



**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER II EN CHIMIE

Option : Analyse spectral en chimie

Par:

MAHMOUDI SLIMANE

Traitements des effluents liquides par des membranes en céramique

Soutenu le : 02 /06 / 2015 devant le jury

Président: Mr M. BOURAADA	Dr	Université de Mostaganem
Examineur: Mr B. ASLI	MA	C.U.de Relizane
Encadreur : Mr A. BELOUATEK	Pr	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2015/2016

Remerciements

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

Je remercie mon père et ma mère et ma famille.

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

Je remercie Monsieur. Bouraada, Maîtres de conférences à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de présider ce jury malgré ses diverses préoccupations.

Je tiens également à remercier Monsieur B. Asli Maîtres de conférences à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

J'exprime ma gratitude à et Monsieur A. Chougui, MAA aux centre universitaire de Relizane qui, malgré une lourde charge a accepté de suivre ce travail et pour ces conseils et sa disponibilité tout au long de notre travail.

En effet, je voudrai remercier mon université, mon encadreur et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de mon mémoire.

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

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : Généralité sur les effluents liquides

I.1. Introduction.....	3
I.2Généralités sur les eaux usées	3
I.2.1 Définition des eaux usées.....	3
I.2.2 Sources des eaux résiduaires	3
I.3 Caractérisation des eaux résiduaires industrielles	4
I.4 Différents types de rejets	5
I.5 Variabilités des pollutions	6
I.6 Métaux dans l'environnement	7
I.7 Généralités sur les colorants	8
I.8 Origine et caractéristiques des effluents laitiers	8
I.9 Notion de norme	9
I.10 Traitement des eaux usées	10

CHAPITRE I : Généralité sur les membranes

II.1 Introduction	12
II.2 Applications des techniques membranaire	12
II.3 Classification des procédés de séparation par membrane.....	13
II.4 Principe de séparation membranaire.....	15
II.4.1 Filtration tangentielle.....	15

II.4.2 Filtration frontale	15
II.5 Type de membranes	16
II.6 Grandeurs caractéristiques des membranes	19
II.7 Géométrie des membranes.....	20
II.8 Phénomène du colmatage en filtration tangentielle.....	22
II.9 Mécanisme de colmatage.....	23
II.10.1 Polarisation de concentration.....	23
II.10.2 Dépôt ou le gel.....	23
II.10.3 Adsorption	23
II.10.4 Blocage des pores	23
II.12 Nettoyage des membranes	23
II.12.1 Nettoyage chimique	24
II.12.2 Nettoyage mécanique	24

CHAPITRE II : Matériel et Méthodes

III.1 Teste de filtration.....	26
III.2Caractérisation des membranes céramique	26
III.3Pilote de filtration.....	26
III.4 Les effluents liquides	27
III.5Mesure de PH; conductivité et température	27
III.6 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO.....	28
III.7Spectrophotométrie UV-visible.....	29
III.8Absorption atomique	30

CHAPITRE IV : Résultat et discussion

IV.1 Etude de la perméabilité par L'eau de robinet32

IV.1.1 Etude du flux en fonction de la variation de pression.....32

IV.1.2 Etude du flux en fonction du temps33

IV.2 Etudes des colorants.....33

IV.3 Etudes des rejets liquides réels.....40

IV.4 Etude du Flux des rejets41

IV.5 Etude du PH des rejets42

IV.6 Etude de la conductivité des rejets43

IV.7 Réduction de la DCO43

IV.8 Etude les minéraux dans rejet de laite et de BCR44

Conclusion.....47

Bibliographie

Introduction Générale

L'eau est une ressource vitale pour l'homme et sa santé et son développement, mais à cause de l'accroissement de sa consommation par les individus et des problèmes de pollution, celle-ci est engendrée principalement par le rejet des eaux usées d'une manière anarchique et sans traitement, ceux qui contribuent considérablement à la contamination de la nappe phréatique et à l'accroissement de sa remontée, on doit obligatoirement penser à une épuration de ces eaux. C'est pour cela que, depuis l'antiquité, les hommes ont mis en place, dans les villes des systèmes d'assainissement [1].

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve Celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants. Notons cependant que dans la majorité des cas, les techniques adoptées permettent une diminution de la charge polluante, sans toutefois conduire à une réutilisation des eaux épurées. La coagulation, floculation, l'adsorption sur certains matériaux et/ou la filtration membranaire sont les procédés les plus utilisés.

Les techniques membranaires utilisées dans le traitement des rejets industriels est la filtration tangentielle par des membranes semi perméable. Le procédé de microfiltration par les membranes, montre une efficacité et une performance importante. Il est donc indispensable de protéger l'eau pour pouvoir fournir la quantité nécessaire à la domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les polluants dans le milieu naturel. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées: La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée [2, 3]. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas du charbon et des zéolithes naturelles ou synthétiques, des cendres volcaniques et surtout des argiles [4, 5].

Par ailleurs, la technique de filtration des effluents par les membranes est utilisée dans les opérations de séparation et de concentration. Elles sont moins coûteuses par rapport aux procédés traditionnels [6, 7], et contribuent à l'amélioration d'autres techniques de séparation par couplage de procédés. Des espèces de ces membranes, à

base de matériaux, sont caractérisées par une excellente tenue mécanique, thermique, chimique, mais aussi par une facilité d'utilisation et une grande durée de vie. Toutefois, une membrane céramique est indispensable pour soutenir le support macroporeux qui assure la résistance mécanique. Les supports commercialisés sont relativement chers nous encourageant à l'élaboration des supports à base d'argile algérienne [8, 9].

Dans ce contexte, notre travail est divisé en trois parties

La première partie consiste une étude sur les eaux usées, leurs origines et les filières des traitements.

La deuxième partie donne une généralité sur les membranes telles que les classifications, les caractéristiques, leur mode de fabrication et les procédés de séparation.

La troisième partie fait l'objet du traitement des colorants et des rejets réels par des membranes synthétisées afin de déterminer leurs efficacités à l'aide des différentes analyses.

Généralité Sur Les Effluents Liquides

I.1. Introduction

Nous comprendrons, sous le vocable eaux résiduaires industrielles, toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement, etc., en excluant généralement les eaux pluviales sauf si elles sont polluées par des eaux de ruissellement suite aux lessivages des toitures d'usines à l'origine d'une forte pollution atmosphérique (par exemple, cimenteries, centrales thermiques, etc.) ou des sols de sites industriels en activité ou à l'abandon, contaminés par des substances diverses (composés azotés, hydrocarbures, sels métalliques). D'une façon générale, ces eaux résiduaires industrielles se différencient, en fonction de l'utilisation de l'eau dans l'usine, en différentes catégories [10, 11].

I.2 .Généralités sur les eaux usées

I.2.1 .Définition des eaux usées

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit».

Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [12].

I.2.2. Les sources des eaux résiduaires

Suivant l'origine et la qualité des substances polluantes, on distingue quatre catégories d'eaux usées [13-15].

✓ Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestique comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « tout-l'égout »[16]. Les eaux usées domestique contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières organique constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer, etc.)[17].

✓ Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques. Selon leur origine industrielle elles peuvent également contenir:

- Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage).
- Des hydrocarbures (raffineries).
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie).
- Des acides, des bases et divers' produits chimiques (industries chimiques divers tanneries).
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques).
- les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte, les eaux usées industrielles doivent faire l'objet d'un traitement. Elles ne sont mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des stations d'épurations.

- ✓ Les eaux agricoles [18].

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargés d'engrais nitrates et phosphatés, sous une forme ionique ou en quantité telle, qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues.

- ✓ Les eaux pluviales

Les eaux de pluie ruissellent dans les rues où sont accumulés polluants atmosphériques, poussières, débris, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique [18].

I.3. Caractérisation des eaux résiduaires industrielles

Les eaux résiduaires industrielles sont en principe toutes les eaux rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement, etc., en excluant généralement les eaux pluviales sauf si elles sont polluées par des eaux de ruissellement suite aux lessivages des toitures d'usines à l'origine d'une forte

pollution atmosphérique (par exemple, cimenteries, centrales thermiques, etc.) ou des sols de sites industriels en activité ou à l'abandon, contaminés par des substances diverses (composés azotés, hydrocarbures, sels métalliques). D'une façon générale, ces eaux résiduaires industrielles se différencient, en fonction de l'utilisation de l'eau dans l'usine, en différentes catégories [10, 19].

I.4. Différents types de rejets industriels

Le tableau .1 présente les rejets de divers secteurs industriels. il n'existe donc pas un seul type d'effluent à traiter, mais différents types possédant chacun ses propres caractéristiques et exigeant des procédés adaptés de traitement.

Tableau 1.1: Exemples de problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs industriels

Secteur industriel	Origine des effluents polluants	Caractéristiques des rejets
Sucreries	Lavage des betteraves	Forte concentration en matières organiques dissoutes et en suspension (sucres et protéines)
Huileries, margarineries	Extraction et raffinage	Matières grasses, acidité et salinité fortes et teneur élevée en matières organiques
Hydrométallurgie (aluminium, zinc, plomb)	Caséification de la bauxite. Électrolyse. Lixiviation de la blende	Eaux alcalines ou acides. Présence de fluor et des métaux
Colorants de synthèse	Colorants animiques et nitrés	Eaux fortement acides, phénols, dérivés nitrés, DCO élevés
Traitement de surfaces métalliques	Décapage, phosphatation, revêtements électrolytiques, anodisation, peinture, électrophorèse	Eaux acides ou alcalines, chromates, cyanurées, fluorées, chargées de produits d'attaque, (Fe, Cu, Al,) pigments, tensio-actifs
Industries du cuir, tanneries	Reverdissage, planage, trempage, délainage, package des peaux. Bains de tannage et de teinture	Teneurs élevées en matières sèches totales, dureté, sels, sulfures, chrome, chaux précipitée et matières organiques

Industrie automobile	Préparation surfaces métalliques, finition peinture	Matières en suspension, huiles, hydrocarbures, produits organiques non biodégradables et les métaux
Blanchisserie	Lavage de tissus	Teneur élevée en alcalinité et en matières organiques ; détergents
Papiers et cartons	Opérations de fabrication sur machine, dosage et mélange	Eaux blanches et organiques, fibres, alumine, titane, kaolin, baryte, pigments, latex et sels de mercure
Sidérurgie	Lavage de gaz de hauts-fourneaux et eaux de granulation de laitier	Eaux neutres chargées en cyanures et/ou en sulfures

I.5. Variabilités des pollutions

Diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique. Cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et d'état physico Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, la -chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension). Soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus certains polluants peuvent être vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. en matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents applique de maitre en œuvre des procédés présentant des caractéristiques spécifiques de chaque effluents industriel prenant en compte la nature chimique du polluant et sa concentration [20], Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes : par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans les cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie a :

- une pollution toxique (à des degrés variables) qui provient des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques, les boues
- des pollutions azotées et phosphorées : l'azote et le phosphore sont des éléments nutritifs à l'origine des phénomènes d'eutrophisation (prolifération des algues).
- pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé [21].

I.6. Métaux dans l'environnement

Les métaux lourds est un métal et un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'antiquité. Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [22]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure. L'origine des métaux présents dans le milieu marin est double. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols[22] D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière[23].

Les métaux lourds présents dans l'eau et dans les sédiments sont absorbés par les plantes et les animaux marins, le dépassement d'une quantité donnée dans ces espèces provoque leur accumulation dans les organismes et tout au long de la chaîne alimentaire. Ils peuvent atteindre des concentrations menaçant la survie de certaines populations naturelles et présenter des dangers pour le consommateur de produits marins du fait de leur possibilité de concentration dans les espèces marines, de leur élimination difficile et de leur large répartition dans le milieu aquatique.

Déjà dans les années 50, leurs effets hautement nocifs ont été mis en évidence suite à l'intoxication mortelle survenue à Minamata au Japon. Les habitants avaient mangé du

poisson contaminé par des rejets Mercuriels d'une usine située à proximité. Cette maladie s'est ensuite propagée à toute la jeune génération par le lait maternel [24].

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), de l'Arsenic (As) et du Titane (Ti). Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets délétères. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) [25]. Dans la présente étude six métaux ont été étudiés en particulier : le Cadmium, le Plomb, le Cuivre, le Fer, le Zinc et le Manganèse. Les deux premiers (Pb et Cd) ont la propriété de transport et changent de forme chimique, ils ont une conductivité électrique élevée qui expliquent leur utilisation dans de nombreuses industries. Enfin, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme. Les éléments Cu, Fe, Zn et Mn seront aussi évoqués. En effet, contrairement aux deux précédents, ces quatre métaux sont considérés comme oligo-éléments et sont indispensables au déroulement des processus biologiques dans le métabolisme et ne deviennent toxiques qu'au-delà d'un certain seuil.

I.7. Généralités sur les colorants

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'application. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans L'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [26].

I.8. Origine et caractéristiques des effluents laitiers

Les produits présents dans les effluents de laiteries sont identiques ou dérivent de ceux de la matière première (lactose, protéines, lipides, sels minéraux) plus les produits de nettoyage

de NEP (alcalins et acides) et tout ce qui ne concerne pas directement la production personnel.

Les principaux fluides utilisés sur site et qui se retrouvent dans les effluents sont :

- ✓ Les eaux blanches (EB).
- ✓ Les saumures de fromageries.
- ✓ Les produits chimiques dilués et les composés dégradés du lait par le Nettoyage en place (NEP).
- ✓ Les eaux de rinçage et de pré-rinçage.
- ✓ Les eaux de lavages des meules (selon production) [27].

I.9 .La notion de norme

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. La réglementation algérienne sur la pollution des eaux repose essentiellement sur le Décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 [28], définissant les valeurs limites des rejets d'effluents.

Liquides industriels. Il faut savoir qu'il n'existe pas de définition absolue de la notion d'eau non polluée. Cependant, on peut partir du principe que polluer l'eau, c'est modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels sont représentées dans le tableau La variation de la teneur en polluant est également un autre critère à prendre en compte dans les traitements à envisager. En effet, la teneur en polluant d'un effluent peut varier selon le type de rejet et surtout selon les conditions du procès industriel (pH, salinité de l'eau...). Enfin, certains secteurs industriels ont peut besoin d'une eau extrêmement pure, totalement dépourvue de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus). Dans ce cas, un traitement d'épuration ne suffit pas, il faut également une aseptisation. Il est indispensable d'avoir une excellente qualité d'eau.

Tableau 1.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [28].

N°	Paramètres	unité	valeurs limites	tolérances
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl		30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40

8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

I.10. Traitement des eaux usées

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, plusieurs niveaux de traitements sont définis: les prétraitements, le traitement primaire et le traitement secondaire. Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. Une station d'épuration comporte généralement une phase de prétraitement, pendant laquelle les éléments les plus grossiers sont éliminés par dégrillage (pour les solides de grandes tailles), puis par flottaison/décantation (pour les sables et les graisses). Vient ensuite un traitement dit primaire, une décantation plus longue, pour éliminer une partie de MES.

Des traitements physico-chimiques et/ou biologiques sont ensuite appliqués afin d'éliminer la matière organique. Ils sont généralement suivis d'une phase de clarification qui est encore une décantation. Enfin, un traitement des nitrates et des phosphates est exigé en fonction de la sensibilité du milieu récepteur. Il existe également des traitements dits extensifs, comme le lagunage, qui combinent des traitements biologiques, physiques et

naturels [29, 31].

I.10.1. Les prétraitements

Les eaux brutes doivent généralement subir, avant leur traitement proprement dit, un prétraitement qui comporte un certain nombre d'opérations, uniquement physiques ou mécaniques. Il est destiné à extraire de l'eau brute, la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature ou la dimension constitueront une gêne pour les traitements ultérieurs. Selon la nature des eaux à traiter et la conception des installations, le prétraitement peut comprendre les opérations: (le dégrillage), principalement pour les déchets volumineux, (le dessablage) pour les sables et graviers et (le dégraissage-déshuilage ou d'écumage-flottation) pour les huiles et les graisses

I.10.2. Les traitements primaires

Le traitement primaire consiste en une simple décantation. Elle permet d'alléger les traitements biologiques et physico-chimiques ultérieurs, en éliminant une partie des solides en suspension. L'efficacité du traitement dépend du temps de séjour et de la vitesse ascensionnelle (qui s'oppose à la décantation) [32].

I.10.3. Les traitements secondaires ou les traitements biologiques

Les techniques d'épuration biologique utilisent l'activité des bactéries dans l'eau, qui dégradent la matière organique. Ces techniques peuvent être anaérobies, c'est-à-dire se déroulant en absence d'oxygène, ou aérobies c'est à dire nécessitant un apport oxygène. Parmi les traitements biologiques, on distingue les procédés biologiques extensifs et les procédés biologiques intensifs [33, 34].

Généralité sur les membranes

II.1. Introduction

Bien que connue depuis fort longtemps, la technique de séparation membranaire a suivi un développement industriel récent et très rapide. Depuis les années 1970, on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des ovo-produits, des jus et concentrés de fruits et légumes, du traitement de l'eau, de l'acériculture, ainsi que dans les secteurs pharmaceutique, chimique, biotechnologique et de l'environnement. Elles sont en particulier aussi utilisées pour la potabilisation des eaux, l'affinage des eaux de procédés, les traitements des eaux usées et la valorisation de sous-produits.

Ces procédés sont en général appréciés pour leur faible consommation énergétique et leur bonne sélectivité. Les conditions particulièrement douces de fonctionnement, en ce qui a trait aux contraintes de cisaillement, de température et d'absence de changement d'état font partie des avantages de ces procédés.

Les procédés de séparation membranaire doivent aujourd'hui être considérés comme des technologies avancées, performantes et avantageuses à l'usage. Leur installation et leur mise en œuvre a besoin d'une attention et une expertise particulière afin d'obtenir des procédés industriels extrêmement performants, fiables et économiques.

La principale difficulté pour l'utilisateur d'une technologie nouvelle est d'acquérir rapidement l'information nécessaire au choix et à la mise en œuvre du procédé adapté à ses besoins. C'est dans ce contexte que cette revue de littérature a été compilée. Ce document a donc pour but de fournir de l'information de base aux utilisateurs de ces procédés qui souhaitent disposer d'un ensemble de connaissances générales leur permettant de comprendre les procédés existants, de dialoguer avec les fournisseurs ou encore de préparer des dossiers techniques avant d'approfondir l'une ou l'autre de ces technologies.

Dans la première partie de ce document les généralités des procédés de séparation membranaire sont présentées, ensuite les différents procédés de séparation membranaire sont décrits. Les différents types de membranes sont présentés en troisième partie, ainsi que leurs caractéristiques et leur nettoyage. Quelques notions de base (définitions) sont développées dans la quatrième section. La configuration des installations et les applications dans l'industrie alimentaire sont présentées dans les deux dernières sections.

II.2 .Applications des techniques membranaires

Les techniques membranaires ont été utilisées dans différents domaines, en remplaçant des techniques conventionnelles, tel que la nano et l'ultrafiltration dans le traitement des eaux

usées et l'eau potable pour enlever les micropolluants et la matière organique naturelle, les résultats obtenus ont montré que la rétention des micropolluants conventionnels tels que les pesticides et des Alkylphtalates et la matière organique naturelle se fait par une cascade d'UF-NF [36].

La microfiltration est utilisée par Saboya et Maubois, 2000 pour le traitement du lait à des températures douces afin d'éviter la dénaturation des protéines et la durée de conservation limitée du produit observée lors de traitement thermique par la technique de pasteurisation généralement utilisée dans les industries laitières.

le choix d'un type d'opération par membrane à mettre en œuvre pour réaliser une séparation en fonctions des caractéristiques des molécules ou des espèces à séparer et des différentes forces agissantes qui permettent la mise en œuvre de ces séparations. Aussi la mise en place d'une membrane remplace par exemple quatre étapes (voir figure 2.1), la coagulation, la floculation, la décantation et la filtration sur sable [35].

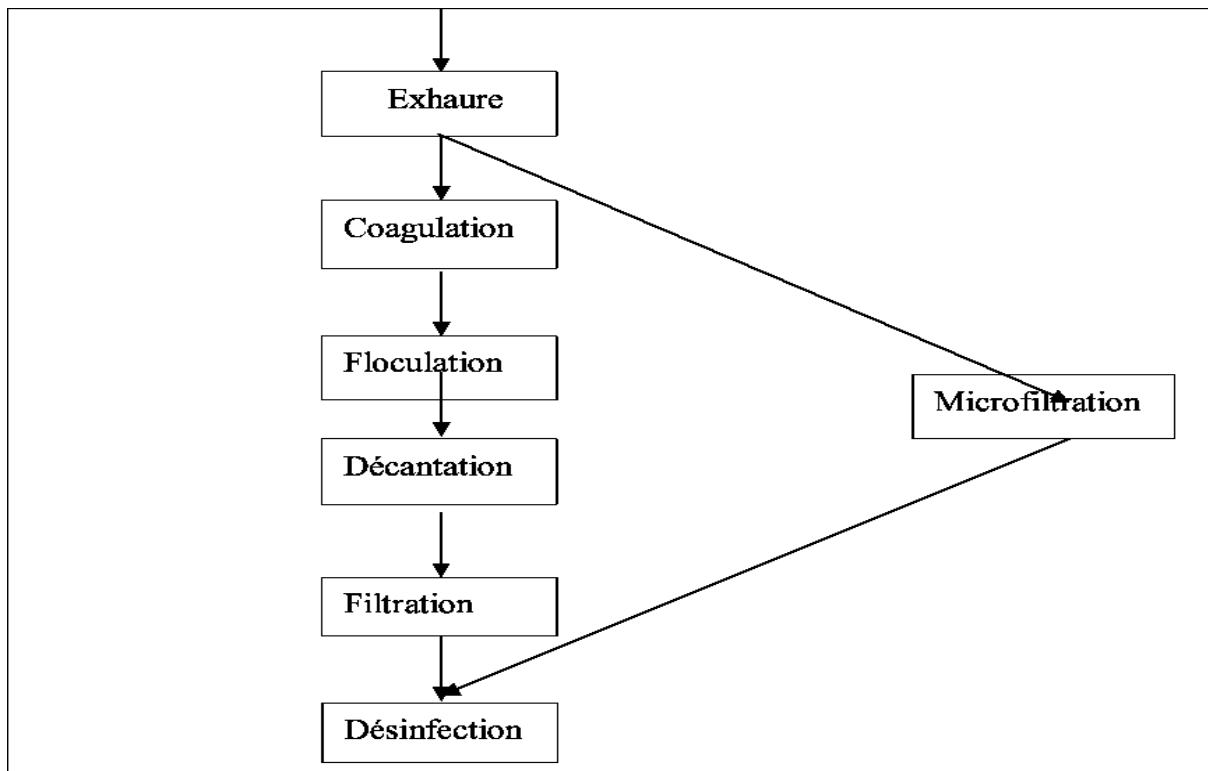


Figure 2.1. Comparaison chaîne filtre- chaîne membrane (Marty, 1999)

II.3 .Classification des procédés de séparation par membrane

Les procédés de séparation sur membranes se rangent en plusieurs classes. La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse peuvent être définies comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes

permeo-lectives. La pervaporation et la perméation en phase gazeuse utilisent des membranes, elles se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non de liquides lors du processus de séparation. Ce sont des solutions de rechange à la distillation et à la déshydratation de mélanges azéotropiques. En dernier lieu, les techniques électro membranaires reposent toutes sur le principe d'échange d'ions et elles utilisent le courant électrique comme force motrice de séparation.

- **microfiltration**

Les membranes de microfiltration ont commencé à se développer vers 1945 en Allemagne, lorsqu'il fallut effectuer de manière fréquente et rapide l'analyse bactériologique des eaux destinées à la consommation. Elle devint rapidement un moyen sûr et commode, non seulement d'analyse, mais aussi de production.³⁸ Les membranes de microfiltration sont généralement employées en filtration tangentielle sous faible pression (0.1 à 5 bar).

- **ultrafiltration**

Une membrane d'ultrafiltration est une membrane artificielle poreuse, organique ou inorganique, de type anisotrope (asymétrique) ou composite. La couche mince, ou couche active, ou encore peau, de faible épaisseur (de l'ordre de 10 μm), comportant des mésopores, est supportée par une ou plusieurs couches plus poreuses et plus solides du point de vue mécanique, le tout ayant, par exemple dans le cas des membranes organiques, une épaisseur d'environ 15 μm . Dans le cas d'une membrane anisotrope, la peau est supportée par un milieu de même nature mais ayant des pores plus gros, assurant un drainage aisé et présentant une bonne tenue mécanique [36].

- **nanofiltration**

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus. Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux [37]. La nanofiltration offre la très intéressante potentialité de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles ou moyennes [38].

Les membranes de nanofiltration sont utilisées pour:

- Séparation et concentration de molécules à forte valeur ajoutée telles que les antibiotiques.
- Adoucissement d'eau potable avec élimination d'ions multivalents et/ou de petites molécules toxiques.
- Fractionnement d'acides aminés.
- Déminéralisation et concentration de lactosérum.
- Récupération de colorants dans les effluents de l'industrie chimique.

- **Osmose inverse.**

L'osmose inverse met en œuvre des membranes avec des pores compris entre 0,2- 1 nm. Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel, notamment observé à travers les membranes cellulaires où la différence de concentration entre les deux côtés d'une membrane semi-perméable crée une différence de pression, connue sous le nom de pression osmotique. Cette dernière force de passage de solvant de la solution la plus diluée vers la plus concentrée. L'osmose inverse est basée sur le principe inverse où le solvant passe de la solution la plus concentrée vers la plus diluée et ceci en appliquant une pression supérieure à la pression osmotique. Ces membranes sont utilisées dans : le dessalement de l'eau de mer, la production d'eau ultra pure, la récupération de matières précieuses, la diminution de la pollution environnementale [38].

II.4 .Principe de séparation membranaire

Les procédés membranaires peuvent fonctionner suivant deux modes de filtration (voir figure 2.2) [35].

II.4.1. Filtration tangentielle

Le liquide traité circule dans le sens parallèle à la membrane qui est capable de retenir les Particules en amont, et l'on évite ainsi le colmatage [35]. Par une auto nettoyage, on aura donc une amélioration du rendement ce qui est montré par Matthew et al, 2005 lors de l'ultrafiltration tangentielle des Solutions protéiques diluées pour la concentration et la récupération des protéines, les rendements obtenus sont de l'ordre de 55-60% pour un volume traité de 20 litres.

II.4.2. Filtration frontale

Dans le mode frontale, la solution s'écoule perpendiculairement à la surface filtrante et finissant par la colmater entièrement [35]. Le gâteau qui se forme sur la membrane

doit être éliminer périodiquement [35]. Et ces filtres doivent être changés et ne servent en général qu'une fois [35], la filtration stérilisante est réalisée en mode frontal avec une membrane de $0,2\mu\text{m}$, pour l'élimination totale du *Brevundimonas Diminuta*. Ainsi, dans le cas de procédés pharmaceutiques l'utilisation des membranes de taille des pores de $0,1\mu\text{m}$ permet d'obtenir une stérilité optimale.

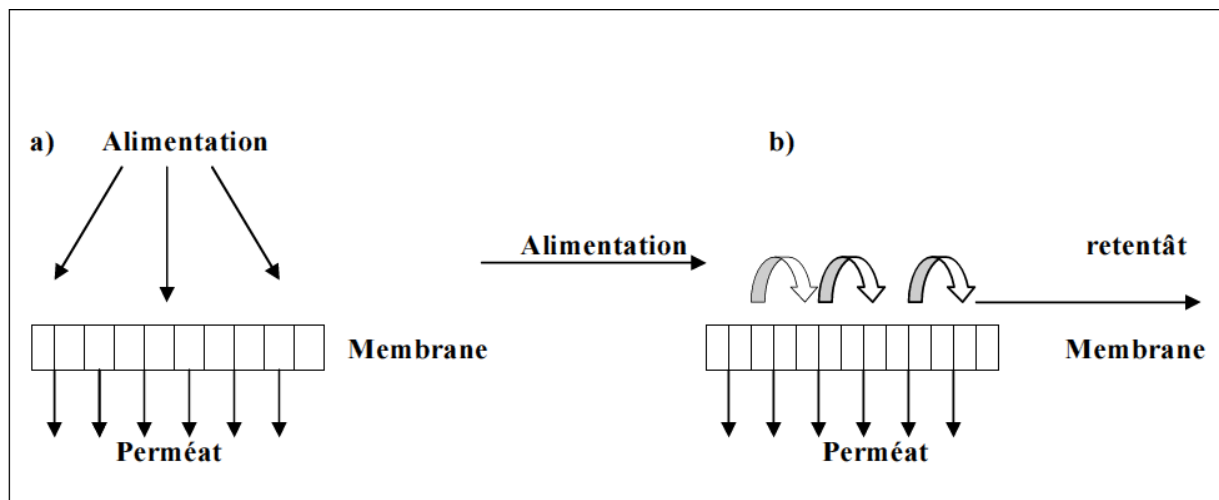


Figure 2.2. Comparaison entre a) mode frontal. b) mode tangentielle

II.5 .Type de membranes

II. 5.1. De par leur nature

Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux, de type organique ou minéral. Les membranes minérales ou céramiques sont de type composite (zircone ZrO_2 sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al_2O_3 , ou oxyde de titane TiO_2 sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine). Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique [39, 40].

Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères. Les dérivés cellulosiques restent encore très utilisés, ainsi que les polyamides (en OI et NF). D'autres polymères, tels les poly acrylonitriles (PAN), les poly sulfonés (PS) et les poly fluorures de vinylidène (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température [41-43].

II.5.2. De par leur porosité

II.5.2.1. Membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores $0,01$ à 1 micron. Les

particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, [39, 44, 45], celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration [39, 46].

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur:

- ✓ soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores.
- ✓ soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores.
- ✓ soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores [43, 47].

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

II.5.2.2. Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane [48]. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable.

II.5.3. De par leur fabrication

Pour obtenir une perméabilité sélective élevée, compatible avec un usage industriel, il est nécessaire que la barrière soit la plus mince possible. Il en résulte une certaine fragilité qui a été palliée par la consolidation de la barrière mince par différents moyens que ce soit, un support à pores de même nature ou de nature différente, un support tissé.

II.5.3.1. Membranes anisotropes (ou asymétriques)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le support mécanique [40, 48]. Les bénéfices résultant en gain de flux sont tels que la plupart des procédés de séparation commerciaux utilisent des membranes anisotropes. Le flux à travers une membrane est

inversement proportionnel à son épaisseur. Des flux élevés sont recherchés pour des raisons économiques, donc les membranes devraient être aussi fines que possible. Les technologies de fabrication conventionnelles de membranes permettent de fabriquer des membranes suffisamment résistantes et sans défaut [47, 39] d'épaisseur minimale de 20 μm .

Les membranes organiques de microfiltration à nanofiltration ont une matrice organique de 100 à 200 μm qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm [43].

Les membranes minérales, aussi asymétriques, sont composées d'une matrice à base d'alumine ou de carbone sur laquelle sont appliquées une ou plusieurs couches d'oxydes minéraux. La dernière couche est appliquée par frittage. Ainsi, la taille des pores est déterminée par granulométrie de la poudre initiale.

La peau peut être dense ou poreuse selon l'application envisagée et la tenue mécanique peut encore être améliorée par l'incorporation d'un support textile.

II.5.3.2. Membranes composites

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches la composant sont formées de polymères différents [46, 40]. Les membranes composites de nanofiltration et d'osmose inverse sont formées d'une matrice de 200 μm au centre, sur laquelle est appliquée une couche anisotrope de 40 μm de polymère poreux qui supporte une fine couche de 0,3 à 3 μm de polymère ajouté conférant à la membrane ses propriétés de rétention et de flux.

II.5.3.3. Membranes à charge électrique

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions [46, 49,50]. Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions. Par exemple, les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents et, dans les solutions à force ioniques élevées, la sélectivité diminue [51, 35, 52]. On rencontre ce type de membranes principalement en électrodialyse, mais aussi en osmose inverse.

Les différents types de membranes décrits ci-dessus sont présentés à la Figure 2.3

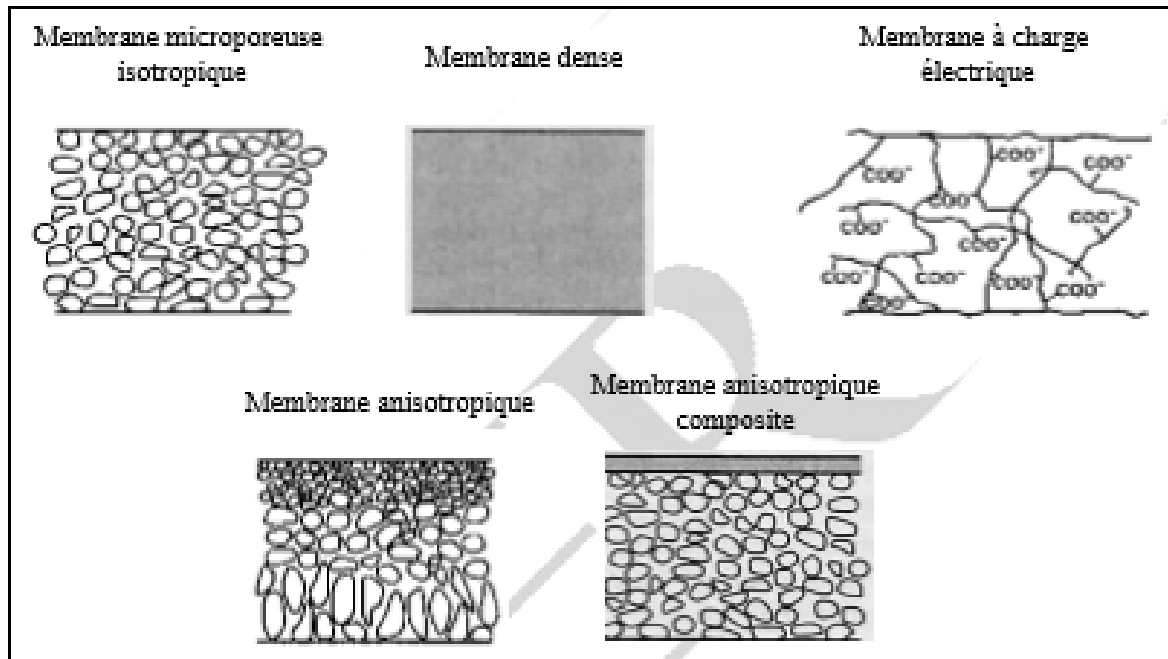


Figure 2.3. Descriptions des différents types de membrane (Baker ,2004)

II.6. Grandeurs caractéristiques des membranes

II.6.1. Caractéristiques physiques

Les membranes présentent une distribution de taille de pores assez large, et les rayons de pores annoncé est toujours une valeur moyenne [35].

II.6.1.1 Perméabilité hydraulique

La perméabilité hydraulique (L_p), peut facilement être calculée à partir du flux de perméat par unité d'aire géométrique de membrane (m/s) et de la pression transmembranaire (TMP) [35]. On utilise des membranes de nanofiltration (NF) et d'ultrafiltration (UF) pour l'extraction de l'endocrine qui existe dans l'environnement à des concentrations de 2 à 150 ng/l. Ils ont trouvé que les membranes de nanofiltration retiennent ces composés plus que les membranes d'ultrafiltration ce qui implique que la capacité de rétention est affectée par le diamètre des pores de membrane.

II.6.1.2. Seuil de coupure

Seuil de coupure (molecular mass cut-off), correspond à la plus petite masse molaire retenue à 90% par la membrane [48]. Le seuil de coupure est exprimé en daltons, et il n'est jamais rigoureusement exacte effet les molécules sont également retenues en fonction de leur encombrement stérique, leur charge et des conditions opératoires [35].

II.6.2.1. Caractéristiques chimiques

La nature chimique de la membrane active induit des interactions entre la membrane et les solutés à filtrer, en particulier au niveau du colmatage [35].

➤ Hydrophobie et hydrophilie

Les membranes organiques sont hydrophobes par nature. Le caractère hydrophile dépend essentiellement des groupes ionisés ou polaires de polymère utilisées. On peut classer les matériaux par ordre d'hydrophilie croissant: PS, PVDF, C, PAN aromatique, PES puis CR. [35].

Les membranes en cellulose régénérées sont très utilisées pour plusieurs applications de séparation par ultrafiltration à cause de leurs propriétés hydrophiles remarquables [35].

➤ Charge électrique de surface

Une membrane poreuse n'étant jamais neutre mais porteuse de charge [35]. Les membranes organiques ayant des groupes acides. Portent des charges respectivement négatives ou positives. Les membranes de nanofiltration portent des charges résiduelles (hydrolyse partielle des fonctions amide) généralement négatifs.

Les membranes inorganiques ont des surfaces amphotères: positifs ou négatif selon le pH. Elles sont globalement neutres. Des travaux récents ont été réalisés par Rao et Zydney, 2005, qui ont démontré que les colorants chargés peuvent nettement changer le taux de transport de protéines dans des membranes d'ultrafiltration électriquement chargés suite aux interactions électrostatiques forte entre le complexe protéine colorant et la membrane chargée. Ainsi l'addition de 1gr/l de bleue de Cibacron à une solution de 8gr/l de BSA réduit son coefficient de passage de BSA par plus de deux ordres de grandeur [35].

II.7 .Géométrie des membranes

Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibres creuses. Elles sont mises en œuvre dans des modules regroupant un ou plusieurs éléments de base. Les différents types de modules développés au cours du temps se distinguent en termes de performance par leur coût, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par unité de volume de perméat produit, la susceptibilité au colmatage, la facilité de nettoyage. Les quatre types de module disponibles de nos jours pour des applications industrielles sont les suivants [35].

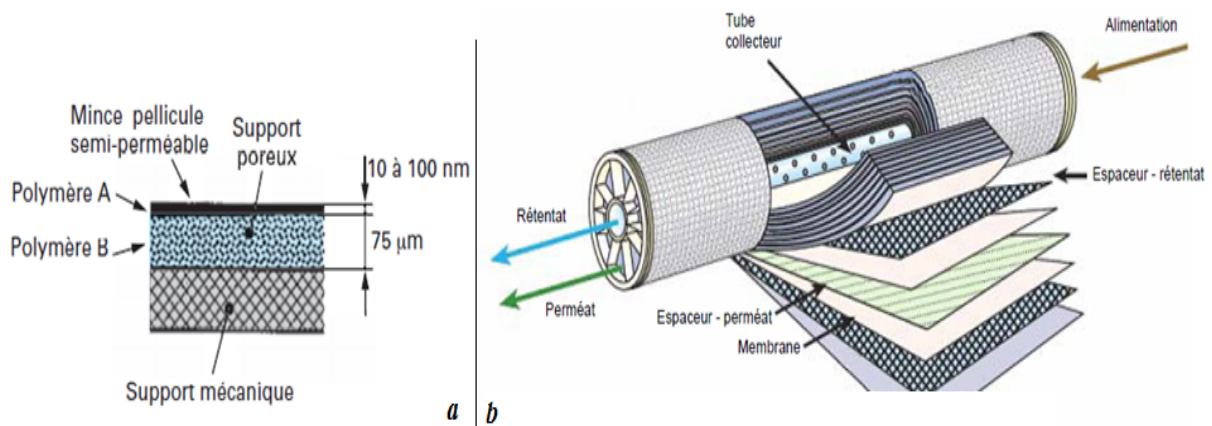
- module à membrane plane.

- module à membrane tubulaire.

- module à membrane spiralée.
- module à fibres creuses.

II.7.1. Modules à plaques

L'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 tangential est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la capacité du module est de 100 à 400m² /m³ (m² de membrane/m³ de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle. (voir figure 2.4):



II.7.2. Modules spiralés

Les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur de perméat. Un module industriel peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1m. Ceux-ci sont beaucoup plus compacts que les modules à plaques (700 à 1000m² /m³).

II.7.3. Modules tubulaires

Le module tubulaire comporte 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 (figure 2.5).

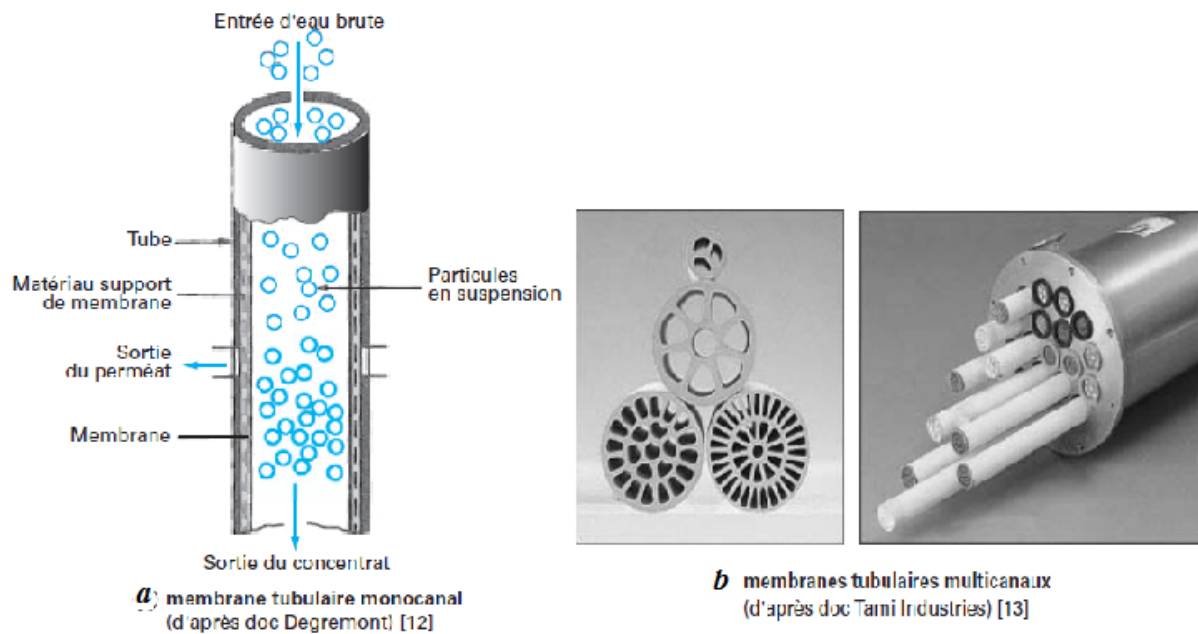


Figure 2.5 Modules tubulaires

II.7.4 Modules à fibres creuses

Ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions de membranes tubulaires de très petit diamètre (2 mm) appelées fibres creuses.

La capacité de ces modules varie de 1000 à 10000m² /m³.

II.8. Phénomène du colmatage en filtration tangentielle

Selon Koros et coll. le colmatage est un processus qui entraîne la perte de la performance d'une membrane à cause du dépôt de substances dissoutes ou en suspension à l'intérieur des pores ou à la surface de cette membrane (figure 2.5). Ce phénomène est d'autant plus complexe en nanofiltration du fait des interactions qui sont difficiles à comprendre. Le colmatage des membranes de nanofiltration (*NF*) est causé par la présence de matières organiques et/ou inorganiques qui adhèrent à la surface et aux pores de la membrane, conduisant ainsi à la réduction de la performance de la membrane avec comme conséquences une augmentation du coût énergétique et le remplacement des membranes (Figure 2.6):

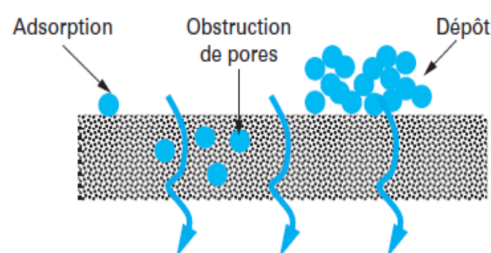


Figure 2.6. Mécanismes de colmatage

II.9 .Mécanisme de colmatage

L'accumulation de la matière sur la surface membranaire est un phénomène inévitable mais peut être sous différentes formes avec des conséquences plus ou moins importantes pour le fonctionnement et la mise en œuvre du procédé [35].

II .10.1. La polarisation de concentration

Pendant la filtration membranaire, les espèces retenues s'accumulent à la surface de la membrane [35]. Ainsi, la concentration d'une espèce au voisinage de la membrane va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous l'action du gradient de pression et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration de la couche limite vers la solution.

II.10.2. Le dépôt ou le gel

Le gel modifie les propriétés de transfert de manière permanente. Le colmatage se traduit par une réduction de la porosité de la membrane. Pour y remédier, on alterne des cycles de nettoyage acides -bases. Cependant, ceux-ci ont pour effet de réduire la durée de vie des membranes [35].

II .10.3 L'adsorption

Lors de recherches sur le dépôt de BSA sur une membrane de microfiltration en oxyde d'aluminium. Ils ont trouvé que le dépôt se produit en deux phases. La première phase un dépôt rapide qui donne une monocouche d'adsorption fortement liée exprimée par l'isotherme de Langmuir; et la deuxième et moins rapide et faiblement liée, c'est une multicouche de protéine exprimé par l'isotherme d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [35].

II.10.4. Blocage des pores

Ce mécanisme consiste en l'occlusion mécanique totale ou partielle des pores .Un certain nombre de travaux ont considéré l'effet du matériel déposé sur la surface membranaire près de l'entrée de pore sur le flux de perméat. A suggéré le modèle limiteur de flux, là où quelque pore peut devenir bloqué et d'autres non dans un mode dynamique [35].

II.11 .Nettoyage des membranes

Le nettoyage de membrane est une opération indispensable qui permet de retourner des conditions d'exploitation convenables par rapport au cahier de charge. Il faut noter que le

nettoyage ne permet, en général, pas de retrouver les caractéristiques initiales de la membrane neuve. Par contre, lorsqu'une procédure de nettoyage a été mise au point et est utilisée régulièrement, on retrouve après chaque nettoyage des propriétés de membrane sensiblement toujours identiques [35].

II.12.1 Nettoyage chimique

Il s'agit, en général, de cycles de régénération comportant une phase acide et une phase basique, séparés par des phases de rinçage de l'installation à l'eau du réseau ou à l'eau déminéralisée. En général, les fabricants de membranes recommandent des formulations adaptées à leurs membranes et à leurs applications. De manière générale, les nettoyages acides permettent d'éliminer les cations et d'éviter la formation ultérieure d'hydroxydes insolubles qui, lorsqu'ils précipitent dans les membranes, forment des dépôts extrêmement difficile à nettoyer par la suite. Les phases de nettoyage alcalines sont destinées à hydrolyser les matières organiques et biologiques. On les utilise souvent en combinaison avec des formulations chlorés et des agents tensioactifs, afin d'éliminer, de manière, approfondie, les agents colmatant en cours de dégradation et d'assurer une désinfection de l'installation. [43].

II.12.2 .Nettoyage mécanique

Selon le principe même de la circulation tangentielle, une énergie mécanique est utilisée pour décolmater les membranes. De nombreuses combinaisons ont été imaginées, dont les principales sont, [47].

- Le rétrolavage un une petite partie du permeat est renvoyée périodiquement à contrecourant dans la membrane; c'est la technologie la plus utilisée.
- Les écoulements pulsés: l'écoulement tangentiel est maintenu instationnaire par le biais d'un pompage pulsé ou par l'injection périodique de jets.
- Les écoulements diphasique: une injection continue d'air ou de gaz dans la phase retentât permet, par un écoulement de "poche" d'air, d'appliquer des contraintes de cisaillement très élevées à la surface de la membrane et donc d'éliminer la matière déposée en surface.

Matériels Et Méthodes

III.1 Test de filtration

La filtration membranaire est devenue une technique importante dans le domaine des traitements des eaux et dont la quelles en incarne la synthèse par des argiles pour avoir des membranes à base céramique modifiées par les oxydes. La géométrie des membranes céramique simplifiée la filtration étudier ainsi la structure présentent la qualité de porosité et de résistance mécanique satisfaisantes. Ce travail décrit l'utilisation d'une membrane microporeux à base d'oxyde d'alumine dans le traitement des effluents liquides [53, 54].

III.2. Caractérisation des membranes céramique

L'utilisation de la membrane dépend de leur caractéristique

- ✓ Efficacité de séparation: seuil de coupure (ultrafiltration) et diamètre des pores (microfiltration) bien connus.
- ✓ Débit de perméation élevé: ce qui induit une diminution des pertes de charge par augmentation de la porosité et diminution de l'épaisseur de la membrane.
- ✓ Résistances mécaniques, chimiques et thermiques élevées : entraîne la possibilité de nettoyages efficaces, économiques et simples.
- ✓ Le diamètre moyen des pores et leur répartition sont des paramètres essentiels au bon fonctionnement de la membrane [55].

III.3. Pilote de filtration

Le pilote de filtration comprend typiquement un réservoir d'alimentation, la membrane, une pompe, et deux manomètres situés en amont (P1) et en aval (P2) du caisson membranaire. Le liquide à filtrer est pompé de façon tangentielle à travers une membrane sous une pression de 3 bar. Sous l'effet de la pression, une partie de la solution qui traverse la membrane (perméat) est soumis à des analyses. La fraction retenue par la membrane (retentât) est recyclée vers le bac d'alimentation.

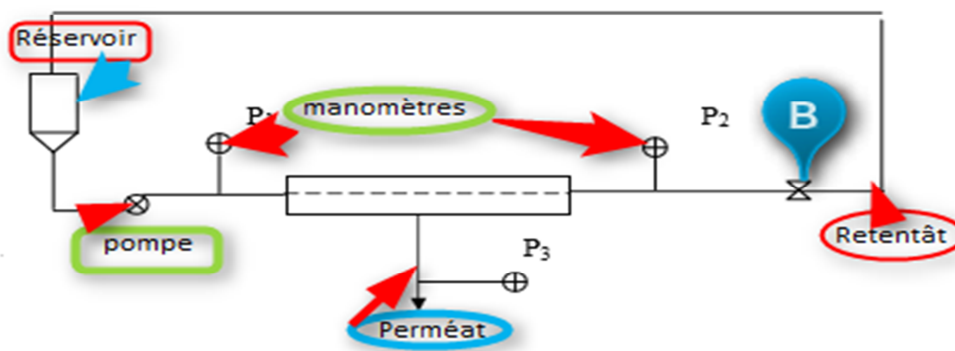


Figure3.1. Pilote de filtration.

III.4. Effluents liquides

Les solutions préparées au niveau du laboratoire et les effluents liquides récoltés soumis à des analyses préliminaires avant d'être traités.

Les études ont été faites sur les effluents liquides suivants:

- A. L'eau de robinet
- B. Solutions de concentration de 10^{-4} M
 - 1. vert de méthyle.
 - 2. vert de malachite.
 - 3. Rouge neutre.
- C. Solution de lait Candia (1/20)
- D. Rejets industrielle de BCR

III.5. Mesure du pH, la conductivité et la température**III.5.1. pH**

La mesure du pH ou 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.

III.5.2. Conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. La conductivité est également fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente. Les résultats de mesure doivent donc être présentés en termes de conductivité équivalente à 20 ou 25 °C. Les appareils de mesure utilisés sur le terrain effectuent en général automatiquement cette conversion. Comme la température, des contrastes de conductivité permettent de mettre en évidence des pollutions des zones de mélanges ou d'infiltration. La conductivité est également l'un des moyens de valider les analyses physico-chimiques de l'eau [56].

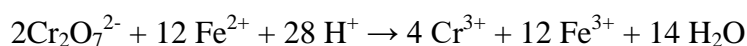
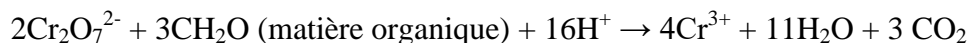
III.6. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène, des rejets industriels, est effectuée selon le protocole expérimental suivant :

III.6.1. Méthode par bichromate de potassium

➤ Principe du dosage

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes, essentiellement des débris organiques. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même. Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$). On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser. On opère en présence d'un catalyseur (Ag^+) et en présence d'un complexant des ions chlorure (Cl^-): Hg^{++} complexe Cl^- en HgCl_2 qui empêche Cl^- d'être oxydé par le bichromate en dichlore (Cl_2) gazeux. La concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre exact de la solution utilisée pour une série de dosages. Une mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur de l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un "blanc". En effet, le bichromate est susceptible d'oxyder l'eau en dioxygène. Les réactions d'oxydo-réductions sont les suivantes:



➤ Détermination de la demande chimique en oxygène [57]

✓ Préparation des réactifs

- Acide sulfurique dilué 4mol/l

On ajoute à 500 ml d'eau distillée un volume de 220 ml d'acide sulfurique concentré. On laisse refroidir puis on dilue à 1000ml avec de l'eau distillée.

- Acide sulfurique- sulfate d'argent

On dissout 10g de sulfate d'argent (AgSO_4) dans 40ml d'eau distillée. On ajoute à la solution un volume de 960ml d'acide sulfurique concentré sous agitation. On laisse le mélange se reposer 1 à 2 jours.

- Sulfate de fer (II) et d'ammonium ou sel de Mohr [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,12 mol/l

On dissout 47,0g de sulfate de fer (II) et d'ammonium dans de l'eau distillée. On ajoute 20 ml H_2SO_4 concentré à la solution. On laisse le mélange se refroidir puis on dilue jusqu' à 1000 ml. Cette solution doit être étalonnée journalièrement.

- Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à 0,04 mol/l et contenant le sulfate de mercure (II).

On introduit 80g de sulfate de mercure dans 800ml d'eau distillée. On ajoute avec précaution 100 ml H_2SO_4 concentré. On laisse la solution se refroidir et on ajoute 11,767g de dichromate de potassium, préalablement séché à 105°C pendant 2h. On complète jusqu'au le volume de 1L avec de l'eau distillée (Cette solution est stable pendant 1 mois).

- Féroïne

On dissous 0,7g de sulfate de fer (II) dans 100 ml de l'eau distillée. On ajoute 1,50g de phénantroline-1,10 monohydrate et on agite jusqu'à dissolution (cette solution est disponible, prête à l'usage, dans le commerce).

Expression des résultats

On calcule la demande chimique en oxygène DCO, exprimée en g d' O_2 /l, par la formule suivante :

$$DCO = \frac{8000 \times (VT - VE) \times T}{V}$$

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

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

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

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

Si une dilution a été réalisée, il faudra multiplier le résultat par l'inverse de la dilution.

III.7. 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 trois colorants employés comme modèles de polluant organique. 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 est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser.

Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation.

$$A = -\ln_{10} (I_0 / I)$$

Avec:

I_0 : est l'intensité du faisceau de référence.

I: l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert
 $A = \epsilon \cdot L \cdot C$

Avec:

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

L : (cm) la largeur de la cuvette en (cm);

Déterminée la longueur d'onde λ (max) par une courbe étalonnage 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.8. Absorption atomique

Cette méthode physique d'analyse utilise les propriétés qu'ont les atomes neutres d'absorber à une longueur d'onde spécifique un quantum d'énergie. La mesure de la diminution de l'intensité lumineuse permet de mesurer la quantité de l'élément rencontré par le faisceau de photons dans l'échantillon.

Appareillage

- spectrométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer A Analyst 400)
- microordinateur (pc)
- Compresseur de l'air
- Bouteille de l'acétylène

Mode opératoire

-préparation des solutions standard :

- Solution étalon standard à 1000ppm de calcium.
- Solution étalon standard à 1000ppm de magnésium.
- Solution étalon standard à 1000ppm de potassium.
- Solution étalon standard à 1000ppm de sodium.

A partir de ces solutions nous avons préparés, pour chaque élément une gamme d'étalon. Des dilutions sont réalisées de façon à amener les teneurs des échantillons dans les limites de la courbe d'étalonnage.

Préparation de l'instrumentation

- Ouvrir la bouteille de l'acétylène,
- Démarré la compresseur de l'aire,
- Démarré le pc,
- Etalonnage.

Mesure

On utilise un logicielle (winlab32for AA)

On fait le test à blanc (standard).

On passe les échantillons.

Les résultats sont exprimés en ppm. (Ca, Mg, k, Na, Fe)

Résultat et discussion

IV.1 Perméabilité de la membrane

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 élaborées, et améliorées car elle conditionne l'intérêt que peut présenter leur utilisation dans le traitement des effluents liquides industriels. Les tests de perméabilité sont réalisés sur la membrane et dont les caractéristiques sont déterminées: (longueur=23mm; diamètre intérieur/extérieur=15/19 mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figure 3.1. La filtration est de type tangentiel et la pression appliquée est variée de 0.5 jusqu'à 5 bars. La solution d'alimentation est une eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 1 heure, à des intervalles de temps de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60 minutes.

Le flux de perméat est donné par la relation suivante:

$$J_P = Q_P / S$$

Avec:

J_P : le flux de perméat (L/hm²).

Q_P : le débit de perméat (L/h).

S: la section (m²).

IV.1.1. Flux en fonction de la pression

Les membranes sont soumis à différents tests de filtration afin d'évaluer leurs efficacité vis-à-vis des effluents liquides. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane est représentée par la figure 4.1.

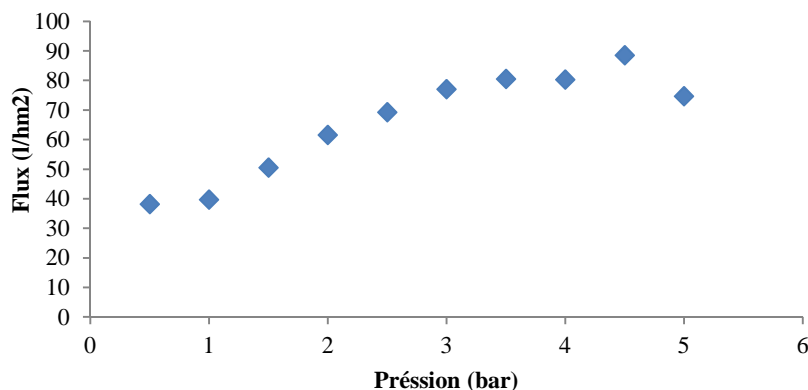


Figure 4.1. Evolution du flux de l'eau en fonction de la variation de pression.

On remarque que le flux de perméat évolue d'une façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers la membrane est de l'ordre de 38 L/h.m² à 0.5 bar. Pour atteindre 88 L/h.m² à une pression de 4.5 bar.

IV.1.2. Flux en fonction du temps

L'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps est représentée par la figure 4.2.

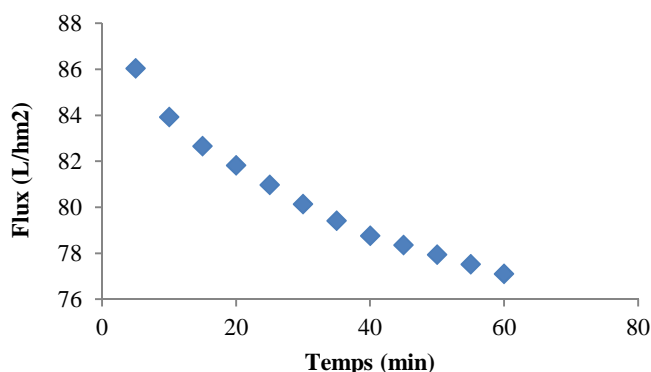


Figure 4.2. Evolution du flux de l'eau en fonction de la variation de temps.

Lorsqu'on applique une pression transmembranaire de $P = 3$ bar, il y a une perméation d'eau à travers cette membrane.

On constate que le flux de l'eau de robinet diminue en fonction du temps. Il atteint sa valeur maximale 86 L/hm² après 40min de filtration puis il diminue jusqu'à 78 L/hm², puis, il demeure stable jusqu'à la fin de l'expérience. Cette diminution due à la couche polarisante au niveau de la surface de la membrane.

IV.2. Traitement des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de la vie quotidienne. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Les études ont été faites sur trois polluants organiques à savoir, le vert de méthyle et le vert de malachite rouge neutre. Le choix de ces molécules résulte de leurs charges et leurs présences fréquentes dans les eaux industrielles.

IV.2.1. Titrage spectrophotométrie

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

IV .2.2 Courbes d'étalonnage des colorants:

A partir d'une solution mère, on prépare des solutions filles de différentes concentrations. Les solutions des trois colorants sont analysées dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde de chaque colorant: vert de méthyle (630nm), Vert de malachite (640nm), et Rouge neutre (540nm). Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés graphiquement sur les figures suivantes:

Vert de malachite :

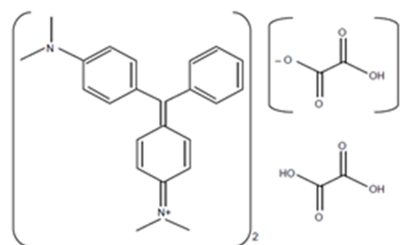


Figure 4.3. Structure de verte malachite

- Modèle de structure : cationique.
- Absorption maximale : 640nm.
- Formule brute $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
- Masse moléculaire (M) 927,02 g/mol
- Point de fusion ~159 °C
- Solubilité 110 g/L (H₂O, 24 °C)
- Colorant triphénylméthane soluble dans l'eau, utilisé pour la coloration de bactéries et de tissus végétaux infectés par des champignons et pour la mise en évidence de spores.

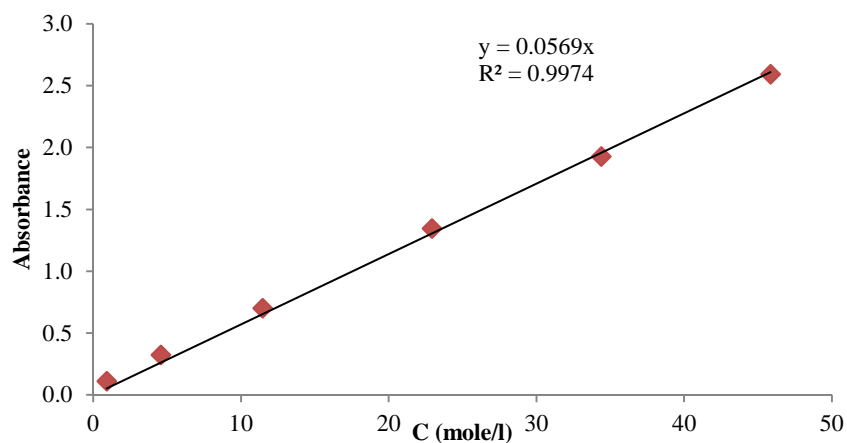


Figure 4. 4. Courbe d'étalonnage du vert de malachite (λ max= 640nm)

Vert de méthyle :

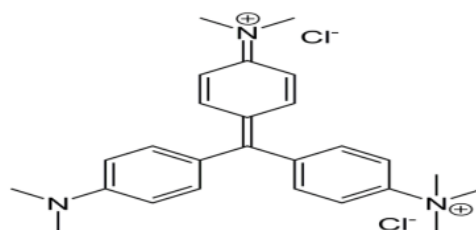


Figure 4.5. Structure de vert méthyle

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Modèle de structure : cationique.
- tension de vapeur : faible.
- Masse Molaire 458.47 g/mol.
- Absorption maximale : 632 nm.

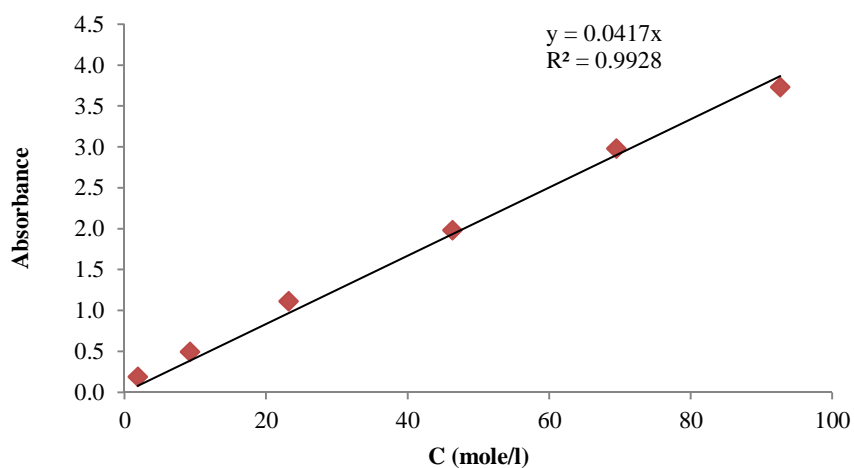


Figure 4.6. Courbe d'étalonnage du vert de méthyle ($\lambda_{\text{max}} = 630\text{nm}$)

Rouge neutre

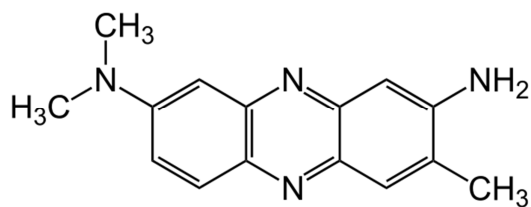


Figure 4.7. Structure du rouge neutre

- Formule brute $C_{15}H_{17}ClN_4$.
- Masse molaire 288, 77g/mol.
- Absorption maximal 540nm.
- Solubilité dans l'eau 50g.l⁻¹ dans l'eau à 25°C.

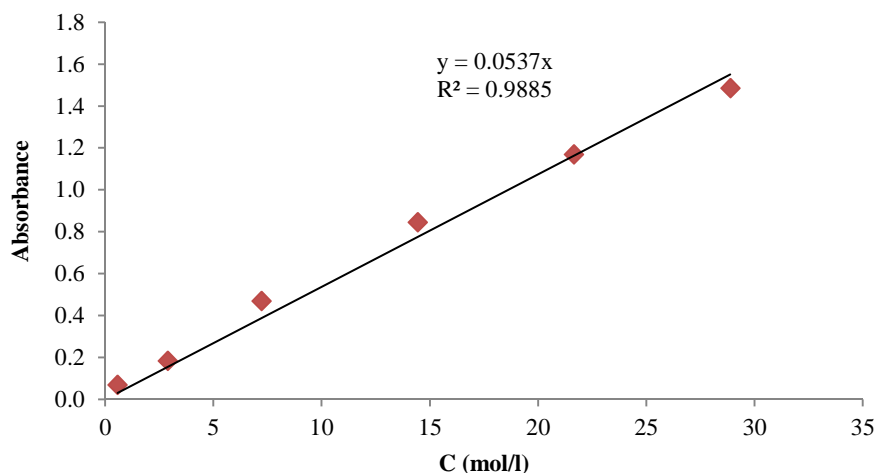


Figure 4.8. Courbe d'étalonnage du rouge neutre (λ max= 540nm)

On remarque, que les courbes d'étalonnages donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration des colorants sont linéaires. Les équations des courbes d'étalonnages du vert de malachite ($A = 0.041 \cdot C$), le vert de méthyle ($A = 0,056 \cdot C$) et le rouge neutre ont un coefficient de régression supérieur (R^2) à 0.98, ceci peut être considéré comme un bon ajustement. Les équations sont utilisées pour calculer les concentrations des solutions inconnues du perméat.

IV.2.3. Taux de rétention des colorants

1-Vert de malachite.

Le taux de rétention du vert de malachite en fonction du temps est donné par la figure 4.9.

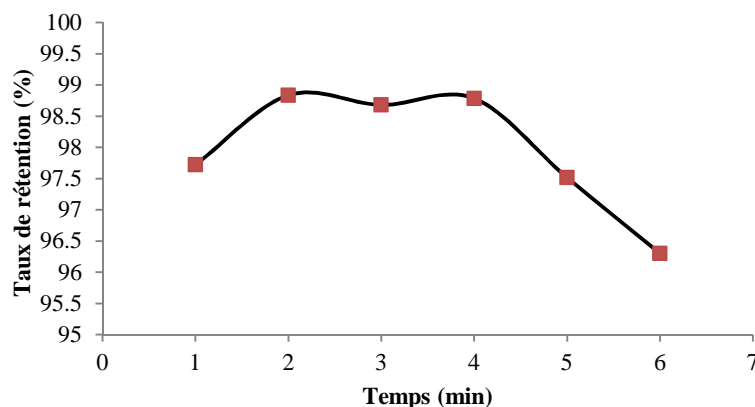


Figure 4.9. Variation du taux de rétention de vert de malachite en fonction du temps.

On observe que, le taux de rétention du vert de malachite augment jusqu'au 98.83% durant les premières minutes de traitement après il commence à diminuer jusqu'à la valeur de 96% à la fin de l'expérience. Cela est dû à une polarisation de la concentration.

2- Vert de méthyle

Le taux de rétention de vert de méthyle en fonction du temps est donné par la figure 4.10.

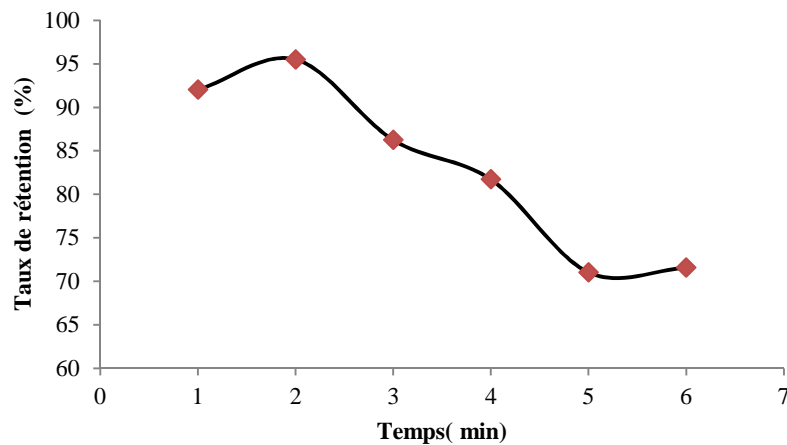


Figure 4.10. Variation du taux de rétention de Vert de méthyle en fonction du temps.

On enregistre un taux de rétention du vert de méthyle aux alentours de 90% dans les premières minutes puis il diminue jusqu'à une valeur de 71% à la fin de la filtration. Cette diminution est la résultante de l'encrassement des pores de la membrane.

3- Rouge neutre

Le taux de rétention de Rouge neutre en fonction du temps est donné par la figure 4.11.

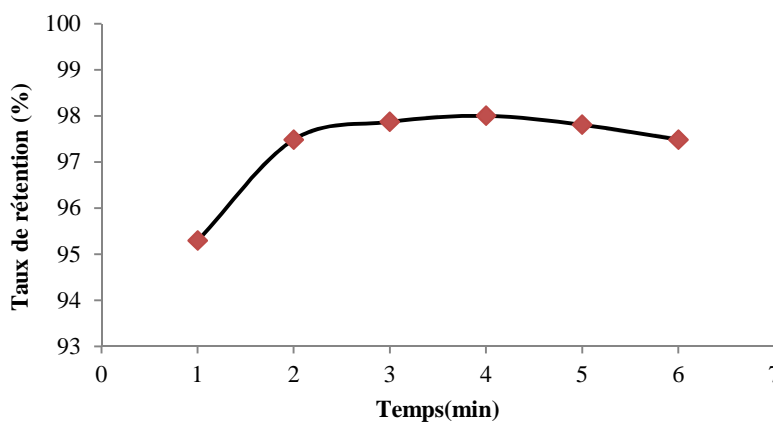


Figure 4.11. Variation du taux de rétention de Rouge neutre en fonction du temps.

Le taux de rétention de rouge neutre augment jusqu'à 97% durant les premiers 10 minutes et après il se stabilise jusqu'à la fin de filtration. Cette variation est due à l'effet de charge qui est engendré au niveau de la surface entre le rouge neutre du rouge neutre et la surface de la membranaire.

IV.2.4. pH des colorants

L'évolution du pH des colorants en fonction du temps est représentée par la figure 4.12.

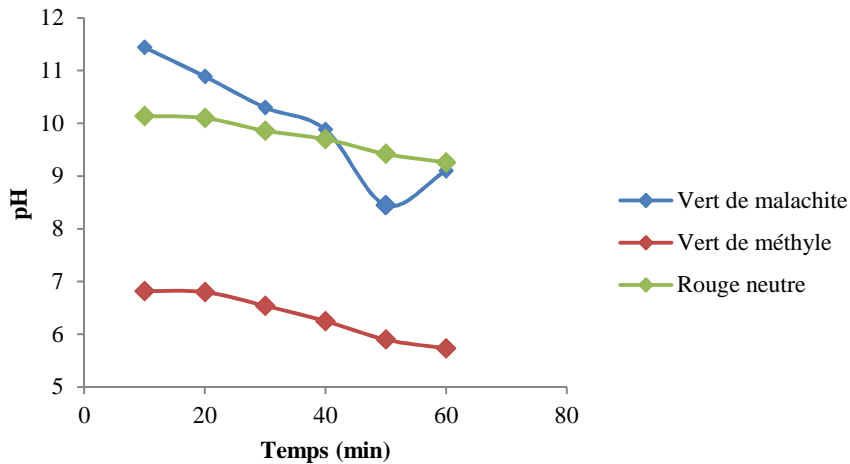


Figure 4.12. pH des colorants en fonction du temps

On observe une diminution du pH de tous les colorants. Ceci est dû aux échanges qui se passent entre le colorant et la membrane. Lors du passage de la solution à travers la membrane, elle capte les protons et perd un peu sa basicité.

IV .2.5. Conductivité des colorants :

L'évolution de la conductivité des colorants en fonction du temps est représentée par la figure 4.13.

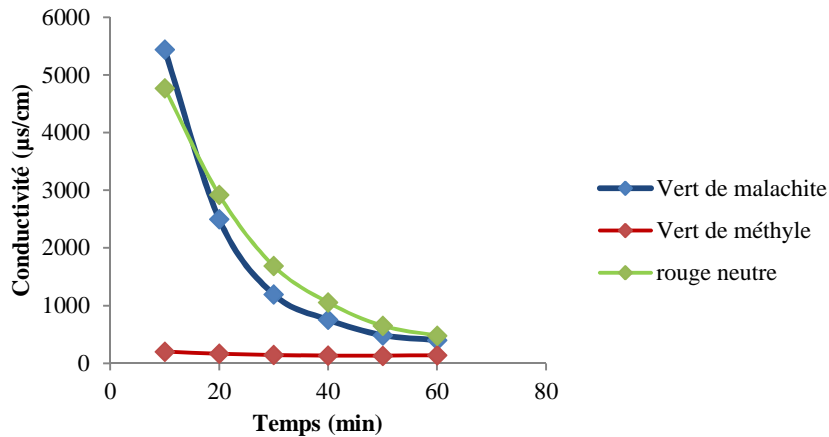


Figure 4.13. Conductivité des colorants en fonction du temps

On enregistre une diminution de la conductivité des colorants du vert de Malachite et du rouge neutre. Par contre, la conductivité du vert de méthyle reste presque stable.

IV.3 Etudes des rejets liquides réels :

La pollution d'une eau peut être associée à la présence d'objets flottants, de matières grossières et de particules en suspension. En fonction de la taille de ces particules, on distingue généralement : les matières grossières (décantables ou flottables), et les matières en suspension (de nature organique ou minérale) qui sont des matières insolubles, fines. Cette pollution particulaire est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion)[58]. Après traitement physico-chimique ou biologique, l'effluent caractérisé par une forte DCO ne peut dans la plupart des cas être rejeté en milieu naturel (pollution résiduelle : matière organique qui n'a pas été réduite lors des précédents traitements, DCO dure). En effet, les effluents qu'ils soient rejetés en milieu naturel ou dans une station d'épuration communale, doivent respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à 120 mg/L[59]. Dans notre travail, on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels, par une membrane synthétisée en mesurant la DCO, le flux, le pH. Les rejets traités sont: le rejet laitier (**RL**) et le rejet **BCR** dont les caractéristiques sont données par le tableau 4.1 et le tableau 4.2.

Avec :

RL : le rejet laitier

BCR : Ce type de rejet est d'origine de la production des Boulonnerie, Coutellerie, Robinetterie à Oued Rhiou.

Tableau 4.1 Caractéristique du rejet BCR.

	BCR
pH	4.23
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	966
DCO (mg/l)	997.6
Cr (ppm)	5.228
Ni (ppm)	2.49
Cu (ppm)	9.537
Fe (ppm)	37.97

Tableau 4.2. Caractéristique du rejet RL.

	RL
pH	6.82
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	450
DCO (mg/l)	6912
Ca (ppm)	598.8
Mg (ppm)	51.85
K (ppm)	374.5
Na (ppm)	315.2
Fe (ppm)	7.04

IV.4. Flux des rejets

L'étude des flux des effluents industriels a donné les résultats consignés dans le Figure 4.14.

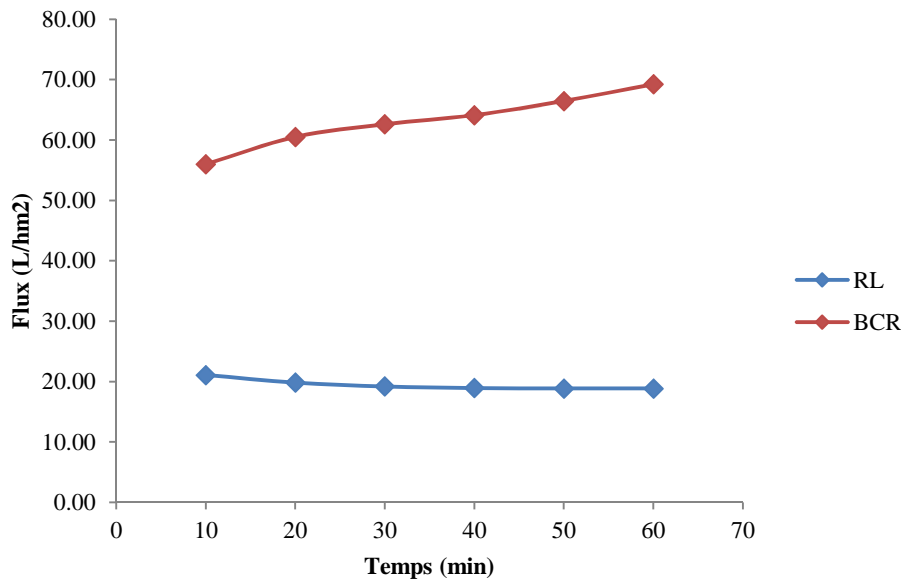


Figure 4.14. Evolution du flux des rejets industriels en fonction du temps.

On observe une diminution du flux de perméat avec le temps les rejets (RL) à cause de la charge polluante plus importante qui contient. Tandis que, le flux du rejet laitier (RL) est élevé parce qu'il renferme des métaux de taille moins petite que la taille des pores de la membrane. Donc l'infiltration à travers les pores des membranes est plus facile que celle du rejet laitier.

IV.5. pH des rejets

L'étude des pH des effluents industriels a donné les résultats consignés dans le Figure4.15.

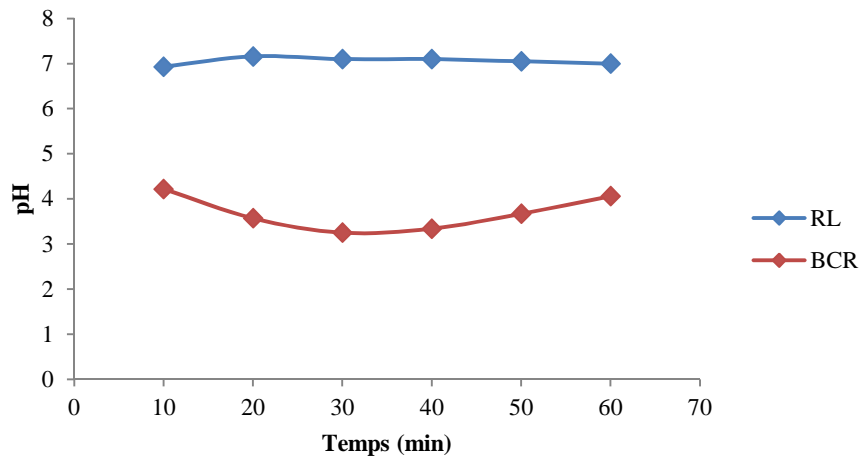


Figure 4.15. Evolution du pH des rejets industriels en fonction du temps

On observe que, le pH du rejet laitier est presque neutre (pH= 7) après traitement membranaire. Ceci nous donne une impression que le procédé utilisé pour le traitement est encourageant. Par contre, les valeurs du pH, du rejet de BCR, sont aux alentours de quatre (pH=4).

IV .6. Conductivité des rejets

L'étude de la conductivité des effluents industriels a donné les résultats consignés dans le Figure 4.16.

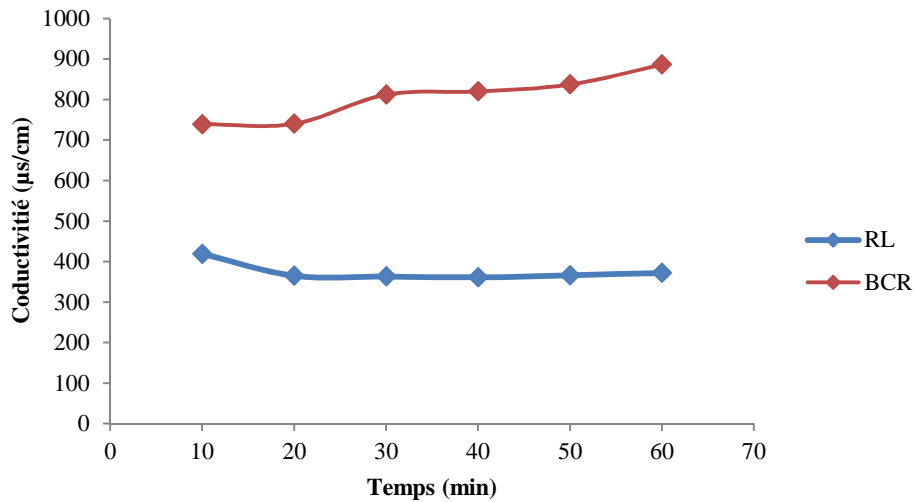


Figure 4.16. Evolution de la Conductivité des rejets industriels en fonction du temps

D'après les résultats, on constate que le rejet BCR est plus chargé des minéraux que le rejet laitier. Malgré, le traitement membranaire, la conductivité du rejet BCR est élevée vers 1000 µs/Cm à la fin de filtration.

IV.7. Réduction de la DCO

L'étude des DCO des effluents industriels a donné les résultats consignés dans le Figure 4.17.

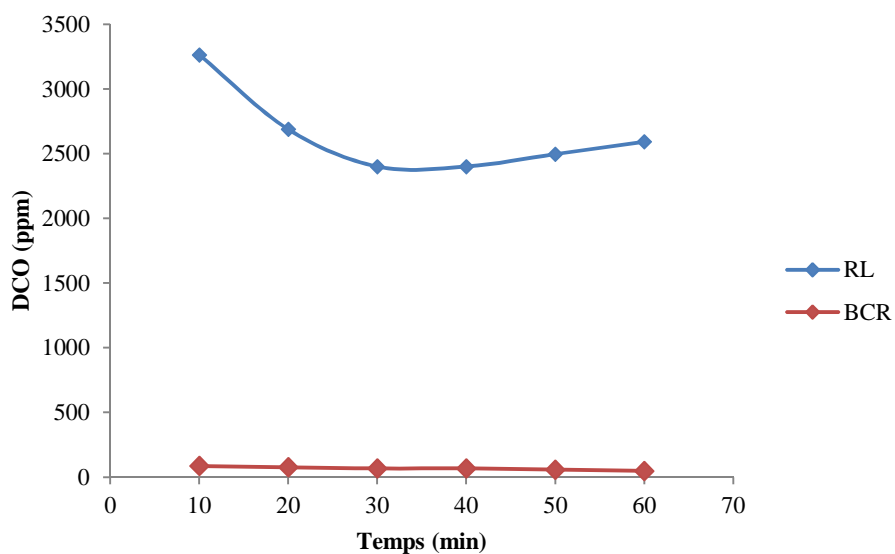


Figure 4.17. Evolution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps

Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets en fonction du temps. On constate que le rejet BCR est moins chargé des polluants organiques que le rejet laitier (RL).

IV.8 Etude des métaux

IV.8.1. Métaux lourds (Cr. Ni. Cu. Fe) du rejet BCR.

Les résultats des analyses des métaux du rejet BCR par l'absorption atomique sont donnés par le tableau suivant.

Tableau 4. 3. Evolution de la concentration des métaux lourds du rejet BCR en fonction du temps de filtration.

Temps	BCR			
	les métaux (ppm)			
	Cr	Ni	Cu	Fe
10	4.86	0.876	4.921	32.75
20	4.633	1.22	5.673	28.753
30	4.622	1.453	6.467	30.443
40	4.524	1.792	8.234	29.675
50	4.499	2.086	9.325	32.123
60	3.914	2.478	9.509	33.89

On remarque que le traitement a diminué la teneur des métaux de lourds du rejet BCR.

IV.8.2. Métaux (Ca. Mg. k. Na. Fe) du rejet laitier

Les résultats de l'analyse d'absorption atomique des éléments (Ca. Mg. k. Na. Fe) du rejet laitier effectuée sont regroupés dans le tableau 4.4

Tableau 4.4. Evolution de la concentration des minéraux du rejet laitier (RL) en fonction du temps de filtration.

Temps	RL				
	les minéraux (ppm)				
	Ca	Mg	K	Na	Fe
10	123.5	33.87	246.5	247.4	6.98
20	110	23.47	254.1	208.6	5.15
30	103.6	23.4	251.4	234.5	4.99
40	97.17	21.35	278	276	4.78
50	97.2	21.69	319	272.7	5.37
60	96.57	21.55	301	292.3	5.11

On remarque, que le traitement du rejet laitier par les membranes est efficace, parce qu'il a diminué le taux des éléments tels que le calcium de 84%, le Mg de 58% et le fer de 28%. On conclue que les membranes utilisées dans notre travail ont une importance dans le traitement des effluents liquides.

Conclusion Générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude du traitement des effluents liquides par les procédés membranaires. Il a permis de montrer que cette technique est intéressante pour dépolluer les eaux usées.

Les tests de filtration à différentes pressions de l'eau de robinet, les solutions colorants et les rejets industriels nous a permis de sélectionner la pression transmembranaire optimale de 3bar.

Le flux de l'eau de robinet à travers la membrane utilisée a donné une idée sur la perméabilité vis-à-vis les effluents liquides non chargés.

Les résultats montrent que ces membranes ont une efficacité importante dans l'élimination des colorants (97%) et la réduction de la DCO (58%).

On note aussi que la charge organique initiale influe sur le flux et la rétention. Le colmatage membranaire est une limitation majeure des procédés membranaires, la diminution des performances du procédé est directement liée aux propriétés de structure du dépôt colmatant.

Références Bibliographiques

- [1] Agence de l'eau (France) « l'assainissement de l'agglomération. Technique d'épuration actuelles et évaluation étude inter agence »Avril 1994.
- [2] Daigle R.P, Benett D. Amer. Leather Chemists Assoc. Effluent chrome recovery at thru-blu. J, 1986, P. 81, 305-311.
- [3] Boast D.A. J. Amer. Leather Chemists Assoc. Large scale chrome recovery from chrome wash liquors, 1988, P.83, 17-23.
- [4] James Pesticides in soil and water. In W. D. Guenzi. Soil Science Society of america, Madison WI.1986.
- [5] Paradas E.G, Sanchez M.V. Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. Chem. Technol. Biotechnol.1993, P. 56, 67.
- [6] Burggraaf A.J., Cot L Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science and Technology, Series 4, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [7] Charpentier J.C., Rios G. Intégration des membranes dans les procédés : quels enjeux pour la future décade, Colloque Francophone MemPro2, Intégration des membranes dans les procédés, 14, Montpellier, France,2003.
- [8] Broussous L. Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques : Application à la réduction du colmatage, Thèse, Université Montpellier, France,1999.
- [9] Shanefield D. J. Organic Additives and Ceramic Processing, Kluwer Academic Publishers, L, 1995.
- [10] Meinck (F.), stoof (J.) et kohlschuetter (H.). – Les eaux usées industrielles. Masson éd., Paris,1977.
- [11] Mémento technique de l'eau. Sté Degré mont. Ed. Technique et Documentation, Paris 1989.
- [12] (Dugniolle, 1980, Glanic et Benneton, 1989.
- [13] berrada gouzi m., « assainissement non collectif dans la province de kenitra », mastère spécialisé en management et ingénierie des services d'eau et d'assainissement, école nationale du génie de l'eau et de l'environnement de strasbourg, 2007.
- [14] FNDAE (Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau), Document technique n°5 Bis, Stations d'épuration – Dispositions constructives pour améliorer leur

fonctionnement et faciliter leur exploitation, Office International de l'Eau – SNIDE, 1^{er} édition en 1992, actualisé en 2002.

[15] DIARD P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de la station d'épuration-mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat, spécialité science et technique du déchet. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1996, P.279

[16] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A, Réutilisation Des Eaux Usées: Risques Sanitaires Et Faisabilité En Île-De-France. Rapport ORS, (2004), 220p.

[17] Vaillant J.R, Perfectionnement Et Nouveautés Pour L'épuration Des Eaux Résiduaires : Eaux Usées Urbaines Et Eaux Résiduaires Industrielles. Ed. Eyrolles. Paris,1974, 413p.

[18] MADANI Miloud ., «Conception et dimensionnement d'une station d'épuration des eaux usées du complexe Rhourde Nous », Mémoire Master Ii En Chimie Analyse Spectral, Université Abdelhamid Ibn Badis , Mostaganem, 2015.

[19] Mémento technique de l'eau. Sté Degrémont. Ed. Technique et Documentation, Paris 1989.

[20] badotpm, lucot E, lamarque S, Observatoire général de l'environnement, conseil régional de franch-comtéédition France, 2004, P.1-30

[21] A.E. Martell, The influence of natural and synthetic ligands on the transport and function of metal ions in the environment, Pure Appl. Chem, 1975, P. 44, 81-113.

[22] lacoue-labarthe, Thomas. Incorporation des métaux dans les oeufs de laseiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin.2007, 200 p.

[23] BELANGER, David. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier.maître en écologie internationale : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale. Canada, Août 2009,67p.

[24] jica, matet, onned. Compte rendu du séminaire Conjoint Algérie Japon pour une gestion efficace de l'Environnement. Alger, du 21 au 22 avril 2008,102 p.

[25] casase, Stellio. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb , Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. 2005,314p.

- [26] CHEBLI D, traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. 2012.
- [27] EL KHBBAZ H, Traitement des solutions modèles du lait par les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, 2008.
- [28] Décret exécutif n° 06-141 du définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, 19 avril 2006.
- [29] BEDIA S M., « Étude technico-économique de l'extension de la station d'épuration de la ville de Hassi R'mel par rapport à la conception d'une nouvelle station en tenant compte du taux démographique de la zone », Mémoire de Master en Hydraulique, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2012.
- [30] GAÏD A., « Traitement des eaux usées urbaines », doc. C 5220, Omnium de Traitement et de Valorisation (OTV), France, 1993.
- [31] www.fndae.fr, consulté le 15-04-2014. Fonds national pour le développement des adductions des eaux
- [32] HADJOU BELAÏD Z., « Contribution à l'étude des dysfonctionnements relevés dans une station d'épuration, étude du cas : STEP d'Ain El Houtz », Mémoire de master en hydraulique, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [33] HAOUATI E., « étude de réhabilitation et d'extension de la station d'épuration de la ville de Djelfa », Mémoire d'ingénieur d'état en hydraulique, École Nationale Supérieure de l'hydraulique Abdallah Arbaoui, Blida, 2005.
- [34] <http://www.oieau.org>. Consulté le 11-03-2016.
- [35] LACHEBI Samia., « Valorisation Des Rejets De L'industrie Laitière Par Techniques Membranaires (Ultrafiltration) », Mémoire Magister en Génie de l'environnement, Option Traitement des Effluents Industriels, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2009.
- [36] Rémy AUDINOS; Membranes d'ultrafiltration; technique d'ingénieur; art K364, 2001.
- [37] Jean-Marc BERLAND, Catherine JUERY; Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau; Art Décembre 2002, p.9-10-11.
- [38] Ali DARWICHE; Membranes zéolithiques de type MFI pour l'extraction et la séparation de l'hydrogène; thèse doctoral, 2010.
- [39] Aïmar P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en œuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. W 4 110, 2006.

- [40] Audinos R. Membranes sémi-perméables – Membranes d’osmose inverse. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l’ingénieur. K 362,2000.
- [41] Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in-place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle
- [42] Daufin, Huisman, Bouhabila, Chang et al, Parameshwaran, f rinse water during the scouring of raw wool, Wat. Sci. , Tech., 1998, P. 127-136.
- [43] Loeb S, Sourirajan S. Sea Water demineralization by means of a semi permeable membrane .UCLA Water Resources center Raport WRCC-34, Los Angeles, California ,1960.
- [44] Cogo E., Optimisation du stade d’ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore, 212p, Thèse de l’Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, n°1091.
- [45] Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), 1995, P.77-80
- [46] APTEL P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Applications en traitement des eaux. Technologies de l’eau. Techniques de l’ingénieur, (2006, W 4 120.
- [47] Singh S, Khulbe KC, matsuura T, ramamurthy P. J Membrane sci 168 ,2000.
- [48] AIMAR P. et DAUFIN G. Séparations par membrane dans l’industrie alimentaire Pour en savoir plus. Traité Agroalimentaire. Techniques de l’ingénieur. F 3 250,2004
- [49] AUDINOS R. Membranes sémi-perméables – Généralités. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l’ingénieur. K 360,1999.
- [50] Audinos R. Membranes sémi-perméables – Membranes d’ultrafiltration. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l’ingénieur, K 364,2000.
- [51] Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 1992, P.263-276
- [52] Audinos R. Membranes de microfiltration tangentielle. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l’ingénieur, 2001, K 365.
- [53] M. Sarkar, S. Poddar, Spectral studies of methyl violet in aqueous solutions of different surfactants in supermicellar concentration region, Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 55, 1999, P.1737–1742.
- [54] R. Sabat´e, M. Gallardo, A. de la Maza, J. Estelrich, A Spectroscopy study of the interaction of pinacyanol with n-dodecyltrimethylammonium bromide micelles, Langmuir 17, 2001, P.6433–6437.

- [55] FRANCK REJSEK P. analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques ; centre Régional de documentation pédagogique d'aquitaine, 2002.
- [56] M. Pontié et coll. Les techniques séparatives à membranes. Théorie, applications et perspectives. 2001, 212p.
- [57] Saidou N D, élimination partielle du fluor et de la salinité des Eaux souterraines du bassin arachidier par Nanofiltration et par adsorption sur argile, 2010.
- [58] J. Schaep, B.V.D. Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, Sep. Purif. Technol. 14, 1998, p.155-162.
- [59] M.D. Afonso, R. Borquez, Review of the treatment of seafood processing waste-waters from the fish meal industry, Desalination 142, 2002, P.29-45.