



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

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

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Présente par

MAKHELOUF SARAH

Elimination des colorants par les membranes a base d'oxydes

Soutenu le 09-06-2014 devant la commission d'examen :

Président: Mr N. BENDERDOUCHE Pr UNIV. DE MOSTAGANEM

Examineur : Mr M. BELALIA MCB UNIV. DE MOSTAGANEM

Rapporteur : Mr A.BELOUATEK Pr UNIV. DE MOSTAGANEM

Co-rapporteur : Mr A.CHOUGUI MA C .U. DE RELIZANE

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, qui m'ont appris tout ce que je sais, qui m'a guidé vers le tunnel éclair du savoir, qui m'a orienté vers le droit, chemin, qui m'a soutenu durant toute la vie.

A mes chères sœurs : Yasmine, Khadidja, Amel, et ma petite Sœurlette Souhila et mon frère Mohammed.AEK.

A mes amies : F. Souade, B. Fouzia, Rahma, Imane, et Samia.

Sans oublier une personne très chère à mon cœur, une personne que je dois tout, une personne qui m'a soutenue et poussé vers l'avant pour réussir dans la vie mon ami Rachid.

A tous les gens qui m'ont aidé de près ou de loin.

A tous les étudiants de la promotion 2014 Master II analyse spectral en chimie.

Remerciements

Nous devons en premier lieu un énorme remerciement à notre dieu qui nous a données la force de terminer nos études.

Nous tenons aussi à exprimer nos remerciements à :

- ❖ Monsieur **A.Belouatek** notre encadreur et notre directeur de mémoire pour sa disponibilité, ses encouragements et surtout ses conseils précieux ainsi que ses orientations qui nous ont permis d'aboutir à terme notre étude.
- ❖ Monsieur **A.chougui** notre Co-encadreur pour ses commentaires précieux qui nous ont aidé énormément à progresser dans le domaine de la recherche et d'avoir été toujours disponible et à notre écoute tout le long de notre parcours.
- ❖ On remercie aussi dans la même ligne de conduite l'ensemble des membres de jury :
 - **Mr N. Benderdouche** qui nous a fait l'honneur de présider le jury du présent mémoire
 - **Mr M. Belalia** d'avoir bien voulu examiner ce modeste travail.
- ❖ On remercie aussi **Mr B. Asli** et **Mr Zaiter .K**
- ❖ Merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'enrichissement de la présente étude.

Merci Vivement à Tous

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

I.1.introduction.....	3
I.2.Pollution de l'eau.....	4
I.2.1.Les métaux lourd	4
I.2.2.Généralités sur les colorants	5
I.2.2.1.Dégradation des colorants azoïques	7
I.3.Généralité sur les eaux usées	8
I.3.1. Définition des eaux usées.....	9
I.3.2.Origine des eaux usée	9
I.3.2.1.Les eaux usées domestique	9
I.3.2.2.Eaux usées industrielles	9
I.3.2.3.Eaux pluviales	9
I.3.2.4.Les eaux usées agricoles	10
I.3.3. Les polluants et leurs origines	10
I.3.4. Le traitement des eaux usées	11
I.3.5. Rejet des eaux usées	11
I.3.6. Niveaux de traitement des eaux usées	11
A. Traitement primaire	12
B. Traitement secondaire	12
C. Traitement tertiaire	12
D. I.4.le principe général de traitement	13

Chapitre II

II.1.Introduction	15
II.2.Généralités sur les Membranes	15
II.2.1.Définition	15
II.2.2. Différents types de membrane	16
II.2.2.1.Membrane organique	17
II.2.2.2.Membranes composites	17
II.2.2.3.Membranes échangeuses d'ions	17
II.3.Les membranes minérales ou inorganiques (céramique).....	18

II.3.1. Les composés d'une membrane inorganique	18
II.3.2. Utilisations des membranes inorganiques	19
II.3.3. Géométrie des membranes et des modules	20
1. Les modules spiralés	20
2. Les modules tubulaires	20
3. Les modules fibres creuses	20
II.3.4. Procédés de filtration par membrane	21
1. Microfiltration (MF)	21
2. Ultrafiltration(UF)	21
3. Nanofiltration (NF).....	21
4. Osmose inverse(OI)	21
II.4. Caractérisations des membranes	23
II.4.1. Sélectivité d'une membrane	23
II.4.2. Perméabilité d'une membrane (A)	23
II .5.Colmatage des membranes	24

Chapitre III

III.1. Test de filtration.....	26
III.2. Caractérisation des membranes à base d'oxydes	26
III.2.1. Analyse thermique (ATG-DSC)	26
III.2.2.Diffraction des Rayons X	27
III.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	29
III.3. Analyses préliminaire des effluents liquides	30
III.3.1. Mesure de pH, conductivité et température	31
III.3.2. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)	31
III.4. Etude de la perméabilité	33
III.5. Les tests de filtration	35
III.5.1. Etudes des colorants	35
III.5.1.a. Spectrophotométrie UV-visible	36
III.5.1.b. Essai de filtration des colorants	38
1. Bleu de Méthylène	38
III.5.2. Etudes des rejets liquides réels	39
III.5.2.a. Etude du Flux de l'eau d'robinet	40
III.5.2.b. Etude du flux des rejets	42
III.5.2.c. Etude du pH de l'eau d'robinet	43

III.5.2.d. Etude du pH des rejets	44
III.5.2.e. Réduction de la DCO	45
CONCLUSION	46
Bibliographie.	

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux concernant la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour autorités publiques [1] au préalable, deux constats s'imposent : l'eau est indispensable à la vie sur Terre (les usages de l'eau sont multiples) et le développement industriel (et /ou agricole) se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. Ces deux affirmations sont à prendre en compte quelle que soit l'époque considérée. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique.

Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'industrie agro-alimentaire, les tanneries, les industries produisant des déchets métalliques ou la papeterie, produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent dans ce cadre un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des effluents. Les membranes minérales semi-perméables offrent grand possibilités d'application et de début pour remplacer graduellement les techniques traditionnelles de la séparation, de la purification dans l'industrie. Elles présentent beaucoup d'avantages tels que la résistance mécanique, l'inertie chimique, la longue durée de vie et la stabilité thermique [2, 3]. Le développement des membranes inorganiques ou organique-inorganiques est actuellement le sujet des nombreuses études [4, 5] pour le traitement des effluents liquides, quatre techniques actuellement sont développées et sont très prometteuses, à savoir, ultrafiltration, nano-filtration, osmose inverse et électrodialyse. Le but de ce travail est d'élaborer de divers tessons tubulaire de membrane basés sur l'argile local et à débits de filtration d'étude sous pression. Les tessons tubulaire sont employés en gaz et effluent liquide traitant aussi bien qu'en améliorant la capacité de l'eau potable. Cette sorte de la technique (membrane et support) a été appliquée dans la décontamination physique et biologique [6].

Avant tout propos, nous souhaitons, dans le premier chapitre, donner un aperçu sur la pollution des eaux. Puis, nous nous intéressons à l'évolution des techniques de recyclage des effluents incluant la recherche de technologies «propres». Parmi, ces techniques, nous décrivons dans le deuxième chapitre l'utilisation des techniques de séparation par membrane pour la valorisation des effluents. Elles présentent l'avantage essentiel de permettre la

séparation de plusieurs co-produits valorisable ou réutilisables sans nécessiter l'apport de produits chimiques supplémentaires qui entraîneraient une pollution secondaire. Chacune de ces techniques utilise des propriétés particulières des composés pour obtenir leur séparation.

L'utilisation des membranes inorganiques dans le traitement de pollution est limitée réellement par le coût de telles membranes.

- Enfin, nous souhaitons, l'utilisation de ces membranes tubulaires pour des tests de filtration des différents polluants tels que l'eau de mer, les colorants et les rejets industrielle (Hydro-Canal, Tannage) l'efficacité de cette étape sont exposées dans la partie expérimentale.

I.1.introduction

L'eau est indispensable à la vie, et pourtant un ensemble de facteurs en réduisent toujours plus la disponibilité: croissance démographique, production agricole, pauvreté, mauvaise gestion des ressources en eau ou troubles politiques. Les ressources en eau potable se raréfient sur terre, alors que les besoins s'accroissent au jour le jour.

Avoir de l'eau à disposition en quantité suffisante et en qualité contribue au maintien de la santé. Elle peut être aussi source de maladie du fait de sa contamination par des déchets ménagers, industriels, agricoles, par des excréta et divers déchets organiques.

La pollution de l'eau est un phénomène mondial qui n'épargne ni les océans, ni les eaux terrestres. Elle met en cause, par le biais des chaînes alimentaires, la santé des populations [7]. Les besoins en eau augmentent sans cesse à cause de la croissance démographique, du développement de l'industrie et l'accroissement des activités humaines qui à leur tour engendrent une pollution des ressources disponibles les rendant ainsi impropres à la consommation. La pollution de l'eau engendrée par le développement de l'industrie et la diversité des activités humaines a fait qu'aujourd'hui, l'eau potable est devenue une denrée rare surtout dans les pays en développement [8]. L'eau est une ressource aussi précieuse que vitale et les hommes doivent en disposer en quantité et en qualité. L'accès à une eau de boisson saine est incontestablement bénéfique pour la santé. Pour F. Mayor, ancien directeur général de l'UNESCO, « cette ressource rare, essentielle pour la vie, doit être considérée comme un trésor naturel faisant partie de l'héritage commun de l'humanité et par conséquent, pour certains, » un bien public qui doit demeurer sous contrôle public [9, 10]. Cette ressource indispensable à la vie, non substituable, et, qui plus est, existant en quantités fixes, pourrait devenir au prochain siècle l'enjeu de conflits géopolitiques et commerciaux de grande envergure [11] selon l'organisation Mondiale de la santé (O.M.S) 2,6 milliards de personnes dans le monde n'ont pas accès à l'eau potable et 1,8 millions dont 90% d'enfants de moins de cinq ans en meurent chaque année surtout dans les pays en développement où les mesures d'hygiène et les infrastructures sanitaires de base sont insuffisantes ou inexistantes et 80 % des causes de morbidité dans le monde sont d'origine hydrique [12, 13].

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau, c.-à-d. la pollution des cours d'eau, des lacs, de l'eau souterraine, des océans par des substances nocives, est indéniable. L'eau est pourtant une condition nécessaire à la vie sur Terre. Tous les organismes sont constitués d'eau, certains vivent dedans, d'autres la boivent. En conséquence, il ne suffit pas à l'eau d'être là, elle doit aussi être de bonne qualité. Si elle contient des substances nocives ou des micro-organismes dangereux, les plantes et les animaux qui la consomment peuvent tomber malades et en mourir. Une pollution à grande échelle entraîne d'ailleurs souvent la mort d'un grand nombre de poissons et d'oiseaux. Pour l'homme, cette pollution est assez laide à voir mais surtout, elle pose un problème sanitaire puisqu'elle rend poissons, coquillages et crustacés impropres à la consommation.

Il existe plusieurs sources de la pollution de l'eau telle que :

- les produits pétroliers.
- les pesticides et les herbicides.
- les métaux lourds.
- les déchets dangereux.
- un apport excessif en matières organiques.
- les sédiments.
- les organismes contagieux.

I.2.1. Les métaux lourds

Inhérentes au développement des activités humaines, les sources potentielles de pollution des eaux souterraines se sont multipliées au cours du dernier siècle. Les métaux lourds, plus particulièrement le Plomb, le Zinc et le Cuivre, font partie des cas de pollution représentant un problème environnemental majeur. Ils peuvent migrer dans les eaux souterraines, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter des risques pour la santé humaine. Les sources anthropiques d'émissions de substances métalliques sont multiples, et sont principalement dues à l'intensification des activités urbaines, agricoles ou industrielles. Ces activités intensives génèrent de fortes concentrations en métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd) et des polluants organiques dans le sol qui peuvent être alors accumulés par la plante. Dans les aires urbaines, la production des déchets et leur mode d'élimination est une des activités qui produisent aussi de grandes quantités de polluants métalliques. La plupart des constituants des déchets urbains contiennent des métaux lourds tels que les piles (Hg, Zn, Pb, Cd), les

peintures (Cr, Cd, Pb), les plastiques (Cd, Ni), les papiers cartons (Pb) etc. Les activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers sont également une source potentielle de métaux lourds, en particulier de cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc. La pollution ainsi générée se retrouve soit dans les eaux de ruissellement de chaussées routières, soit sous forme de poussières atmosphériques.

Généralement, la majorité des polluants métalliques qui sont susceptibles d'atteindre les eaux souterraines transitent par le sol. Lors de ce passage, ils peuvent subir des transformations bio-physico-chimiques, qui auront pour effet soit de les immobiliser ou de les retarder, ou favoriser leur solubilisation et leur transport par les eaux d'infiltration. Cependant, Le risque de contamination des eaux souterraines est non seulement dû aux activités humaines et leur intensité, mais aussi à la surexploitation de la ressource. Dans les espaces urbains des pays pauvres, l'accroissement incontrôlé de la population exerce de violentes pressions sur les ressources naturelles existantes, particulièrement les ressources en eau, en entraînant une dégradation accélérée de l'environnement. Les conditions de pauvreté économique de ces zones conduisent le plus souvent à des choix technologiques privilégiant l'exploitation des eaux souterraines par rapport au captage des eaux de surface. Cependant, la surexploitation des nappes d'eaux souterraines peut entraîner un abaissement du niveau piézométrique. Dans les zones côtières, l'extraction d'un volume d'eau de la nappe supérieur à la recharge accentue l'intrusion d'eaux marines ou saumâtres vers les terres, conduisant ainsi à des processus de salinisation.

I.2.2. Généralités sur les colorants

La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Le dysfonctionnement et la corrosion des installations industrielles peut également générer d'autres pollutions (métalliques, organométalliques et surtout organiques) qui engendrent des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, mais aussi sur les populations humaines et animales qui consomment les eaux non traitées.

Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement. Plusieurs travaux publiés en vue de déterminer un rendement important de décoloration portent sur les techniques de floculation et de coagulation, l'osmose inverse, l'oxydation ou la réduction chimique, la dégradation photo-catalytique, [14, 15].

Cependant, du fait de la composition très variable de ces eaux et à cause de la complexité de la manipulation des produits chimiques, la plupart de ces méthodes conventionnelles commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitant une consommation minimale en réactifs. L'électrocoagulation peut ainsi constituer une alternative. En plus du fait que le traitement générant des boues ne constitue qu'un déplacement de la pollution en aval, la gestion de ces boues est coûteuse et peu efficace [16]. Il est donc nécessaire d'éliminer la pollution en amont, avant tout rejet, mais encore faut-il trouver des procédés et techniques efficaces et peu onéreuses.

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [17].

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration d'intérieur, du transport, textiles à usage médical...).
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- dans l'imprimerie (encres, papier).
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [18].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [19]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci [20].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient Chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés: auxochromes [20] plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [21].

I.2.2.1.Dégradation des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo ($-N=N-$) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements, [22] notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, [23] plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables, [24] en raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces, [25, 26, 27] sous conditions anaérobie les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses [28]. Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore), [29]. Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées.

La précipitation directe par coagulation-floculation, est souvent suivie d'une décantation afin de séparer les énormes quantités de boues produites par le procédé [30, 31] notons ici que l'adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement des eaux usées par rapport à d'autres procédés physico-chimiques comme la floculation, la coagulation et la précipitation, [32]. le traitement sur charbon actif exige plus au moins une concentration en polluant relativement constante afin de prévoir le relargage du composé adsorbé. Les techniques de séparations membranaires telles que l'ultrafiltration, nano-filtration, [33, 34] et l'osmose

inverse, sont aussi utilisées. Les procédés utilisant du charbon actif et techniques membranaires sont performants seulement pour des faibles valeurs en DCO. Ces méthodes ne sont pas destructrices, il y'a seulement transfert de la pollution d'une phase à l'autre. Les techniques membranaires sont limitées dans leurs applications car elles nécessitent un retraitement des solutions concentrées obtenues. Les coûts de retraitement du retentât sont très importants comparés à celui de l'effluent originel, [35]. Ces procédés nécessitent alors un investissement supplémentaire afin de dégrader complètement les polluants (exemple, l'incinération). Les charbons actifs, produits relativement coûteux, sont aussi souvent régénérés afin d'être réutilisés dans les processus de traitement.

Les techniques d'oxydation chimique se révèlent un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

I.3. Généralité sur les eaux usées

Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industrielle, artisanal, agricole ou autre.

Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs. C'est pourquoi dans un souci de respect de ces différents milieux naturels récepteurs, des traitements d'abattement ou d'élimination de ces polluants sont effectuées sur tous les effluents urbains ou industriels. Ces traitements peuvent être réalisés de manière collective dans une station d'épuration ou de manière individuelle également par des procédés intensifs ou extensifs.

La dépollution des eaux usées urbaines nécessite une succession d'étapes faisant appel à traitements physiques, physico-chimiques et biologiques. En dehors des plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre, au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée.

Le traitement des eaux usées est une alternative susceptible de résoudre les différents problèmes de pollution des milieux aquatiques récepteurs.

Il s'agit essentiellement de réaliser l'élimination de composés organiques biodégradables. Certains procédés permettent la élimination de l'azote et même du phosphore. Une grande majorité de ces polluants est transférée de la phase liquide vers une phase concentrée boueuse.

I.3.1. Définition des eaux usées

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

Les eaux usées appelées eaux polluées toutes les eaux qui sont de nature à contaminer les milieux dans les quelles sont déverse ces eaux sont en générales les sous-produits d'une utilisation on humaine. Les eaux usées constituent l'ensemble des déchets liquides produits par l'homme pour ses propres besoins et au cours de ses activités [36] sont les eaux issues des habitations ou de sanitaires des entreprises. L'eau usée domestique est un mélange complexe de matière organique et minérale; produits par les eaux de cuisine, les eaux de vannes et les eaux de lavage [37].

I.3.2. Origine des eaux usée

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

I.3.2.1. Les eaux usées domestique

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires.

I.3.2.2. Eaux usées industrielles

Elles sont produites par les industries. Elles peuvent contenir des produits toxiques. L'une des difficultés dans les eaux industrielles, est qu'elle contient souvent des polluants de nature très différente, et qu'elles présentent par ailleurs des variabilités importantes de leur flux autant en qualité qu'en quantité. Il faut donc admettre qu'un traitement complet des effluents peut se faire en plusieurs étapes, et qu'il est judicieux d'associer plusieurs méthodes pour obtenir une efficacité maximale.

I.3.2.3. Eaux pluviales

Ces eaux peuvent polluer les cours d'eau. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air qui transporte les fumées industrielles et les gaz d'échappement des voitures. Aussi, en ruisselant, elle entraîne des particules polluantes, comme des traces d'huile de vidange ou de

carburant.

Nous parlons d'eaux polluées pour les industries et d'eaux usées pour les pollutions domestiques. Une eau usée est forcément polluée, tandis qu'une eau polluée n'est pas nécessairement usée. La pollution domestique des eaux peuvent avoir des conséquences désastreuses sur l'environnement mais aussi sur la santé de l'homme.

I.3.2.4. Les eaux usées agricoles

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 phosphates, 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.

I.3.3. Les polluants et leurs origines

Le tableau suivant cite les principaux polluants, mais l'industrie produit de nouvelles molécules qui s'ajoutent à cette liste :

Tableaux I.1. les principaux polluants et leurs origines

<i>les polluants</i>	<i>leur origine</i>
Métaux	traitement et anodisation métaux
Cyanures	dégraissage gravure traitement thermique
dérives organo-halogènes	huiles solvants peintures
Fluorures	décapage polissage et passivation des métaux
matières en suspension	hydroxydes métalliques
matières organiques	solvants huiles graisse agro-alimentaire
Matières phosphorées	décapage et gravure
molécules chimiques	pharmacie, laboratoires

I.3.4. Le traitement des eaux usées

Les eaux usées, qu'elle soit d'origine domestique ou industrielle, sont collectées par un réseau d'assainissement complexe pour être traitées dans une station d'épuration avant d'être rejetées dans le milieu naturel. En station les traitements varient en fonction de la nature de ces eaux usées et de la sensibilité à la pollution du milieu récepteur.

Aujourd'hui les usines de traitement des eaux usées sont devenues des usines de pollution, compactes couvertes désodorisées, automatisées. Elles mettent en œuvre des traitements de plus en plus performants, capables d'éliminer à la fois la pollution carbonée, l'azote et le phosphore ces usines sont dimensionnées pour traiter une certaine charge de pollution et assurer un rejet conforme à l'arrête préfectoral d'autorisation.

I.3.5. Rejet des eaux usées

Dans de nombreuses communautés, les eaux usées sont collectées grâce à un réseau souterrain de canalisations relié à une usine de traitement. Les effluents qui y sont acheminés sont traités et désinfectés avant d'être rejetés dans la nature. Environ 55 pour cent des habitations de la nouvelle-Écosse sont raccordées à un réseau d'égout municipal.

Le reste de la population, soit 45 pour cent, possède des systèmes d'épuration autonomes, la plupart du temps dans les régions rurales. Ces systèmes sont composés d'une fosse septique, pour le dépôt des matières solides et le traitement de l'eau, et d'un champ d'épuration souterrain dans lequel les effluents sont épandus. Pour en savoir plus, veuillez consulter la fiche d'information intitulée.

I.3.6. Niveaux de traitement des eaux usées

En général, le traitement des eaux usées se fait en plusieurs étapes. Ce traitement pour objectif de débarrasser l'eau de certaines matières organiques, matières solides, nutriments, organismes pathogènes et autres polluants, ou d'en réduire la quantité, avant d'être rejetées dans l'environnement.

Les eaux usées peuvent subir trois traitements avant d'être rejetées dans le milieu récepteur; il arrive cependant que des eaux usées ne subissent aucun traitement :

- Traitement primaire.
- Traitement secondaire.
- Traitement tertiaire.

Le milieu récepteur peut être un cours d'eau, comme une rivière, un ruisseau, un lac ou l'océan. C'est dans ce milieu que les eaux qui ont été traitées sont rejetées.

Le niveau de traitement dépend des facteurs suivants :

- Salinité du milieu récepteur (eau douce ou eau salée).
- Qualité du milieu récepteur.
- Utilisation du milieu récepteur.
- Grandeur de l'usine de traitement (c'est-à-dire les volumes d'eau qui y sont traités).
- Règlements fédéraux, provinciaux et municipaux en vigueur.

A. Traitement primaire

En ce qui concerne le traitement des eaux usées, la première étape consiste à retirer les débris de l'eau dès qu'elle entre dans l'usine, c'est-à-dire du bois, des vêtements, du plastique, du verre, du métal, du sable ou du gravier. Il s'agit du traitement préliminaire.

Les eaux usées sont alors retenues dans un grand bassin de décantation pendant plusieurs heures pour que les matières solides puissent se déposer dans le fond; l'accumulation de ces matières entraîne la formation d'une couche de boue. Les matières solides plus légères, comme les matières grasses, les huiles et les graisses, restent à la surface pour former un chapeau de boue. La boue du fond et celle qui se trouve à la surface sont retirées pour être traitées.

Les eaux d'égout décantées passent ensuite à la prochaine étape du traitement. Si le traitement primaire est le seul niveau de traitement, les eaux décantées sont alors désinfectées puis rejetées dans le milieu récepteur.

Dans le traitement primaire amélioré, des produits chimiques sont versés dans les bassins de décantation pour que les particules se lient les unes aux autres et se déposent plus facilement.

B. Traitement secondaire

Le traitement secondaire est une épuration biologique des eaux qui ont subi un premier traitement. Certaines usines de traitement secondaire n'effectuent pas le traitement primaire. Les bactéries d'origine naturelle qui se trouvent déjà dans l'eau décomposent les contaminants organiques, il y a également dépôt de certaines particules solides. Ces dernières sont soit de nouveau utilisées dans le procédé de traitement biologique, soit retirées pour être traitées avant d'être éliminées. Si le traitement secondaire représente la dernière étape du traitement, les eaux d'égout décantées sont alors désinfectées puis rejetées dans le milieu Récepteur.

C. Traitement tertiaire

Pendant cette étape, certains procédés sont utilisés pour améliorer encore plus la qualité des effluents. Il peut s'agir de procédés physiques (filtration), biologiques ou chimiques, selon les substances qui doivent être éliminées. Cette étape permet de réduire le niveau de produits chimiques organiques, de nutriments, de pathogènes et de matières solides en suspension qui se trouvent dans les effluents. Cette étape est nécessaire si des eaux usées doivent être traitées à des niveaux très élevés, par exemple si elles doivent être rejetées dans de l'eau douce.

III.4. Le principe général de traitement

Chaque traitement commence par une analyse de l'effluent concerné, pour en découvrir les caractéristiques et les polluants, de façon à adapter le traitement à ses spécificités. Le principe général est toutefois basé sur l'enchaînement de plusieurs étapes au cours desquelles l'eau retrouve sa limpidité et sa pureté, de façon plus ou moins poussée, en fonction du choix de la destination de cette eau traitée. Rejet à l'égout, au milieu naturel, réutilisation agricole, tertiaire, humaine etc.

1. Prétraitement en général physique ou physico-chimique.
2. Traitement primaire physico-chimique.
3. Traitement secondaire épuration chimique ou biologique.
4. Traitement tertiaire traitement de finition physique ou biologique.
5. Traitement des boues évacuation à la décharge, valorisation ou incinération.

Tableau I.2 Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industriel.

<i>N°</i>	<i>Paramètres</i>	<i>unité</i>	<i>valeurs limites</i>
1	Température	°C	30
2	pH	-	5,5 à 8,5
3	MES	mg/l	35
4	Azote Kjeldahl	-	40
5	Phosphate	"	02
6	DCO	"	120
7	DBO ₅	"	40
8	Aluminium	"	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005
10	Cyanures	"	0,1
11	Fer	"	5
12	Plomb	"	1
13	Hydrocarbures totaux	"	20
14	Huiles et graisses	"	20
15	Cadmium	"	20
16	Cuivre	"	3
17	Mercure total	"	0,01
18	Solvantorganiques	"	20
19	Chrome 3+	"	0,3
20	Chrome 6+	"	0.1
21	Manganèse	"	1
22	Nickel	"	5
23	Zinc	"	5
24	Chlore actif	"	1.0
25	détergents	"	2

II.1. Introduction

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une conduction de processus facile et bien arrangé. Le terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparations très caractéristiques. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé de séparation membranaire est basé sur la présence de membranes semi-perméables. Le principe est simple la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

Il ya plusieurs méthodes pour permettre aux substances de pénétrer la membrane. Il y par exemple l'application de hautes pressions, le maintien d'un gradient de concentration des deux côtés des membranes et l'introduction d'un potentiel électrique.

La filtration sur membrane s'utilise pour des techniques bien spécifiques dans le domaine de l'épuration des eaux usées. La technologie membranaire s'utilise en premier lieu en tant que traitement ultérieur de l'effluent, surtout dans le cadre du recyclage ou de la réutilisation des eaux. Néanmoins, dans beaucoup de cas, cette technologie s'applique pour le traitement d'effluents bien spécifiques d'eaux usées et d'eaux de process, comme par exemple dans le cadre du traitement des émulsions huileuses ou d'autres émulsions spécifiques [38].

II.2. Généralités sur les Membranes

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

II.2.1. Définition

De façon générale, Une membrane est définie comme étant une barrière semi-perméable et sélective qui, sous l'effet d'une force de transfert (force motrice), va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare (molécules, particules ou polymères) en mélange gazeux ou liquide, [39, 40]. (Figure II.1). Son épaisseur est

généralement comprise entre quelques centaines de μm et quelques mm . La sélectivité d'une membrane correspond à sa capacité à séparer un mélange. La force motrice de transfert peut être un gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

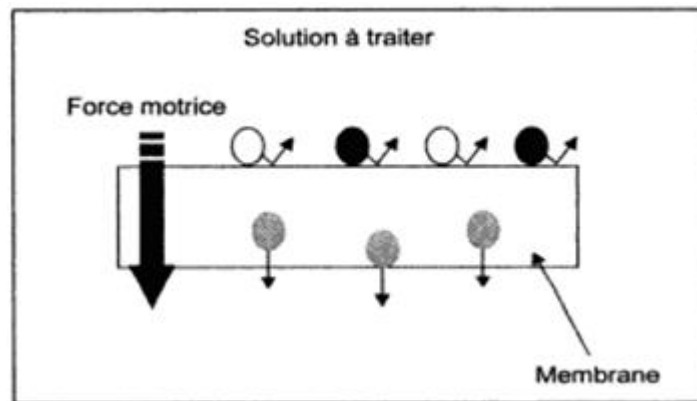


Figure II.1. Représentation schématique d'une membrane permselective.

II.2.2. Différents types de membrane

Les membranes peuvent être fabriquées à base de matériaux inorganiques ou de polymères organiques. Ces dernières ont été les premières synthétisées et présentent 80 à 90 % de la surface installée [41]. Les membranes minérales occupent toutefois une place importante dans les industries de l'agroalimentaire et de la pharmacie car leurs propriétés mécaniques autorisent des conditions extrêmes de nettoyage et de stérilisation notamment par l'acceptation de températures élevées et de pH extrêmes.

Les membranes ne se différencient pas seulement par le matériau employé mais aussi par leur structure ; ainsi, on distingue les membranes isotropes, dites symétriques, dont les propriétés structurelles sont constantes sur toute l'épaisseur, qu'elles soient denses ou poreuses, des membranes anisotropes, qualifiées d'asymétriques, dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'intérieur. Parmi ces dernières, on compte les membranes préparées à partir d'un seul matériau par inversion de phase comme c'est le cas dans notre étude et les membranes composites qui sont constituées d'un empilement de couches de différents polymères.

De façon à répondre aux attentes, parfois contradictoires, à savoir assurer séparation et résistance mécanique mais également permettre des débits importants, la majeure partie de la

membrane est constituée d'une structure très ouverte assurant une tenue mécanique sans opposer de résistance au transfert, alors que le rôle de séparation est tenu par une couche moins poreuse ne comptant que pour 1 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane. L'alimentation en fluide à traiter se fait alors du côté présentant la porosité la plus faible aussi appelé « peau ».

Généralement La structure des matériaux permet de distinguer trois types de membranes :

- les membranes isotropes, elles ont des propriétés structurales constantes sur toute leur épaisseur.
- les membranes anisotropes, leur structure composite varie de la surface de la membrane vers l'intérieur.
- les membranes liquides. Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes on parle également de :
 - ❖ Membrane organiques
 - ❖ Membrane minérales ou inorganiques (céramique)
 - ❖ Membrane composites
 - ❖ Membrane échangeuses d'ions.

II.2.2.1. Membrane organique

La plupart d'entre elles sont actuellement fabriqués à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.) dont les qualités leurs confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. La majeure partie des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques (90%).

II.2.2.2. membranes composites

Apparues de cela il y a une dizaine d'années, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organe-minérales ou minérales (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels la zircone, l'alumine et le titane).

II.2.2.3. membranes échangeuses d'ions

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro d'ionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents des installations de protection et de décoration des métaux.

Mais dans ce travail on va s'intéresser aux membranes inorganiques (membranes céramique).

II.3. les membranes minérales ou inorganiques (céramique)

De commercialisation plus tardive que les membranes organiques, ces membranes sont composées de corps entièrement minéraux, principalement les matières céramiques, le métal fritté et le verre. Leur arrivée a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane.

Les membranes céramiques tubulaires sont utilisées pour la filtration tangentielle des liquides à l'échelle laboratoire comme en production industrielle :

- Bonnes performances pour des seuils de coupure allant de la microfiltration (pores de l'ordre du micron) à la nano-filtration (pores de l'ordre du nanomètre).
- Stérilisation par la chaleur (à la vapeur ou eau chaude) ou/et désinfection chimique.
- Haut résistance mécanique, illustrée par leur résistance à l'éclatement.
- Longue durée de vie [42].

II.3.1. les composés d'une membrane inorganique

Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 : les membranes inorganiques sont composées d'une active (titane ou zirconium selon les seuils de coupure) déposée sur un support monolithe céramique poreux (mélange d'alumine et de dioxyde de titane).

La couche active est générale à l'intérieur du tube ou des canaux[42].

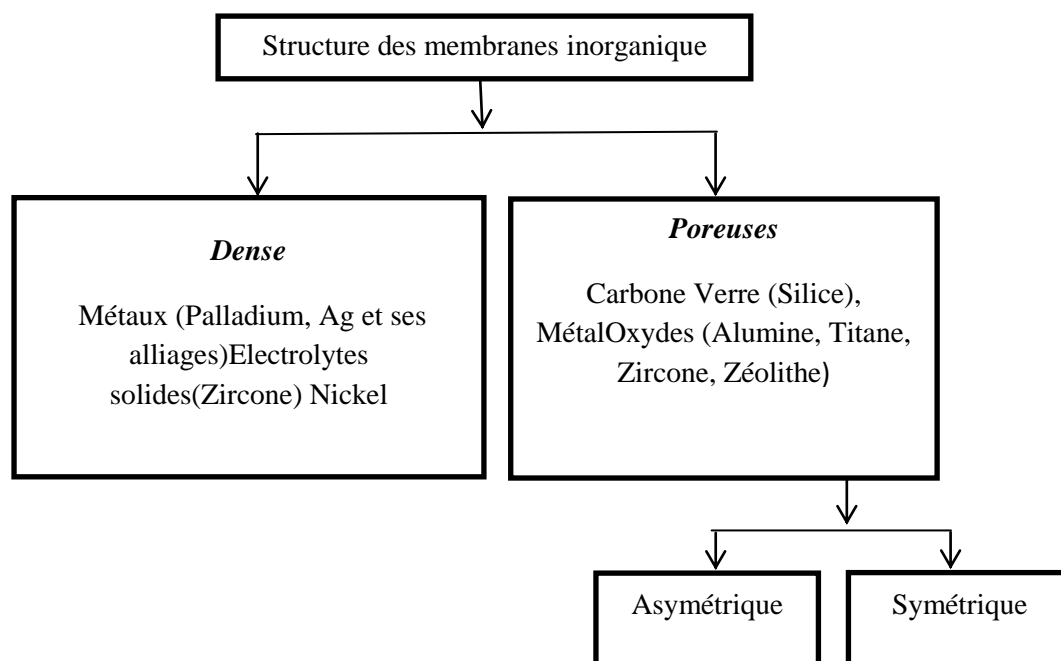


Figure II.2. Classification des membranes inorganiques.

II.3.2. utilisations des membranes inorganiques

- **Céramique**

Membrane idéalement utilisée pour des applications sanitaires ou à valeur ajoutée telle que le lait ou les bouillons de fermentation ainsi que sur des produits demandant des séparations sélectives à partir de fluides dont les conditions de pH et de température peuvent être extrême.

- **Acier inoxydable**

D'une conception résistante, cette membrane est faite pour des applications difficiles avec des conditions de traitement agressives ou sur des produits à traiter contenant beaucoup de particules solides ou des produits visqueux.

Tableau II.1. Gamme d'utilisation (pH, température) des membranes inorganique d'après [43].

Matériaux	Température max. de travail (°C)	Gamme de pH
Al ₂ O ₃	>900	1-14
TiO ₂	350	
ZrO ₂	400	

II.3.3. géométrie des membranes et des modules

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères [44]. D'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien). Les modules ainsi proposés dans le Commerce présentent diverses configurations [45, 46] les modules plans : cette configuration dérivée des filtres presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les surfaces de filtration vont de 100 à 400m² par m³ occupé par le module.

1. Les modules spiralés

Les feuilles de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat. Cette configuration se rencontre principalement dans le dessalement de l'eau. Leur compacité est importante (de l'ordre de 900 m².m³) mais pour les eaux turbides, un prétraitement est nécessaire pour éviter tout encrassement.

2. Les modules tubulaires

Ils comportent une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV ou en acier inoxydable proposant ainsi des compacités dépassant rarement 300 m².m³.

3. Les modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre du mm conduisant à des compacités souvent supérieures à 1000 m².m⁻³. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment eau traitée (perméat) et l'alimentation en eau brute. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses.

Il est à noter que les modules les plus utilisés dans le domaine du traitement de l'eau au sens large sont les modules à fibres creuses (ultra et microfiltration) ainsi que les modules spiralés (nano-filtration et osmose inverse).

II.3.4. Procédés de filtration par membrane

1. Microfiltration(MF)

Parmi les applications des membranes, la microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) sont les plus développées à niveau industriel [45, 47]. Le principe de séparation est une différence de pression de part et d'autre de la membrane. La Microfiltration (MF) met en œuvre des membranes avec des tailles de pore comprises entre 0.1-1 μm . Elle permet donc la rétention de particules en suspension, de bactéries et de certains ions après fixation sur des grosses particules. Cependant elle ne permet pas d'éliminer ni les ions dissous, ni les colloïdes en totalité [48].

2. Ultrafiltration(UF)

L'ultrafiltration (UF) utilise des membranes poreuses dont la taille de pore est comprise entre 2-100 nm (méso- et macropores). De telles membranes laissent passer des petites molécules (eau, sels) et rejettent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination des macros solutés, présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel ou médical.

3. Nano-filtration (NF)

Permet la séparation de composants ayant une taille voisine de celle du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 - 250 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont, par contre, fortement retenus [49].

4. Osmose inverse(OI)

L'osmose inverse est aussi très utilisée. Cette technique emploie des membranes laissant passer l'eau et arrêtant les sels. Cette technique est utilisée pour le dessalement des eaux de mer et la production d'eau ultra pure [48]. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires. La différence de concentration entre les deux côtés d'une membrane semi-perméable crée une différence de pression, dénommée pression osmotique, qui force le passage de solvant de la solution plus diluée à la plus concentrée. Pour inverser le passage du solvant et donc purifier le solvant, il faut appliquer

une pression supérieure à la pression osmotique. Les membranes d'osmose inverse ont des pores compris entre 0.2-2 nm (micropores).

Tableau II.2. Procédés de séparation membranaire d'après [53].

	Procédé			
	Microfiltration	Ultrafiltration	nano filtration	Osmose inverse
Caractéristiques de la membrane	Poreuse convection 100 à 10000 nm	Poreuse convection 1 à 100 nm	Poreuse solubilisation/diffusion convection 1 à 10 nm	Dense Solubilisation/diffusion
Perméation de	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Rétention de	Particules, colloïdes	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M>300g/mol)	Sels
Pression d'opération usuelle et débit à travers la membrane	0.2 à 2 bar (3 à 30 psi) 150 à 1500 l/h/m ²	2 à 10 bar (30 à 150 bar) 50 à 300 l/h/m ²	7 à 40 bar (100 à 600 psi) 50 à 100 l/h/m ²	30 à 80 bar (450 à 1200 psi) 10 à 60 l/h/m ²
Applications	Epuration bactérienne du lait Fractionnement de protéines traitement d'émulsions huile/eau.	Concentration de protéines clarification et stabilisation de mouts, jus, vins Fabrication de préformage liquide Traitement des effluents	Séparation et concentration d'antibiotiques fractionnements d'acide aminé adoucisement d'eau potable concentration et déminéralisation du lactosérum.	Concentration de lactosérum de sang, de blanc d'œuf, de sève d'érable Dé-alcoolisation des vins et de la bière Dessalement des eaux.

II.4. Caractérisations des membranes

II.4.1. sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés chimiques de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention T_R [50] Défini par :

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

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

$T_R = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.

$T_R = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

C_{SP} et C_{SA} sont successivement les concentrations d'un soluté dans le perméat et dans l'alimentation.

- **Le seuil de coupure**

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95/ par la membrane [50]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petite molécule ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou KDa (1Da=1g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, de la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane, il existe de grande différence entre les SC donnés par les compagnies manufacturières de membrane et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC[51] même si le critère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

En pratique, mieux que le seuil de coupure c'est la courbe de rétention qui caractérise une membrane, permet de situer le domaine de son application et d'évaluer ses performances face à un problème donné [52].

II.4.2. perméabilité d'une membrane (A)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure.

De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de permat (J_P) et la différence de pression transmembranaire effective (Δp_m) :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \dots \dots \dots (2)$$

La densité de flux de perméat (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

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

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation(3), dans l'équation(2), on obtient :

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

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

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre diverse coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication.

II. 5. Le colmatage des membranes

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux de surface. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage [53, 54] sur les indicateurs de colmatage ou sur les mécanismes de colmatage.

Le colmatage découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système membranaire fonctionne à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux du perméat. D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la vie active des membranes. Des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et la gestion/disposition des eaux usées. Et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage.

Le produit de colmatage (gâteau) esquivant à une résistance supplémentaire à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane qui se superpose à la membrane originale.

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane. Les particules peuvent bloquer ses pores. et dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands par rapport aux substances présentes dans l'eau à traiter il peut y avoir une adsorption

et/ou dépôt de substances colmatantes sur la paroi interne de pores. Dans les modèles de colmatage proposés par plusieurs auteurs, de façon générale les chercheurs considèrent qu'il y a d'abord un blocage/obstruction de pores, suivi par la croissance d'un gâteau à la surface de la membrane. Ce gâteau se caractérise par une porosité propre, par une résistance spécifique opposée à l'écoulement à travers la membrane, une cohésion, une densité spécifique, et une granulométrie plus ou moins homogène.

En effet, un très large spectre d'espèces peut contribuer au colmatage, comme des macromolécules organiques, des substances organiques et inorganiques dissoutes, des particules colloïdales, des particules en suspension et des micro-organismes.

La partie du colmatage qui peut être enlevée par lavage est appelée « colmatage réversible ». Le colmatage qui correspond à la perte « définitive » d'une partie de la perméabilité est généralement appelée « colmatage irréversible ». A priori, ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane à noter que le caractère réversible du colmatage est très relatif au moyen qui sont mis en œuvre pour laver les membranes. Parmi les substances organiques colmatantes lors de la filtration membranaire des eaux de surface, un intérêt particulier est porté à la matière organique naturelle en particulier aux substances humiques constituées de macromolécules qui possèdent un noyau hydrophobe et des groupements anioniques.

III.1. Test de filtration

L'utilisation des techniques membranaires dans les pays émergents pour la dépollution se heurte à leur coût relativement élevé alors que des matériaux naturels abondants comme les argiles pouvant servir à l'élaboration des membranes, existent en abondance. On a pu ainsi préparer des membranes tubulaires à partir des oxydes qui présentent des qualités de porosité et de résistance mécanique satisfaisantes.

Ce travail décrit la caractérisation d'une membrane microporeux à base d'oxyde. Nous nous proposons d'améliorer le support argileux par l'ajout de zircone et de l'utiliser dans la filtration des effluents liquides industriels.

III.2. Caractérisation des membranes à base d'oxydes

III.2.1. Analyse thermique (ATG-DSC)

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

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou en fonction du temps au cours d'expériences isothermes. Cette technique détecte des phénomènes tels que les déshydratations, et autres. Elle aide à l'interprétation des thermogrammes de DSC.

Cette dernière permet de suivre en temps réel l'état thermodynamique des échantillons pendant un traitement thermique en comparant l'écoulement de la chaleur dans l'échantillon à analyser à celle de l'échantillon de référence. Ce dernier est employé pour mettre en évidence l'énergie libérée ou absorbée par l'intermédiaire des réactions chimiques pendant le processus de chauffage.

La figure III-1 présente les courbes d'analyse thermique gravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

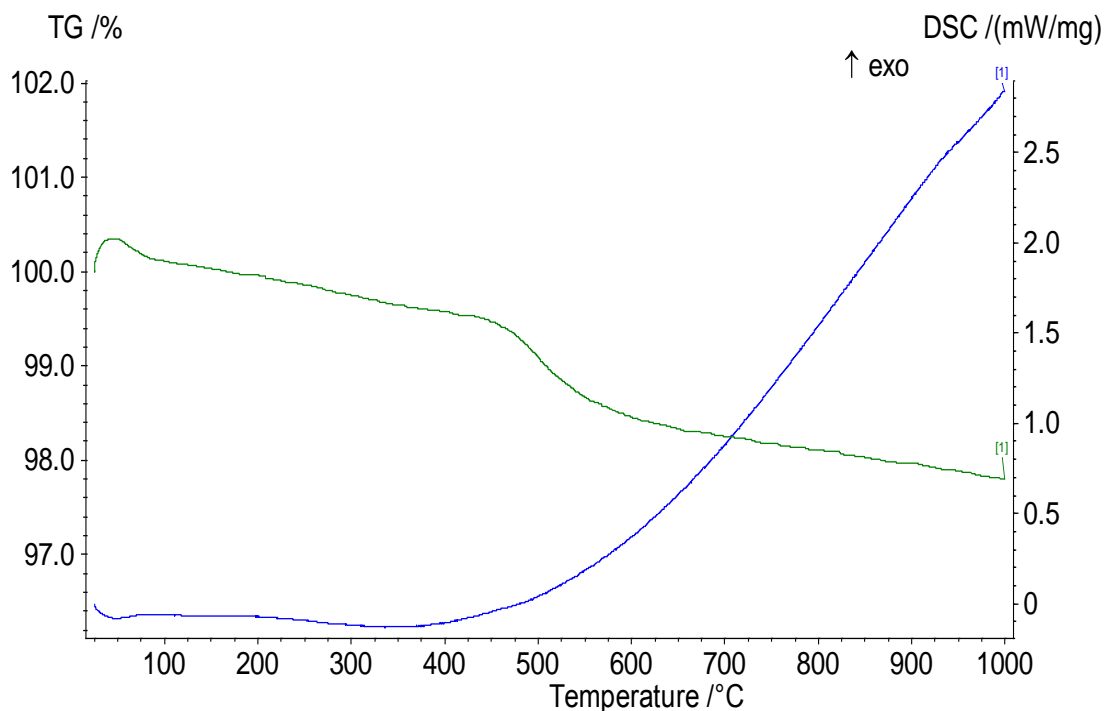


Figure III-1. Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de mélange kaolin et 3%ZrO₂. [55].

Les courbes montrent que la membrane subit une première perte de masse endothermique environ 0.5% entre 25°C et 250°C, probablement associée à l'évaporation de l'eau physiosorbée. L'eau liée chimiquement (eau de constitution) est éliminée entre 200-400°C. entre 400°C et 600°C, La membrane MZ subit une importante perte endothermique progressive de 2%. Cette perte de masse correspond probablement au départ de la matière organique associée avec l'élimination de l'eau structurale. Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite en formant une phase appelée métakaolinite

III.2.2. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique classique utilisée pour l'identification des phases cristallines en apportant des informations sur les espèces minérales présentes dans le matériau. La DRX des composés en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides [56, 57].

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. La condition de

diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires est définie par la loi de BRAGG :

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

Où :

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

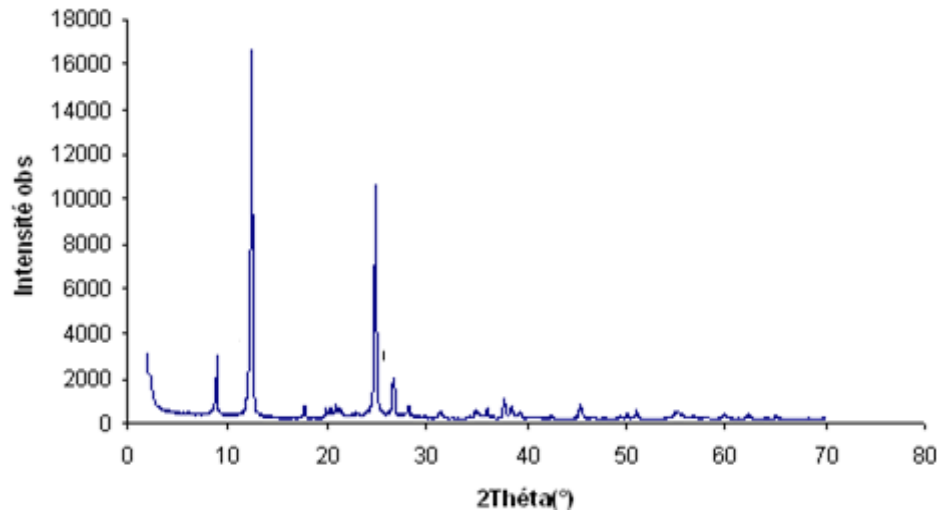
λ : longueur d'onde du rayonnement X

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

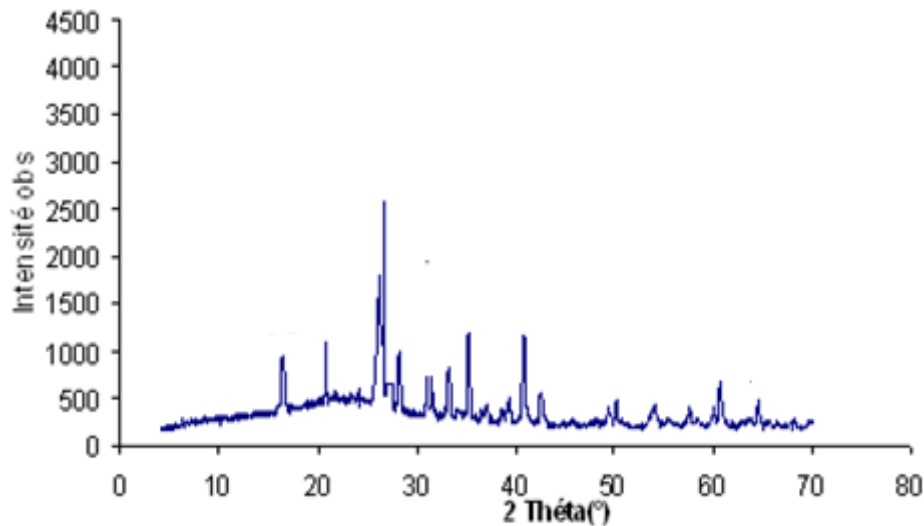
θ : l'angle de diffraction.

L'enregistrement des données est effectué dans un domaine compris entre $2^\circ - 70^\circ(2\theta)$, avec un pas de $0,02^\circ (2\theta)$. La radiation utilisée est $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,54056\text{\AA}$). La figure III-2. (a) présente le diagramme de diffraction d'un mélange brut de kaolin et zircon (3% en poids). Les pics caractéristiques de la kaolinite ($12,3^\circ, 24,8^\circ$) sont principalement observés. En plus de ces principaux pics attribués à la kaolinite, les pics caractéristiques de la muscovite ($8,9^\circ, 17,8^\circ$) et du quartz ($26,5^\circ$), les pics caractéristiques de la zircon sont observés vers ($33^\circ, 60^\circ$).

Le diffractogramme de poudre des supports en argile mélangé avec 3% zirconium traités à 1150°C sont représentés par la figure III-2.(b).Le spectre indique l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristique de la membrane MZ : des raies intenses et fines deviennent diffuses, et mal résolues, avec l'augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite. On remarque l'apparition de plusieurs phases polymorphiques de la zircon, monoclinique et tétragonale, et la formation d'une phase de structure spinelle, qui serait favorisée par les traitements permettant la lente séparation du métakaolin, en domaines riches, en alumine et en silice, respectivement, alors que la mullite en transformé en phase vitreuse.



(a)



(b)

Figure III-2. Diffractogramme des rayons X : (a) mélange kaolin et 3%ZrO₂ non traité thermiquement; (b) mélange kaolin et 3%ZrO₂ traité à 1150°C[55].

III.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

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

tesson. Les morphologies observées au microscope électronique à balayage du tesson MZ sont représentées sur la figure III-3.

L'image MEB (figure III-3.a) de la surface de la membrane MZ (3%ZrO₂) révèle une structure hétérogène, avec l'apparition des pores à différentes tailles. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à la présence de la mullite, et d'une masse vraisemblablement amorphe.

Dans le cas de la photo en profil de la membrane MZ (3%ZrO₂) (figure III-3.b), on observe une porosité plus importante due aux canaux apparents sur la micrographie, et à la porosité liée à la formation de nouvelles phases cristallines (phases intermédiaires telles que la mullite primaire...).

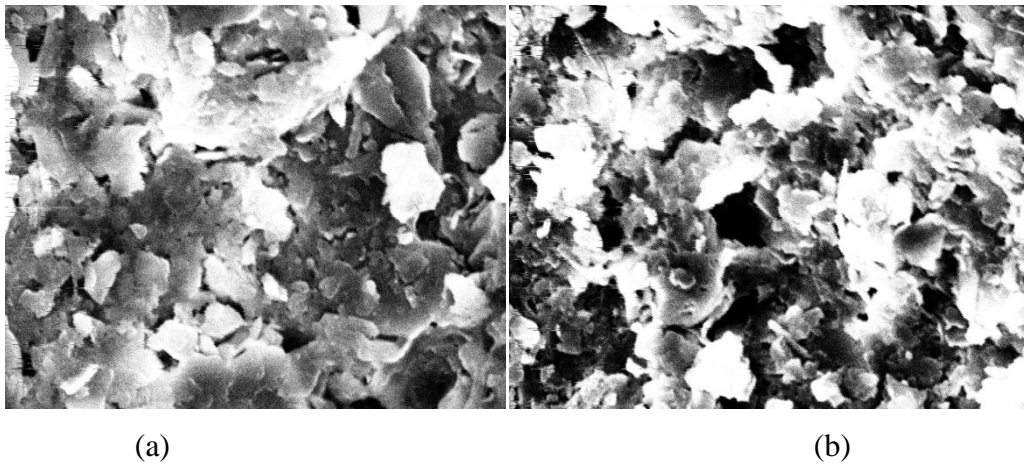


Figure III-3. Micrographie MEB (a) surface de la membrane MZ, (b) profil de la membrane MZ [55].

III.3. Analyses préliminaire des effluents liquides

Les solutions préparées au niveau de notre laboratoire et les effluents liquides prélevés subit à des analyses préliminaires avant être traiter.

Les études ont été faites sur les solutions et les effluents liquides suivants :

- L'eau de robinet
- L'eau de mer
- Solution de bleu de méthylène ($10^{-2}M$, $10^{-4}M$)
- Rejets Hydro-Canal
- Rejets de Tannage

III.3.1. Mesure de pH, conductivité et température

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.

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 [58]. 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.

III.3.2. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

Pour mesurer la demande chimique en oxygène de ces rejets industriels, ont suivi le protocole expérimental suivant :

- **Méthode par bichromate de potassium**

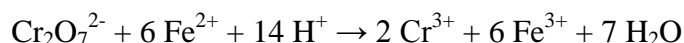
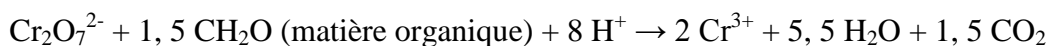
- a. **Principe du dosage**

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, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser.

On opère en présence d'un catalyseur (Ag^+) et en présence d'un complexant des ions chlorure (Cl^-): 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 utilisé 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-réduction sont les suivantes:



b. Mode opératoire

1. Réactifs utilisés

- Eau distillée
- Sulfate mercurique en cristaux (complexant de Cl)
- Sulfate d'argent (6,6 g.L⁻¹) en solution dans H₂SO₄ 1,84 (catalyseur)
- Sel de Mohr (0,25 N à vérifier sur place)
- Bichromate de potassium 0,25 M
- Acide sulfurique concentré
- Ferroïne indicateur de Fe(II)

2. Détermination du titre exact du sel de Mohr

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 25 mL de solution de K₂Cr₂O₇ 0,25 N et compléter à 250 mL par l'eau distillée. Ajouter lentement 75 mL de H₂SO₄ concentré. Refroidir. Ajouter 3 gouttes de Ferroïne. Titrer par sel de Mohr contenu dans la burette. Observer les changements de coloration. Le point équivalent correspond au virage du bleu-vert au rouge-brun. Noter le volume de sel de Mohr de burette et en déduire le titre de la solution.

$$T = \frac{mlK_2Cr_2O_7 \times 0.25}{mlFe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

3. Oxydation (2 heures de réaction)

Dans un ballon de 500 ml, introduire 1g de sulfate mercurique, puis 50 ml d'échantillon, ajouter 5ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Chauffer, si nécessaire, jusqu'à parfaite dissolution. Ajouter 25 ml de la solution de bichromate puis 70ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant deux heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. Compte tenu du mode de dosage en retour, il faut être sûr que le bichromate

est en excès mais pas trop. On ne peut pas changer les quantités de bichromate. On sera donc amené à effectuer plusieurs dilutions d'un échantillon complètement inconnu.

4. Dosage

Laisser refroidir. Diluer à 350 ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de Ferroïne. Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé. Même opération sur 50ml d'eau distillée [59].

Calculer alors la DCO en mg.L^{-1} d'équivalent dioxygène en remplacement du bichromate. Donner une formule reliant la DCO, les volumes de titration et la concentration en bichromate est égal à :

$$\frac{8000(V_0 - V_1)T}{V}$$

Avec :

V_0 : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

V_1 : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

T : titre de solution de sulfate de fer et d'ammonium.

V : volume de prise d'essai.

Tableau III.1 Caractéristique des rejets industriel filtrés

Effluent	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)	pH	T°C	DCO (mgO_2/L)
Eau de robinet	1103	7,17	25,3	/
Eau de robinet acidifiée	273	2	24,2	/
Eau de mer	60	6,89	24,8	/
Bleu de méthylène	65	5,87	24,8	/
Hydro-Canal	2480	9.87	23	244
Rejet tannage	13,85	8,9	22,8	260

III.4. Etude de la perméabilité

La perméabilité caractérise la quantité d'eau par unité de surface et de temps qui traverse le tesson tubulaire à une pression et température données. La perméabilité est une propriété très importante des membranes que nous avons 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 S et dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=300mm ; diamètre intérieur/extérieur= 13/16mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figure III-4. La filtration est de type tangential et la pression appliquée est variée de 2 jusqu'à 6 bars. La solution d'alimentation est une eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 et 120 min).

Le flux de perméat est donné par la relation suivante :

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \dots \dots \dots (1)$$

Avec:

J_P : le flux de perméat (L/hm²) ;

Q_P : le débit de perméat (L/h) ;

S : la section (m²) ;

- **Pilote de filtration**

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

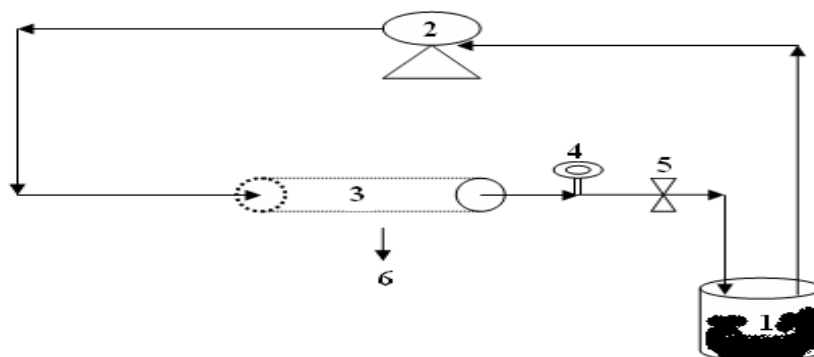


Figure III-4. Pilote de filtration [60, 61].

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

- **Influence de la pression sur la perméabilité**

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 pour la membrane MZ est représentée par la figure III-5.

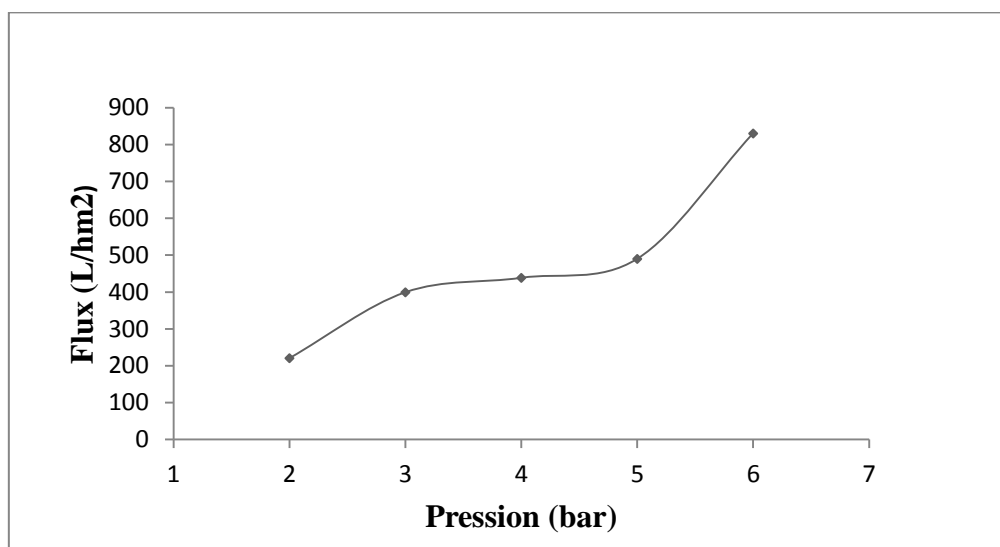


Figure III-5. Évolution du flux en fonction de la variation de pression de la membrane MZ

On remarque que le flux de perméat a évolué de façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers la membrane MZ est de l'ordre de 220 L/h.m² à 2 bar. Et il atteint 776 L/h.m² à une pression de 6 bars.

III.5. Les tests de filtration

III.5.1. Etudes des colorants

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [62,63].

La filtration est l'une des techniques utilisées pour cette élimination. Pour la réalisation de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de bleu de méthylène. Pour cela,

une étude systématique de l'influence de divers paramètres tels que le taux rétention (pH, le temps de filtration,...).

Le taux d'élimination de colorant en utilisant la membrane MZ est examiné en filtrant La solution colorée de concentration de $10^{-2}M$ et $10^{-4}M$. La concentration de la solution perméable de bleu de méthylène a été déterminée par une spectrophotométrie. La détermination des propriétés spectrophotométriques de bleu de méthylène: λ max pour laquelle l'absorbance est maximale et le pH de la solution colorée est rassemblée dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Valeurs des longueurs d'ondes (λ max) des colorants et pH des solutions colorées utilisés.

Colorants	pH (initial)	λ max (nm)
bleu de méthylène	7.22	663

III.5.1.a. 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 (III-7).

$$A = -\ln_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots (III-7)$$

Avec :

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

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

$$A = \epsilon . l . C \dots\dots\dots (III-8)$$

Avec :

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

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

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

- **Titrage spectrophotométries**

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

- **Etablissement des courbes d'étalonnage des deux polluants**

A partir d'une solution mère, on prépare de solution filles de concentrations de l'ordre de 10^{-2} M. Cette solution est analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 663nm pour le bleu de méthylène. Les résultats de l'absorbance en fonction de concentration sont représentés graphiquement sur la Figure III-6

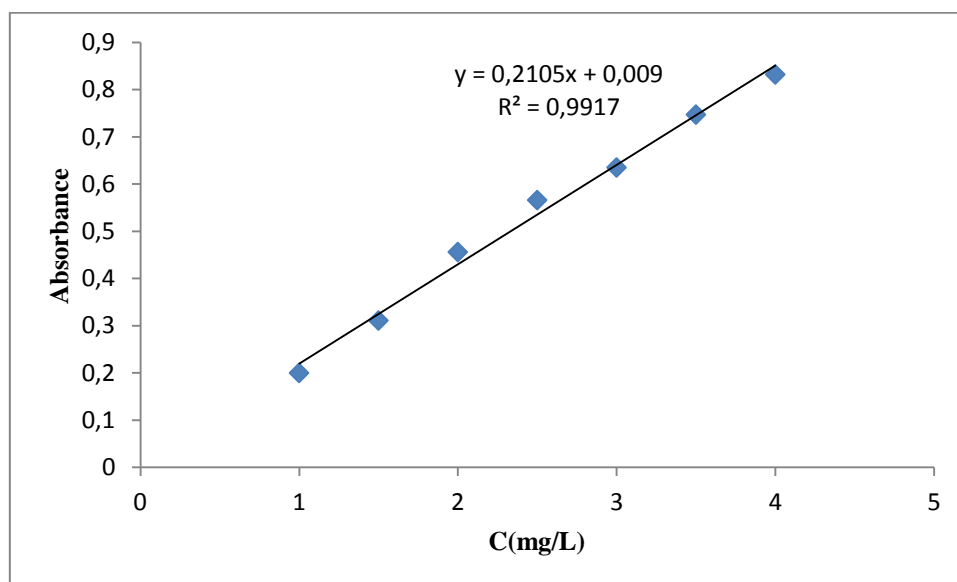


Figure III-6. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($\lambda_{\max} = 663$).

Remarque.1 : l'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A = 0.2105 * C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9917$ ce qui

peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du perméat du bleu de méthylène.

III.5.1.b. Essai de filtration des colorants

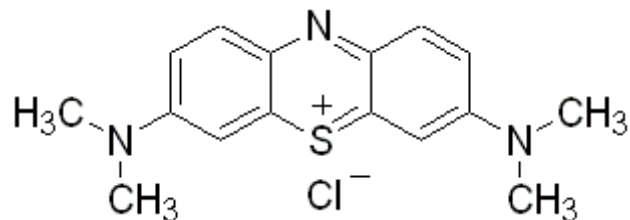
1. Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il est utilisé dans divers domaines. Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine, colorant provisoire de cheveux, cotons, laines et revêtement de teinture pour les actions de papier.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de thiazine utilisé comme indicateur d'oxydation/réduction et dans l'analyse de trace de l'agent tensio-actif anionique[64, 65]. En outre, il est employé comme antiseptique et pour d'autre médecine. Bien que sa faible activité antimicrobienne l'ait fait progressivement abandonner chez l'homme.

- **Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène**

Formule chimique de Bleu de Méthylène:



Formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S, xH_2O$ $x=2-3$

La masse molaire : 319,852 **g/mol**;

Avec: C (60,08%) ; H (5,67%) ; Cl (11,08%) ; N (13,14%) ; S (10,03%).

Solubilité dans l'eau: 50g/l à 20°C ; 10 g/l éthanol à 20 °C

- **Toxicité et sécurité**

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu toxique, mais ne doit être en aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tache facilement la peau et les vêtements.

- **Taux de rétention du bleu de méthylène**

Les résultats de la variation du taux de rétention en fonction du temps du bleu de méthylène à travers la membrane MZ sont donnés par la figure III-7.

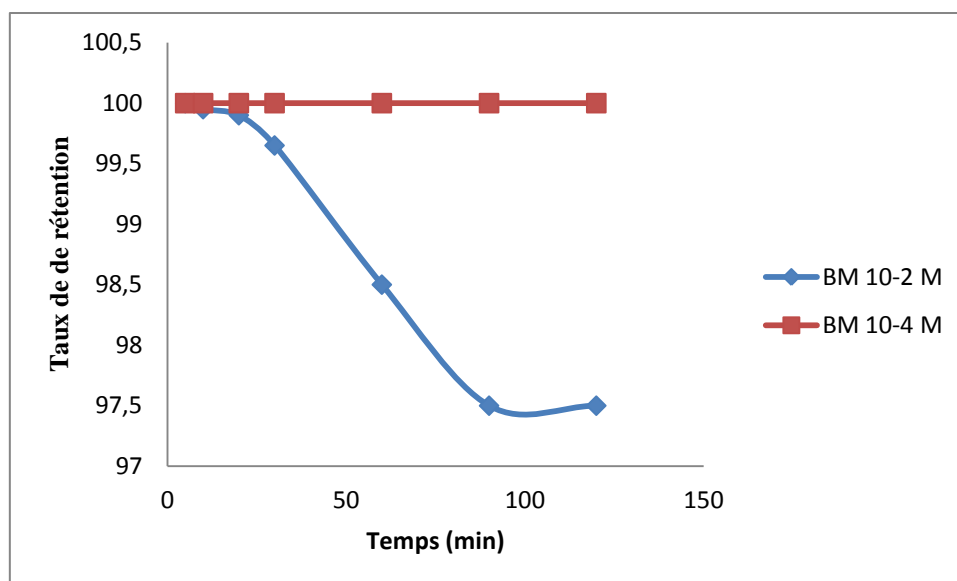


Figure III-7. Variation du taux de rétention de bleu de méthylène en fonction du temps

On observe que le taux de rétention de bleu de méthylène, atteint 100% durant les 30 minutes de traitement. Après, il commence à diminuer jusqu'à atteindre 97,5% pour une concentration de 10^{-2} M. Par contre on enregistre un taux de rétention de 100% en traitant le bleu de méthylène à 10^{-4} M durant deux heures de traitement. Le taux d'élimination plus élevé est dû aux interactions des charges entre le cation bleu de méthylène (+) et la surface de la membrane chargée.

III.5.2. 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 (d'écartables ou flottables), et les matières en suspension (de nature organique ou minérale) qui sont des matières insolubles, fines. Cette pollution particulière est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion) [66]. Après traitement physico-chimique ou biologique, l'effluent caractérisé par une forte DCO ne peut dans la plupart des cas être rejeté en milieu naturel (pollution résiduelle : matière organique qui n'a pas été réduite lors des précédents traitements, DCO dure). En effet, les effluents qu'ils soient rejetés en milieu naturel ou dans une station d'épuration communale, doivent respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à 120 mg.L^{-1} [67].

Dans notre travail, on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels par la membrane MZ en mesurant la DCO, le flux, le pH. Les rejets traités sont: Hydro-Canal, RT.

Avec :

- **Hydro-Canal** : Ce type de rejet est d'origine de la fabrication des tubes d'assainissement à Oued Rhiou. Lorsque, on rejette la chaux éteinte dans des fosses découvertes il y'a périodiquement production d'eau résiduaires alcalines dont le volume est fonction de la fabrication et du degré d'évaporation ainsi que des chutes de pluies qui peuvent venir s'y ajouter. Ces eaux contiennent essentiellement de la chaux libre et combinée leur pH est généralement proche à 10.
- **RT**: Rejet de tannage, ce type de rejet est prélevé de la tannerie de Relizane. Le tannage est l'opération qui permet de transformer les peaux en cuir qui sera utilisable comme matière première principale dans l'industrie du Cuir. Cette pollution est provoquée par les eaux usées d'origine domestique et industrielle.

III.5.2.a. Etude du Flux de l'eau de robinet

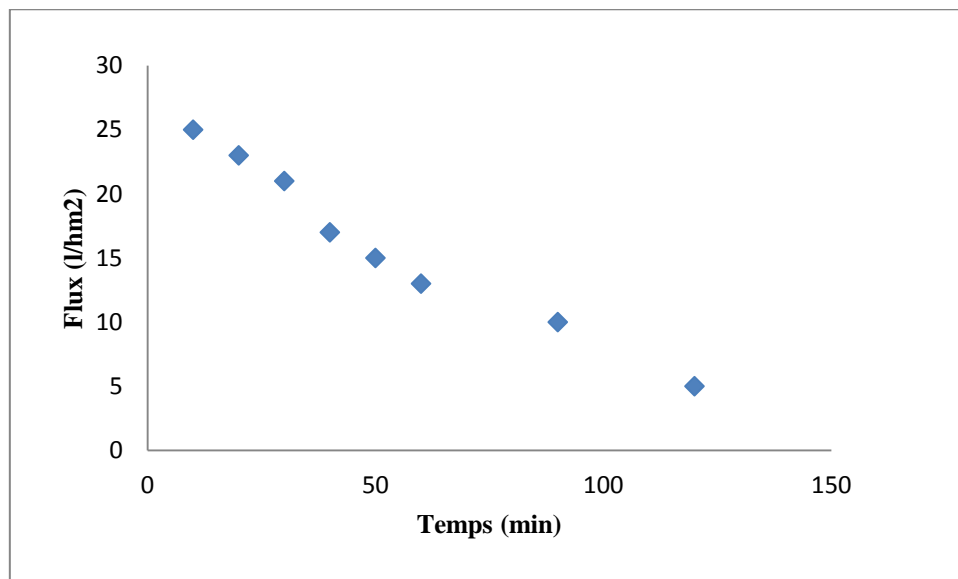


Figure III-8. Variation du flux de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps à 0,5 bar

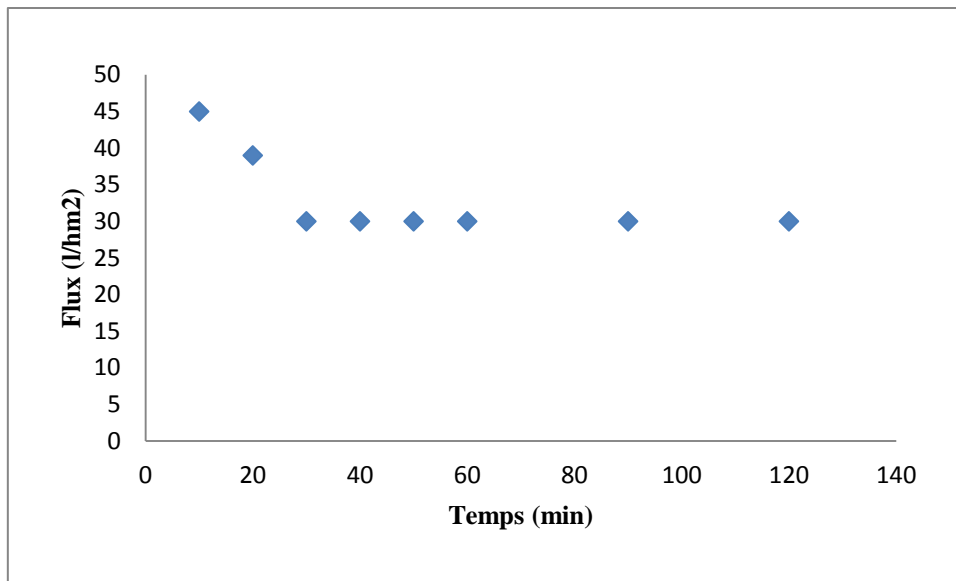


Figure III-9. Variation du flux de perméat de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1 bar

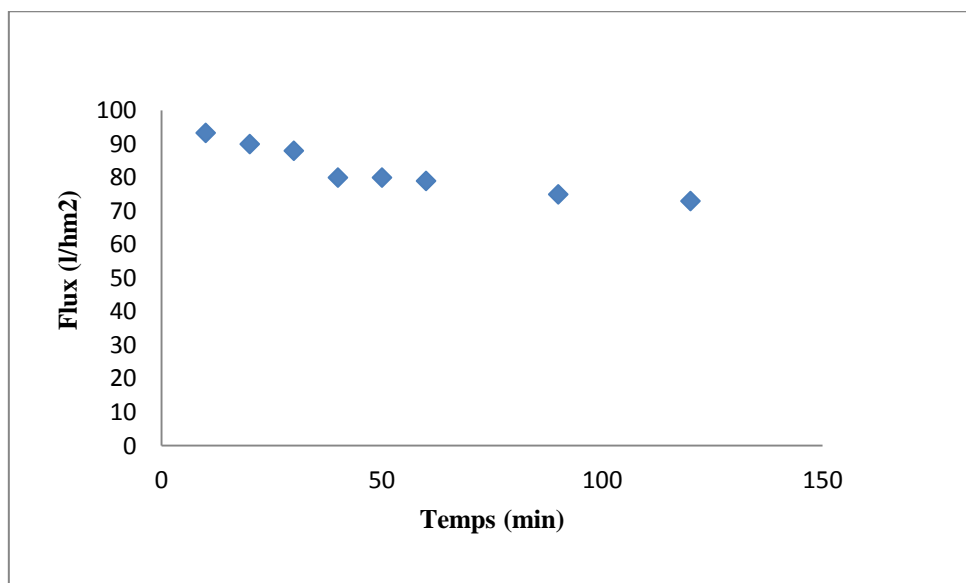


Figure III-10. Variation du flux de perméat de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1,5 bar

On remarque une diminution du flux en fonction du temps de filtration, suivi d'une stabilité du flux jusqu'à la fin de l'expérience. Les flux de l'eau à travers la membrane MZ

III.5.2.b. Etude du flux des rejets

Tableau III.3. Évolution du flux des rejets industriels en fonction du temps de filtration.

Temps	Flux (L/hm ²)	
	Tannage	Hydro-canal
5	486	455
10	465	453
20	412	444
30	376	441
60	359	438
90	336	358
120	320	336

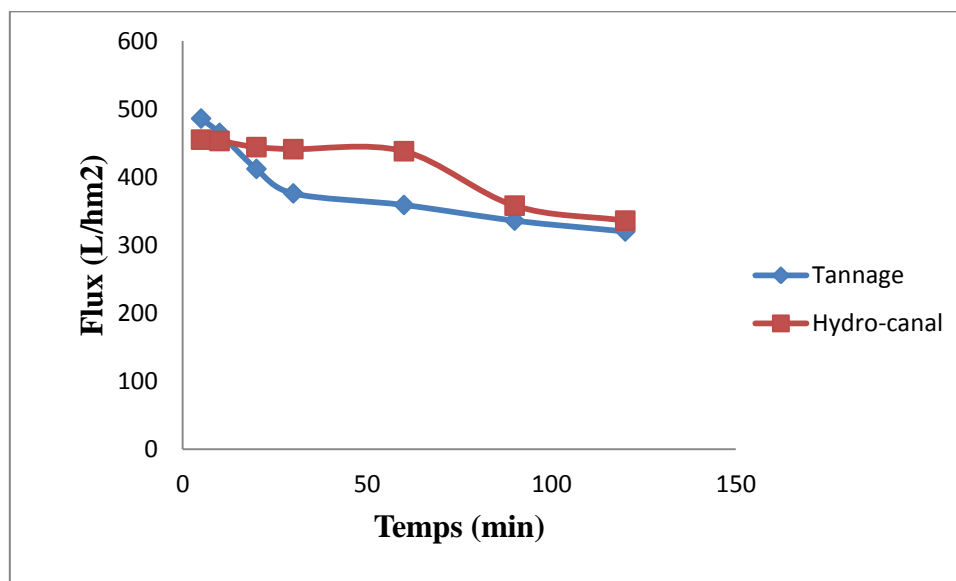


Figure III-11. Evolution du flux des rejets industriels en fonction du temps à travers la membrane MZ.

On remarque que le flux du perméat a évolué de façon croissante avec le temps vis-à-vis pour les rejets Tannage. Ainsi que le rejet Hydro- canal donne le meilleur flux.

III.5.2.c. Etude du pH de l'eau d'robinet

La figure suivante montre l'évolution du pH en fonction du temps à traversMZ.

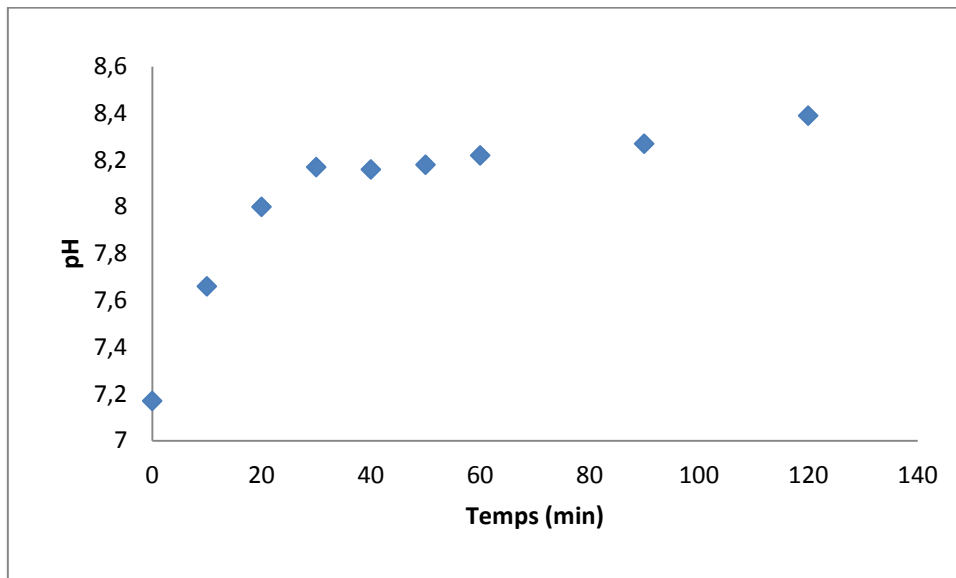


Figure III-12. Variation de PH de l'eau de robinet en fonction du temps à 0,5 bar

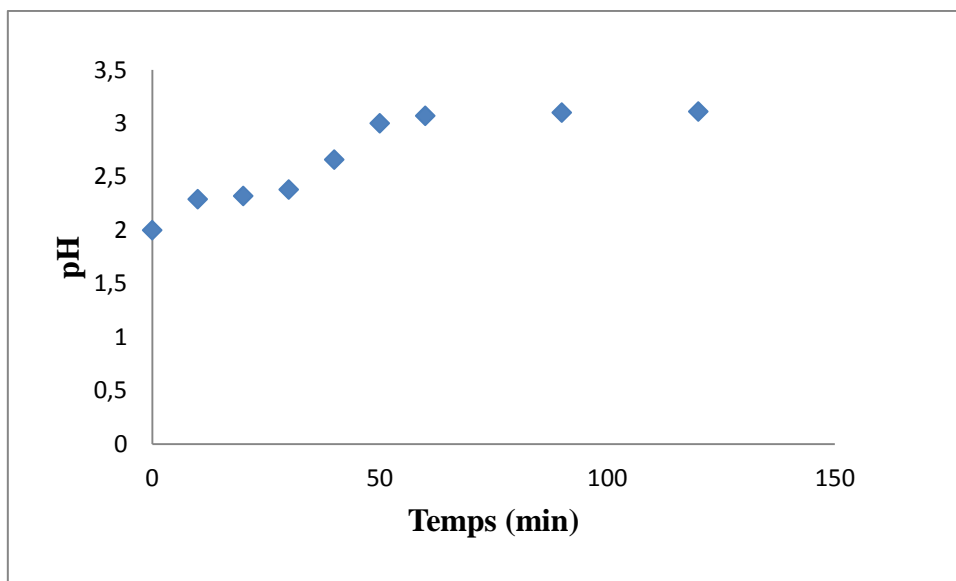


Figure III-13. Variation de PH de l'eau de robinet acidifiée étudiés en fonction du temps à 1 bar

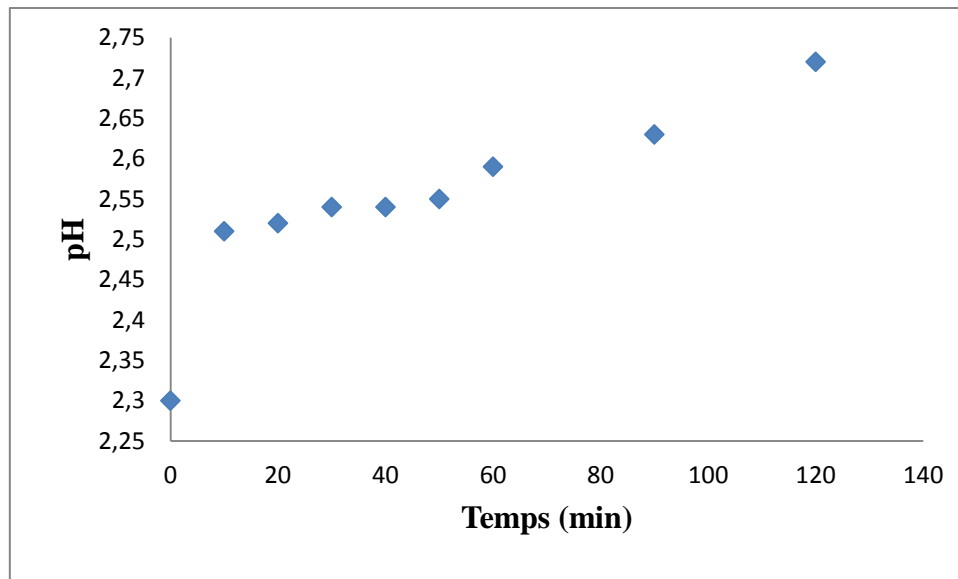


Figure III-14. Variation de PH de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1,5 bar

On remarque que le pH du perméat a évolué de façon croissante avec le temps vis-à-vis pour l'eau d'robinet acidifiée.

III.5.2.d. Etude du pH des rejets

Tableau III.4. Evolution du pH des rejets en fonction du temps de filtration.

Temps	pH	
	Tannage	Hydro-canal
0	9,62	9,78
5	9,5	8,6
10	9,32	8,26
20	8,96	8,1
30	8,3	7,65
60	7,96	8,3
90	7,62	8,6
120	7,23	8,95

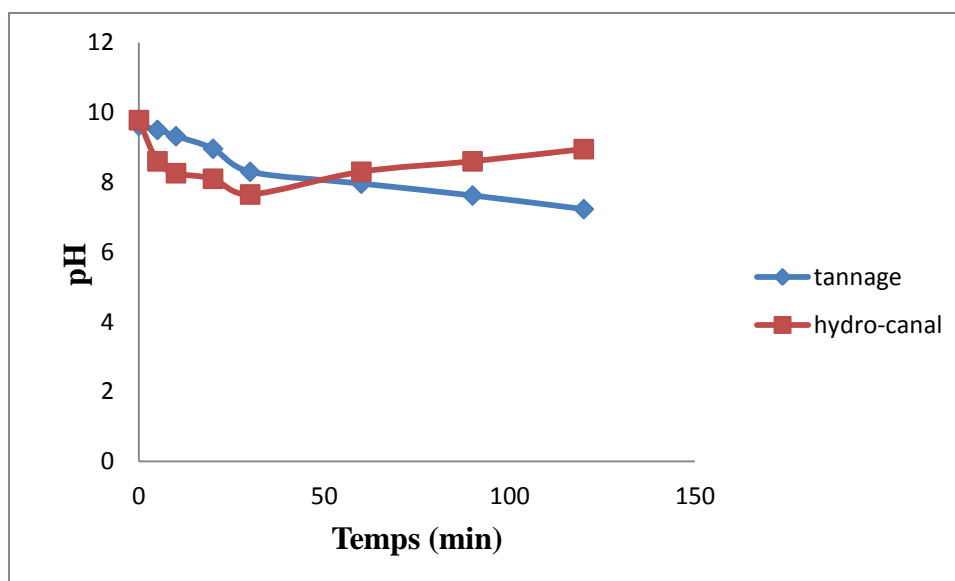
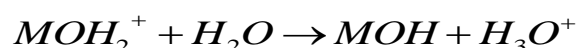


Figure III- 15. Evolution du pH des rejets industriels en fonction du temps à travers la membrane MZ.

On observe que généralement le pH augmente avec le temps pour tous les tessons jusqu'à une certaine valeur et se stabilise. Cette élévation du pH confirme des interactions entre les électrolytes et les interfaces des supports membranaires expliqués par Jolivet J.P [66]. On observe seulement pour le rejet Hydro-Canal que le pH diminue puis se stabilise. Cette diminution de pH due au changement de la charge des tessons selon le pH de la solution environnante. Dans ce cas la charge sera positive [139], d'où l'équation suivantes :

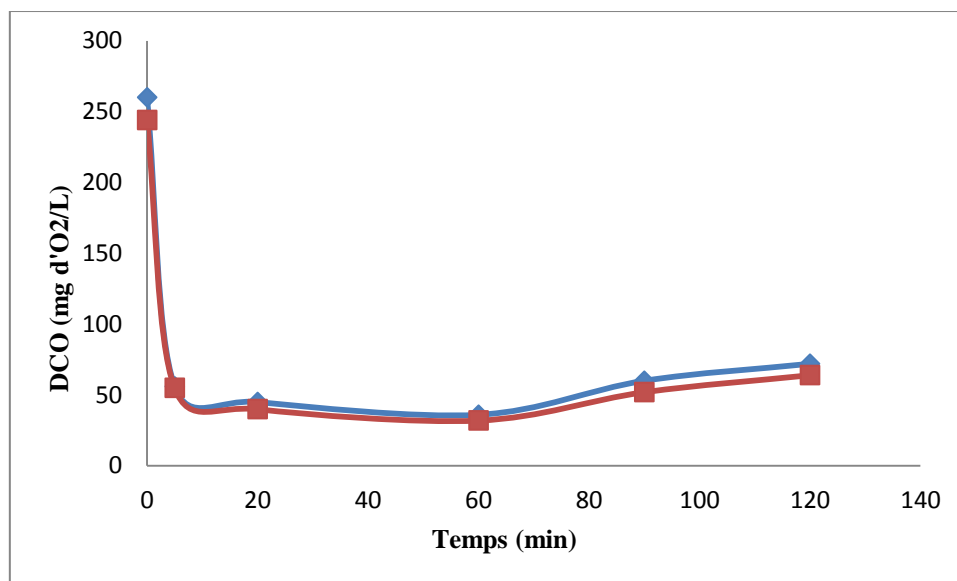


III.5.2.e. Réduction de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) apprécie la quantité de dioxygène (en mg/L) consommée par les matières existantes dans l'eau dans des conditions opératoires définies. En fait, la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale. Les résultats sont présentés dans le **tableau III.5**. Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets en fonction du temps.

Tableau III.5. L'évolution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps de filtration

Temps	DCO (mg d'O ₂ /L)	
	Tannage	Hydro-canal
	MZ	MZ
0	260	244
5	56	55
20	45	40
60	36	32
90	60	52
120	72	64

**Figure III-16.** Evolution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps à travers la membrane MZ.

On constate que la DCO diminue en fonction du temps après 5min de traitement. La diminution de la DCO est d'environ, 77.4 % pour Hydro-Canal, et 78.4 % pour RT. Au-delà les valeurs de la DCO atteint le minimum pour les deux rejets. Les valeurs obtenues se trouvent dans la gamme admissible (inférieur à 120mg/L) [67].

CONCLUSION

Cette étude a pour objectif, l'utilisation des membranes à base d'oxyde dans le traitement de l'eau de robinet, de bleu de méthylène et deux effluents liquides réels .

Les tests de filtration sont réalisés sur la membrane MZ sous différentes pressions.

Les résultats obtenus montrent que:

1. Le flux de perméat diminue en fonction du temps, jusqu'à la fin de l'expérience.
2. Une élimination totale (100%) du colorant du bleu de méthylène à une concentration de 10^{-4} M.
3. On observe une diminution de la demande chimique en oxygène (DCO) pour les deux rejets industriels.
4. Nos résultats montrent que les membranes céramiques constituent un moyen efficace pour le traitement des effluents liquides.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Grégoriocrini et Pierre-Marie badot** ; traitement et épuration des eaux industrielles polluées (procèdes membranaire, bioadsorption et oxydation chimique).
- [2] **A. Larbot, J.A. Alary, C. Guizard, L. Cot**, J. High Technol. Ceram. 3 (1987) p 143.
- [3] **L. Cot, C. Guizard, A. Larbot**, First international conference on Inorganic membranes, F-Montpellier, ICIM 5 (1989) p 44–51.
- [4] **P. Sidheswaran, A.N. Bhat, Indian J. Chem.** 36A (1997) p 672–676.
- [5] **A. Vergnes, M. Nobili, P. Delord, L. Cipelletti, R.J.P. Corriu, B. Boury**, Auto-organisation in silica-based organic–inorganic gels obtained by sol–gel process, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) p 621–624.
- [6] **B. Castelas, M. Maurin**, Potabilisation des eaux pollue´es par ultrafiltration ste´rilisantes, l_Eau, l_Industrie, les Nuisances 85 (1984) p 49–51.
- [7] **Cazaban M, Duffour J, Fabbro-Peray**, Santé publique, 5e édition,(2005) : p242
- [8] Rapport des nations unies sur le développement mondial de l’eau _ ‘ Water for people water for life’<http://www.lenntech.com/français/feedbackfr.htm> [Consulté le 25/04/2008]. P 102.
- [9] **Mayor F.** Water and civilization In: Actes du Premier Forum mondial de l’eau. Elsevier Science, Oxford ;(1997).
- [10] **ISP** - Programme de l’organisation syndicale internationale des Services publics pour l’eau, 1993/1. Internationale des Services Publics, Ferney-Voltaire ; (1997).
- [11] Nations Unies - Rapport du secrétaire général des Nations Unies, Evaluation générale des ressources en eau douce du monde, commission pour le développement durable, 5è session, 5-25 avril, New York ;(1997).
- [12] Conseil mondial de l’eau. Rapport final du quatrième forum mondial de l’eau. Mexico ; (2006) : p258.
- [13] Rapport de la commission sur la gestion de l’eau au Québec. Tome 1, Québec : bureau d’audiences publiques sur l’environnement ;(2000) : p 480.
- [14] **Sheng, H.L.** et chi, M.L.(1993).treatment of textile waste effuents by ozonation and chemical coagolation.wat.vol.27.N°12,1743-1748.
- [15] **G.zayani, L.bousselmi, A.gharbi et K.ghozzi**(2002) etude de la cinétique de dégradation photocatalytique du colorants commercial azoique (jaune cibacron FN-2R), INRST, laboratoire eau & environnement, Hammanlif, tunisie p 838-845.

- [16] http://www.cesr.ile-de-france.fr/documents/rapport-pdf/rapport/02-agri-boues/rapport_boues-epuration-ile-france-perspective-gestion.pdf.
- [17] **Perrin R., Scharff J.P.** chimie industrielle. Tom2. Edition masson, paris, (1995).
- [18] Crepy M.N. dermatoses professionnelles aux colorants.DMT , fiche d'allergologie-dermatologie professionnelles, INRS, 4^e trimestre, (2004).
- [19] **Nozet H.** textiles chimiques- fibre modernes. Edition eyrollés, paris, (1976).
- [20] Flandrin- bletty M. technologie et chimie de textiles. Editions cépadués, (1976).
- [21] **Capon M. courillieu V. valette C.** chimie des couleurs et des odeurs, nantes culture et technique, (1999).
- [22] **Wu & Wang**, (2001); **Shu & Chang**, (2005).
- [23] **Khadhraoui M., Trabelsi H., Ksibi M., Bouguerra S., Elleuch B.**, Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse, Journal of Hazardous Materials 161 (2009), pp. 974-981
- [24] **Pagga U., Brown D.**, The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 15 (1986), pp. 479-491.
- [25] **Balcioglu A., Arslan I.**, Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes, Environmental Technology, 18 (10) (1997), pp. 1053-1059.
- [26] **Arslan I., Balcioglu A., Tuhkanen T.**, Oxidative treatment of simulated dye-house effluent UV and near-UV light-assisted Fenton's reagent, Chemosphere 39 (1999), pp. 2767-2783.
- [27] **Stock N.L., Peller J., Vinodgopal K., Kamat P.V.**, Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, Environ. Sci. Technol., 34 (2000), pp. 1747-1750.
- [28] **Baughman, G.L., Weber, E.J.**, Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products, Environ. Sci. Technol., 28 (1994). pp. 267-276.
- [29] **Khare S.K., Ponday K.K., Srivastara R.M., Singh V.N.**, Removal of basic dye (crystal violet) from water using wallastonite as adsorbent. Env. Tech. Let., 9 (1988), pp. 1163-1172.
- [30] **Vendevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W.**, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry. J. Chem. Technol. 7 272 (1998), pp. 289-302.
- [31] **Barclay S., Buckley C.**, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African Water Research Commission, 1 (2000).

- [32] **Ahmad A.A., Hameed B.H.**, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010), pp. 298-303.
- [33] **Simonič M.**, Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents, *Desalination* 245 (2009), pp. 701-707.
- [34] **Fersi C., Dhahbi M.**, Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse, *Desalination*, 222 (2008), pp. 263-271.
- [35] **van der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C.**, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 37(17) (2003), pp. 3733-3738.
- [36] **Bouziani M.** : L'eau de la pénurie aux maladies, Edition Ibn-Khaldoun. (2000).
- [37] **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, 1er édition en(1992), actualisé en(2002), 86p.
- [38] http://www.task.be/eaux_de_process_filtration_membranaire.aspx
- [39] **Hsieh HP:** Inorganic membranes for separation and reaction. In Volume 3 of *Membr. Sci. Technol. Series:Elsevier Science PublishingCompany, New york, USA; (1996): p 1-610*
- [40] **Aptel P, Moulin P, Quemeneur F:** Micro et ultrafiltration : Conduite des essais pilotes traitements des eaux eteffluents. Lyon: Club Français des Membranes CFM; Avril (2002).
- [41] **Daufin G., Rene F., Aimar P.**, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, *Lavoisier Tech & Doc* (1998).
- [42] **AIMAR P.** (2006). Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en œuvre et performances. *Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. W 4 p110.*
- [43] **AUDINOS R.** (2000). Membranes semi-perméables – Membranes d'osmose inverse. *Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. K 362.*
- [44] http://membranes_ceramique.htm
- [45] **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.
- [46] **Zeman L. L., Zydney A. L.**, *Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and applications*,Marcel Dekker Inc. (1996).
- [47] **Rautenbach R., Albrecht R.**, *Membrane Processes*, John Wiley& Sons (1989).

- [48] **Martin-Mousset B.**, Croue J. P., Lefebvre E., Legube B., Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters, *Water Research* 31, p 541-553 (1997).
- [49] **Wu C, Li A, Li L, Zhang L, Wang H, Qi X, Zhang Q:** Treatment of oily water by a poly(vinylalcohol) ultrafiltration membrane. *Desalination* (2008), p 225:312-321.
- [50] **Pannuzzo S, Serre A:** Traiter l'eau et les effluents industriels par les techniques membranaires et d'autres techniques couplées. *L'eau, l'industrie, les nuisances* (2000), N.235:p123-128.
- [51] **Fiala M., Cahet G., Jacques G., Neveux J., Panouse M.** (1976). Fertilisation de communautés phytoplantoniques. I. Cas d'un milieu oligotrophe : Méditerranée nordoccidentale, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 24, 2, p151-163.
- [52] (Pontié et al 2001)
- [53] **Martinez-Ferez A, Guadix A, Guadix E:** Recovery of caprine milk oligosaccharides with ceramic membranes, cette référence pour procédés de séparation. (2006), p 276:23-30.
- [54] **Böddeker KW, Nunes SP, Peinemann K-V:** Membranes in Fuel Cells. *J Mater Sci* (2001), p185.
- schippers et verdouws, (1980), boerlage et al ; (2000, 2002, 2003) Aet B)
- [55] "Treating salt and color water by ceramic membrane". **Belouateketal.** The fourth international chemistry conference 19-21 November 2012 Riyadh kingdom of Saudi Arabia.
- [56] **W. Lee, S. Kang, H. Shin** Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, (2003) p.216, 217-227.
- [57] **Bhave, R.R. (Ed.)**, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, (1991)
- [58] **L. Ricq, S. Narcon, Reggiani, J.-C., Pagetti, J.**, Streaming potential and protein transmission ultrafiltration of single proteins in mixture: α -lactoglobulin and lysozyme, *Journal of Membrane Science*, (1999)156, p.81-96.
- [59] **J. RODIER** l'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, BORDAS, Paris (1984).
- [60] "Filtration performance of microporous ceramic supports" **J. of Biochemical and Biophysical Methods** 70 (2008) 1174-1179.

- [61] “Treatment of dye and cadmium solutions using asymmetric kaolin porous tubular support” **J. Desalination** 250 (2010) 418-422.
- [62] **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) 1737–1742.
- [63] **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) 6433–6437.
- [64] **BfR** (2007) Collection and pre-selection of available data to be used for the risk assessment of malachite green residues by JECFA – Summary report / August 24, 2007.
- [65] **Gouranchat, C.** Le vert de malachite en aquaculture (État des connaissances et perspectives). Étude bibliographique École nationale vétérinaire ENVT, Nantes, France, (2000) p.152.
- [66] **M.D. Afonso, R. Borquez**, Review of the treatment of seafood processing waste-waters from the fish meal industry, *Desalination* 142 (2002) 29–45.
- [67] **Décret exécutif** n° 06-141, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Du 19 avril (2006)
- [68] **J.P. Jolivet**; De la solution à l'oxyde ; InterEdition / CNRS Editions, (1994).