dans les lixiviats en phase méthanogène. Le fer est un bon exemple de composé dont la concentration évolue avec la phase de dégradation. D'autres éléments tels que le sodium et les chlorures ne sont pas dépendants des changements de phase de dégradation [8]. En revanche, les sulfates, qui sont réduits en sulfures au cours de la Méthanogénèse, sont de bons indicateurs de cette phase.

De nombreux auteurs ont comparé la composition des lixiviats de décharges aux stades d'acidification et de fermentation méthanique [15, 16]. Ces études ont permis de suivre l'évolution de la matière organique enfouie et ont révélé que la composition des lixiviats peut être reliée à la biodégradabilité des déchets. KANG K.H et al [17] ont étudié la matière organique de lixiviats d'âges différents et il semblerait que le degré d'humification augmente lorsque l'âge de la décharge augmente. Par contre, FRANÇOIS V [18] a défini, comme indicateur de stabilisation d'un déchet, le degré d'humification de la matière organique qui le compose. LAGIER T [19] a mis en évidence que plus de 80% de la MO contenue dans un lixiviat dit stabilisé était constituée de macromolécules « type humique » avec majoritairement des acides fulviques. La seule utilisation de paramètres globaux ne suffit pas à définir l'état de stabilisation d'une décharge cependant les auteurs se réfèrent toujours aux travaux de [2, 20] qui ont proposé une classification des lixiviats selon l'âge de la décharge en utilisant des paramètres physico-chimiques globaux et notamment en introduisant la notion de biodégradabilité avec le rapport DBO_5/DCO (Tableau I.2).

Tableau I.2. Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge [2, 20]

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> à 10 ans
PH	<7	= 7	>7
DCO (g O ₂ .L ⁻¹)	>20	3 à 15	<2
Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)	Moyenne >0.3	Assez faible 0,1 à 0,3	Très faible <0,1
Concentrations en acides organiques	Forte > 80% du COD	Moyenne 20 à 30% du COD	Nulle
Charge organique	Prédominance des acides gras volatils	Réduction des acides gras volatils	Prédominance des macromolécules
Profil en GLC (chromatographie liquide sur gel)	Rareté des composés de haut poids moléculaire (PM)	Mélange de composés organiques de PM > 500Da et de faible PM	Prédominance comp. organiques de PM élevés (>5000Da)

D'après les différents paramètres donnés par MILLOT N et RAMADE F [2, 20], un lixiviat jeune âgé de moins de 5 ans se situerait encore en phase d'Acidogenèse , un lixiviat intermédiaire dont l'âge serait compris entre 5 et 10 ans correspondrait à la mise en place des phases d'acétogénèse et de Méthanogénèse ; alors qu'un déchet d'âge supérieur à 10 ans, dit « stabilisé » appartiendrait aux phases de Méthanogénèse et de maturation. Cependant la qualité du lixiviat n'évolue pas toujours de la même façon et l'âge du lixiviat n'apparaît pas comme un facteur déterminant pour définir l'état de dégradation d'un déchet. FRANÇOIS V [18] a notamment montré l'impact du type de couverture sur la vitesse de dégradation d'un déchet. Un déchet âgé de 8 ans provenant d'un site avec une couverture à base de compost a atteint un état de dégradation proche d'un déchet âgé de 20 ans provenant d'un site avec une couverture d'argile. De ce fait il est difficile d'attribuer une durée à chaque phase de dégradation car les vitesses de dégradation sont variables en fonction de la nature des déchets et du mode d'exploitation du site. MAC BEAN et all [11] estiment que la Méthanogénèse peut débiter au bout de six mois, alors que [21] pensent qu'elle peut débiter au bout d'un an et que

ADEME [12] estime que la phase de Méthanogenèse ne se met en place qu'après 10 ans d'enfouissement.

I.1.3. Indicateurs chimiques dans le Lixiviat

Les différents indicateurs chimiques utilisés peuvent être mesurés sur le lixiviat lui-même ou sur des lixiviats issus de tests de lixiviation. En plus du pH et de la concentration en AGV qui constituent de bons indicateurs de dégradation, d'autres paramètres peuvent être utilisés.

- **Le carbone organique dissous**

Le carbone organique dissous correspond à la fraction inférieure à 0,45 μm . L'hydrogène peut être utilisé pour caractériser le carbone dissous disponible pour la biodégradation dans le lixiviat et pour estimer l'impact potentiel des déchets sur l'environnement. C'est le paramètre indicateur du degré de stabilisation le plus adapté pour le compost [22]. C'est en effet le paramètre le plus facilement actif dans le compost étant donné que le carbone organique extrait de déchets frais est constitué de sucres, hémicellulose, substances phénoliques, acides aminés, peptides ou d'autres substances facilement biodégradables [23].

- **Le rapport DBO₅/DCO**

Le rapport DBO₅/DCO permet d'estimer la biodégradabilité de la matière organique [25]. (Tableau I.3). Ce ratio est généralement corrélé à l'âge des lixiviats et donc au degré d'avancement de la stabilisation du massif. Une diminution de ce rapport et donc de la biodégradabilité est observée avec l'âge du déchet [26].

Tableau I.3. Biodégradabilité et stabilité des déchets en fonction du rapport DBO₅/DCO

Rapport DBO ₅ /DCO	Biodégradabilité [2]	Rapport DBO ₅ /DCO	Stabilité [27]
>0.3	Biodégradabilité moyenne	>0.5	CSD jeune et instable
0.1-0.3	Biodégradabilité faible	0.1-0.5	CSD modérément stable
<0.1	Biodégradabilité très faible	<0.1	CSD vieux et stable

En revanche, ce paramètre n'est pas toujours fiable car les caractéristiques du lixiviat produit ne sont pas toujours représentatives de l'état de dégradation de l'ensemble de la masse de déchet.

- **L'indice SUVA**

L'indice SUVA traduit l'absorbance UV spécifique correspondant au rapport de l'absorbance UV à 254 nm sur le COD. Cet indice est caractéristique de l'aromaticité et du caractère hydrophobe des molécules organiques. Il augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire des molécules [28- 30].

- **Le rapport E4/E6**

Le rapport E4/E6 correspond au rapport de l'absorbance à 465 nm sur l'absorbance à 665 nm. L'hydrogène apporte également des informations sur l'aromaticité des molécules, leurs poids moléculaires et leur degré d'humification [31, 32]. Ce rapport diminue lorsque le poids moléculaire et le taux d'humification augmentent. L'absorbance entre 460 et 480 nm reflète la matrice organique au début de l'humification alors que l'absorbance entre 600 et 670 nm serait l'indicateur d'une matière organique fortement humifiée avec un degré élevé de groupes aromatiques et condensés [33, 35].

Une grande variété de méthodes analytiques existe, fournissant une multitude d'indicateurs physiques, biologiques et chimiques. Chaque auteur développe une technique d'évaluation de la stabilité et avec elle ses indicateurs. Il devient alors très difficile de choisir une référence parmi tous ces indicateurs. Bien souvent plusieurs paramètres sont nécessaires à la détermination de l'état de dégradation et/ou de stabilisation d'un déchet. ROBINSON H.D. & GRONOW J.R [9] ont montré en utilisant des indicateurs issus des phases solides, liquides et gazeuses. L'un des problèmes majeurs rencontrés aujourd'hui, est qu'il n'existe aucune référence et aucun document légal définissant réellement les indicateurs de stabilisation et les valeurs qui doivent être atteintes pour qu'un déchet soit considéré comme stable.

I.2. Origine et production de lixiviats

I.2.1. Suivi post-exploitation

Après fermeture du site, la production de biogaz et de lixiviat se poursuit sur de nombreuses années. Les textes réglementaires imposent aux exploitants de centre de stockage de déchets (CSD) la mise en place d'un suivi post-exploitation, aussi longtemps que la décharge est susceptible d'entraîner un danger pour l'environnement (Directive Européenne 1999/31/CE). L'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 fixe ce suivi post exploitation à une période

minimum de 30 ans. Certains auteurs estiment qu'il faut plusieurs centaines d'années pour atteindre un état dit « stabilisé » [36, 37]. Pendant cette période, l'exploitant est responsable de l'entretien, de la surveillance, du contrôle du CSD, de l'analyse des gaz, des lixiviats et des nappes d'eaux souterraines [38]. Le suivi reste relativement identique à celui réalisé pendant l'exploitation du site mais avec une fréquence d'analyses moindre, en général une analyse tous les six mois. L'arrêté du 9 septembre 1997, modifié par l'arrêté du 19 janvier 2006, donne les critères minimaux applicables aux rejets liquides dans le milieu naturel.

I.2.2. Production de lixiviats

La quantité de lixiviats produits est fonction de nombreux paramètres tels que la part de la pluie susceptible de s'infiltrer dans les déchets, l'efficacité des dispositifs destinés à éviter les apports d'eau de l'extérieur, la surface exploitée, la présence de couvertures de protection, la vitesse d'infiltration des eaux à travers les déchets, le pouvoir d'absorption ou de relargage des déchets, l'efficacité du système de drainage et d'évacuation des lixiviats.

L'évaluation des volumes de lixiviats produits peut être obtenue en faisant un bilan hydrique du site, à l'aide d'une formule dans laquelle sont entrés les paramètres relatifs aux conditions naturelles et à l'exploitation [39]:

$$P + E_D + R_1 = I + E + E_{TR} + R_2$$

Où :

- P est le volume des précipitations ;
- E_D est le volume d'eau apporté par les déchets ;
- R_1 est le volume d'eau apporté par ruissellement ;
- I est le volume de lixiviats infiltrés dans le sous-sol à travers le fond de la décharge ;
- E est le volume de lixiviats collectés ;
- E_{TR} est le volume d'eau éliminé par évapotranspiration réelle ;
- R_2 est le volume d'eau exporté de la décharge par ruissellement.

Le volume d'eau apporté par les déchets est très variable et dépend du déchet lui-même. Toutefois, les ordures ménagères ont plutôt tendance à absorber l'eau qui pénètre dans la décharge ; leur capacité de rétention, déterminée en laboratoire, se situerait entre 0,4 et 0,7 kg/kg d'ordures ménagères brutes [40] Le volume des précipitations météoriques peut être évalué à l'aide des relevés météorologiques. Une étude sur plusieurs décharges mixtes (ordures ménagères (OM) + déchets industriels (DI) a montré que E_{tr} , l'évapotranspiration,

représentait en moyenne 75 % de la pluviométrie réelle [39]. Le volume des eaux de ruissellement dépend du bassin versant concerné, des précipitations, de l'existence et de l'efficacité des dispositifs de dérivation de ces eaux hors du site.

Cette approche très conceptuelle ne rend pas totalement compte de la complexité des phénomènes réels, mais fournit des indications sur la sensibilité des systèmes au travers de l'analyse paramétrique et permet de prévoir l'évolution du système dans le temps à partir de modèles calés sur les observations de terrain.

Une étude de l'ex-Anred réalisée de 1983 à 1985 en collaboration avec les exploitants de décharges, le BRGM et l'IRH, sur sept sites français de classe I (souvent mixtes : D.I. + O.M.) a établi que la quantité moyenne de lixiviats récupérés dans les conditions techniques de l'époque était de $1\,500\text{ m}^3/\text{ha}/\text{an}$ [39] ; cela correspondait à 25 % de la pluviométrie P, soit un rapport théorique de P/4.

En réalité, les contraintes réglementaires ont fait évoluer la production de lixiviats. Lors du remplissage d'une alvéole de décharge (pendant 1 à 2 ans), la production des lixiviats due aux infiltrations des eaux de pluie est la plus importante. Une étude menée par CGEA Onyx, France déchets, l'ADEME et l'EPA a permis d'établir cette production à environ 20 % de la pluviométrie P (pouvant aller jusqu'à 30 %) pour cette première phase d'exploitation de l'alvéole, ce qui confirme le rapport de P/4 établi ci-dessus. Lors de la deuxième phase, d'une durée moyenne d'environ dix ans, les alvéoles peuvent être non couvertes, intermédiaires ou imperméables et la production de lixiviats est de l'ordre de 6,6 % de la pluviométrie. Enfin, au-delà de dix ans, la couverture définitive réduit considérablement les infiltrations d'eau et la production de lixiviats n'est plus que de 0,2 % de la pluviométrie (tableau I.4) [41].

Tableau I.4. Production de lixiviat en pourcentage de la pluviométrie

Âge de la décharge	1,5 an	10 ans	> 10 ans
Gestion de l'alvéole	En début d'exploitation (sans couverture)	En cours d'exploitation (avec, sans couverture et intermédiaire)	Fin d'exploitation (avec couverture)
Production de lixiviat (en pourcentage de la pluviométrie)	20 % (jusqu'à 30 %)	7 %	0,2 %

L'étude réalisée par les agences de l'eau montre que sur 8 sites de classe II (a priori) étanchés artificiellement en fond de casier, la quantité mensuelle de lixiviats collectée est de $177 \text{ m}^3/\text{ha}$ avec un écart type de $122 \text{ m}^3/\text{ha}$ [42]. Cette valeur moyenne correspondrait à une infiltration efficace de $212 \text{ mm}/\text{an}$ qui peut être reliée aux valeurs théoriques P/3 ou P/4 communément utilisées par les exploitants pour estimer les quantités de lixiviats à collecter.

Les bilans hydriques prévisionnels intègrent le phasage de l'exploitation, permettant ainsi de prévoir l'utilisation de la superficie et la surface optimale de chaque alvéole. On peut ainsi calculer les débits moyens et les débits de pointe pendant toute la durée de l'exploitation, mais également tout au long de la période de post-exploitation.

I.3. Collecte des lixiviats

La collecte des lixiviats se fait par la mise en place d'un système de drainage. Il est conçu pour limiter la charge hydraulique. Classiquement, le drainage des lixiviats est matérialisé par :

- Un horizon drainant constitué de bas en haut
- D'un réseau de drains permettant l'évacuation des lixiviats vers un collecteur principal.
- D'une couche drainante, d'épaisseur supérieure ou égale à 0.5 mètre .

Les lixiviats sont évacués, en général, par drainage vers le point bas du casier et évacués soit par pompage soit par écoulement gravitaire.

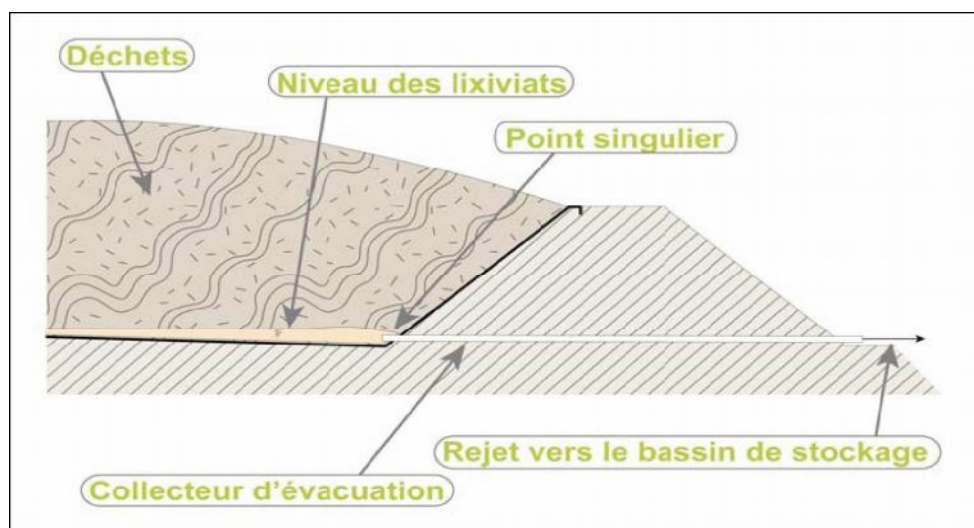


Figure I-1. Collecte gravitaire des lixiviats.

I.4. Différents traitements

Aujourd'hui il existe une large panoplie de techniques de traitement, pour la plupart issues de l'épuration des eaux résiduaires ou des eaux potables. Quatre grands groupes de procédés peuvent être définis :

_ Les traitements biologiques, qui vont agir sur la demande biologique en oxygène (DBO₅) et sur l'azote.

_ Les traitements physico-chimiques, qui vont s'attaquer à la demande chimique en oxygène (DCO).

_ Les traitements membranaires qui, outre la DCO, vont permettre de récupérer les sels et de clarifier l'effluent.

_ Les traitements de finition qui par évaporation, déshydratation, distillation ou incinération, vont réduire les rejets solides qui devront être stockés in fine en CET 1.

Pour arriver au résultat optimal, il faudra mettre en place une chaîne de traitement associant les procédés les mieux adaptés à la nature exacte du lixiviat.

I.4.1. Les principaux procédés

- **Le lagunage aéré.** Les lixiviats sont recueillis dans un bassin et brassés par une turbine qui, par injection d'air, active le travail d'une faune bactérienne. Ce procédé réduit, en deux à trois mois, la pollution azotée et organique biodégradable. Le lixiviat passe ensuite dans des bassins de décantation. Les dépôts de boues doivent être séchés et stockés en CET 1. Le lagunage ne permet pas à lui seul d'arriver à un niveau correct d'épuration.
- **Traitement sur des cultures fixées.** Fonctionnement selon le même principe que précédemment, il est plus rapide, ce qui permet de réduire le volume des bassins. D'une bonne fiabilité, il devrait se développer en association avec des traitements complémentaires.
- **Coagulation-floculation.** Elle permet d'éliminer une fraction de la pollution difficilement biodégradable (DCO dure), les MES et les éléments métalliques. La production de boues représente environ 20% du volume du lixiviat traité. Elles pourront être déshydratées avant envoi en centre d'enfouissement technique 1 (CET 1).
- **Bioréacteur à membranes.** Ce procédé associe un bassin de traitement biologique à une unité de microfiltration ou d'ultrafiltration. Au sein du bassin, les bactéries transforment la

pollution organique. La séparation entre le lixiviat dégradé et la biomasse est ensuite assurée par les membranes. L'installation est de petite dimension. Ce système permet de traiter la quasi totalité de la DBO_5 , jusqu'à 80 % de la DCO, 95 % de l'azote et la totalité des micro-organismes.

- **Ozonation.** Etant un oxydant très puissant, l'ozone permet d'éliminer la pollution organique. Il peut être associé aux ultraviolets et au peroxyde d'hydrogène. Mais l'azote minéral, les métaux lourds et les sels subsistent.
- **Osmose inverse.** Issu des techniques de dessalement de l'eau de mer, ce procédé peut compléter certains des traitements précédents, voire les remplacer, lorsque la teneur en MES des lixiviats est faible. Il concentre principalement les composés de poids moléculaire supérieur à 50, dont la DCO, les métaux et les sels. Il décolore totalement l'effluent. Les rétentats sont importants.
- **Evaporation.** Elle permet de concentrer la pollution. Il convient toutefois de maîtriser les rejets gazeux, par exemple par évaporation sous vide avec post condensation des vapeurs et récupération des distillats. Pour arriver à des prix acceptables, la chaleur peut être fournie par le biogaz émis par la décharge.
- **Evapo-incinération.** Elle s'effectue à plus haute température que la précédente ($1200^{\circ}C$), ce qui permet de réduire les rejets de gaz toxiques. On a production de poussières sèches devant être envoyées en CET. A noter que le biogaz du site doit être disponible en quantité suffisante.

I.4.2 Intégration des procédés membranaires dans le traitement des lixiviats

Devant des réglementations de plus en plus strictes en termes de rejet, les filières traditionnelles, qui dérivent du traitement des eaux usées, ont dû évoluer avec l'introduction des procédés membranaires dans la chaîne de traitement tels que des opérations de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou encore d'osmose inverse. Ainsi les nouvelles filières de traitement des lixiviats qui incluent une ou plusieurs opérations de filtration membranaire vont être présentées. La principale limitation des traitements traditionnels réside dans la difficulté d'assurer face aux variations des caractéristiques de l'effluent brut, une qualité constante de l'effluent traité associée à une productivité optimale. En effet, l'efficacité des différents traitements biologiques est faible durant la saison d'hiver, époque où la production d'effluent est

généralement maximale. Ces traitements perdent aussi en efficacité dès lors que le lixiviat se stabilise. Si l'élimination de certains polluants minéraux peut être assurée par des opérations unitaires, celle des matières organiques reste partielle et ne permet pas d'atteindre des niveaux de purification compatibles avec la législation actuelle. Par conséquent, pour assurer la qualité des rejets, le recours aux procédés membranaires est devenu fréquent.

La complexité des lixiviats de centres de stockage nécessite de mettre en place des procédés de traitement adaptables et de hautes performances épuratoires. D'où vient l'intérêt des procédés membranaires dans le traitement de ces effluents. Actuellement, le procédé le plus employé est l'osmose inverse car il permet de filtrer directement le lixiviat brut tout en respectant les normes de rejet les plus strictes. Toutefois, ce système est de plus en plus combiné avec d'autres procédés membranaires : microfiltration, ultrafiltration ou nanofiltration. Ces derniers permettent de prétraiter le lixiviat avant un traitement de finition par osmose inverse. Les lixiviats étant des effluents très chargés, les performances des procédés membranaires sont limitées, notamment par le colmatage. Un élément qui est également à prendre en compte dans une filière de traitement des lixiviats par procédé membranaire et la prise en charge et le devenir des concentrât, qui représentent de faibles volumes mais qui sont très chargés. Des améliorations technologiques permettent de favoriser la productivité de ces procédés et de limiter les phénomènes de colmatage.

Ces procédés offrent la meilleure fiabilité face à la forte variabilité qualitative et quantitative des lixiviats. Parmi eux, l'osmose inverse et la nanofiltration sont utilisées en traitement de finition, alors que la microfiltration et l'ultrafiltration interviennent davantage comme procédé de séparation de la biomasse issue d'un réacteur biologique (bioréacteur à membranes) ou encore comme étape de prétraitement. Bien souvent, seule l'osmose inverse permet de rejeter des effluents conformes aux normes actuellement en vigueur.

II. 1.Généralités sur les membranes

II.1.1. Définition d'une membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure II -1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [43]

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

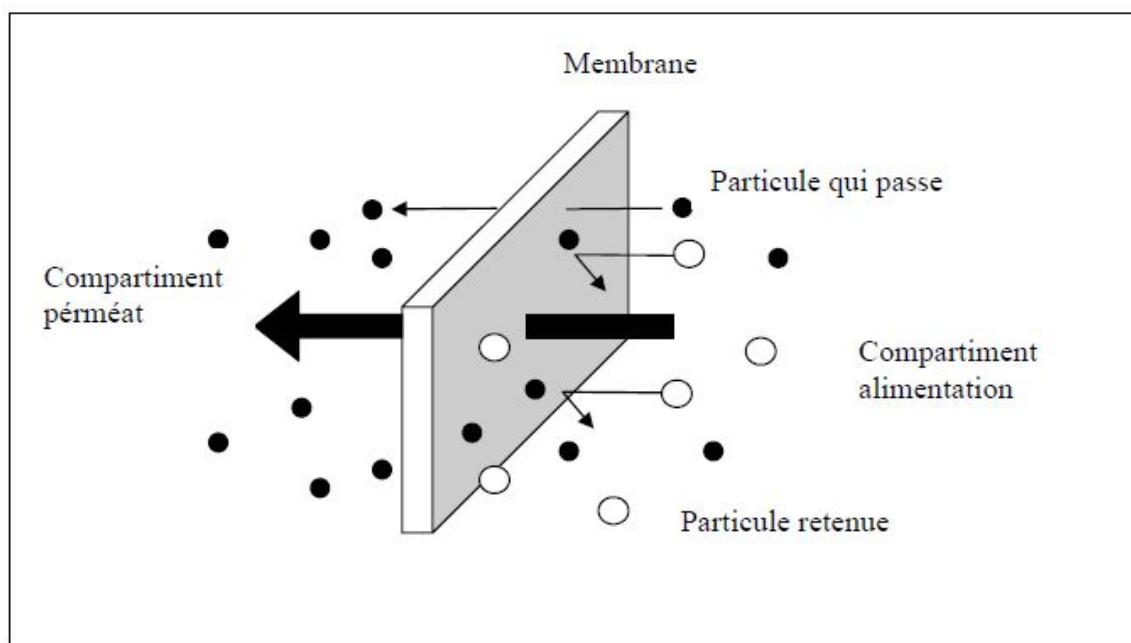


Figure II -1. Membrane sélective (adapté après Malleval et al, 1996) [44]

II.1.2. Classification des membranes

II.1.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en NF; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

Macropores – plus grands que 50 nm (MF, UF);

Mésopores – 2 à 50 nm (UF);

Micropores – plus petits que 2 nm (NF).

- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;

- Membranes échangeuses des ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

Il faut remarquer que toute la communauté scientifique ne s'entend pas sur cette classification. Par exemple, certains auteurs considèrent que les membranes d'OI sont des membranes poreuses. Il faut aussi noter que la plupart des membranes polymériques sont chargées même si leur charge est plus faible que celles des membranes échangeuses d'ions.

II.1.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);

- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);

Les membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

La peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;

La couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

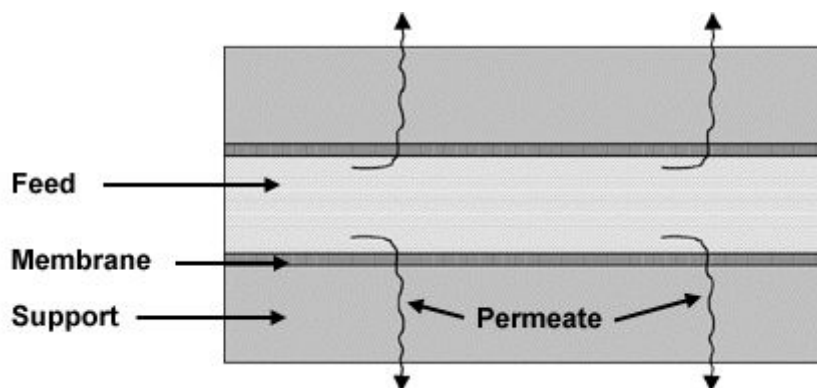


Figure II -2. Membrane composite tubulaire

II.1.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques : membranes tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3mm); fibres creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

- **Types de modules**

Les différents types de module sont [45]:

- Modules à plaques – assemblage de membranes planes et de cadres séparateurs plans ou de plaques, ainsi que de dispositifs d'amenée et d'évacuation des fluides et, éventuellement, d'électrodes. L'épaisseur des canaux d'écoulement tangentiel est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la compacité du module est de 100 à 400 m²/m³ (m² de membrane/m³ de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle;
- Modules spiralés – les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur du perméat.

Un module industriel peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1 m. Ceux-ci sont beaucoup plus compacts que les modules à plaques (700 à 1000 m²/m³);

- Modules tubulaires – comportent une ou plusieurs membranes de forme tubulaire, en général rectilignes, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV ou en acier inoxydable;
 - Modules à fibres creuses – ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions [45] de membranes tubulaires de très petit diamètre (< 2mm) appelées fibres creuses. La compacité de ces modules varie de 1000 à 10000 m²/m³.
- Les modules les plus utilisés actuellement dans le domaine de l'eau potable sont les modules à fibres creuses (UF et MF) et les modules spiralés (NF et OI).

II.1.2.4. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [45-48], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [45-48].

II.2. Caractéristiques des membranes

II.2.1. La Sélectivité d'une membrane

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 de la

substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [34]. :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \dots\dots\dots (II -1)$$

C_{SP} : concentration de la solution du perméat ;

C_{SA} : concentration de la solution d'alimentation.

Il y a deux valeurs particulières du TR (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.

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention.

II.2.2. Le seuil de coupure

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90 % par la membrane [34]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le seuil de coupure est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, le pH et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les SC rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. De plus, les SC peuvent être qualifiés comme nominal, apparent, moyen ou encore absolu [49]. Même si le caractère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique, car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

II.2.3. Perméabilité d'une membrane (A)

La perméabilité (A) 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 perméation (J_P) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = \frac{J_P}{\Delta P_m} \dots\dots\dots (II -2)$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_P) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \dots\dots\dots (II -3)$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation, dans l'équation, on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \dots\dots\dots (II -4)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane. Si l'on considère que la membrane est un milieu poreux, la perméabilité A peut être reliée à la géométrie de pore considérée (cylindre ou en feuillet) à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$\text{Pores cylindriques} \quad J_p = A \Delta P = \frac{r_p^2}{8\eta(\Delta x/A_k)} \Delta P \dots\dots\dots (II-5)$$

$$\text{Pores en feuillets} \quad J_p = A \Delta P = \frac{r_p^2}{3\eta(\Delta x/A_k)} \Delta P \dots\dots\dots (II-6)$$

Où r_p représente le rayon de pore moyen (pores cylindriques) ou la demi-largeur moyenne (pores en feuillets) des pores tandis que $\Delta x/A_k$ représente le rapport épaisseur sur porosité de la membrane.

II.3. Les procédés de filtration membranaire

II.3.1. Microfiltration

Est un procédé de séparation solide / liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension ou des bactéries.

II.3.2. 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) [50]. Le seuil de coupure est décrit par la masse moléculaire maximale des composés susceptibles de traverser la membrane pour les membranes d'ultrafiltration. Le seuil de coupure s'exprime alors en unité

de poids moléculaire, le Dalton ($1D = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cette appellation est expliquée par l'étalonnage des membranes d'ultrafiltration, qui se fait grâce à des protéines et des sucres purifiés de poids moléculaires bien connus. Par ailleurs, l'utilisation du poids moléculaire plutôt que d'une mesure métrique des pores dans l'ultrafiltration est justifiée par le fait que d'autres paramètres que la taille entrent en jeu. C'est par exemple le cas de la couche de polarisation qui est plus grande que la taille des pores. Pour passer au travers du pore, le composé doit également franchir les interactions avec la couche de polarisation.

II.3.3. Nanofiltration

Permet la séparation de composants ayant une taille voisine de celle du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à $200 - 250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont, par contre, fortement retenus [50].

II.3.4. Osmose inverse

Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant (membranes cellulaires) qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable laissant passer le solvant. La différence de concentration crée une pression, appelée Pression osmotique. Le soluté traverse alors la membrane vers la solution la plus concentrée afin de la diluer et donc équilibrer les concentrations. Dans l'osmose inverse, pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique.

II.4. Principes de mise en oeuvre des membranes

Dans cette section, nous allons décrire les deux grands types de mise en oeuvre des membranes :

- L'écoulement frontal;
- L'écoulement tangentiel.

II.4.1. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane.

Ce type de mise en oeuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres (voir Figure II -3). Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité [61]. En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est utilisé à l'échelle industrielle aussi, mais dans une proportion beaucoup moins élevée que l'écoulement tangential. Les principaux systèmes à membranes qui l'utilisent sont les systèmes à fibres creuses.

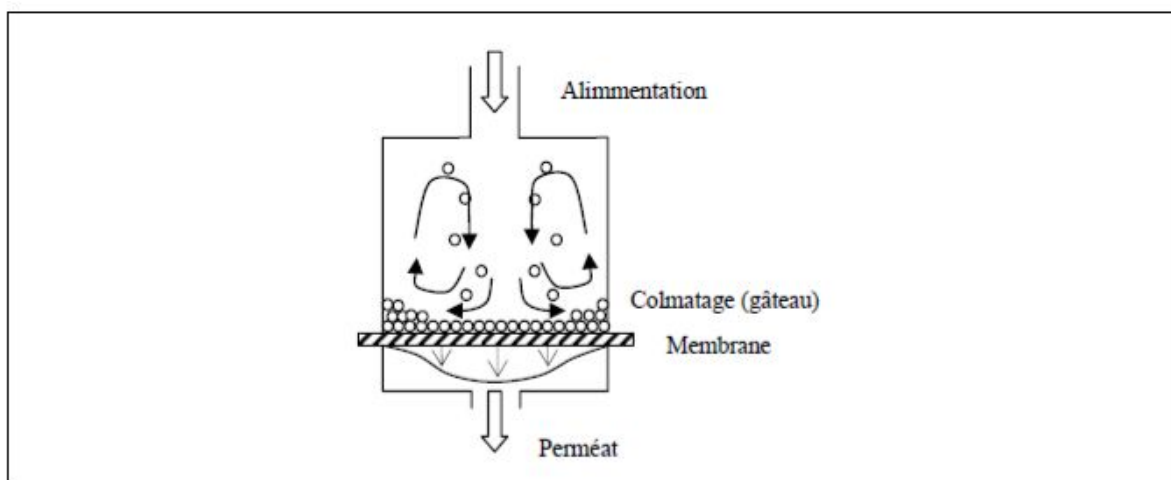


Figure II -3. Cellule de Filtration Frontale [61]

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'y s'accumulent très rapidement. En absence de courant de balayage tangential de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limitent l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane. À la Figure II-3 nous pouvons aussi observer, dans une cellule de filtration frontale, les particules retenues qui se déposent à la surface de la membrane. Les flèches indiquent les trajectoires des particules, trouvées à la fois sous l'influence du gradient de pression (d'opération) et sous l'influence des divers mécanismes de remise en suspension, discutés par la suite.

II.4.2. Écoulement tangential

Dans ce mode de mise en oeuvre, il y a deux écoulements : un écoulement à travers la membrane qui est perpendiculaire à la surface de la membrane comme en écoulement frontal et un écoulement tangential à la surface de la membrane (voir Figure II -4). Dans ce mode de

mise en oeuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentré ou rétentat). Ce mode de mise en oeuvre amène aussi à définir des canaux d'écoulement tangentiel comme étant les espaces entre les membranes (ou entre une membrane et une paroi non poreuse) où le courant d'alimentation s'écoule parallèlement à la surface des membranes et se concentre d'amont en aval en substances retenues par les membranes.

Ce type de mise en oeuvre est utilisé aussi bien à grande échelle (industrielle) qu'à l'échelle laboratoire. Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal [61].

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le coeur de l'écoulement.

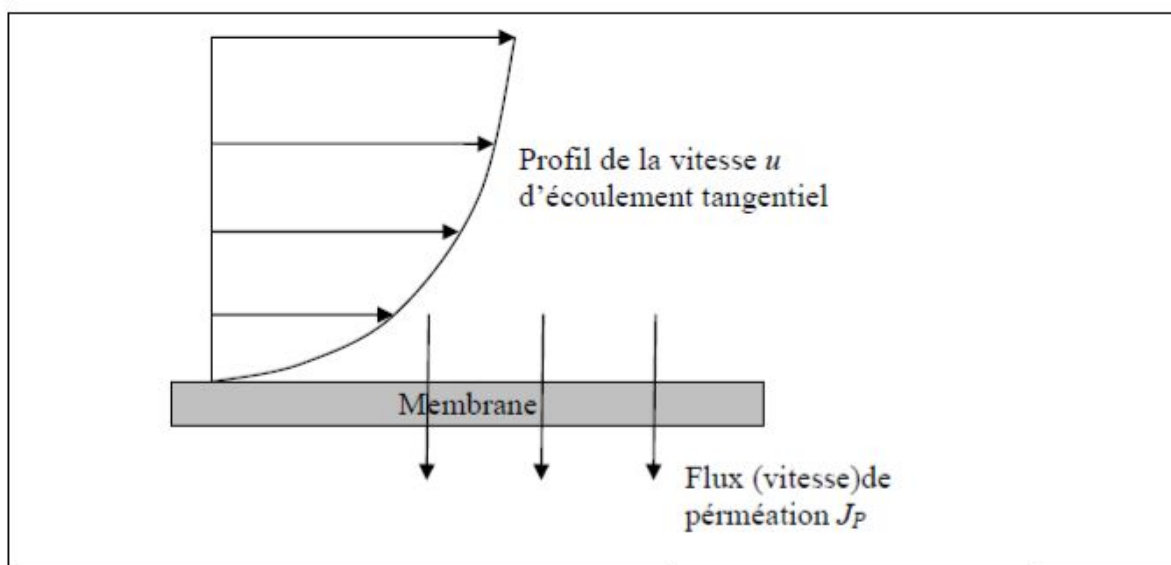


Figure II -4. Écoulement tangentiel

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets mentionnés ci avant (rétrotransport vers le coeur de l'écoulement) sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles.

Remarquons aussi que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro.

II.5. Description de l'interface membrane – solution

II.5.1. Origine de la charge de surface d'une membrane

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. L'origine de cette charge peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou des propriétés amphotères des sites de surfaces. Dans certains cas la nature amphotère des membranes en céramique peuvent mener à l'adsorption préférentielle d'un composant particulier et améliorer ainsi les rétentions [44] figure II-5 (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyelectrolytes, surfactant ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également être responsable de la charge de la surface ou tout du moins y contribuer. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane fonctionne [51].

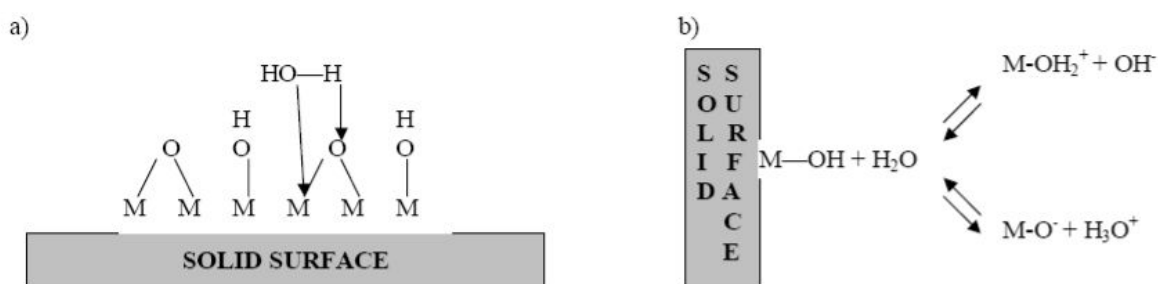


Figure II -5. Mécanisme de formation chargée extérieure. a) Formation de complexe d'Aquo. b) Comportement amphotère des oxydes métalliques [52].

II.5.2. Double couche électrique

Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influence la distribution spatiale des espèces en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à

la charge de surface attire les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une couche appelée double couche électrique (DCE). Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure de la DCE [53-56]. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (modèle GCSG) [53, 54]. Il consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse figure II-6.

- **Couche compacte**

Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [55]. Ils conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan de Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce plan correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions ions/surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits adsorbés spécifiquement [55]. Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Par conséquent, l'ion pénètre au-delà du PHE et se positionne dans le Plan d'Helmholtz Interne (PHI) figure II-6.

Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1 nm [56, 57].

- **Couche diffuse**

Le PHE marque la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre-ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur.

La longueur de Debye (κ^{-1}) est généralement considérée égale à l'épaisseur de la couche diffuse [58]. Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R T} I \right)^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (II -7)$$

Avec:

F: est la constante de Faraday; ϵ_0 : la permittivité du vide; ϵ_r : la constante diélectrique du solvant; R: la constante des gaz parfaits; T: la température et I: la force ionique de solution

donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \dots\dots\dots (II -8)$$

Où c_i et z_i sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i.

A partir de l'équation (7), on constate que l'épaisseur de la DCE est inversement proportionnelle à la racine carrée de force ionique de la solution. Le phénomène de diminution de l'épaisseur de la couche diffuse avec l'augmentation de la force ionique est désigné par le terme de compression de la DCE [50].

Le rapport du rayon de pore moyen d'une membrane (r_p) sur la longueur de Debye est appelé rayon électrocinétique (r_p / κ^{-1}). Il indique si les DCE se forment à l'intérieur des pores peuvent se développer complètement ou si au contraire elles se chevauchent (phénomènes de recouvrement de DCE [55]).

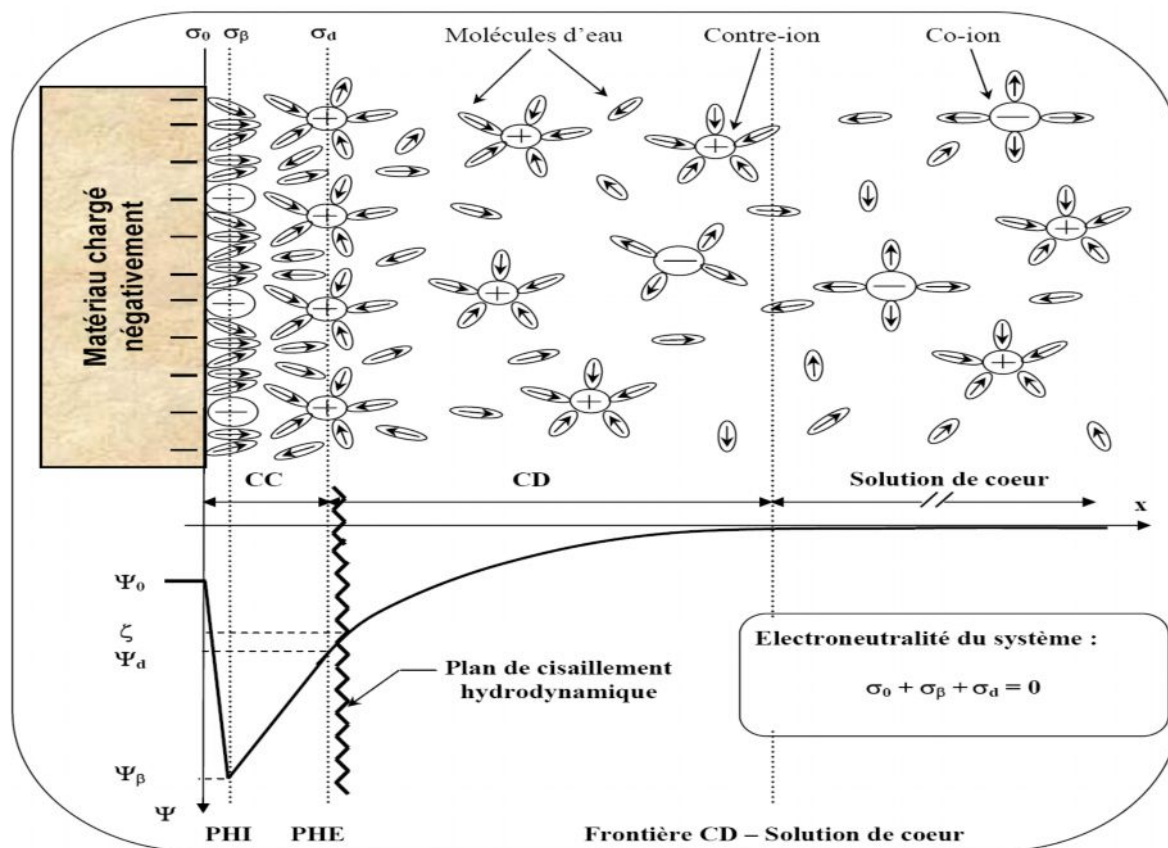


Figure II -6. Représentation schématique de l'interface solide-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.

PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; Ψ_0 : Potentiel de surface ;

Ψ_β : Potentiel au PHI ; Ψ_α : Potentiel au PHE.

II.6. Phénomènes limitant le transfert de matière

II.6.1. Colmatage

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage [59], sur les indicateurs de colmatage [60] ou sur les mécanismes de colmatage [61].

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 suivant [62, 63, 64]

- Par formation d'un gâteau figure II -7-a : il s'agit d'un empilement de particules à la surface de la membrane ; ce type de colmatage par dépôt de surface est en général réversible [62, 63] c'est-à-dire qu'il peut être éliminé par rinçages à l'eau, on réalise ce lavage à contre courant.
- Par bouchage des pores figure II -7-b: si la taille des particules est suffisamment faible par rapport à celle des pores, celles-ci vont rentrer à l'intérieur des pores et les boucher progressivement [62].
- Par adsorption (figure II-7-c): l'adsorption est un phénomène irréversible dû aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane.
- Par blocage des pores (figure II -7-d): il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane [62].

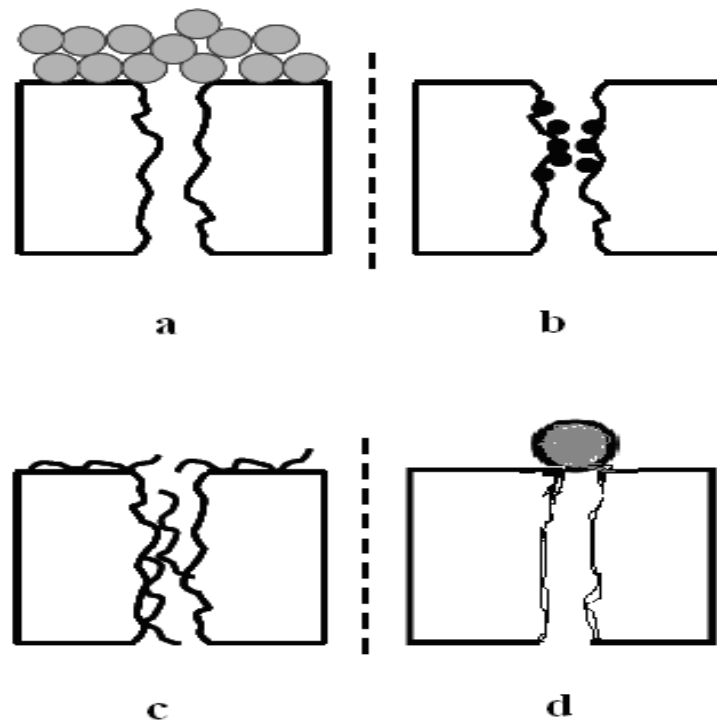


Figure II -7. Différentes formes de colmatage (a)- formation d'un gâteau, (b)- bouchage des pores, (c)- adsorption, (d)- blocage des pores.

II.6.2. Polarisation de concentration

La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés (cations mono et divalents) et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (cœur de l'écoulement). Cette couche est l'effet d'un état d'équilibre qui se forme entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétro-transport dû aux différents processus.

Pour les espèces retenues par la membrane, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le cœur de l'écoulement. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement, et plus la concentration à la surface de la membrane est élevée. Le balayage de la surface de la membrane accélère le rétro-transport et réduit donc la concentration à la surface de la membrane.

La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Cela réduit le taux de séparation observé. Cela facilite le colmatage des membranes en déplaçant les équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à un plus grand dépôt à la surface des membranes. La présence de la couche de polarisation de la concentration a aussi comme effet d'augmenter le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. La pression osmotique peut être estimée par la relation suivante [61]:

$$\Delta\Pi = \frac{\nu C_s RT}{M}$$

La pression osmotique est d'autant plus forte que la masse molaire, M , est faible et que la concentration du soluté, C_s , est élevée. À concentration égale, les solutés de faible masse molaire comme les sucres simples, les peptides ou l'urée vont exercer des pressions osmotiques beaucoup plus fortes que les solutions colloïdales. Mais dans les eaux douces de surfaces, les concentrations en sels dissous et en molécules de faibles masses molaires sont relativement faibles. L'effet osmotique ne devrait donc pas être très prononcé mais cela reste à vérifier

III.1. Mesure des paramètres globaux

Les perméats des différents échantillons sont soumis aux analyses suivantes :

III.1.1. Mesure de pH

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

III.1.2. Spectrophotométrie UV-visible

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

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

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

Avec :

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

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

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

Avec :

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

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

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

III.1.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO) [65]

Principe

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

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

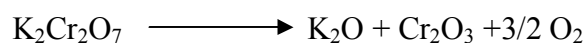
Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque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

Mode opératoire

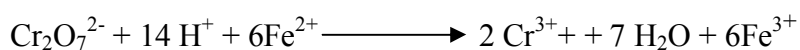
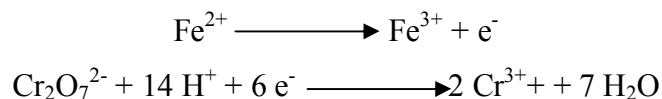
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles.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

Equations mises en jeu

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



Réactions (2) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagit lors de la réaction (1) par les ions Fe^{2+}



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé [66].

Résultats et interprétations

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

Pour l'échantillon à analyser on a un volume équivalent

Selon l'équation (1) $n \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2/3 n \text{O}_2$

Selon l'équation (2) $n \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1/6 n \text{Fe}^{2+}$

Donc $2/3 n \text{O}_2 = 1/6 n \text{Fe}^{2+}$

Donc $4 n \text{O}_2 = n \text{Fe}^{2+}$

Donc $4 m / \text{MmO}_2 = [\text{Fe}^{2+}] V$

Donc si on exprime m en mg alors $4m/1000 * \text{MmO}_2 = [\text{Fe}^{2+}] V$

Or $V \text{Fe}^{2+}$ qui a réagit avec les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ excès = $V_0 - V_1$

Donc $m \text{O}_2 = (\text{MmO}_2 * 1000 / 4) * [\text{Fe}^{2+}] * (V_0 - V_1)$ avec $\text{MmO}_2 = 32 \text{ mol.g}^{-1}$

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

la formule suivante :

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

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

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

V_0 le volume de la prise d'essai

C le titre du sel de MOHR

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

III.1.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [66]

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

Mode opératoire

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

Réactifs

- Ammoniaque pur.
- Réactifs de ZAMBELLI :
 - Acide chlorhydrique (d=1,19) 260 ml
 - Acide sulfanilique 5 g
 - Phénol cristallisé 7,5 g
 - Chlorure d'ammonium 135 g
 - Eau distillée 625 ml

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

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

- Solution mère étalon de NO_2^- à 0,23 g/l
 - Nitrites de sodium 0,345 g/l
 - Eau distillée 1000 l
- Solution fille 0,0023 g/l

Courbe d'étalonnage

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons,

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

Evaporer la solution à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 ml d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 15 ml de l'eau distillée et 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture à 415 nm.

Mode opératoire

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

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

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

III.1.6. Spectrométrie d'absorption atomique

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

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

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

III.2. Application des membranes dans le traitement de lixiviat

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

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

Dans cette partie expérimentale, nous précisons :

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

III.3. Prélèvement de l'échantillon

Les lixiviats étudiés provient du centre d'enfouissement technique de sidi Abed (EPIC TIA-PRO) à environ 10 km du siège de la wilaya de Tiaret. Ce centre qui a ouvert ces portes en janvier 2009 en remplace la décharge publique, avec une capacité de réception de 230 T/j et un casier de 90000 m³ il concerne 09 communes. Sachant qu'il a reçue plus 42000 tonnes de déchet durant l'année 2009 (sa première année de mise en marche) avec une moyenne journalière de 0.42 kg /habitant pour la commune de Tiaret. Les déchets autorisés sont compris dans la dénomination de déchets solides urbains, bien que la qualité des déchets enfouis influe sur la qualité du lixiviat d'autres paramètres ont leur rôle dans la formation du lixiviat comme la nature du drainage et la pluviométrie et pour cette raison la nous avons prélevé les lixiviats durant trois périodes différentes de l'année (Février, Avril, Mai). Les lixiviats sont récupérés à la sortie des casiers dont la quantité destinée au traitement était environ 30L par contre, le lixiviat destiné vers l'analyse sont conservés dans des flacons en polyéthylène tenus au frais pendant le

transport.

III.4. Conservation des échantillons

Ces lixiviats sont ensuite stockés au réfrigérateur à 4°C de manière à limiter toute activité biologique. Les analyses des paramètres globaux sont réalisées dès la réception des lixiviats. L'étude de la matière organique (MO) est effectuée le plus rapidement possible de manière à limiter une éventuelle évolution des effluents. En effet, le lixiviat provient d'un milieu anaérobie mais n'est ni conservé ni traité dans ces conditions, il n'est donc pas exclu que de légères transformations de la matière organique se produisent durant la phase de transport ou de stockage. Or, bien que la matière organique du lixiviat soit constituée de composés considérés comme réfractaires à l'oxydation. LAGIER T [19] a montré qu'après 15 jours de stockage au contact de l'air, le carbone organique dissous (COD) pouvait diminuer de 9%.

III.5. Test de filtration de lixiviat par les membranes en céramique

III.5.1. Membranes céramiques

Les composantes principales utilisées pour la fabrication des membranes en céramique sont des poudres inorganiques, des additifs organiques et des dissolvants. Les facteurs importants du choix de la poudre inorganique sont la dimension particulaire, la distribution et la forme des particules. Ils exercent un effet sur la distribution de la porosité, de la taille du pore et la grandeur du produit fini [71].

La figure III-1 montre les différentes configurations des tubes élaborés et traités thermiquement. Nous avons utilisé cinq différents types de membranes; il s'agit d'une membrane de barbotine de kaolin locale symbolisé par MMK, d'une membrane d'un mélange de barbotine de kaolin locale et d'oxyde de zirconium (7% en poids) symbolisé par MMZ7, d'une membrane d'un mélange de barbotine de kaolin locale et alumine (7% en poids) symbolisé par MMA7, d'une membrane à double couche composé d'une couche MMK engobé par une deuxième couche composée d'un mélange de kaolin et d'oxyde de zirconium (50% en poids pour chacun) symbolisé par MDZ et d'une membrane à double couche activé par l'engobage de deuxième couche composée d'un mélange de kaolin et d'alumine (50% en poids) symbolisé par MDA.



Figure III-1. Configuration des membranes céramiques

III.5.2. Etude de la perméabilité des membranes en céramique

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

Les tests de perméabilité sont réalisés sur les membranes modifiées par l'ajout de zirconium (7% ZrO_2) et d'Alumine (A 7%) précédemment cités et dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=300mm ; diamètre intérieur/extérieur= 13/16mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figure III-2. La filtration est de type tangentielle et la pression appliquée est de 5 bars. La solution d'alimentation est une eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 et 120min).

Le flux de perméat est donné par la relation suivante :

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \dots\dots\dots (III-4)$$

Avec :

J_P : le flux de perméat (L/hm^2) ;

Q_P : le débit de perméat (L/h) ;

S : la section (m^2) ;

Pilote de filtration

Le pilote de filtration est constitué d'un bac d'alimentation (1) d'une capacité de 20 litres et d'une pompe (2) d'aspiration et de refoulement. La solution d'alimentation passe à travers la membrane tubulaire (3) avec un débit d'entrée d'environ 500 L/h. Pour régler le débit d'alimentation, on place en aval une vanne (5) permettant de modifier la pression appliquée au membrane. Le manomètre (4) indique la valeur de la pression appliquée. Le perméat (6) récupéré est soumis à des analyses par spectrophotométrie UV-visible et par absorption atomique. La solution est ensuite recyclée dans le bac d'alimentation.

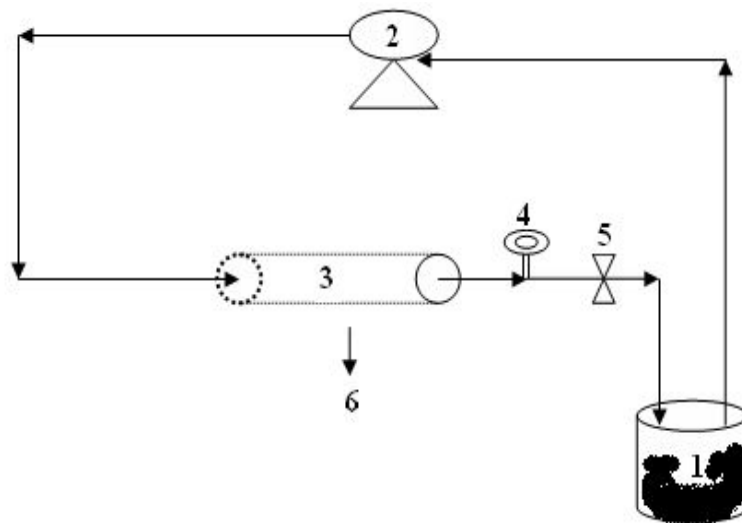


Figure III-2. Pilote de filtration [78]

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

III.6. Analyse des lixiviats

Les analyses des paramètres globaux ont été effectuées du l'arrivée du lixiviat au laboratoire. Les dates de prélèvements ont été choisies selon la pluviométrie (maximale en Février) pour la ville de Tiaret. Pour la température trois prélèvements ont été traités (Février, Avril et Mai). Les autres prélèvements ont été effectués juste pour voir la variation des paramètres globaux durant les différents jours de l'année. Les résultats des analyses obtenus pour les trois lixiviats sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III-1. Caractéristiques physicochimiques des lixiviats prélevés.

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

Les lixiviats présentent un caractère basique, la valeur du pH est de l'ordre de 8-9 ce qui montre que les lixiviats sont dans la phase méthanogènes [72]. La valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) est très loin des normes de rejet des eaux usées dans tous les lixiviats prélevés. La différence de la DCO entre les 3 lixiviats est très large et cela est dû à l'intervention des eaux pluviales. On note qu'une bonne conception de drainage réduit cette différence et par conséquent les quantités de lixiviat récupérées dans le centre d'enfouissement; par exemple un jour comme celui de la date de prélèvement du lixiviat L3 la quantité sortante du casier de ce dernier est environs 4 fois plus que celle du lixiviat L2.

III.6.1. Evolution de la DCO du lixiviat à la sortie du casier

La demande chimique en oxygène fait partie des principaux paramètres dont la mesure est imposée par la réglementation. Elle permet de déterminer la quantité de matière oxydable présente dans les lixiviats et permet d'estimer la matière organique. L'évolution de ce

paramètre au sein de chaque lixiviat a été suivie et analysé hebdomadairement pendant 04 mois (de Février jusqu'à Mai). Les résultats obtenus sont représentés par la figure III-3

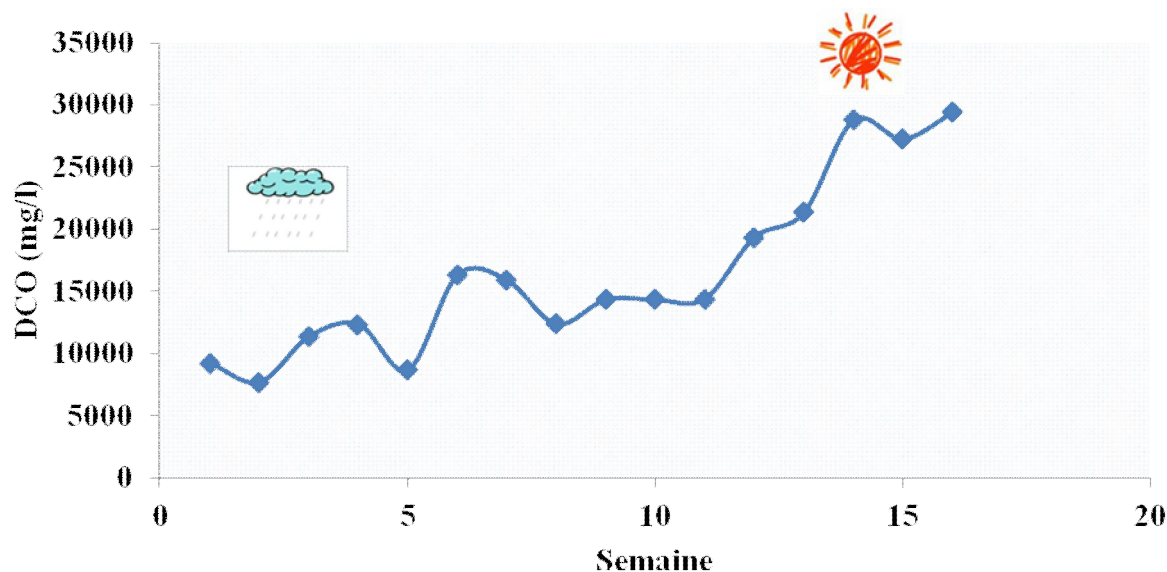


Figure III-3. Evolution de la DCO du lixiviat sortant du casier en fonction du temps

La demande chimique en oxygène du lixiviat sortant du casier est très variable et loin d'être stable. Elle débute avec une valeur de 9218 mg/L enregistré dans la première semaine de Février puis elle atteint le minimum 7680 mg/L dans la deuxième semaine. Ensuite, la DCO augmente considérablement durant les mois suivants jusqu'à une valeur d'environ de 29400 mg/L, concentration fréquemment retrouvée dans des lixiviats de moyen âge. Cette variation de concentration est expliquée par le taux de pluviométrie enregistré dans la ville de Tiaret. Sachant que ces dix derniers années on a enregistré une moyenne de plus de 55 jour de pluies par année ce qui augmente la quantité du lixiviat récupéré dans le centre d'enfouissement et complique le stockage car la quantité reconquis dépasse les capacités des bassins de stockage. Ce problème peut être évité en divisant le casier en plusieurs alvéoles avec séparation hydraulique, et d'autre part en travaillant sur des alvéoles de 5000 m² au lieu de casier de 2 ha et en restreins plus de 75% de lixiviat à traiter. Par ailleurs cette variation de la DCO rend surtout le choix de procédé à suivre dans le traitement très difficile car on ne peut pas savoir le volume et à partir de quelle charge organique nous allons entamer le traitement. Il est à noter aussi que ce changement de taux de pluviométrie rend la tâche très difficile pour la station d'épuration de la même ville.

III.6.2. Tests de filtration à travers les membranes modifiées pour l'eau du robinet

Les tests de filtration sont réalisés sur les membranes MMK, MMA7, MMZ7, MDA, MDZ. La filtration est de type tangential et la pression appliquée est de 5 bars. Les résultats de la variation de flux en fonction du temps lors de la filtration de l'eau du robinet à travers les membranes sont représentés sur la figure III-4.

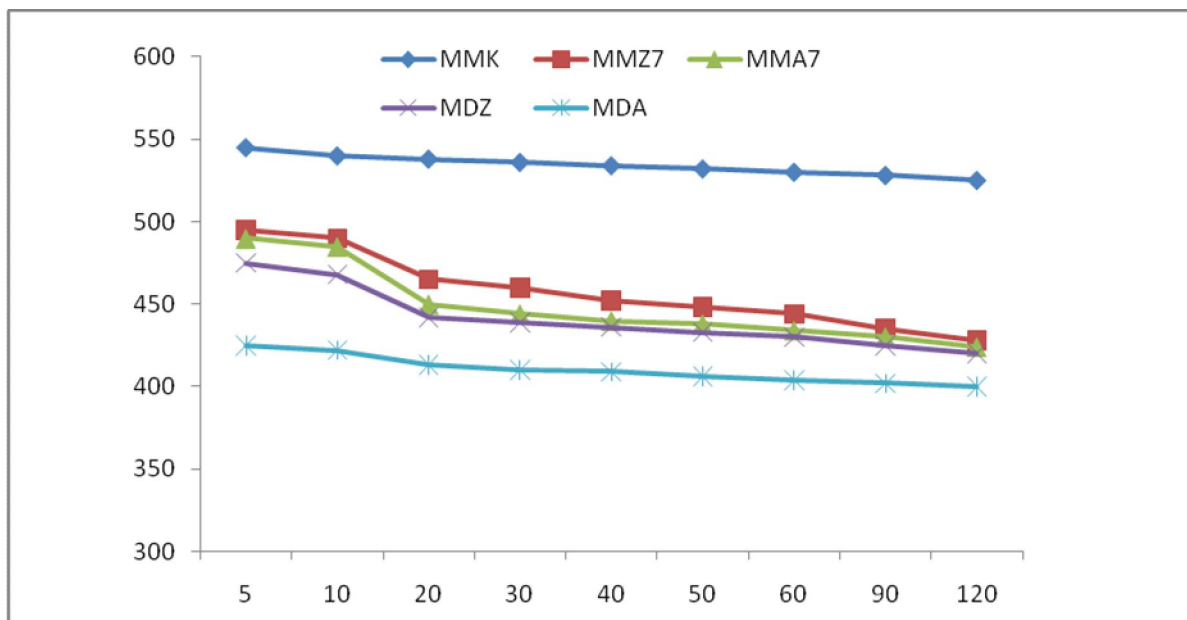


Figure III-4. Variation du flux de l'eau du robinet en fonction du temps à travers les différentes membranes

On remarque une diminution du flux du perméat de l'eau de robinet en fonction du temps de filtration pour tous les membranes améliorées puis il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. Ceci est dû à la formation d'une couche polarisante au cours du temps.

III.6.2.1. Influence de la pression sur la perméabilité des membranes

Les membranes activées sont soumises à différents tests de filtration afin d'évaluer leurs efficacité vis-à-vis des effluents liquides. Parmi ces tests, l'évolution de flux de perméat de l'eau du robinet en fonction de la pression pour différentes membranes représenté sur la figure III-5.

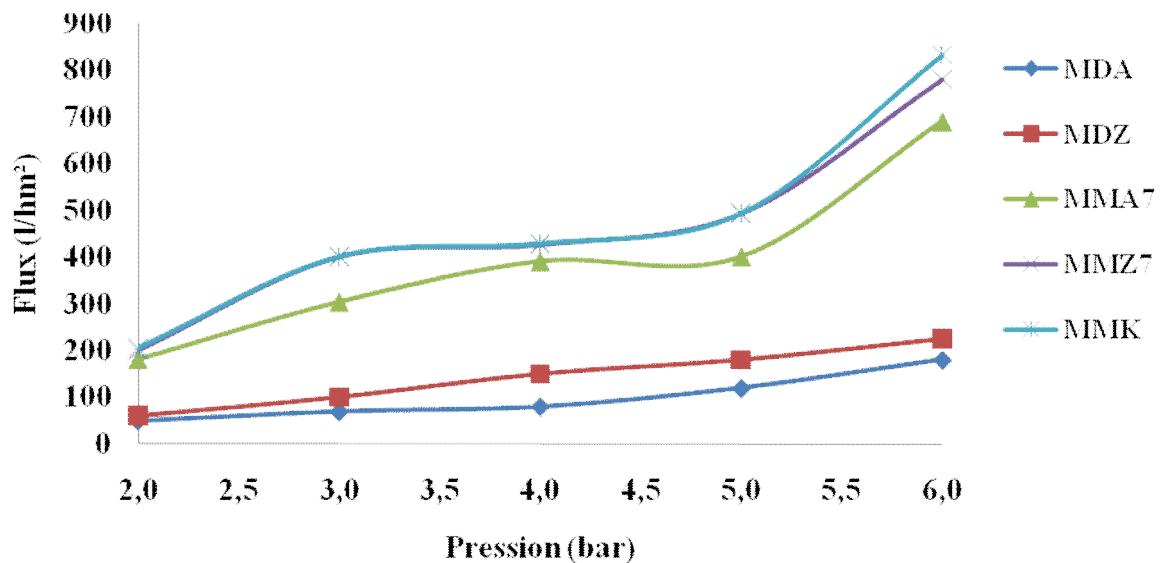


Figure III-5. Evolution du flux du perméat de l'eau du robinet en fonction de la variation de la pression des différentes membranes tubulaires

On remarque que le flux du perméat a évolué de façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers les membranes MMK et MMZ7 et MMA7 enregistrés sont respectivement de l'ordre de 205 L/h.m² et 200 L/h.m² et 180 L/h.m² à 2 bar, pour atteindre 832 L/h.m² et 780 L/h.m² et 690 L/h.m² à une pression de 6 bars. Pour les flux de l'eau à travers les membranes MDZ et MDA les valeurs enregistrées sont de l'ordre de 60 L/h.m² et 50 L/h.m² successivement à 2bar, allant jusqu'à 225 L/h.m² et 180 L/h.m² à 6 bar. Ces résultats indiquent que le rayon du pore et le rapport porosité épaisseur est plus grand pour les membranes MMK, MMZ7 et MMA7 que pour les membranes MDA et MDZ.

III.6.2.3. Variation du flux du perméat des lixiviats

La variation de flux des trois lixiviats en fonction du temps de filtration à travers les différentes membranes à 5 bar est donné par les figures III-6 III-7 et III-8.

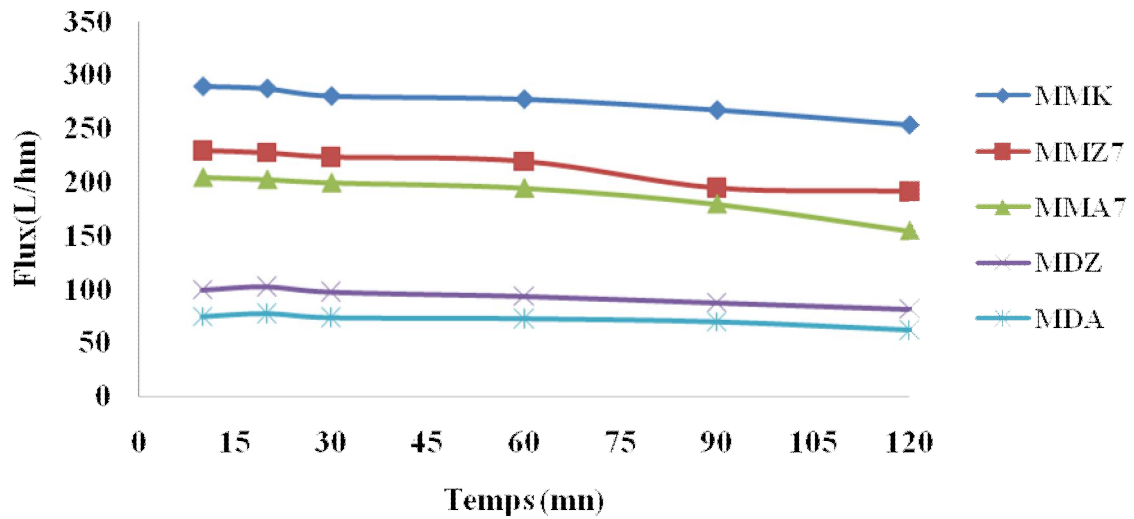


Figure III-6. Variation du flux du perméat de lixiviat L1 en fonction du temps à travers les différentes membranes pour le

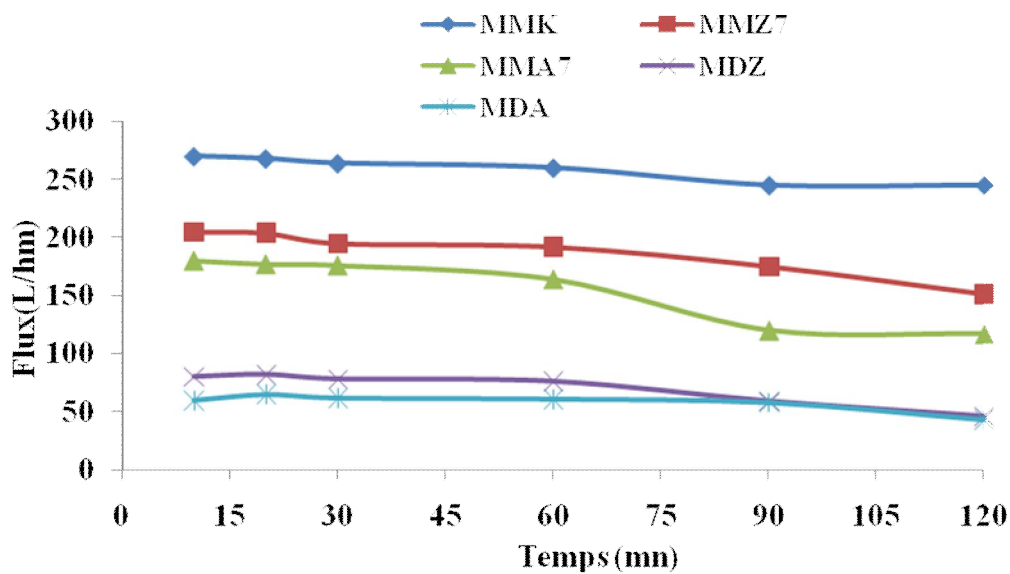


Figure III-7. Variation du flux du perméat lixiviat L2 en fonction du temps à travers les différentes membranes

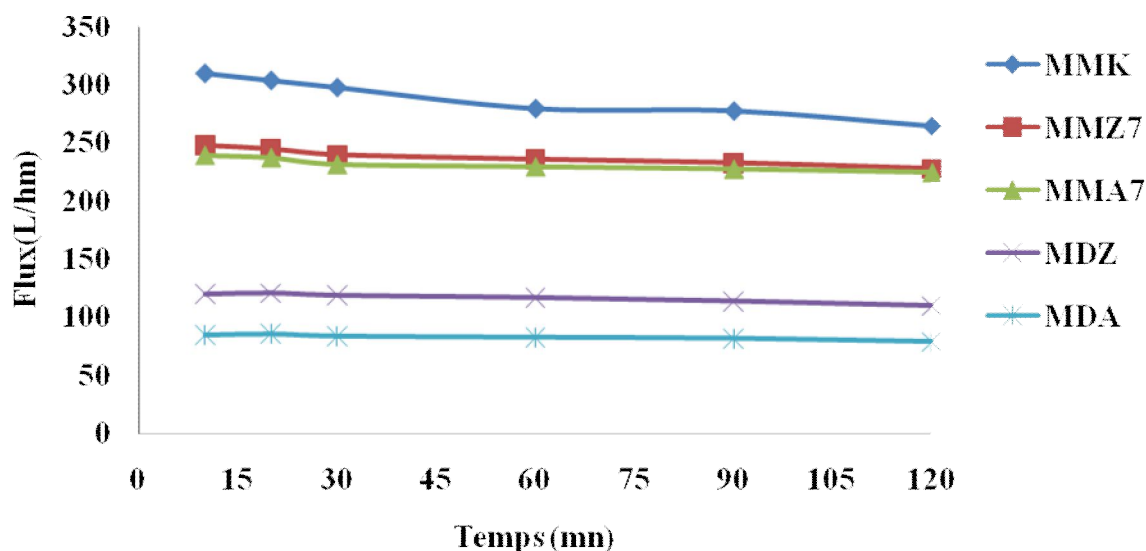


Figure III-8. Variation du flux du perméat de lixiviat L3 en fonction du temps à travers les différentes membranes

On remarque une diminution du flux en fonction du temps de traitement pour les différents types de membranes, avec une stabilité du flux à la fin de l'expérience. La chute de flux est due au colmatage des pores avec le temps.

Pour le lixiviat L3 (moins pollué par rapport aux autres lixiviats), la chute de flux étant plus importante pour la membrane MMK 45 L/hm^2 en le comparant avec les autres membranes. Tandis que, cette chute est moins considérable pour les membranes MDA et MDZ.

Par contre pour le lixiviat L2 (le plus pollué des trois lixiviats traités) les chutes de flux sont plus importantes. Elles sont de l'ordre de $17\text{-}34 \text{ L/hm}^2$ pour les membranes MDZ et MDA et de $63\text{-}54 \text{ L/hm}^2$ pour les membranes MMA7 et MMZ7. Ce qui met la membrane MDA en première position en termes de stabilité de flux, malgré que la charge organique soit quatre fois plus que pour le lixiviat L3.

La moyenne de flux de la même membrane est de l'ordre de 58 L/hm^2 pour le L2 et de 83 L/hm^2 pour le L3.

En vue générale les membranes à double couche sont plus stables que les mono couches mais ces derniers ont un flux très supérieurs aux premiers. La chute de flux est due au colmatage des pores avec le temps et donc plus les pores sont serrés plus le flux est bas mais stable. La

différence du flux du perméat entre ces membranes est essentiellement due à la différence de la taille des pores [74, 75].

III.6.3. Evolution de la DCO des lixiviats

La mesure de la demande chimique en oxygène tout long de la durée du traitement donne un aperçu sur l'élimination de la matière organique dans les trois lixiviats. Les résultats obtenus pour les différentes membranes durant 120 minutes de traitement sont représentés par les figures III-9, III-10 et III-11.

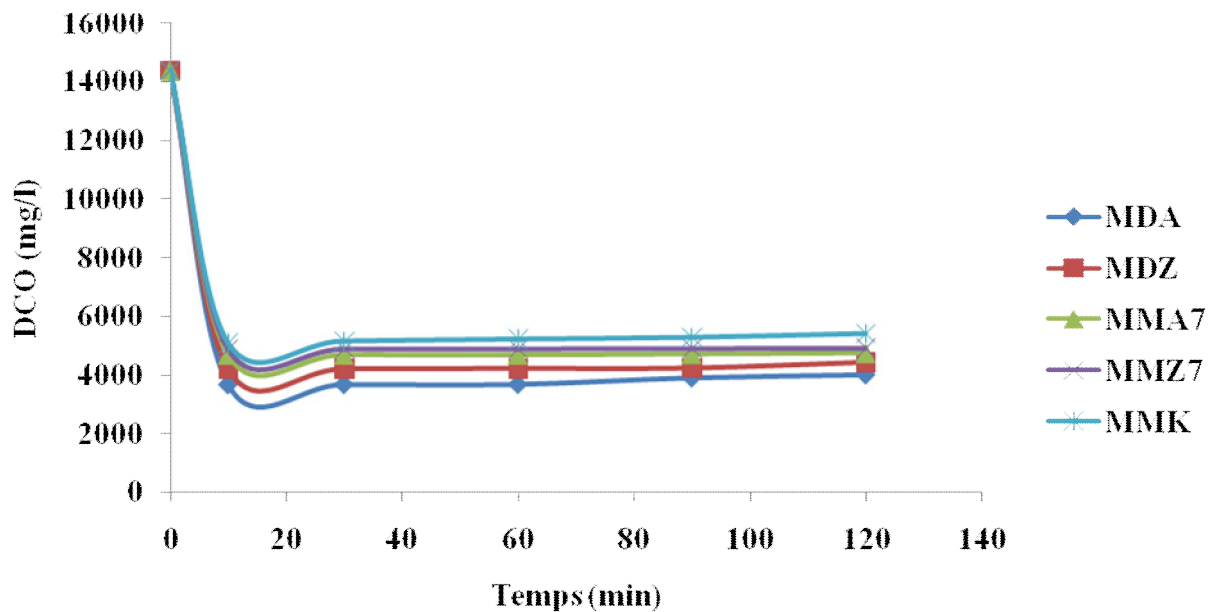


Figure III-9. Variation de la DCO du perméat de lixiviat L1 en fonction du temps à travers les différentes membranes.

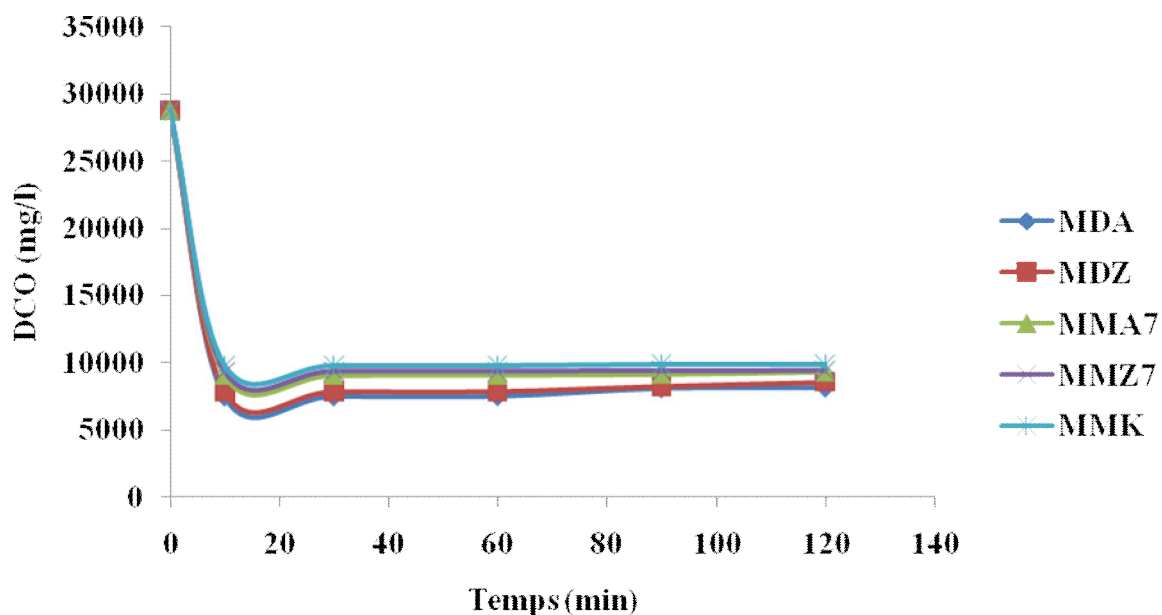


Figure III-10. Variation de la DCO du perméat de lixiviat L2 en fonction du temps à travers les différentes membranes.

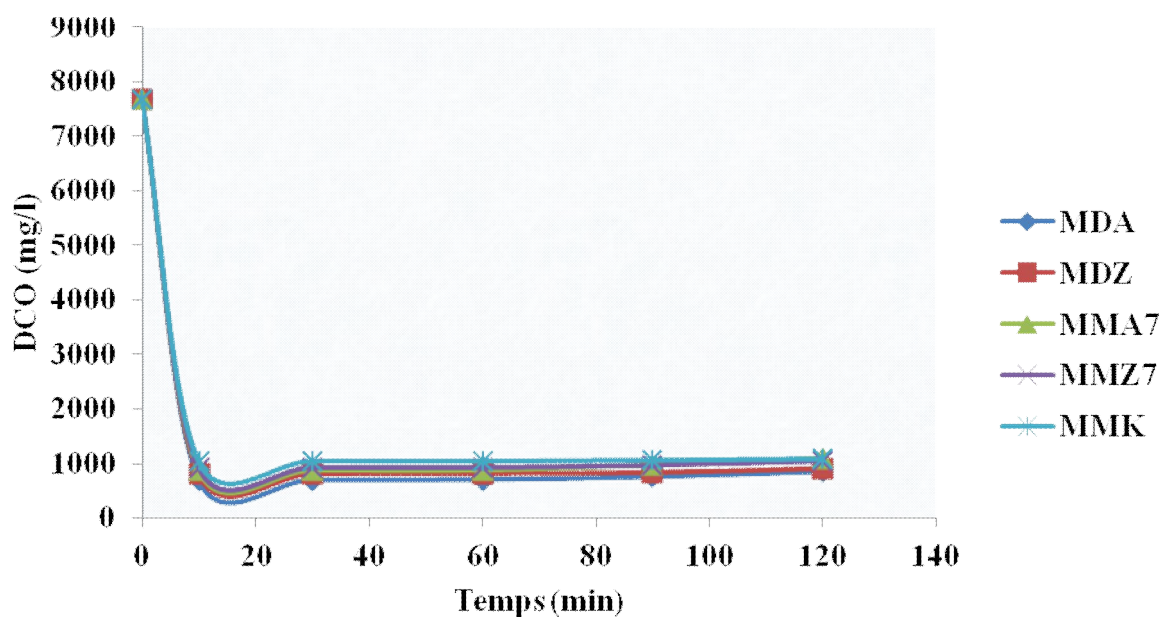


Figure III-11. Variation de la DCO du perméat de lixiviat L3 en fonction du temps à travers les différentes membranes.

On constate que la DCO diminue en fonction du temps après 10 min de traitement. La diminution de la DCO est d'environ 64.58% pour le lixiviat L1, 65.86% pour L2 et 86.32% pour L3. Au delà, les valeurs de la DCO atteignent le minimum pour les trois lixiviats. Les

valeurs obtenues sont supérieures à la gamme admissible (120mg/L) [76] et cela est dû à la charge organique initiale élevée des lixiviats traités.

Pour les membranes MMA7 et MMZ7 les moyennes du taux de réduction de DCO sont respectivement (67.32% et 65.88%) pour L1, (68.14% et 67.25%) pour L2 et de (87.62% et 86.18%) pour L3. Les deux membranes présentent une grande stabilité car la chute de taux d'abattement de DCO n'a pas atteint 2.6% pour tous les lixiviats avec léger avance de réduction pour le MMA7. Par contre, les résultats enregistrés pour le L3 sont toujours plus importants que les autres lixiviats et cela est due peut être à sa charge organique relativement réduite.

Pour les membranes MDA et MDZ les moyennes de taux de réduction de DCO sont respectivement (73.52% et 70.41%) pour L1, (73.09% et 71.78%) pour L2 et de (90.34% et 89.05%) pour L3. Ces résultats montrent que ces deux membranes sont très efficaces dans la rétention de la matière organique et cela est due à la taille de leurs pores [77] la chute de pourcentage n'a pas atteint 2.4% ce qui les rends très stable.

III.6.4. Evolution de la concentration des nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) en fonction du temps de traitement dans lixiviats

III.6.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage de nitrates et de nitrites

A partir de deux solutions mères, nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. L'analyse de ces concentrations est effectuée par spectrophotométrie visible à des longueurs d'ondes respectives de 415 nm pour le nitrate et de 435 nm pour les nitrites. Les résultats de l'absorbance en fonction de concentration sont représentés graphiquement par la figure III.12 et III.13.

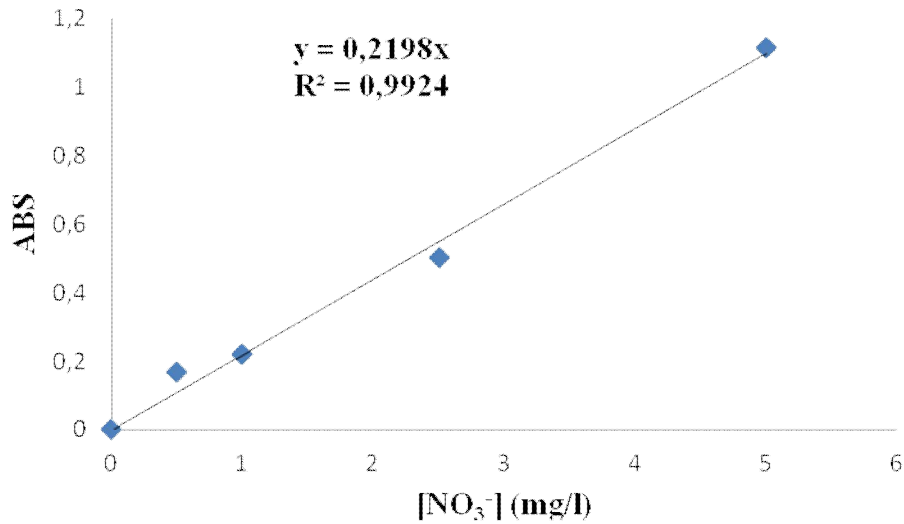


Figure III-12. Courbe d'étalonnage des nitrates

A partir de l'équation de la courbe d'étalonnage on tire les valeurs de la concentration du perméat à partir de la formule $A=0.2198C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.993$.

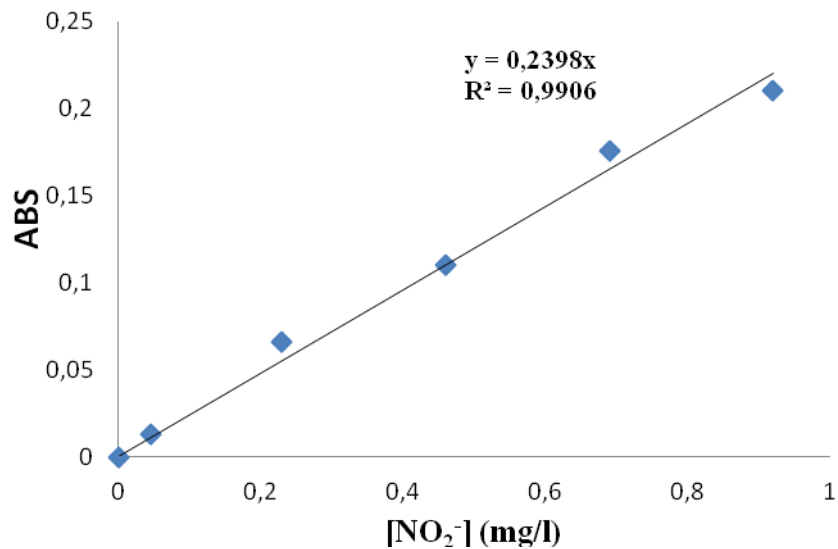


Figure III-13. Courbe d'étalonnage des nitrites

Remarque.1 : L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration des nitrites est : $A=0.2398*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.991$. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du perméat.

Des mesures de la concentration de nitrates et de nitrites ont été aussi effectuées tout long de la durée de traitement, pour voir le comportement des membranes vis-à-vis ces espèces. Les résultats obtenus pour les différentes membranes durant deux heures de traitement de nitrates et sont donnés par les figures III-14, III-15 et III-16.

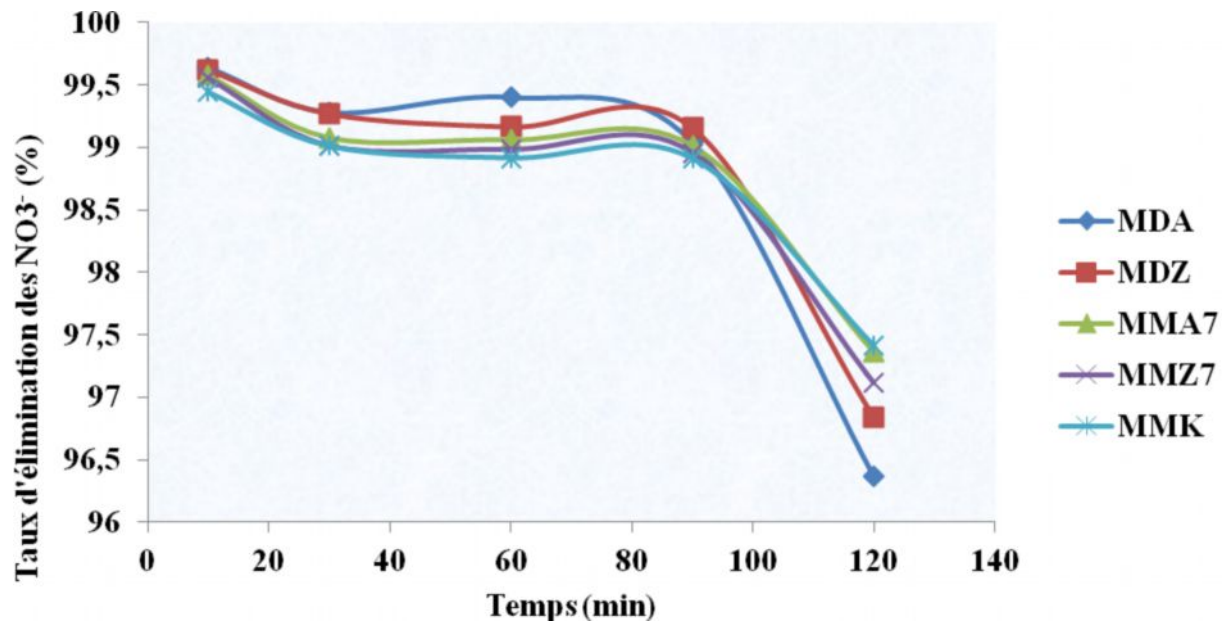


Figure III-14. Evolution de la rétention des nitrates en fonction du temps pour le lixiviat L1

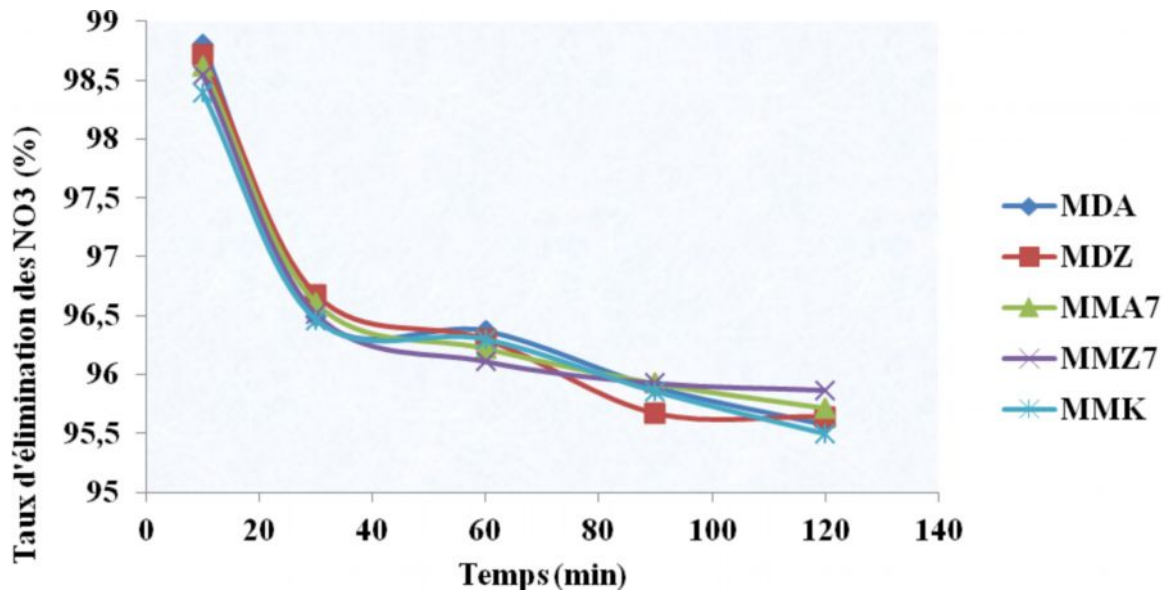


Figure III-15. Evolution de la rétention des nitrates en fonction du temps pour le lixiviat L2

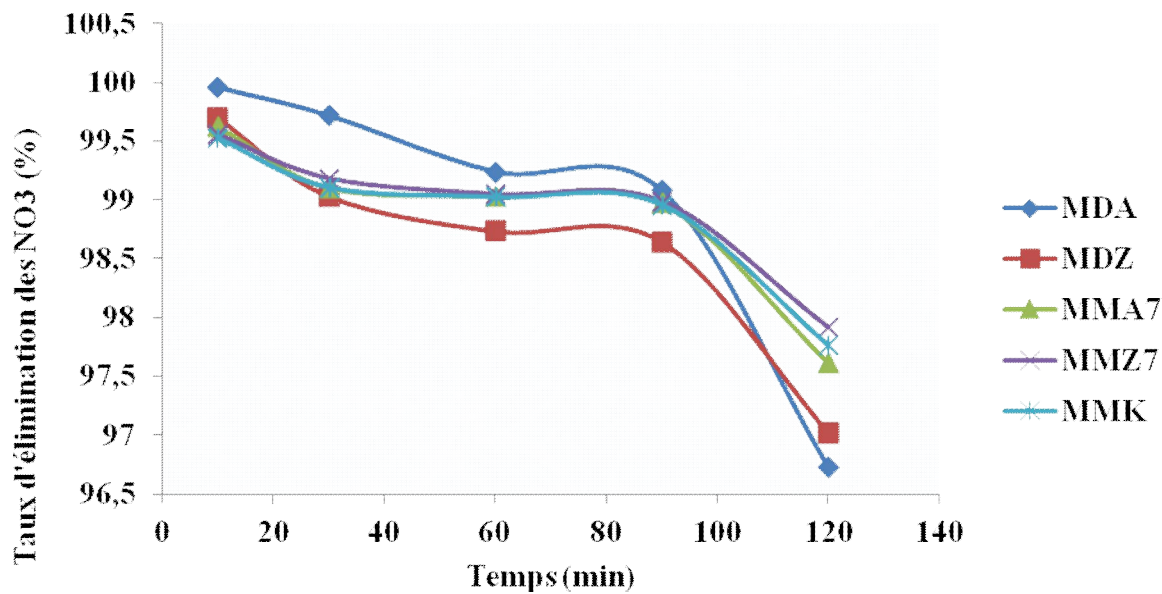


Figure III-16. Evolution de la rétention des nitrates en fonction du temps pour le lixiviat L3

La variation de la rétention de nitrites des trois lixiviats est représentée par les figures III-17, III-18 et III-19.

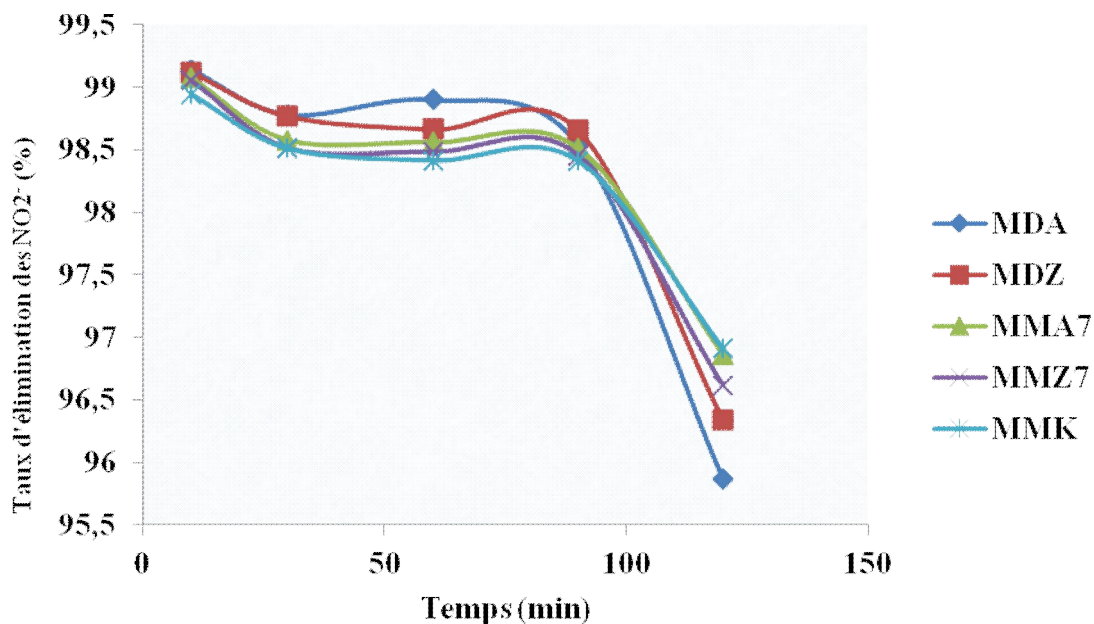


Figure III-17. Evolution de la rétention des nitrites en fonction du temps pour le lixiviat L1

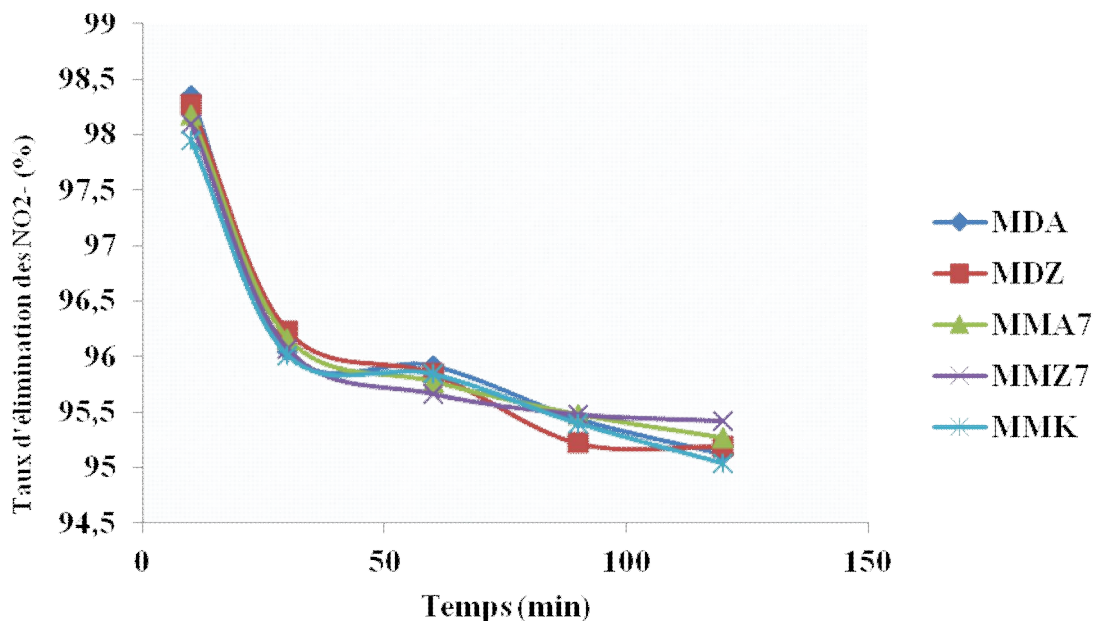


Figure III-18. Evolution de la rétention des nitrites en fonction du temps pour le lixiviat L2

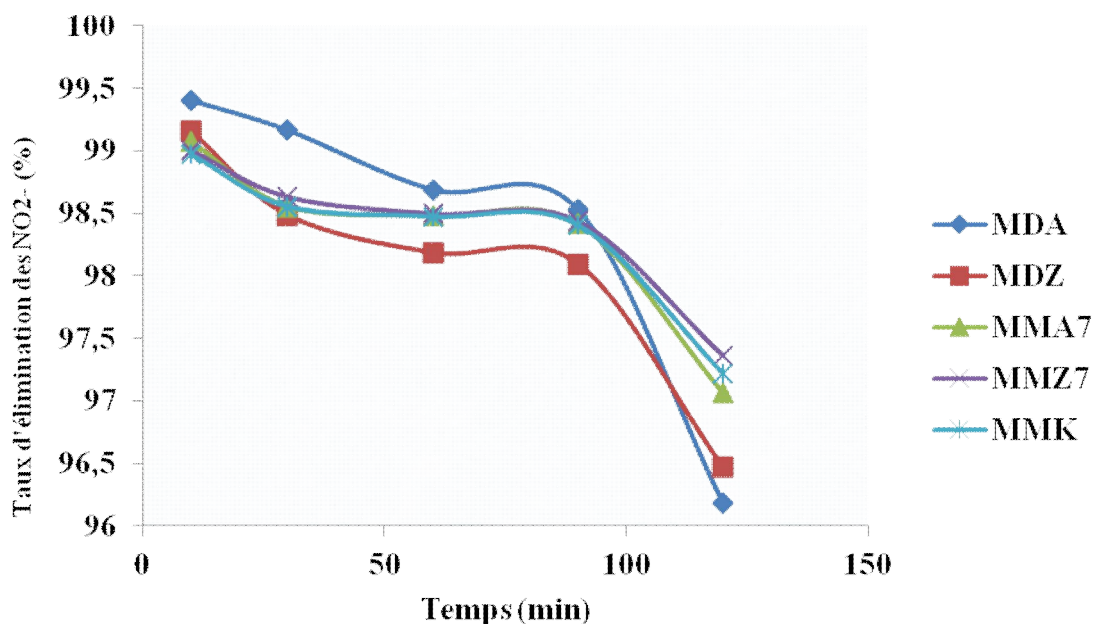
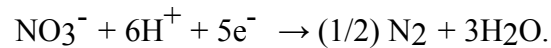


Figure III-19. Evolution de la rétention des nitrites en fonction du temps pour le lixiviat L3

D'après les résultats obtenus, les membranes ont un taux de rétention, de nitrates et nitrites, supérieur à 95% pour les trois lixiviats. Ce qui montre que la filtration membranaire est très efficace pour retenir les nitrates et les nitrites. Il est noté que les teneurs des nitrites et nitrates sont faibles et cela peut être expliqué par le pH élevé des lixiviats. Cette augmentation de pH pourrait s'expliquer par la mise en place d'une réaction de dénitrification [5] pendant laquelle la consommation de protons nécessaire pour réduire les nitrates ou nitrites en

azote moléculaire et/ou en oxyde d'azote gazeux, provoque une augmentation du pH. La réaction mise en jeu est la suivante :



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

III.6.4.2. Etude comparative du rapport entre flux et taux d'abattement de la DCO dans les membranes MDA et MDZ pour les lixiviats L2 et L3.

Les rapports entre le flux et taux d'abattement de la DCO de lixiviats (L2 et L3) en utilisant la membrane MDA, sont donnés par les tableaux III-2 et la figure III-20. .

Tableau III-2. Rapport flux et taux de réduction de la DCO pour la membrane MDA.

Temps (mn)	L2		L3	
	Red DCO L2 (%)	Flux L2 (l/hm ²)	Red DCO L3 (%)	Flux L3 (l/hm ²)
10	74,03	60	90,94	85
30	73,96	62	90,89	84
60	73,92	61	90,82	83
90	71,88	58	90,17	82
120	71,70	43	88,93	79
Chute	2,33	17,00	2,01	6,00

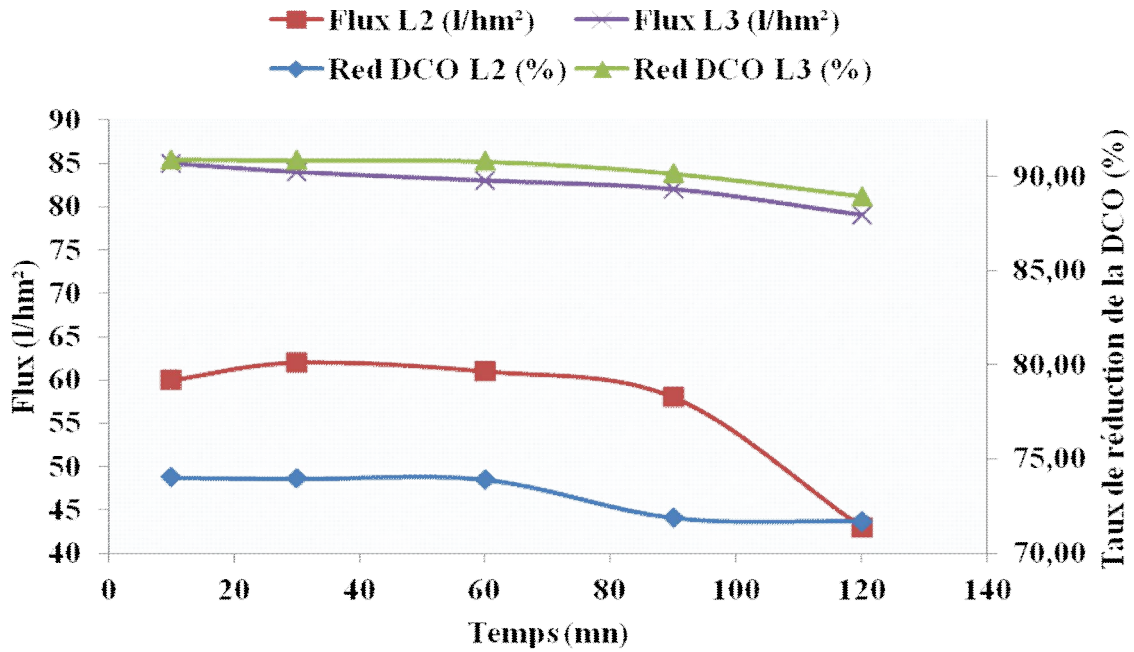


Figure III-20. Evolution du flux du perméat et des taux de la réduction de la DCO des lixiviats L2 et L3 en utilisant la membrane MDA.

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

Presque les mêmes résultats sont enregistrés en utilisant la membrane MDZ, sauf que cette dernière prend l'avantage avec un flux d'environ 12 L/h.m² qui s'avère plus de la moyenne et qui redonne l'avantage en matière d'abattement de la DCO pour la membrane MDA avec 1.31% de plus en moyenne.

Les rapports entre le flux du perméat et le taux d'abattement de la DCO pour les lixiviats (L2 et L3) traités par la membrane MDZ sont regroupés dans le tableau III-3 et la figure III-21.

Tableau III-3. Rapport de flux du perméat et taux de réduction de la DCO pour la membrane MDZ.

Temps (mn)	L2		L3	
	Red DCO L2 (%)	Flux L2 (l/hm ²)	Red DCO L3 (%)	Flux L3 (l/hm ²)
10	72,57	80	89,39	120
30	72,53	78	89,39	119
60	72,50	76	89,32	117
90	71,18	59	89,06	114
120	70,14	46	88,15	110
Chute	2,43	34,00	1,24	10,00

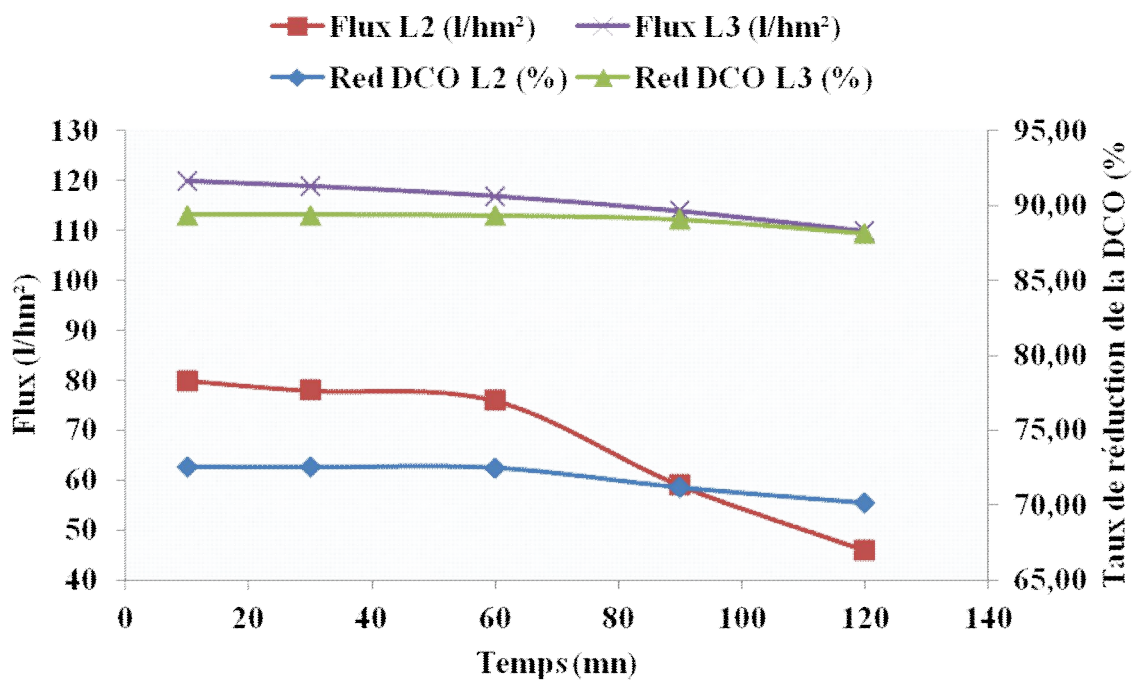


Figure III-21. Evolution du flux du perméat et des taux de réduction de la DCO des lixiviats L2 et L3 en utilisant la membrane MDZ

III.6.4.3. Rapport entre flux du perméat et taux de réduction de la DCO dans le lixiviat L2 pour les membranes MDA et MDZ :

Les tableaux III-4 et III-5 et les figures III-22 et III-23 montrent les rapports entre le flux du perméat et le taux de réduction de la DCO dans les deux lixiviats en utilisant les membranes MDA et MDZ.

Tableau III-4. Rapport Flux du perméat ,Taux Dabatement DCO pour le lixiviat L2 dans les membranes MDA et MDZ .

Temps (mn)	MDA		MDZ	
	Red DCO MDA (%)	Flux MDA (l/hm ²)	Red DCO MDZ (%)	Flux MDZ(l/hm ²)
10	74,03	60	72,57	80
30	73,96	62	72,53	78
60	73,92	61	72,50	76
90	71,88	58	71,18	59
120	71,70	43	70,14	46
Chute	2,33	17,00	2,43	34,00

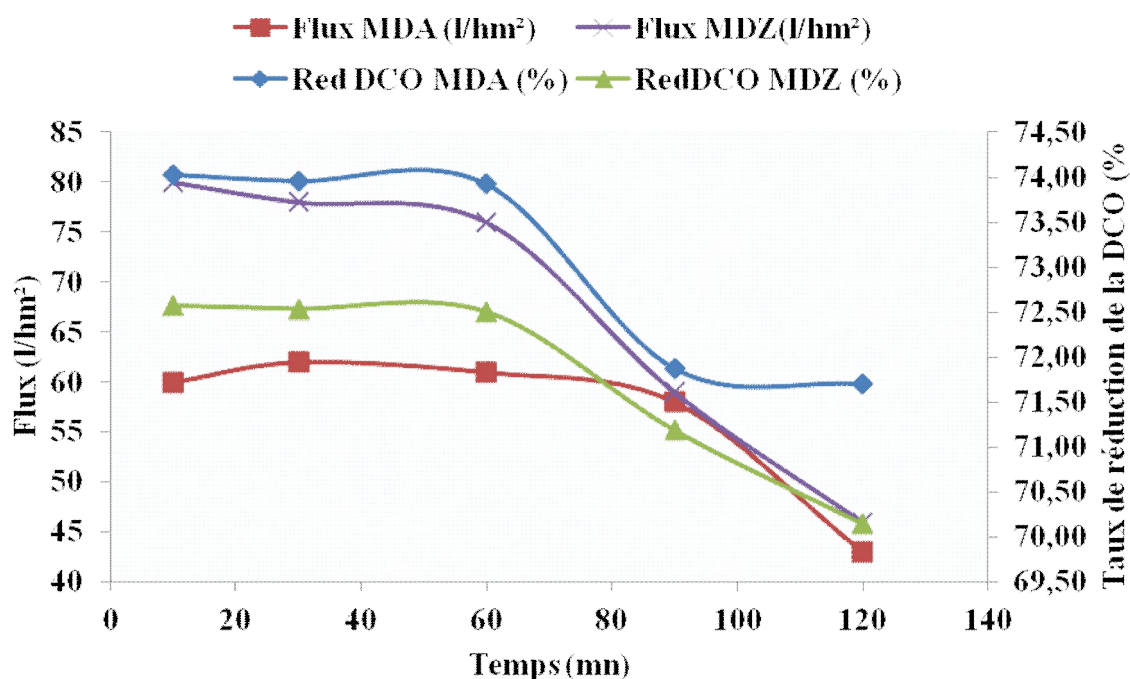


Figure III-22. Evolution du flux du perméat et des taux de réduction de la DCO du lixiviat L2 dans les membrane MDA et MDZ

On constate que la chute de taux d'abattement de DCO est accompagnée d'une chute de flux pour les deux membranes. La chute du flux, en utilisant la membrane MDZ, est plus considérable par rapport à l'utilisation de la membrane MDA. La différence de flux est plus de 17 L/h.m² en faveur de la membrane MDZ durant la première heure de traitement. La membrane MDA a montré une plus grande stabilité soit, pour le flux soit, pour le taux d'abattement de la DCO. Les résultats obtenus, n'ont pas chuté considérablement en utilisant les deux membranes.

III.6.4.4. Rapport entre flux du perméat et taux d'abattement de la DCO dans le lixiviat L3 pour les membranes MDA et MDZ

Les résultats du rapport flux de perméat et taux d'abattement de la DCO de lixiviat L3 sont donnés par le tableau III-5 et figure III-23.

Tableau III- 5.Rapport Flux du perméat ,Taux d'abattements DCO pour le lixiviat L3 pour les membranes MDA et MDZ .

Temps (min)	MDA		MDZ	
	Red DCO MDA (%)	Flux MDA (L/hm ²)	Red DCO MDZ (%)	Flux MDZ (L/hm ²)
10	90,94	85	89,39	120
30	90,89	84	89,39	119
60	90,82	83	89,32	117
90	90,17	82	89,06	114
120	88,93	79	88,15	110
Chute	2,01	6,00	1,24	10,00

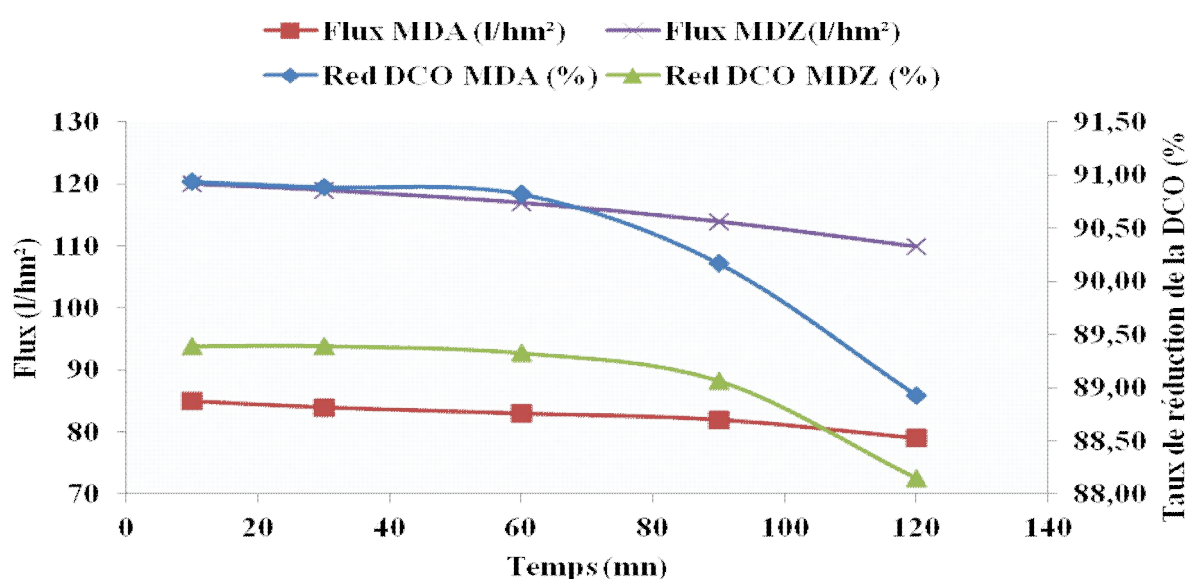


Figure III-23. Evolution du flux du perméat et des taux d'abattement des dco du lixiviat L3 dans les membrane MDA et MDZ

Pour le lixiviat L3, la membrane MDA garde sa stabilité de flux jusqu'à la fin de la durée de traitement avec une chute de flux de l'ordre de 6 L/h.m² et de taux d'abattement de la DCO de 2.01 %. Par contre pour la membrane MDZ la chute de flux est de 10 L/h.m², mais son flux reste plus élevé que celui de la membrane MDA qui d'environ 33 L/h.m². Cette différence en moyenne de flux entre les deux membranes entraîne une différence de taux d'abattement de la DCO (1.29%). Ce qui favorise, le traitement de lixiviat.

En général on note que :

La charge organique initiale influe sur le flux, le taux de la rétention et la stabilité des deux membranes. Les membranes changent de comportement en traitant les différents types de lixiviats ; une membrane efficace pour un lixiviat n'est pas forcément la meilleure membrane à choisir pour le traitement de lixiviat pouvant être moins ou plus pollué.

Ceci est dû au phénomène de répulsion électrostatique entre la membrane chargée négativement et les co-ions. D'après J. M. M. Peeters et all [73] la rétention en sel élevée, est due à:

- sa concentration en solution (et donc la concentration en sel) est faible,
- la densité de charge de la membrane est élevée,
- la valence du co-ion est importante,
- la valence des contre-ions est faible.

On constate généralement d'après les résultats que la rétention des MO est faible à cause de sa concentration élevée, la taille des pores et la charge non homogène des ces membranes.

III.6.5. Etude des métaux lourds

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

Les éléments métalliques peuvent être répartis selon deux grandes catégories. La première réunit tous les éléments présents à l'état de trace mais indispensables à la vie des organismes [67, 68]. Si ces éléments sont en trop faible concentration dans le milieu, des phénomènes de carence peuvent s'observer chez les organismes vivants.

Ainsi, un manque de fer peut être à l'origine d'une diminution du développement hytoplanctonique [69, 70]. En revanche des teneurs trop importantes, peuvent avoir l'effet inverse et rendre ces éléments toxiques. Ces éléments sont communément rassemblés sous le terme d'oligo-éléments. On distingue ainsi dans cette catégorie les éléments suivants : Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn.

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

La rétention des métaux lourds par ces membranes est examinée en filtrant les trois lixiviats prélevés. La présence des métaux lourds dans les perméats a été déterminée par une spectrométrie d'absorption atomique Aurora AI 1200.

III.6.5.1. Tests de filtration des métaux lourds

Les concentrations des cations Cd^{2+} et Pb^{2+} ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Des mesures du pH ont été effectuées utilisant un compteur pH model PHSJ-3F. Un conductimètre model DDSJ-308A, a été employé pour mesurer la conductivité du perméat. Les résultats de la variation du taux d'élimination des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} du lixiviat L2 sont données par les figures III-24 et la figure III-25.

III.6.5.1.1. Le Plomb

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

Le plomb est principalement produit par les fumées des fonderies, des incinérateurs et des gaz d'échappement des véhicules utilisant du carburant à plomb tétraéthyle. C'est aussi un des composants des batteries de voiture. Il est transporté par ruissellement direct et cours d'eau vers le littoral et par voie aérienne jusqu'au milieu de l'océan. La teneur des effluents industriels est limitée à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ [49]. La production de polluants par km d'autoroute est révélatrice ($0,24 \text{ kg.km}^{-1}.\text{jour}^{-1}$). Actuellement, la quantité de plomb dans l'environnement a beaucoup diminué avec l'introduction des carburants sans plomb.

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

▪ Taux de rétention de Plomb

Les résultats de la variation du taux d'élimination des ions Pb^{2+} , sont regroupés dans le tableau III-6 et la figure III-36 montrent successivement les résultats de la filtration de la solution du Pb^{2+} à travers les différentes membranes.

L'équation suivante donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du Plomb est : $A=593.69*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.9973$. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration du plomb dans le perméat.

Tableau III-6. Evolution de la concentration du plomb

Temps (min)	Concentration du plomb (mg/L)				
	MDA	MDZ	MMA7	MMZ7	MMK
0	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
10	00	00	0,002	0,007	0,01
30	00	00	0,005	0,01	0,03
60	00	00	0,01	0,01	0,05
90	00	00	0,01	0,08	0,06
120	00	00	0,03	0,05	0,08

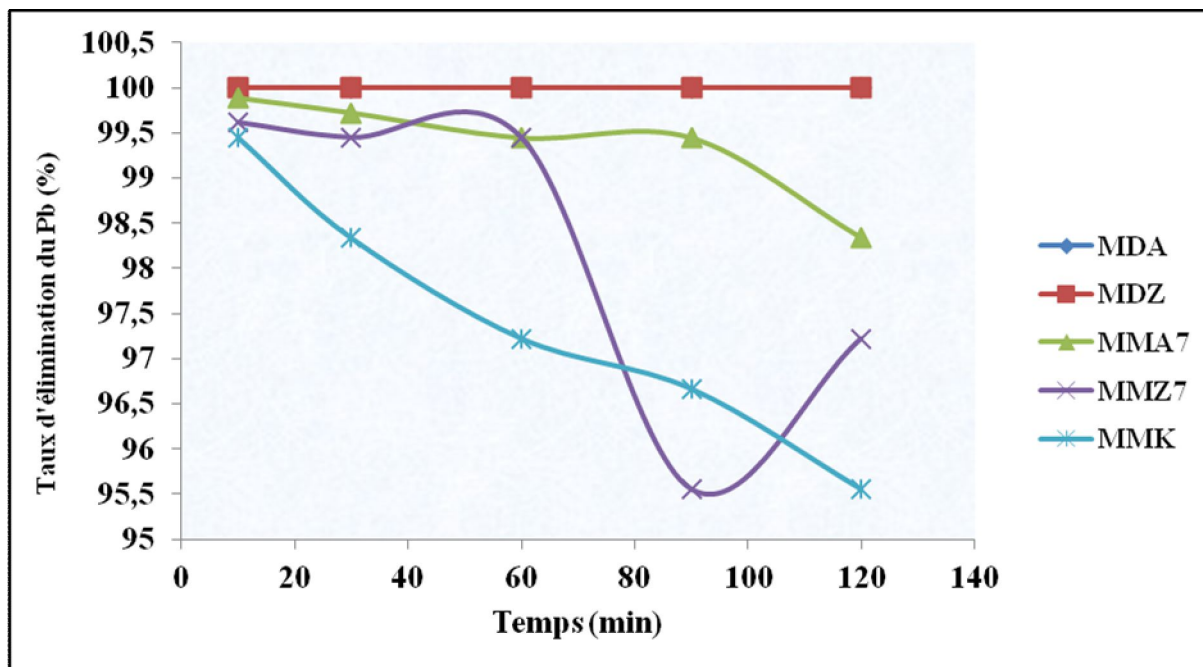


Figure III-24. Variation de la rétention de Plomb en fonction du temps

III.6.5.1.2. Le cadmium

Lorsque des concentrations élevées de cadmium sont rencontrées dans les eaux, son origine doit être recherchée dans des effluents industriels (galvanoplastie, en particulier).

Le cadmium peut être entraîné par les pluies à partir des fumées industrielles. En plus, la présence de cadmium comme contaminant dans les engrais et les boues de station d'épuration utilisées en agriculture peut contribuer à la pollution.

Le cadmium est, après le mercure, le plus toxique des métaux lourds pour les organismes aquatiques. Il est associé au zinc et rejeté notamment par les mines et les usines de traitement du minerai dans l'atmosphère et les eaux superficielles. Il est utilisé dans les pots catalytiques et dans certains accumulateurs.

On estime à 1,8 tonne la quantité annuelle transportée par les eaux usées urbaines en France. Elle se retrouve dans les boues de stations d'épuration. Les sources principales sont l'industrie métallurgique et les incinérateurs urbains sans traitement de fumée. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à 0,2 mg.L⁻¹ [49].

L'intoxication par le cadmium chez l'Homme produit des atteintes du sang, des reins et du squelette.

▪ Taux de rétention de Cadmium

Les résultats de la variation du taux de rétention des ions Cd²⁺ sont donnés par le tableau III-7 et la figure III-26 à travers les différentes membranes.

L'équation suivants donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du cadmium est : $A=45.337*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.9973$. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration du perméat.

Tableau III-7. Evolution de la concentration du cadmium en fonction du temps

Temps (min)	Concentration du cadmium (mg/l)				
	MDA	MDZ	MMA7	MMZ7	MMK
0	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
10	00	00	0,001	0,006	0,01
30	00	00	0,008	0,01	0,02
60	00	00	0,01	0,02	0,01
90	00	00	0,01	0,02	0,01
120	00	00	0,01	0,02	0,03

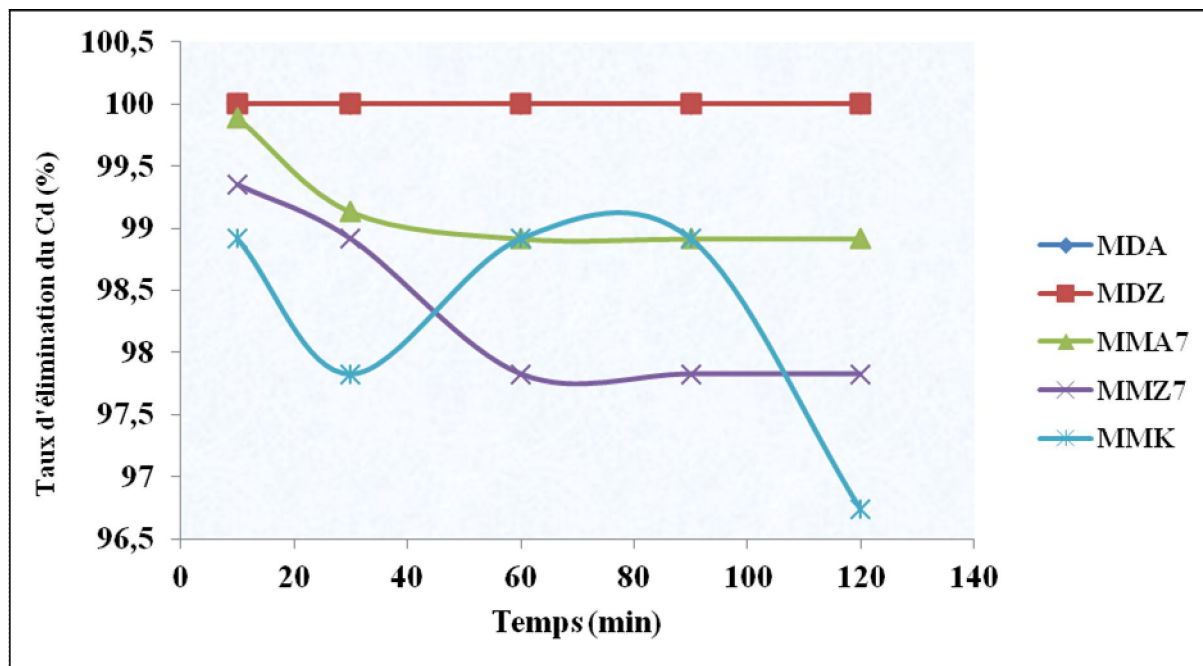


Figure III-25. Variation de la rétention du cadmium en fonction du temps

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

La supériorité de taux d'élimination par les membranes à double couche par rapport à celui concernant les autres, s'explique par la différence de la charge de l'interface et la sélectivité de ces membranes [75].

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

III.7. Etude microbiologique

On retrouve dans le lixiviat trois classes de substances ou d'organismes ayant la capacité de porter atteinte à la santé humaine : les composés inorganiques (ex. métaux lourds, cyanures, sulfates), les composés organiques (ex. toluène, benzène), le lixiviat peut être aussi un milieu idéal pour le développement de microorganismes défavorables et pathogènes tel que les salmonelles (agents responsable de la fièvre typhoïde). Ces espèces sont souvent présentes en faible quantité. Le lixiviat peut migrer dans les eaux souterraines et de surface avoisinantes, créant un panache de contamination. Le danger survient lorsque ce lixiviat variablement dilué entre en contact ou est absorbé en quantité significative par des individus d'une population exposée. Les populations peuvent être exposées par la consommation directe d'eau contaminée ou lors d'activités récréatives. Plusieurs facteurs interviennent dans l'abattement des micro-organismes (chute de température, temps de séjour assez élevé et ensoleillement)

III.7.1. Dénombrement des salmonelles

Cette procédure, a pour but de déterminer les modalités de contrôle du niveau de contamination bactérienne dans les lixiviats.

III.7.2. Dilutions décimales [79]

- Introduire aseptiquement à l'aide d'une pipette en verre graduée et stérile, 1 ml de la SM, dans un tube à vis stérile contenant au préalable 9 ml du même diluant : cette dilution est alors au 1/10 ou 10^{-1} .
- Introduire par la suite 1ml de la dilution 10^{-1} dans un tube à vis stérile contenant au préalable 9 ml du même diluant : cette dilution est alors au 1/100 ou 10^{-2} .
- Introduire ensuite aseptiquement à l'aide d'une pipette en verre graduée et stérile, 1 ml de la dilution 10^{-2} dans un tube à vis stérile contenant au préalable 9 ml du même diluant ; cette dilution est alors au 1/1000 ou 10^{-3} (figure III-26).

Remarques :

1. Au moment de la réalisation des dilutions décimales, il est impératif de changer de pipettes entre chaque dilution.
2. Contrairement à cela, lors de l'ensemencement il est recommandé de commencer par la plus forte dilution à savoir 10^{-3} dans le but justement de ne pas changer de pipettes. On travaillera alors à l'aide d'une pipette graduée en verre stérile de 5 ml.

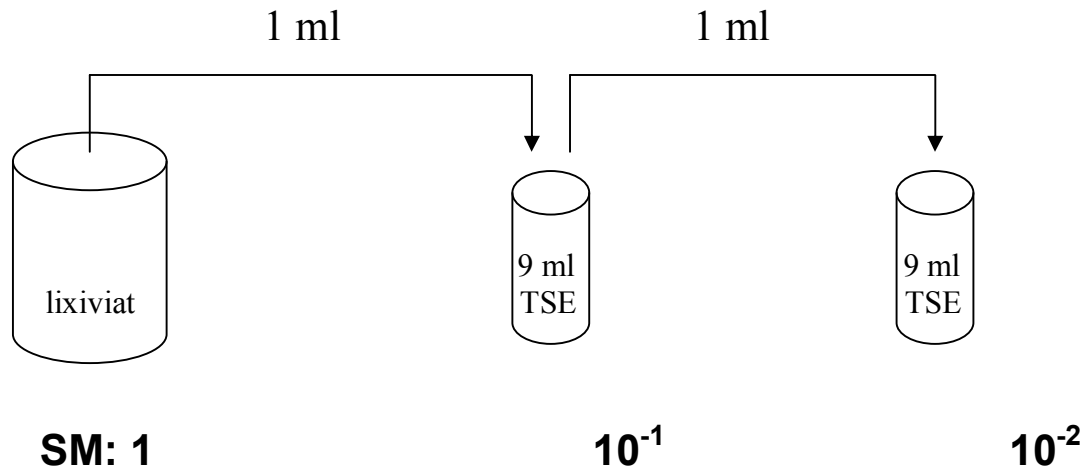


Figure III-26. Cas des Produits Liquides

III.7.3. Recherche de Salmonella

- Jour 1 : Pré-enrichissement.

Prélever 25 ml ou 25 gr de produit à analyser dans 1 sachet stérile de type Stomacher contenant 225 ml d'eau peptonée tamponnée.

Broyer cette suspension dans un broyeur de type Stomacher, la transposer dans un flacon stérile qu'on incube à 37°C pendant 18 heures

Jour 2 : Enrichissement.

- L'enrichissement doit s'effectuer sur deux milieux sélectifs différents à savoir :
- le milieu de Rappaport Vassiliadis réparti à raison de 10 ml par tube,
- le milieu de Sélénite - Cystéiné réparti à raison de 100 ml par flacon.
- L'enrichissement proprement dit, se fait donc à partir du milieu de pré-enrichissement de la façon suivante :
- 0,1 ml en double pour les tubes de Rappaport Vassiliadis,
- 10 ml en double pour les flacons de Sélénite Cystéiné, comme l'indique Figure III-27

Incubation

Le premier tube de Rappaport sera incubé à 37°C, 24 h.

Le deuxième tube de Rappaport sera incubé à 42°C, 24 h.

Le premier flacon de Sélénite sera incubé à 37°C, 24 h.

Le deuxième flacon de Sélénite sera incubé à 42°C, 24 h.

Jour 3 : Isolement.

Chaque tube et chaque flacon fera l'objet d'un isolement sur deux milieux gélosés différents à savoir :

- le milieu gélosé Hektoen
- le milieu gélosé Bilié lactosé au vert brillant et au rouge de phénol.

Toutes les boîtes ainsiensemencées seront incubées à 37°C pendant 24 h.

Jour 4 : Lecture des boîtes et Identification.

Les Salmonella se présentent de la façon suivante :

- colonies roses entourées d'une zone rouge sur gélose BLVBRP.
- colonies le plus souvent grises bleues à centre noir sur gélose Hektoen.

Identification morphologique et biochimique.

Cinq colonies caractéristiques et distinctes feront l'objet d'une identification morphologique et biochimique qui se déroulent comme suit :

- Etat frais (bacilles, mobilité),
- Coloration de Gram (bacilles Gram négatifs),
- Ensemencement d'un tube de Kligler (TSI) qui sera incubé à 37°C, 24 h (Lactose, Saccharose, Glucose, Gaz et H₂S),
- Ensemencement d'un tube de gélose nutritive inclinée qui sera incubé à 37°C, 24 h qui servira à l'agglutination sur lame,
- Ensemencement :
 - * soit d'une galerie biochimique classique (ONPG, Oxydase, LDC, ODC, ADH, Témoin, Urée, Indole, TDA, Citrate de Simmons, VP, RM),
 - * ou d'une galerie biochimique API 20E.

Identification Antigénique.

Cette dernière repose sur l'agglutination sur lame de verre, à partir des mêmes colonies isolées la veille sur GN inclinée en tubes, à l'aide des sérums de groupes d'abord OMA, OMB puis les autres après.

III.7.4. Identification de la bactérie salmonella dans le perméat et le lixiviat L2

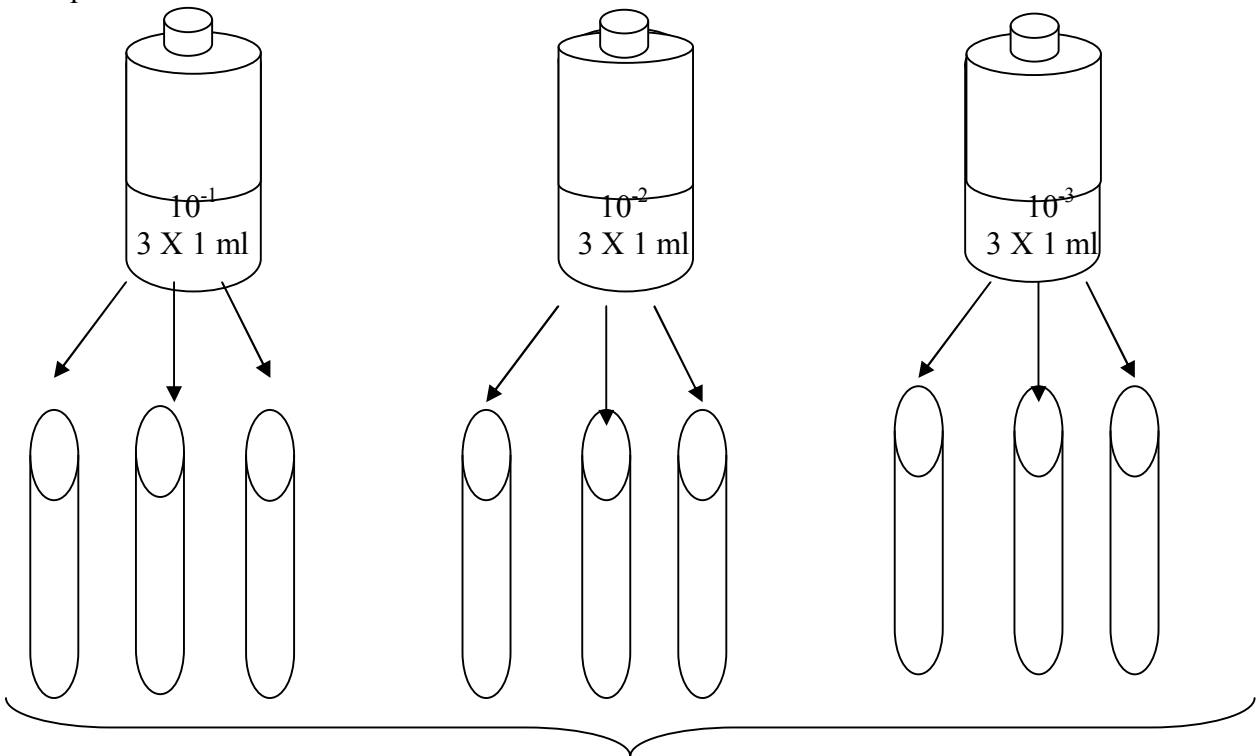
Les résultats d'indentification des bactéries de la salmonella sont donnés par le tableau III-8.

Tableau III-8. Résultats de Recherche de Salmonella dans le lixiviat L2 traité par la membrane MDZ.

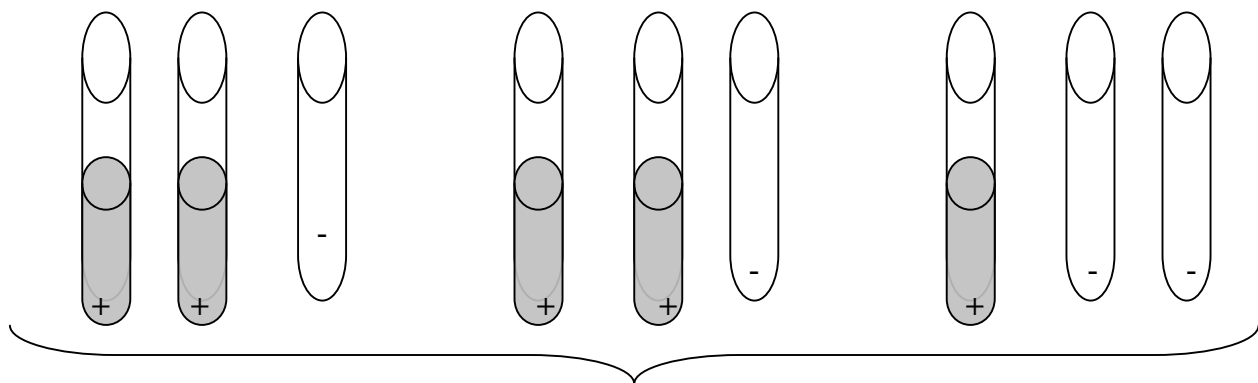
Analyse	Milieu gélosé Hektoen	Milieu gélosé Bilié lactosé
Solution initiale	Présence	Présence
Perméat après 10mn de filtration	Absence	Absence
Perméat après 60 mn de filtration	Absence	Absence
Perméat après 90 mn de filtration	Absence	Absence

Les résultats obtenus montrent que la filtration par les membranes synthétisées constitue un moyen efficace pour la récupération des micro-organismes, et cela est très important dans un travail de finition d'une chaîne de traitement des eaux, et aussi pour récupérer les micro-organismes utilisés dans une filière de traitement biologique afin de les réinjecter dans ce genre de filières.

A partir des dilutions décimales :



Test de présomption, 37°C, 24 à 48 h.



Test de confirmation, 37°C, 24 h.

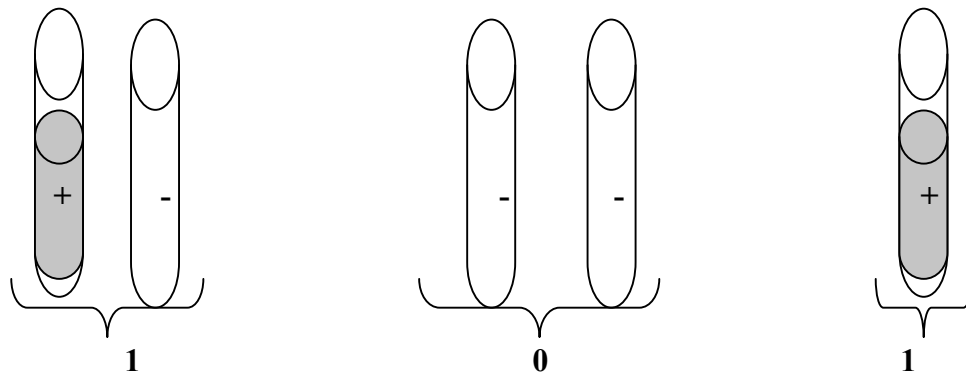


Figure III-27. Enrichissement des échantillons

CONCLUSION

Cette étude a pour objectif le développement d'un procédé de séparation membranaire en vue de traiter des effluents liquides chargés tel que le lixiviat. L'application de ce procédé dans le traitement des effluents semble prometteuse.

Nous nous sommes intéressés au traitement de lixiviats, en particulier la rétention des nitrites, des nitrates, et la réduction de la DCO, des métaux lourds et des micro-organismes par différents types de membranes synthétisées au laboratoire.

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

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

Les résultats obtenus permettent d'envisager avec beaucoup d'intérêt la possibilité d'utiliser les membranes à doubles couches comme matériau en vue d'éliminer les micro-organismes tels que salmonella. Nous avons enregistré un taux de rétention de 100% pour ce type de micro-organisme (salmonella) en utilisant la membrane MDZ.

Ce travail nous a permis de montrer qu'il est tout à fait possible d'utiliser des matériaux locaux comme alternative dans la fabrication des membranes à un prix de revient tout à fait raisonnable et prometteuse.

- [1].Ministère De L'aménagement Du Territoire De L'environnement Et Du Tourisme (MATET - ALGERIE).
- [2].MILLOT N ; Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA Lyon (1986).
- [3].C. GREGORIO ET P.MARIE BADOT ; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées (procèdes membranaire, bioadsorption et oxydation chimique) (2008).
- [4].EHRIG H. ,Leachate quality. Sanitary landfilling: Process, technology, and environmental impact. t.h. christensen, r. cossu & r. stegmann. london, academic press limited, 213-229 (1989).
- [5].ROBINSON H.D. & GRONOW J.R. A review of landfill leachate composition in the UK. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1993, Fourth International Landfill Symposium, 1993, Cagliari, Italy, 1, 821-832 (1993).
- [6].EL-FADEL M., FINDIKALIS A.N. ET LECKIE J.O.. Environmental impacts of solid waste landfilling. Journal of Environmental Management, 50, 1-25 (1997).
- [7].LECLERC G. & BONNEAU A.. La lixiviation: source, composition et atténuation. Eau du Québec, 15(1), 37-45 (1982).
- [8].CHRISTENSEN T.H. KJELDTSEN P., ALBRECHTSEN H.J, BJERG P.L. & HOLM P.E.Attenuation in landfill leachate pollutants and aquifers. Critical reviews in Environmental Science Technology, 24(2), 119-202 (1994)
- [9].MATEJKA G.La gestion des déchets ménagers et la qualité des eaux. OIE, Paris (1995).
- [10].MICALES J.A & SKOG K.E. The decomposition of forest products in landfills.International biodeterioration and biodegradation, 39(2-3), 145-158 (1997).
- [11]. MAC BEAN A., ROVERS F.A. & FARQUHAR G.J. Solid waste landfill Engineering and Design. Edition Lavoisier (1995).
- [12]. ADEME Les installations de stockage des déchets ménagers et assimilés : techniques et recommandations. Ademe Editions, Paris, 10S pages et annexes (1999).
- [13]. WAGNER G.& VASEL J-L.Tests de lixiviation/percolation en colonnes sur ordures ménagères,en vue de la caractérisation des lixiviats d'un centre d'enfouissement technique. Tribune de l'Eau, 590/591, 35-48 (1998).
- [14]. KJELDTSEN P., BARLAZ M.A., ROOKE A.P., BAUN A., LEDIN A. & CHRISTENSEN T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. Critical reviews in Environmental Science and Technology, 32(4), 297-33S (2002).
- [15]. HARMSSEN J. Identification of organic compound in leachate from a waste tip. Wat.Res., 17, SS9-705 (1983).

- [16]. RAGLE N., KISSEL J., ONGERTH J.E. & DEWALLE F.B. Composition and variability of leachate from recent and aged areas within a municipal landfill. *Wat. Environ. Res.*, S7,238-243 (1995).
- [17]. KANG K.H., SHIN H.S. & PARK H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. *Wat. Res.*, 3S(1S), 4023-4032 (2002).
- [18]. FRANÇOIS V. Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis. Etude de la recirculation de lixiviats sur colonnes de déchets. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [19]. LAGIER T. Etude des macromolécules de lixiviat: caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2000).
- [20]. RAMADE F. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau: biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience, 354-35S (1998).
- [21]. IRENE M. & LOC. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*, 22, 433-442 (1996).
- [22]. CASTALDI P., ALBERTI G., MERELLA R. & MELIS P. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Management*, 25, 209-213. (2005).
- [23]. HSU J.H. & LO S.L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental pollution*, 104, 189-19S (1999).
- [24]. SOYEZ K. & PLICKERT S. Mechanical biological Pretreatment of waste : State of the art and potentials of biotechnology. *Acta Biotechnologica*, 22(3-4), 271-284(2002).
- [25]. REINHART D.R. & GROSH C.J. Analysis of Florida MSW landfill leachate quality. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Report, 97-3 (1998).
- [26]. QASIM S.R. & CHIANG W. Sanitary landfill leachate: generation, control, and treatment. Lancaster: Technomic Publishing, (1994).
- [27]. SWANA . Leachate generation, collection and treatment at municipal solid waste disposal facilities. (Publication No. GR-D 0535), Solid Waste association of North America, Silver Spring, Maryland, (1997).
- [28]. WEISHAAR J.L., AIKEN G.R., BERGAMASCHI B.A., FARM M.S., FUJII R. & MOPPER K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci.*

- Technol., 37, 4702-4708 (2003).
- [29]. FRANÇOIS V., FEUILLADE G., SKHIRI N., LAGIER T & MATEJKA G. Indicating the parameters of the state of degradation of Municipal Solid Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1008-1015 (2006).
- [30]. LABANOWSKI J. Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [31]. THURMAN E.M. In : *Developments in biochemistry : Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff M. & Junk W. (Eds). Dordrecht(1985).
- [32]. CROUE J.P. Les matières organiques naturelles des eaux. Cours au Diplôme d'Etude Approfondie « Chimie & Microbiologie de l'eau ». Université de Poitiers (2001)
- [33]. GIEGUZYNSKA E., KOCMIT A. & GOLEBIEWSKA D. Studies on humic acids in eroded soils of Western Pomerania. In: Zaujec A., Bielek P., Gonet S.S (Eds), *Humic substances in Ecosystems*. Slovak agricultural University, Nitra, 35-41 (1998).
- [34]. ZBYTNIIEWSKI R. & BUZSZEWSKI B. Characterization of natural organic matter derived from sewage compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource Technology*, 9S, 471-478 (2005).
- [35]. PRANTL R., TESAR M., HUBER-HUMER M. & LECHNER P. Stabilisation criteria to define the completion of landfill aerobisation. *Proceedings ICLRS 200S*, 4th Intercontinental Landfill Symposium, 200S, Gällivare, Suède, 157-158 (2006).
- [36]. BELEVI H. & BACCINI P. Long term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research*, 7, 43-5S (1989).
- [37]. HEYER K.-U, HUPE K., KOOP A., RITZKOWSKI M. & STEGMANN R. The Low Pressure Aeration of Landfills: Experience, Operation and Costs. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia ,Ninth International Landfill Symposium*, , Cagliari, Italy, W3, 10p(2003).
- [38]. DIRECTIVE 1999/31/CE DU CONSEIL DU 26 AVRIL 1999, *concernant la mise en décharge de déchets*, (JO L182 du 1S juillet 1999).
- [39]. MILLER L.W & TOWNSEND T.G. Leachate management in landfill bioreactor design and operation. In: Seminar publication landfill bioreactor design and operation, March 1995, Wilmington, report EPA/S00/R-95/14S, 153-1S8 (1995).
- [40]. ADEME . *Méthode de Caractérisation des Ordures Ménagères*. Connaître pour agir- manuel de base, S4 pages + complément (1993).
- [41]. BARINA G., GISBERT T., PUGLIERIN L., LEFEBVRE X. & GEMIGNANI A. Integrated study of waste characteristics, effluents and waste mass evolution after 4 years of large scale recirculation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia , Ninth International Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, A0S, 41-43.(2003).

-
- [42]. AGENCES DE L'EAU, (France) (1997).
- [43]. AUDINOS R., ISOARD P., *Glossaire des termes techniques des procédés à membrane*, Société française de filtration (1986).
- [44]. MALLEVIALLE J., ODENDAAL P.E., WIESNER M.R., *The emergence of membranes in water and waste water treatment*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, (1996)
- [45]. APTEL PH., BUCKLEY C.A., *Categories of membrane operations*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill (1996).
- [46]. Y. ZHAO, YUAN Q. J Membrane Sci 279 (2006).
- [47]. P. APTEL, P. MOULIN, F. QUEMENEUR , coordinateurs : les cahiers du Cem, n° 2. Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes- traitement des eaux et effluents(2002).
- [48]. T. TSURU, M. MIYAWAKI, H. KONDO, T. YOSSHIOKA, M. ASCADA, Sep Purif Tech 32(2003).
- [49]. C. ANSELME., JACOBS E.P., *Ultrafiltration*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill(1996).
- [50]. A. MAUREL, Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, in Techniques de l'Ingénieur (1993).
- [51]. P. FIEVET, A. SZYMCZYK, Chapitre 4 : Caractérisation des membranes poreuses porteuses de charges, Les cahiers du CFM n° 4 « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD, sous presse.
- [52]. C. GUIZARD, , G. RIOS, , Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes in Burggraaf, A.J., Cot, L., (Eds.) *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam , Netherlands (1996).
- [53]. F. DUCLERT, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse ; Thèse, Université de Montpellier II, (1990).
- [54]. S. CHEVALIER, Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration ; Thèse, Université de Bordeaux I (1999).
- [55]. R. J. HUNTER, Zeta potential in colloid science: principles and applications; Academic press, San Diego. (1981).
- [56]. R. J. HUNTER, Foundations of Colloid Science, Oxford Science Publications, (1987).

-
- [57]. V. SASIDHAR, E. RUCKENSTEIN, Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 85 (1982).
- [58]. A. BELOUATEK, A. OUAGUED, M. BELHAKEM, A. ADDOU. Filtration performance of microporous ceramic supports. *J. Biochem. Biophys. Methods* 70 (2008).
- [59]. M.Y. JAFFRIN, L.H. DING, COUVREUR CH., KHARI P., *Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes*, In: *Journal of Membrane Science* no.124/(1997).
- [60]. M.R. WIESNER, AND S. CHELLAM "*Mass Transport Considerations for Pressure-Driven Membrane Processes in Potable Water Treatment*", In *Journal American Water Works Association*, 83(1) (1992).
- [61]. G. Belfort., R.H. Davis, A.L. Zydney, *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*, In: *Journal of Membrane Science*, no.96/(1994).
- [62]. ME. HERNANDEZ ROJAS, bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques : influence des conditions biologiques sur les performances du procédé. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse (2006).
- [63]. R. VAN KAAM, Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques : influence des conditions de filtration et l'hydrodynamique sur les performances du procédé. Thèse de l'institut national polytechnique de toulouse (2005).
- [64]. B. TANSEL, BAO WY, TANSEL IN. *Desalination* 129 (2000).
- [65]. J. RODIER l'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, BORDAS, Paris (1984).
- [66]. J. RODIER, C. BAZIN, J.P. BROUTIN, P. CHAMBON, H. CHAMPSAUR, L. RODI, L'ANALYSE DE L'EAU, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^e édition, DUNOD (1996).
- [67]. J. BUFFLE. Calculation of the surface concentration of the oxidized metal during the stripping step. in the anodic stripping techniques and its influence on speciation measurements in natural waters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1981).
- [68]. L. SIGG, W. STUMM, P. BEHRA. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*.pp 391.(MASSON).Paris).
- [69]. M. FIALA, G. CAHET, G. JACQUES, J. NEVEUX, M. PANOUSE. Fertilisation de communautés phytoplantoniques. I. Cas d'un milieu oligotrophe : Méditerranée nordoccidentale, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* (1976).
- [70]. G. FISHER, GERSONDE R., WEFER G. Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the polar front region: interannual variations and differences in composition, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in*

Oceanography, (2002).

- [71]. B. LUCILE ; A. LARBOT (Directeur de thèse) ; Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques. Application à la réduction du colmatage
- [72]. SPONZA D.T. & AGDAD O.N. Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal wastes in simulated anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*, 39, 2157-2155(2004).
- [73]. J. M. M. PEETERS, J. P. BOOM, M. H. V.MULDER, STRATHMANN H. U., Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science* 145, 199- 209(1998).
- [74]. P.BÖRGARDTS, KRISCHKE, W., TRÖSCH, W., BRUNNER, H., Integrated bioprocess for the simultaneous production of lactic acid and dairy sewage treatment, *Bioprocess Engineering*, 19 (5), p.321-329 (1998).
- [75]. K.ZAITER. Mémoire de magister ; modification de la texture d'un support de membrane par des oxydes et application dans la filtration des rejets liquides (2010).
- [76]. DECRET EXECUTIF N° 06-141, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Du 19 avril (2006).
- [77]. M.L. VEIGA BLANCO, M. VALLET REGI MATA, A. ARJONA, AND GUTIEREZ RIOS E., *An.Química* 218 (1980).
- [78]. A. BELOUATEK, N. BENDERDOUCHE, A. ADDOU, A. OUAGUED, N. BETTAHAR. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. *J Microporous Mesoporous Mater* 85:163–8 (2005).
- [79]. INSTITUT PASTEUR D'ALGERIE ; cours national d'hygiène et de microbiologie des aliments