

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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

Domaine : Sciences de la Matière

Département de **CHIMIE**

MEMOIRE

Présenté par

MESSABIHI Ishak

Pour l'obtention

DU DIPLOME DE MASTER

Spécialité : **CHIMIE**

Option : Analyses spectrale en chimie

Intitulé :

Traitements des effluents liquides par des membranes
en céramique

Soutenu le : /05/2015

Devant le jury :

Dr	BELHAKEM. A	Université de Mostaganem	Président
Dr	BELALIA. M	Université de Mostaganem	Examineur
Pr	BELOUATEK. A	Université de Mostaganem	Encadreur

Table des matières

Introduction	i
1 Généralité sur les effluents	2
1.1 Introduction	2
1.2 Origine de la pollution des eaux	3
1.3 Les eaux usées	3
1.4 Sources des eaux résiduaires	4
1.5 Variabilité des pollutions	5
1.6 Origine et caractéristiques des effluents laitiers	7
1.7 Généralités sur les colorants	7
1.8 Les métaux dans l'environnement	8
1.9 Facteurs influençant la pollution	9
1.10 Principales filières de traitement des eaux résiduaires	12
1.11 Niveaux de traitement des eaux usées	13
2 Généralité sur les membranes	16
2.1 Introduction	16
2.2 Les procédés membranaires	16
2.2.1 Généralités sur les membranes	16
2.3 Préparation des membranes	17
2.4 Les types de membrane	18

2.5	Classification des membranes	20
2.5.1	Classification d'après la morphologie	20
2.5.2	Classification d'après la géométrie de préparation des membranes	21
2.5.3	Classification d'après la nature chimique	22
2.6	Paramètres de performance et limites	23
2.6.1	Procédés de séparation membranaires	24
2.7	Facteurs limitant le flux de perméat	29
2.7.1	Types de colmatage	30
2.8	Phénomène de polarisation	31
2.9	Solutions de nettoyage	32
3	Partie expérimentale	33
3.1	Microfiltration et ultrafiltration	33
3.2	Membranes utilisées et leurs caractéristiques	33
3.3	Conditions de fonctionnement	34
3.4	Pilote de filtration	34
3.5	Analyses préliminaire des effluents liquides	35
3.6	Mesure de pH, conductivité et température	36
3.7	Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)	36
3.7.1	Méthode par dichromate de potassium :	36
3.8	Etude de la perméabilité	39
3.9	Etude du flux de la membrane	40
3.10	Tests de filtration	40
3.10.1	Etudes des colorants	40
3.11	Etudes des rejets liquides réels	51
3.11.1	Réduction de la DCO	52
3.11.2	Etude du pH des rejets	54
3.11.3	Etude de la conductivité des rejets	54
	Conclusion	56

INTRODUCTION

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

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

Les procédés ou technologies disponibles actuellement divers. En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires. L'incapacité des procédés biologiques conventionnels (procédés secondaires) à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires [2].

Depuis les quatre dernières décennies, Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (désalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.). L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation de la ressource (production durable), de l'environnement (dépollution des effluents industriels) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de ces nouveaux procédés de séparation [2].

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

- o Dans la première partie de ce mémoire, nous donnons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les eaux usées, leurs origines et les filières des traitements.
- o La deuxième partie nous donne une généralité sur les membranes tel que les classifications les caractéristiques, leur mode de fabrication et les procédés de séparation.
- o La troisième partie fait l'objet du traitement des colorants et des rejets réels par des membranes afin de déterminer ses importances à l'aide des différentes analyses.

Généralité sur les effluents

1.1 Introduction

L'eau absolument pure n'existe pas dans la nature. Les eaux brutes, non traitées contiennent toujours de nombreuses impuretés [3].

L'eau douce indispensable à la vie ne représente en fait que 2,9% de toute l'eau du globe, soit 40 millions de km³. Cette eau douce se répartit entre, d'une part les neiges éternelles et les glaces des pôles, de l'ordre de 24 millions de km³ et d'autre part les eaux de surfaces et les eaux sous terrains de l'ordre de 16 millions de km³.

La pollution des eaux est une notion qui est en constante évolution. Dans le passé, la pollution concernait des substances ajoutées volontairement ou involontairement dans les eaux par l'homme. On ne pouvait donc pas considérer, par exemple, qu'une eau naturellement riche en arsenic était une eau polluée.

Aujourd'hui, cette notion évolue et une nouvelle définition de la pollution des eaux serait plutôt : toute substance qui interdit un usage de l'eau peut être considérée pour cet usage précis comme une pollution. En ce qui concerne l'eau destinée à la consommation humaine, une eau naturellement riche en arsenic devient donc une eau polluée ou toxique.

L'eau de surface peut aussi être polluée si elle a un effet néfaste pour la faune et la flore. Dans la loi sur l'eau du 3 janvier 1992, le délit de pollution précise bien que c'est toute substance ajoutée volontairement ou non à l'eau, qui a une action néfaste vis-à-vis de la faune et de la flore [4].

1.2 Origine de la pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique et l'ensemble des organismes vivants dans ce milieu (ou écosystème aquatique). Elle peut concerner les eaux superficielles et /ou les eaux souterraines. Elle a pour principales origines :

L'activité humaine.

Les industries.

L'agriculture.

Les décharges de déchets domestiques et industrielles.

La pollution des eaux a essentiellement pour origine les rejets d'eaux urbaines et industrielles dont l'abondance et la variété croissent au fil des années sous l'effet de l'urbanisation galopante.

Pendant des millénaires, les eaux usées étaient déversées directement dans les cours d'eau, les lacs et les mers. Il y a seulement moins d'un siècle, que l'accent a été mis sur les résultats désastreux de telles pratiques [3].

Les substances polluantes peuvent être de natures différentes :

Matières en suspension « MES ».

Matières organiques carbonées.

Matières phosphatées et azotées.

Agents pathogènes comme. Les bactéries, virus, protozoaires, helminthes et d'autres éléments comme les métaux lourds et les pesticides.

1.3 Les eaux usées

Les eaux résiduaires d'une collectivité peuvent se composer de déchets liquides et de déchets transportés par les eaux provenant des résidences, des commerces, d'industries et des institutions, ainsi que des eaux souterraines, des eaux de surface et des eaux pluviales qui peuvent être présentes. Ces dernières années, le terme « eaux usées » semble remplacer le terme « eaux d'égout ».

1.4 Sources des eaux résiduaires

Les eaux usées constituent un substrat très complexe hétérogène variable dans le temps quant à son flux, sa concentration et sa composition. A ce titre sa composition reflète ses diverses origines [5].

Il y a trois sources des eaux usées qui sont : les eaux usées domestiques, les eaux résiduaires industrielles et les eaux d'origines agricoles. Ces différents types d'eaux sont contaminés par plusieurs polluants selon leurs origines [6].

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.

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.

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.

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.

1.5 Variabilité des pollutions

Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique. Cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et d'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension). Soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus certains polluants peuvent être vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. en matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents applique de maitre en œuvre des procédés présentant des caractéristiques spécifiques de chaque effluents industriel prenant en compte la nature chimique du polluant et sa concentration, [7] Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes : par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne

consomme l'oxygène dissous dans les cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie :

▼ une pollution toxique (à des degrés variables) qui provient des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques, les boues

▼ des pollutions azotées et phosphorées : l'azote et le phosphore sont des éléments nutritifs à l'origine des phénomènes d'eutrophisation (prolifération des algues).

▼ pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé [8].

Tableau 1.1. Exemples des problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs industriels.

Secteur industriel	Origine des effluents	Caractéristiques des rejets
Sucreries	Lavage des betteraves	Forte concentration en matières organiques dissoutes et en suspension (sucres et protéines)
Colorants de synthèse	Colorants aniliques et nitrés	Eaux fortement acides, phénols, dérivés nitrés, DCO élevés.
Industries du cuir, Tanneries	Reverdissage, trempage, délainage, package des peaux, Bains de tannage et de teinture.	Teneurs élevées en matières sèches totales, dureté, sels, sulfures, chrome, chaux précipitée et matières organiques.
Blanchisserie	Lavage de tissus.	Teneur élevée en alcalinité et en matières organiques ; détergents.
Papiers et cartons	Opérations de fabrication sur machine, dosage, mélange.	Eaux blanches et organiques, fibres, alumine, titane, kaolin, baryte, pigments, latex, sels de mercure.
Hydrométallurgie (Al,Zn,Pb)	Électrolyse. Lixiviation de la blende.	Eaux alcalines ou acides. Présence de fluor, de métaux.
Traitement de surfaces Métalliques	Décapage, phosphatation, revêtements électrolytiques, anodisation, peinture, électrophorèse.	Eaux acides ou alcalines, chromates, cyanurées, fluorées, chargées de produits d'attaque, (Fe, Cu, Al,) pigments, tensio-actifs.

1.6 Origine et caractéristiques des effluents laitiers

Les produits présents dans les effluents de laiteries sont identiques ou dérivent de ceux de la matière première (lactose, protéines, lipides, sels minéraux) plus les produits de nettoyage de NEP (alcalins et acides) et tout ce qui ne concerne pas directement la production personnel. Les principaux fluides utilisés sur site et qui se retrouvent dans les effluents sont :

- Les eaux blanches (EB).
- Les saumures de fromageries.
- Les produits chimiques dilués et les composés dégradés du lait par le Nettoyage en place (NEP).
- Les eaux de rinçage et de pré-rinçage.
- Les eaux de lavages des meules (selon production) [2].

1.7 Généralités sur les colorants

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans L'environnement et les rendent peu disposes à la biodégradation [1].

1.8 Les métaux dans l'environnement

Origine

Comme les autres substances, les métaux sont présents dans notre environnement en quantités plus ou moins importantes, pouvant aller des traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisements miniers.

Entraînés par les phénomènes naturels dans le géocycle de la matière [8] (érosion des sols et des roches, transport aérien...) ils peuvent se trouver à des concentrations souvent non négligeables dans les eaux naturelles.

Si certains d'entre eux ne présentent aucun danger pour la biosphère et sont même nécessaires à la vie (micronutriments comme Zn, Cu, Mn...), d'autres, au contraire, sont très toxiques (Pb, Hg, Cd...).

Le développement considérable des activités humaines à entraîner, depuis le début du siècle, une augmentation des besoins en matières premières, y compris en métaux [9]. Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement.

L'augmentation des concentrations en cations métalliques dans les eaux naturelles a conduit par le passé à des accidents tristement célèbres, comme celui de Minamata, qui ont fait conscience aux médias de l'importance de ce problème.

Depuis cette époque, des législations de plus en plus sévères sont apparues, impliquant le développement de procédés d'épuration de plus en plus sophistiqués, pour éliminer la pollution liée à ce que l'on nomme communément les 'métaux lourds'.

Ce terme, souvent assimilé au caractère toxique d'un métal, désigne en réalité les métaux de transition dont le numéro atomique est supérieur à vingt, sans préjuger de leurs propriétés vis-à-vis des organismes vivants.

Rejetés dans le milieu naturel, soit directement en solution, soit véhiculés en poussières, ces éléments vont participer à des réactions complexes en milieu hétérogène (solide-liquide) ou homogène (liquide-liquide) pour former différentes espèces dissoutes.

Ainsi, à côté des ions libres M^{x+} , peuvent exister des espèces associées à des anions inorganiques OH^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ... ou de véritables complexes avec certaines molécules organiques dissoutes, notamment avec celles présentant un caractère chélatant. Parmi ces

dernières, citons les substances humiques [10] dont les interactions avec les métaux sont bien connues. Suivant leur solubilité, ces espèces peuvent, soit demeuré sous forme dissoute, soit précipiter pour se joindre aux sédiments.

1.9 Facteurs influençant la pollution

Facteurs physicochimiques

Les phénomènes de pollution se traduisent généralement par des modifications des caractéristiques physicochimiques et organiques du milieu récepteur. L'un des moyens d'étude de la pollution consiste à mesurer ces caractéristiques. Il s'agit principalement de la mesure *dupH* (*mesure de l'acidité – alcalinité*), de la conductivité (*minéralisation globale de l'eau*), des matières en suspensions (*la turbidité*), de la demande chimique en oxygène (*DCO*) et de la demande biologique en oxygène (*DBO₅*). Les deux derniers paramètres (*DCO et DBO*) représentent l'état de pollution de l'eau analysée, plus la demande est élevée, plus l'eau est polluée.

Les matières en suspension (MES) La teneur des différents rejets (urbains ou industriels) en matières en suspension est un paramètre important. Leur composition minérale ou organique est très variable selon le type de rejet. On distingue les matières décantables séparées de l'eau par gravité et des matières séparées par coagulation [3].

La mesure de la quantité des MES est liée directement à la notion de la turbidité.

La turbidité de l'eau vient de la présence de diverses matières en suspension telles que les argiles, limon, matière organique et minérale en fines particules, plancton. Les matières en suspension sont définies comme étant l'ensemble du matériel particulaire entraîné passivement dans l'eau (vivant ou détritique, minérale ou organique). La turbidité correspond à la propriété optique de l'eau qui fait que la lumière incidente est diffusée ou absorbée. Il s'agit d'un paramètre dont la signification dépend de la technique de mesure utilisée. Plusieurs mesures optiques rendent compte de la turbidité.

Les MES possèdent une large surface d'adsorption et constituent de ce fait un support idéal pour les ions, les molécules diverses et les agents biologiques (bactéries, champignons ...) dont ils facilitent la dispersion. Les MES contribuent également à un déséquilibre du mi-

lieu aquatique en accroissant la turbidité ce qui a pour effet de limiter la photosynthèse et provoque la chute de la teneur en oxygène dissous dans l'eau [11].

Le pH Le pH de l'eau exprime son acidité ou son alcalinité et donc le facteur le plus important est habituellement la concentration en dioxyde de carbone liée à la minéralisation. Les valeurs limites du pH sont comprises entre 6,8 et 8. En dessous de ce seuil, l'eau est dite « agressive », elle a un effet corrosif sur les canalisations et peut conduire à la dissolution de certains métaux toxiques tels que le Plomb des conduits est. Avec un pH supérieur à 8, au contraire, l'eau est trop alcaline.

Le pH de l'eau doit impérativement être mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie [4].

La conductivité La conductivité, mesure 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.

Cette opération permet d'évaluer rapidement mais très approximativement la minéralisation globale de l'eau (quantité de sels dissous dans l'eau). La conductivité est fonction de la température de l'eau. Elle est plus importante et lorsque la température augmente [4].

La demande biologique en oxygène (DBO_5) Les éléments organiques dissous et colloïdaux contenus dans les résiduaux industriels ou urbains exigent, pour leur dégradation biochimique dans les cours d'eau la présence d'une certaine quantité d'oxygène qu'on appelle la demande biologique en oxygène qui est la quantité d'oxygène (en mg/l ou en%) nécessaire aux micro-organismes pour décomposer par voie oxydative la matière organique présente dans l'eau en 5 jours, donc la quantité d'oxygène nécessaire à cette opération est proportionnelle à la charge organique de l'eau à analyser. Le coefficient de pollution d'une eau usée est la DBO_5 de cette eau, rapportée au nombre d'ouvriers, à la quantité de matière première travaillée ou à la quantité de produit fabriqué. Pour les eaux usées urbaines, la valeur de DBO se situe en moyenne entre 200 et 300 mg/l et pour les eaux industrielles, elle varie en fonction du degré de la pollution [12].

La demande chimique en oxygène (*DCO*) Certains polluants sont toxiques pour les micro-organismes, ou certains constituants sont difficilement dégradables par voie biologique, dans ce cas seule la voie d'oxydation chimique est envisageable [13].

Donc la mesure de la DBO_5 est souvent complétée par la mesure de la *DCO*, qui est la quantité d'oxygène dissous nécessaire pour oxyder par voie chimique ou est les matières organiques et inorganiques présentes dans l'eau [6].

Le rapport entre la DBO_5 et la *DCO* fournit une certaine indication sur les possibilités d'épuration de l'effluent. Pour un rapport (DBO_5/DCO) inférieur à 0,2, la charge chimique est telle qu'une épuration biologique est pratiquement impossible. Un rapport égal ou supérieur à 0,5 convient par contre à la plupart des micro-organismes, dans ce cas une épuration par voie biologique est possible. [1,11] Les rejets industriels doivent être à un *DCO* inférieure à 120-140 mg/l [14].

Tableau 1.2. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquide industriels.

N°	Paramètres	unité	valeurs limites
1	Température	°C	30
2	pH	-	5.5 à 8.5
3	MES	mg/l	35
4	Azote	"	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	Mercuré total	"	0.01
18	solvant organique	"	20
19	Chrome 3+	"	0.3
20	Chrome 6+	"	0.1
21	Manganèse	"	1
22	Nickel	"	5
23	Zinc	"	5
24	Chlore actif	"	1
25	Détergents	"	2

1.10 Principales filières de traitement des eaux résiduaires

On peut classer à partir des connaissances actuelles en la matière, les différents procédés de traitements possibles, selon l'origine, la nature de la pollution (organique ou minérale) et sa forme (soluble, colloïdale et en suspension).

En fait, il est rare que l'on trouve un seul type de pollution dans un rejet qui a une composition très hétérogène, le plus souvent, on a faire d'une part à un mélange de produits organiques et minéraux et d'une autre part ces produits sont généralement présents sous les trois formes : soluble, colloïdale et en suspension.

L'élimination de la production polluante conduit toujours en fonction des caractéristiques

physico-chimiques des rejets et du degré d'épuration souhaité à la conception d'une chaîne de traitement constituée d'une succession d'opérations unitaires ou de stades de traitements entre les quels il peut, dans la pratique, exister des interactions [15].

1.11 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 :

- Eaux usées brutes.
- 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.

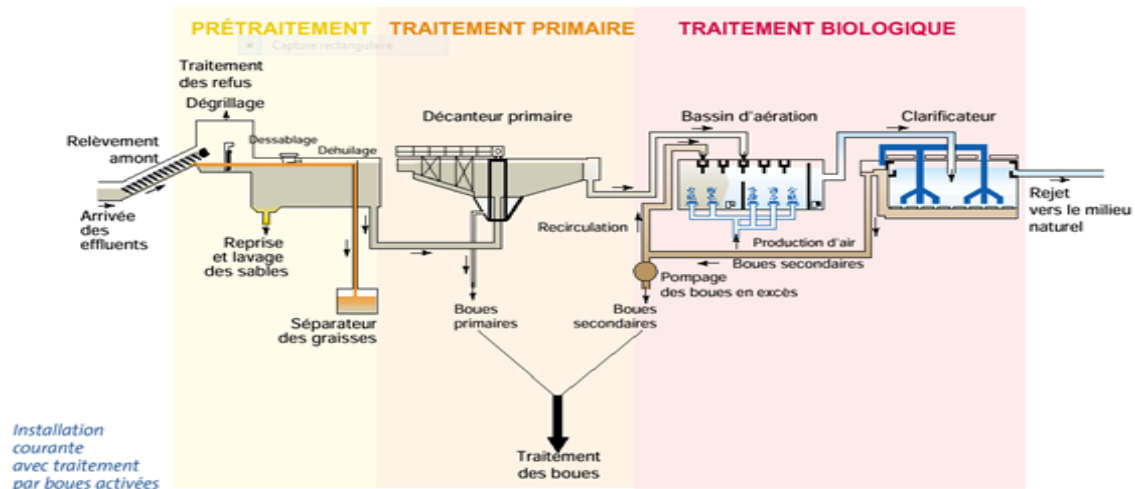


Figure 1.1. Etapes des traitements des eaux usées.

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.

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.

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.

Généralité sur les membranes

2.1 Introduction

Les procédés de séparation et/ou de concentration par membranes sont connus depuis une centaine d'années. Cependant, il a fallu attendre les années 1960 pour voir, avec le développement des membranes synthétiques, la concrétisation industrielle de ces techniques [16]. Ces procédés présentent plusieurs avantages par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé est dans la plupart des cas réalisé à température ambiante, ainsi un milieu thermosensible peut être traité sans qu'aucun de ses constituants ne soit altéré (particulièrement important dans les industries agro-alimentaires et la biotechnologie). Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très économique au niveau énergétique. Le procédé est physique, c'est-à-dire que l'installation est modulable et peut fonctionner en continu.

2.2 Les procédés membranaires

2.2.1 Généralités sur les membranes

Définition

La membrane est définie comme une couche mince semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière sélective qui sépare les substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues par la membrane.

La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...).

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (figure 2.1). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Retentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

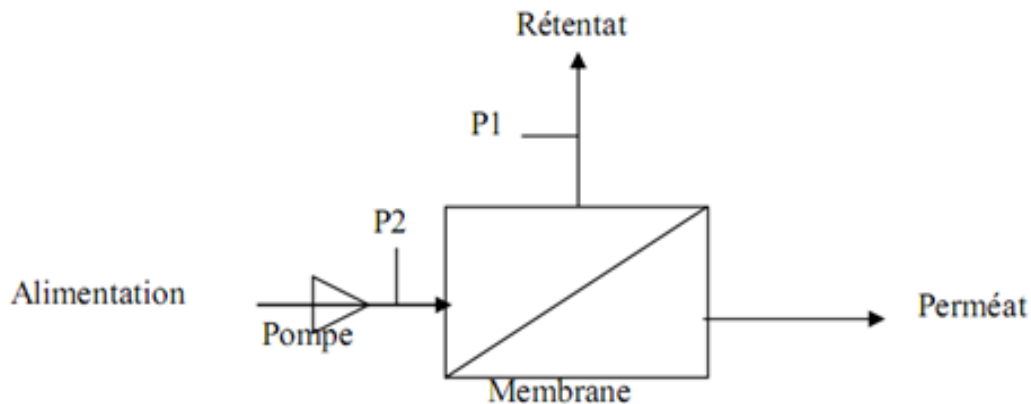


Figure 2.1. Procédé de séparation membranaire tangentielle

2.3 Préparation des membranes

Les membranes poreuses sont obtenues par frittage d'une poudre de céramique, de métal, d'oxydes métalliques ou de polymère. Elles sont également préparées par attaque chimique sélective de l'un des constituants d'un alliage métallique, ou d'un matériau vitreux obtenu par démixtion. Toutefois, la majeure partie des membranes microporeuses sont produites par le procédé d'inversion de phase, selon lequel un polymère dissous dans un solvant approprié est précipité par refroidissement ou par addition d'un non-solvant [17].

Une membrane peut aussi être obtenue par évaporation ou désolvatation d'une solution de polymère, ou par fusion puis laminage. Par exemple, une membrane dense peut être obtenue en déposant sur une membrane microporeuse, ou en formant in-situ un revêtement dense d'une épaisseur inférieure au micron. Le revêtement sert à colmater l'entrée des pores et

donc à empêcher la convection [17]. Par ailleurs, une structure dense peut résulter d'une polymérisation inter-faciale qui consiste en une solution qui est déposée à la surface d'une membrane puis précipitée par évaporation sous forme de film dense et ultrafin. Le film est ensuite réticulé par une solution et il se forme une barrière dense qui exclut presque totalement le passage des solutés ioniques.

Les membranes homogènes peuvent être préparées soit par insertion chimique de groupes ionisés dans un film déjà formé d'un polymère présentant des sites réactionnels, soit par mise en forme d'un polymère ionique obtenu par condensation d'un monomère échangeur d'ion, ou par copolymérisation de deux monomères dont l'un est échangeur d'ion. Les membranes organiques sont préparées à partir de matériaux cellulosiques, de matériaux sulfonés, de matériaux polyamides et polyamides, de matériaux acryliques, de matériaux fluorés et de plusieurs autres matériaux tels que les polycarbonates et polypropylènes. Les traitements par irradiation de polymères sont à l'origine de nouvelles membranes dont les diamètres de pores sont comparables à ceux de l'ultrafiltration (*UF*).

Pour les membranes inorganiques, le support macroporeux qui assure la résistance mécanique est en général composé de carbone, d'alumine, de silico-aluminate ou de carbure de silicium, et la couche active est faite d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone. Les couches peuvent être soit déposées à la surface d'un support, à partir d'un sol ou d'une barbotine et ensuite frittées (membranes fixes), soit déposées in-situ dans l'installation de séparation et dans ce cas les suspensions ou solutions d'électrolytes utilisées précipitent à la surface du support sous forme de colloïdes (membranes dynamiques).

2.4 Les types de membrane

Il existe différents types de membranes

Les membranes minérales (ou inorganique)

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un

rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique.

Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=1-14$).

Les membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères (*polysulfones*, *PES*, *PVDF*,...) et possèdent principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane.

La gamme de polymère disponible permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné).

Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales.

Les membranes composites

Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes.

Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

Les membranes échangeuses d'ions (*MEI*)

Ou membranes perméables aux ions (*MEI*) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions). Ce type de membranes ne sera pas utilisé dans ce travail.

2.5 Classification des membranes

2.5.1 Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

Membranes à structure symétrique

ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope).

Membranes à structure asymétrique

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

- membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase).
- membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches.
 - peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité.
 - couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de MF , UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées [18].

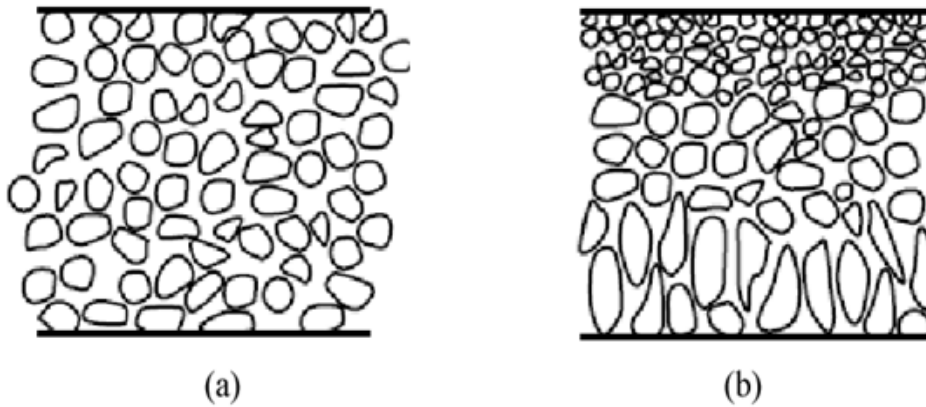


Figure 2.2. Représentation schématique des différentes structures membranaires.

(a) Membrane symétrique,

(b) Membrane asymétrique.

2.5.2 Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

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

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

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

Tableau 2.1. Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [18].

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	-Possibilité de récupération le perméat produit par chaque élément membranaire.	-Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	-Compacité -Faible cout d'investissement	-Prétraitement nécessaire -Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	-Très peu d'exigence de prétraitement -Nettoyage in situ facilité	-Consommation énergétique élevée -Compacité limité
Fibre Creuse	-Compacité élevée -Faible consommation énergétique -Faible cout d'investissement	-Prétraitement nécessaire en mode interne/externe

2.5.3 Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [19], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

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

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [19].

2.6 Paramètres de performance et limites

Plusieurs paramètres de fonctionnement sont communs à beaucoup de techniques membranaires, en particulier osmose inverse (*OI*), nanofiltration (*NF*), ultrafiltration (*UF*) et microfiltration (*MF*).

Flux à travers la membrane :

A partir de la loi de Darcy relative à l'écoulement de l'eau pure en milieu poreux, on montre que quel que soit la vitesse de circulation de l'eau pure en amont d'une membrane, le flux de perméation à travers la membrane est toujours proportionnel à la différence de pression.

La loi de Darcy s'exprime par la relation suivante :

$$J_v = L_p \Delta P$$

J_v : flux de solvant

L_p : perméabilité à l'eau pure

P : différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane

Taux de rejet

La sélectivité d'une membrane est en général définie par le taux de rejet ou taux de rétention (*TR*) d'une espèce. Le taux de rejet est donné par la relation suivante :

$$TR\% = (1 - C_p/C_o) * 100$$

C_o : concentration de l'espèce dans la solution à traiter

C_p : concentration de la même espèce dans le perméat

Seuil de coupure

Le seuil de coupure ou « Molecular Weight Cut Off » (*MWCO*) d'une membrane est défini comme la masse molaire du plus petit composé retenu à 90% par la membrane. Il s'exprime en g/mol ou bien en Dalton (*Da*) et la classification des membranes en fonction de leur seuil de coupure est très répandu dans le domaine commercial.

Taux de conversion

Le taux de conversion (Y) est défini par la fraction du débit de liquide qui traverse la membrane et est donné par la relation suivante :

$$Y(\%) = (Q_p - Q_0) * 100$$

Q_p : débit de perméat

Q_0 : débit d'alimentation

Le choix de la valeur de ce paramètre répond à des considérations économiques et techniques. Pour tenir compte de l'aspect économique, il faut fixer un taux de conversion le plus élevé possible afin de réduire la quantité d'eau brute entrant dans l'installation, d'où des investissements plus faibles et une consommation énergétique réduite.

Facteur de concentration volumique

Le facteur de concentration volumique (FCV) est le rapport du volume final (V_f) de concentrât dans le bac d'alimentation sur le volume initial (V_i) de l'effluent à traiter.

$$FCV(\%) = (V_f - V_i) * 100$$

Ce paramètre est souvent utilisé dans les tests à l'échelle de laboratoire.

2.6.1 Procédés de séparation membranaires

Les procédés de séparation sur membranes se rangent en plusieurs classes. La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse peuvent être définies comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes permélectives. La pervaporation et la perméation en phase gazeuse utilisent des membranes, elles se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non de liquides lors du processus de séparation. Ce sont des solutions de rechange à la distillation et à la déshydratation de mélanges azéotropiques. En dernier lieu, les techniques électro membranaires reposent toutes sur le principe d'échange d'ions et elles utilisent le courant électrique comme force motrice de séparation.

Membranes d'ultrafiltration

Une membrane d'ultrafiltration est une membrane artificielle poreuse, organique ou inorganique, de type anisotrope (asymétrique) ou composite. La couche mince, ou couche active, ou encore peau, de faible épaisseur (de l'ordre de 10 μm), comportant des méso-pores, est supportée par une ou plusieurs couches plus poreuses et plus solides du point de vue mécanique, le tout ayant, par exemple dans le cas des membranes organiques, une épaisseur d'environ 15 μm . Dans le cas d'une membrane anisotrope, la peau est supportée par un milieu de même nature mais ayant des pores plus gros, assurant un drainage aisé et présentant une bonne tenue mécanique [20].

Membranes de microfiltration

Les membranes de microfiltration ont commencé à se développer vers 1945 en Allemagne, lorsqu'il fallut effectuer de manière fréquente et rapide l'analyse bactériologique des eaux destinées à la consommation. Elle devint rapidement un moyen sûr et commode, non seulement d'analyse, mais aussi de production [20].

Les membranes de microfiltration sont généralement employées en filtration tangentielle sous faible pression (0.1 à 5 bar).

Membrane d'osmose inverse

L'osmose inverse met en œuvre des membranes avec des pores compris entre 0,2- 1 μm . Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel, notamment observé à travers les membranes cellulaires où la différence de concentration entre les deux côtés d'une membrane semi-perméable crée une différence de pression, connue sous le nom de pression osmotique. Cette dernière force de passage de solvant de la solution la plus diluée vers la plus concentrée. L'osmose inverse est basée sur le principe inverse où le solvant passe de la solution la plus concentrée vers la plus diluée et ceci en appliquant une pression supérieure à la pression osmotique. Ces membranes sont utilisées dans : le dessalement de l'eau de mer, la production d'eau ultra pure, la récupération de matières précieuses, la diminution de la pollution environnementale [21].

Membrane de nanofiltration :

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates. . .) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus. Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux [22]. La nanofiltration offre la très intéressante potentialité de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles ou moyennes [21].

Les membranes de nanofiltration sont utilisées pour :

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

Tableau 2.2. Procédés de séparation membranaire.

Procédés	Nature de l'alimentation et de balayage	Taille de pore (μm)	Origine de la sélectivité	Gradient de pression (bar)	Opération Élémentaire
Microfiltration (MF)	liquide/liquide	0.1-10	Taille des pores	1 - 3	Clarification, Debacterisation, Séparation
Ultrafiltration (UF)	liquide/liquide	0.002-0.1	Taille des pores	3 - 10	Clarification, Purification, Concentration
Nanofiltration (NF)	liquide/liquide	<0.002	Un tamis moléculaire+ interaction spécifique avec la membrane	10 - 40	Purification, Adoucissement, de l'eau, Séparation, Concentration

Dans les procédés de séparation membranaire, il existe deux modes de filtration : une filtration frontale et une filtration tangentielle.

Filtration frontale En filtration frontale, l'écoulement se fait dans la direction perpendiculaire à la surface de la membrane. Ce système de filtration comporte une entrée pour le fluide à traiter et une sortie pour le produit filtré (figure 2.3). Ce type de mise en œuvre, qui est discontinu, est très souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire dans des cellules de filtration ayant un volume de moins de quelques litres. Une recirculation de l'eau à filtrer n'est donc pas nécessaire, ce qui fait qu'une source de pression statique telle qu'un bon bon de gaz inerte peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration. La filtration frontale est utilisée dans une moindre mesure à l'échelle industrielle avec les systèmes à fibres creuses.

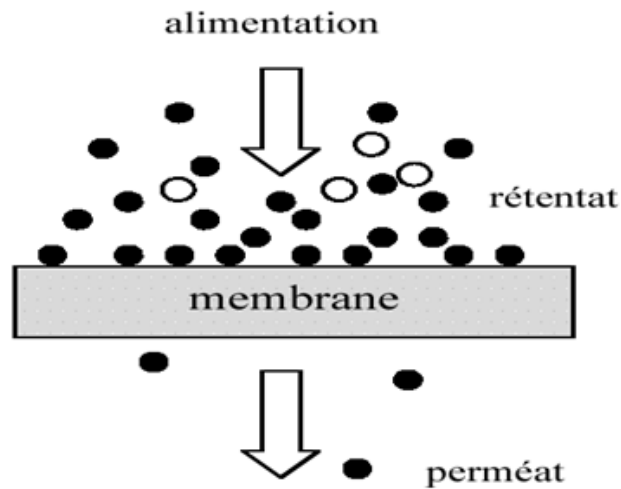


Figure 2.3. Schéma de principe de la filtration frontale.

Dans ce mode de filtration, l'accumulation de matières à la surface de la membrane gêne la filtration. En effet, toutes les espèces dissoutes ou en suspension sont entraînées vers la surface de la membrane et les espèces retenues s'y s'accumulent très rapidement pour former un gâteau favorisant ainsi le colmatage et par conséquent une baisse importante de flux comme l'illustre la figure 3.

Filtration tangentielle En filtration tangentielle, le fluide à traiter entre dans le module pour venir au contact de la membrane suivant un flux tangentiel. Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée correspondant à l'alimentation et deux sorties que sont le perméat qui correspond au passage d'une partie du flux initial à travers la membrane et le concentrât ou retentât qui représente le flux qui n'est pas passée à travers la membrane comme l'illustre la figure 2.4. Ce système de filtration est utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle de laboratoire.

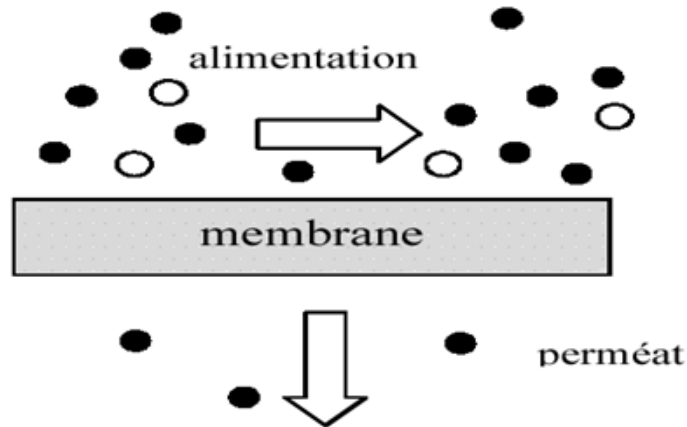


Figure 2.4. Schéma de principe de la filtration tangentielle.

Le principal avantage de l'écoulement tangential, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangential de l'alimentation balaie la surface de la membrane limitant ainsi l'accumulation des particules et réduit par conséquent le processus de colmatage. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane vers le cœur de l'écoulement. Plus la vitesse d'écoulement tangential est élevée, plus les effets de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est pour cette raison que l'écoulement tangential est très répandu dans les applications industrielles.

Dans cette mise en œuvre tangentielle, le procédé peut de plus être continu car le retentât peut être recyclé dans le même module ou envoyé dans un autre module placé en série.

2.7 Facteurs limitant le flux de perméat

Colmatage

Définition

Selon Koros et coll. [23], le colmatage est un processus qui entraîne la perte de la performance d'une membrane à cause du dépôt de substances dissoutes ou en suspension à l'intérieur des pores ou à la surface de cette membrane (figure 2.5). Ce phénomène est d'autant plus complexe en nanofiltration du fait des interactions qui sont difficiles à comprendre[24]. Le colma-

tage des membranes de nanofiltration (NF) est causé par la présence de matières organiques et/ou inorganiques qui adhèrent à la surface et aux pores de la membrane, conduisant ainsi à la réduction de la performance de la membrane (baisse du flux de perméat et de la sélectivité) [25] avec comme conséquences une augmentation du coût énergétique et le remplacement des membranes.



Figure 2.5. Schéma illustratif du colmatage (gâteau).

2.7.1 Types de colmatage

Un certain nombre de facteurs contribue au colmatage des membranes et ces facteurs sont fortement liés les uns aux autres. Les principaux types de colmatage que l'on peut rencontrer sont : le colmatage organique, inorganique, la formation de dépôts de particules colloïdales ou de films biologiques.

Adsorption

Les macromolécules peuvent s'adsorber au contact de la membrane en raison de la formation des liaisons chimiques. Lorsque la membrane fonctionne sous pression, l'effet de la polarisation est d'augmenter la concentration à la surface de la membrane, ce qui favorise l'adsorption et donc le colmatage.

Formation d'une couche de gel

La couche de polarisation secondaire n'évolue pas dans le temps; elle ne peut donc être assimilée à un colmatage. Cependant la formation d'un gel à la surface d'une membrane

modifie les propriétés de transfert de manière permanente.

Le colmatage se traduit par une réduction de la porosité de la membrane. Pour y remédier, on alterne des cycles de nettoyage acides – bases. Cependant, ceux-ci ont pour effet de réduire la durée de vie des membranes.

Obstruction mécanique des pores

Celle-ci se produit quand la dimension des molécules de soluté à traiter est voisine de celle des pores de la membrane. En effet, les particules entrent à l'intérieur des pores de la membrane et y sont bloquées entraînant ainsi des baisses de flux.

Les types de colmatage généralement rencontrés dans le domaine membranaire ainsi que les mécanismes conduisant au colmatage sont résumés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Types et mécanismes de colmatage dans le domaine membranaire.

Type de colmatage	Mécanisme généralement rencontrés
Organique	Adsorption
Inorganique	Blocage des pores
Formation de particules colloïdales	Formation de gel
formation de biofilms	Formation de gâteau

2.8 Phénomène de polarisation

Les membranes utilisées ayant la propriété d'effectuer des séparations à l'échelle moléculaire, il va y avoir accumulation des espèces retenues à la surface de la membrane, c'est le phénomène de polarisation de concentration [26]. En effet, dès qu'on applique une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane, la perméation du solvant provoque un gradient de concentration en amont. Cette augmentation de concentration oppose un effet antagoniste à l'action de la différence de pression. Le flux résultant est plus faible que celui obtenu dans le cas d'une agitation parfaite du milieu. On dit que la membrane se polarise et la résistance au transfert de solvant est la somme de la résistance intrinsèque de la membrane et de la résistance de la couche sur concentrée en amont de la membrane.

Ce phénomène de polarisation est souvent à l'origine de la limitation du débit de perméat qui ne devient plus proportionnel à la différence de pression et atteint une valeur limite [26].

2.9 Solutions de nettoyage

Le choix des solutions de nettoyage dépend de la nature des dépôts à l'origine du colmatage d'une part et de la nature des membranes d'autre part. Par exemple le lavage acide est convenable pour éliminer les sels précipités tel que $CaSO_4$ tandis que le nettoyage alcalin est préconisé pour enlever les composés organiques adsorbés [27].

Un grand nombre d'agents chimiques de lavage sont disponibles, et les plus couramment utilisés rentrent dans l'une des six catégories suivantes : les acides, les bases, les surfactants, les agents d'oxydation et les enzymes. La combinaison de ces agents chimiques est aussi essayée pour tenter de restaurer le flux des membranes [28]. L'objectif est de dissoudre les dépôts sans détériorer les membranes, ce qui fait que chaque fournisseur de membranes préconise pour chaque cas une solution de nettoyage en fonction de la nature de sa membrane et de la nature du dépôt [26][29].

Partie expérimentale

3.1 Microfiltration et ultrafiltration

Principe

La microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) sont deux techniques voisines l'une de l'autre et dont la force motrice de mise en œuvre est une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane. La filtration s'opère le plus souvent en mode tangentiel afin de limiter l'accumulation des espèces arrêtées à la surface de la membrane et par conséquent la baisse du flux d'eau filtrée, contrairement à la filtration frontale. La MF se distingue de l'UF du fait qu'elle retient des constituants de tailles plus importantes à une pression de travail en général plus faible et des flux souvent plus importants [30].

3.2 Membranes utilisées et leurs caractéristiques

L'utilisation de la membrane dépend de leur caractéristique

- Efficacité de séparation : seuil de coupure (ultrafiltration) et diamètre des pores (microfiltration) bien connus.
- Débit de perméation élevé : ce qui induit une diminution des pertes de charge par augmentation de la porosité et diminution de l'épaisseur de la membrane.
- Résistances mécaniques, chimiques et thermiques élevées : entraîne la possibilité de nettoyages efficaces, économiques et simples.
- Le diamètre moyen des pores et leur répartition sont des paramètres essentiels au bon fonctionnement de la membrane [31].

3.3 Conditions de fonctionnement

Les membranes fonctionnent généralement comme des filtres et séparent les molécules selon leur taille. La séparation est influencée par plusieurs facteurs :

- Différence de pression transmembranaire : il n'est pas nécessaire d'utiliser des fortes différences de pression puisque l'augmentation des pertes de charge engendre l'apparition d'un gradient croissant de pression entre l'amont et l'aval de la membrane.
- Concentration du produit traité : l'augmentation de la concentration du produit traité entraîne une baisse des performances tant que le coefficient de transfert de matière reste constant.
- Température : généralement, l'augmentation de la température de la solution à filtrer permet d'augmenter le flux de perméat par une baisse de la viscosité et/ou de l'augmentation de la diffusivité qu'elle engendre [30].

3.4 Pilote de filtration

Le pilote de filtration conçu par nous-mêmes, est constitué d'un bac d'alimentation (1) d'une capacité de 7 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.

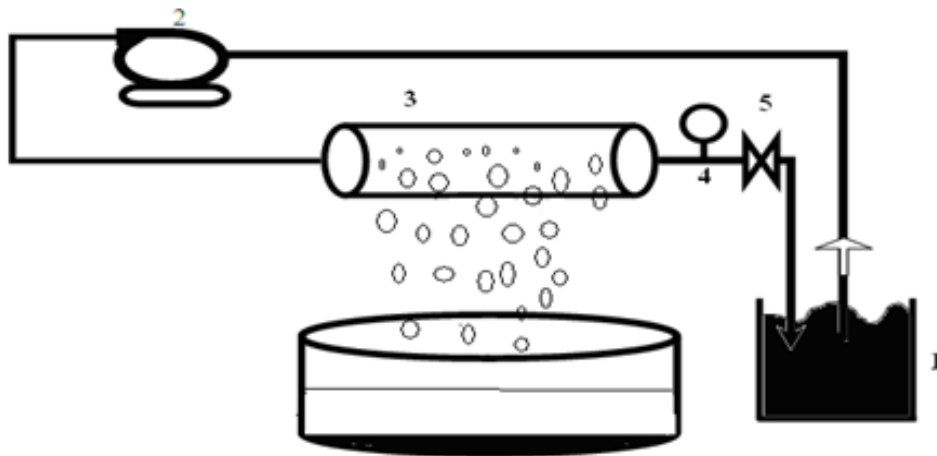


Figure 3.1. Pilote de filtration.

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

3.5 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 :

1) Solutions de concentration de $10^{-4}M$ du :

- A. vert de méthyle.
- B. Rouge neutre.
- C. Rouge de crésol.
- D. Rb5.
- E. Ao7.

2) Les rejets :

- A. Tannage.
- B. Laitier.
- C. ECOTEX.
- D. ENAJUC.

3.6 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 OHAUS STARTER 2100.

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 [32]. 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. Les mesures de la conductivité effectuées en utilisant un conductivité mètre DDSJ-308A

Nous avons mesuré le pH , la conductivité et la température de différentes solutions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.1.

3.7 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

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

3.7.1 Méthode par dichromate de potassium :

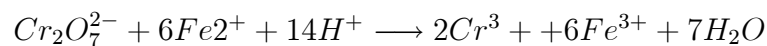
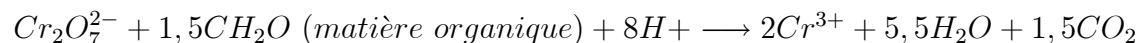
a.Principe du dosage

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 DCO_5 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

Réactifs utilisés

- Eau distillée.
- Sulfate mercurique en cristaux (complexant de Cl).
- Sulfate d'argent ($6,6 \text{ g.L}^{-1}$) en solution dans H_2SO_4 $1,84$ (catalyseur).
- Sel de Mohr ($0,25 \text{ N}$ à vérifier sur place).
- Bichromate de potassium $0,25 \text{ M}$.
- Acide sulfurique concentré.
- Ferroïne indicateur de $Fe(II)$.

Détermination du titre exact du sel de Mohr

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 25 mL de solution de $K_2Cr_2O_7$ 0,25N et compléter à 250 mL par l'eau distillée. Ajouter lentement 75 mL de H_2SO_4 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.

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

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.

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 [33].

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.

3.8 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 et dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=150mm ; diamètre intérieur/extérieur = 12/17mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figure 1.1 La filtration est de type tangentielle et la pression appliquée est variée de 2 jusqu'à 6 bars. La solution d'alimentation est une eau de distillé. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60,90 et 120min).

Le flux de perméat est donné par la relation suivante :

$$J_p = \frac{Q_p}{S}$$

J_p : le flux de perméat (L/hm^2).

Q_p : le débit de perméat (L/h).

S : la section (m^2).

3.9 Etude du flux de la membrane

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 distillé en fonction du temps est représentée par la figure 3.2.

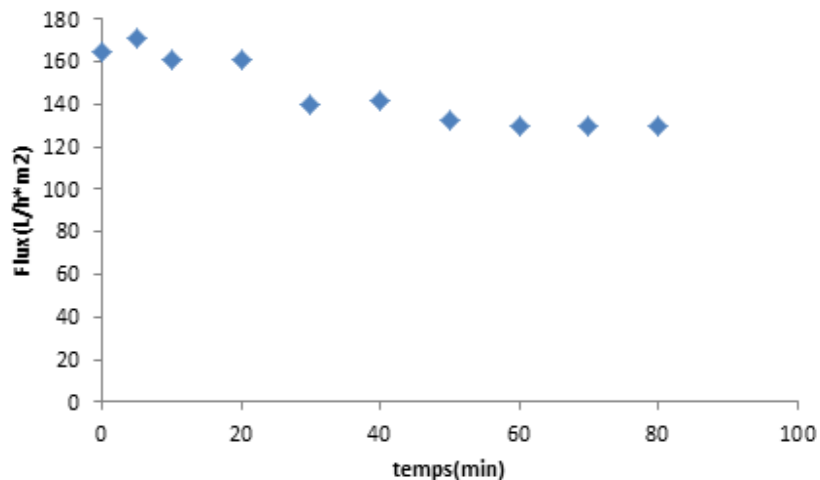


Figure 3.2. Evolution du flux en fonction du temps.

Lorsqu'une pression transmembranaire constante de $P = 3.5$ bar est appliquée sur la membrane, il y a perméation d'eau à travers cette membrane.

On constate que le flux de l'eau distillé diminue en fonction du temps. Atteint sa valeur maximale 171 L/hm^2 après 5 min de filtration et 127 L/hm^2 après 50 min. puis, il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience cette diminution due aux colmatages des pores.

3.10 Tests de filtration

3.10.1 Etudes des colorants

La filtration est l'une des techniques utilisées pour cette élimination. Pour la réalisation de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants : rouge de crésol, rouge neutre, vert de méthyle, RB5 et AO7. 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 une membrane est examiné en filtrant La solution colorée de concentration de 10^{-4}M . La concentration de la solution perméable est

déterminée par une spectrophotométrie de type Optizen 2120UV. La longueur d'onde λ maximale et le pH des solutions colorées sont rassemblés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Valeurs des longueurs d'ondes (λ_{max}) et pH des solutions colorées utilisés.

Colorants	λ max (nm)	λ max (nm)
vert de méthyle	630	6
rouge de crésol	435	7,1
ouge neutre	540	0,398
RB5	599	7,89
AO7	485	7,18

L'absorbance A de la solution est calculée à partir de l'équation :

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

Avec :

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

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

$$A = \varepsilon.l.C$$

Avec :

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

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

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

Titration spectrophotométrique

1. On recherche le maximum d'absorption pour l'espèce chimique par un balayage spectral.
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 colorants

A partir des trois solutions mères, on prépare des solutions filles de concentrations de l'ordre de $10^{-4}M$. Chaque solution des Cinq colorants sont analysées dans le domaine du visible par spectrophotométrie pour le vert de méthyle ($630nm$), le rouge de crésol ($435nm$), le rouge neutre ($540nm$), le réactive black 5 ($599nm$) et pour l'acide orange 7 ($485nm$). Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés graphiquement sur les figures suivantes :

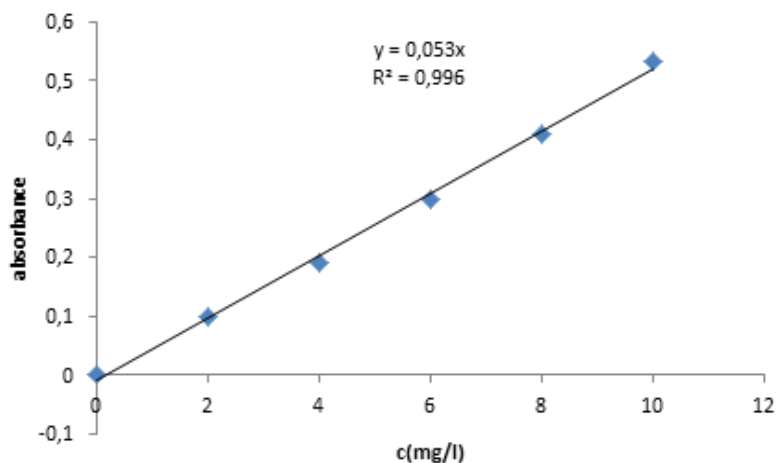


Figure 3.3. Droite d'étalonnage du vert de méthyle ($\lambda_{\max} = 630nm$).

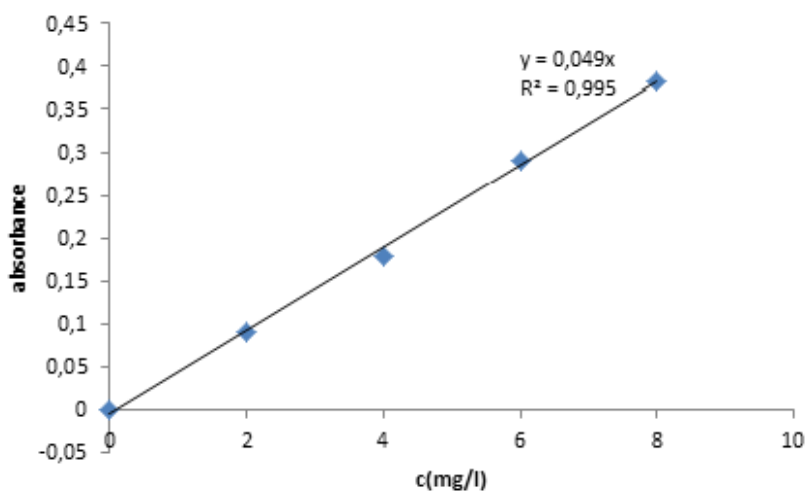


Figure 3.4. Droite d'étalonnage du rouge de crésol ($\lambda_{\max} = 435nm$).

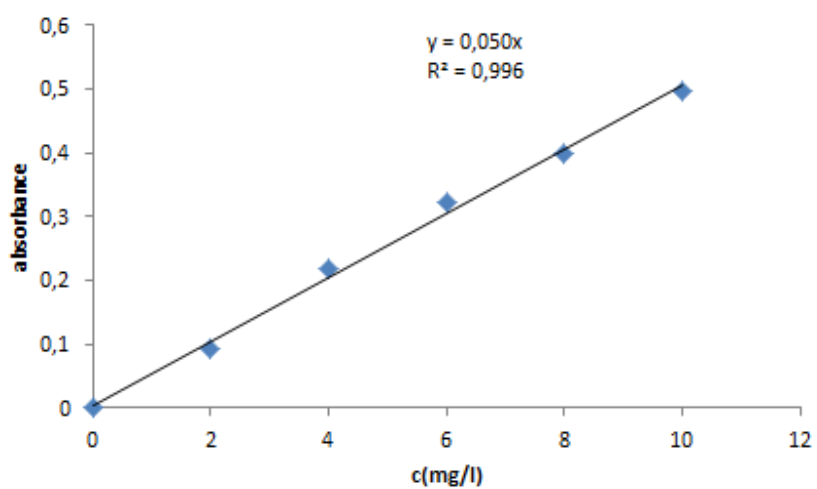


Figure 3.5. Droite d'étalonnage du rouge neutre ($\lambda_{\max} = 630nm$).

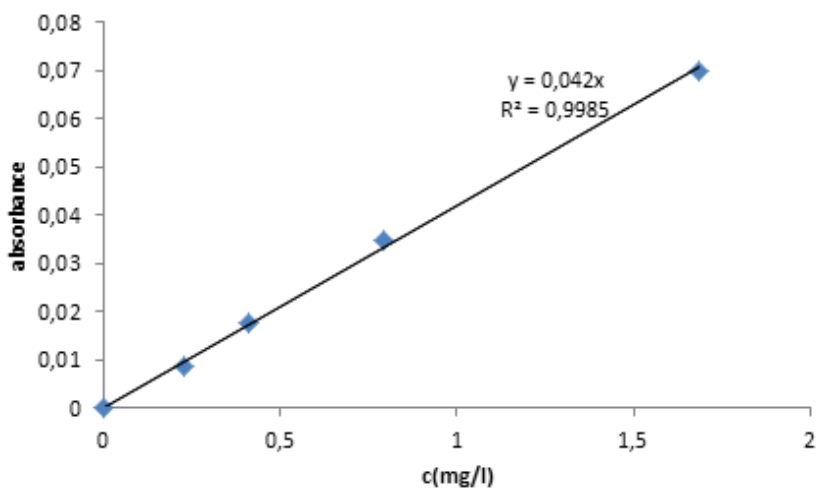


Figure 3.6. Droite d'étalonnage d'acide orange 7 ($\lambda_{\max} = 485nm$).

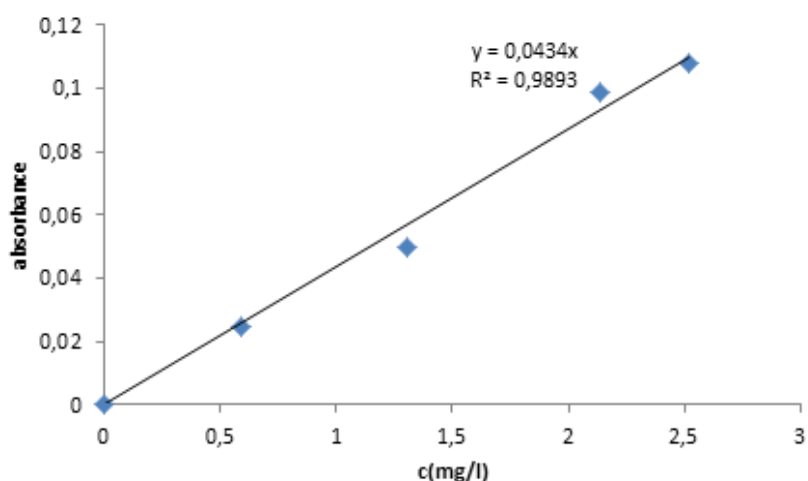


Figure 3.7. Droite d'étalonnage du RB5 ($\lambda_{\max} = 599\text{nm}$).

Remarque 3.10.1 On remarque que les courbes d'étalonnages donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration des colorants sont linéaires (vert de méthyle est $A = 0,0536 \cdot C$, le rouge de crésol $A = 0,0492 \cdot C$, et pour le rouge neutre $A = 0,0502 \cdot C$, l'acide orange 7 $A = 0,042 \cdot C$, et le RB5 $A = 0,0434 \cdot C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9965, R^2 = 0,9955, R^2 = 0,996, R^2 = 0,996, R^2 = 0,9893$), ce qui peut être considéré comme un bon ajustement. Les équations sont utilisées pour calculer les concentrations des solutions inconnues du perméat. .

Vert de méthyle

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure : cationique.
- Tension de vapeur : faible

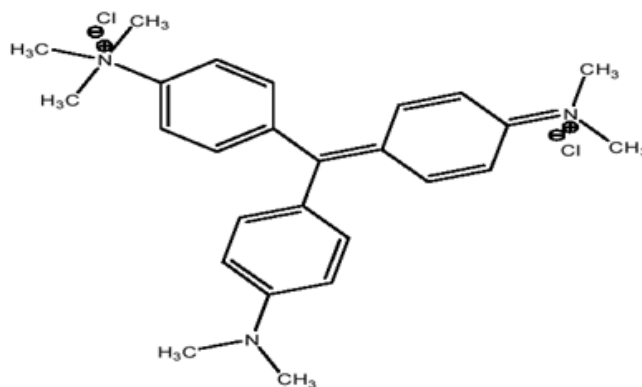


Figure 3.8. Structure de vert de méthyle.

Formule brute $C_{26}H_{33}Cl_2N_3$

Masse Molaire 458.47 g/mol.

Absorption maximale :632 nm.

Solubilité dans l'eau élevée.

Rouge de crésol

Le rouge de crésol est un composé chimique dérivé du triphénylméthane. C'est un indicateur de pH appartenant aux sulfones phtaléines.

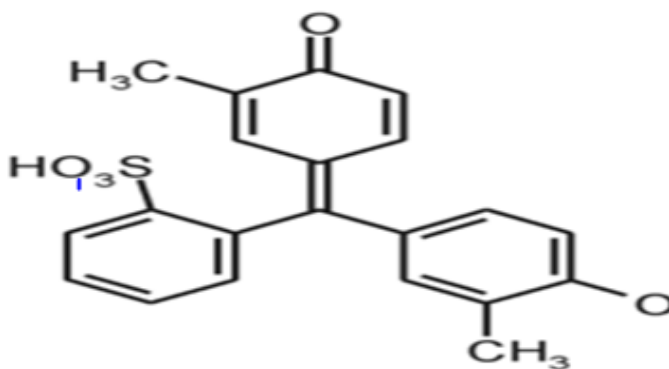


Figure 3.9. Structure de rouge de crésol neutre.

Formule brute $C_{21}H_{17}NaO_5S$

Masse molaire 404g/mol.

Absorption maximal 435nm.

Couleurs du rouge de crésol	forme acide rouge	zone de virage pH= 0.0 , 1.0	forme acide jaune	zone de virage pH= 7.0 , 8.8	forme basique rouge
-----------------------------	----------------------	---------------------------------	----------------------	---------------------------------	------------------------

Rouge neutre

C'est un composé chimique toxique (aromatique hétérocyclique), souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes.

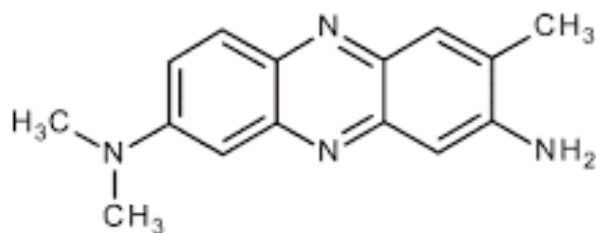


Figure 3.10. Structure de rouge neutre.

Formule brute $C_{15}H_{17}ClN_4$

Masse molaire 288,77g/mol.

Absorption maximal 630nm.

Solubilité dans l'eau 50g.l⁻¹ dans l'eau à 25°C

couleure du rouge neutre	forme acide rouge	zone de virage pH = 6.8 , 8.0	forme basique rouge- orange
--------------------------	-------------------	-------------------------------	-----------------------------

Acide orange 7

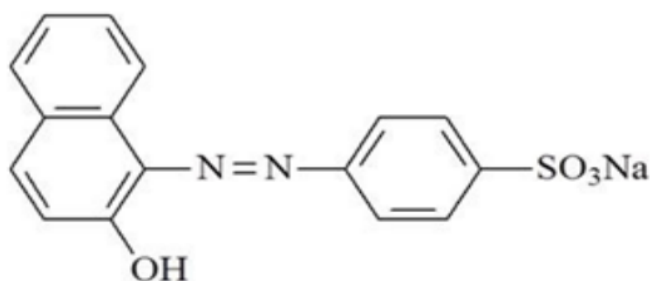


Figure 3.11. Structure de l'acide orange 7.

Formule brute $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$

La masse molaire 350.32g/mol

Absorption maximal 485nm.

Réactive Black 5

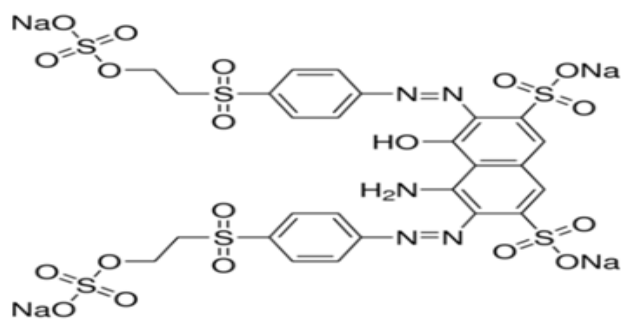


Figure 3.12. Structure de RB5.

Formule brute $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

Masse molaire 991.82 g/mol

Absorption maximale 599 nm

Taux de rétention des colorants

Les résultats de la variation du taux de rétention en fonction du temps des colorants à travers la membrane sont donnés par les figures 3.13, figure 3.14, figure 3.15, figure 3.16, figure 3.17.

Colorant vert de méthyle

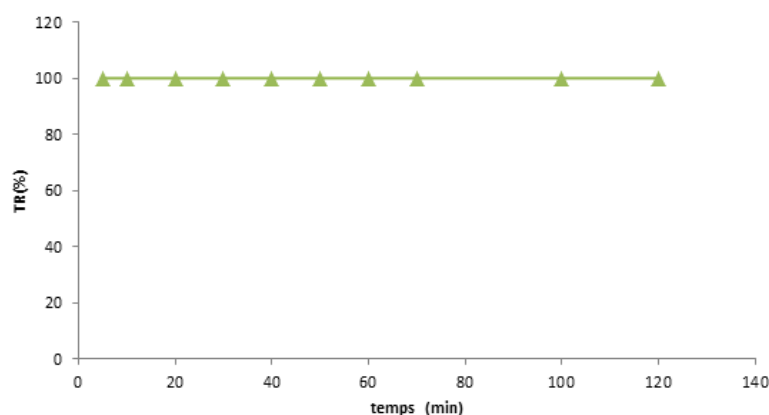


Figure 3.13. Variation du taux de rétention de vert de méthyle en fonction du temps.

On observe que le taux de rétention de vert de méthyle est 100% durant les 120 minutes de traitement. Cela due au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargé et les cations de vert de méthyle VM^{2+} .

Colorant rouge neutre

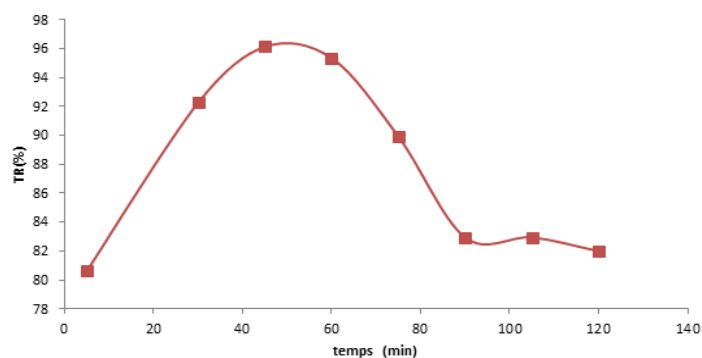


Figure 3.14. Variation du taux de rétention de rouge neutre en fonction du temps.

Le taux de rétention de rouge neutre augmente jusqu'à 98% durant les premières 50 minutes et commence à diminuer jusqu'à la valeur du taux de rétention de 82%.

Colorant rouge de crésol

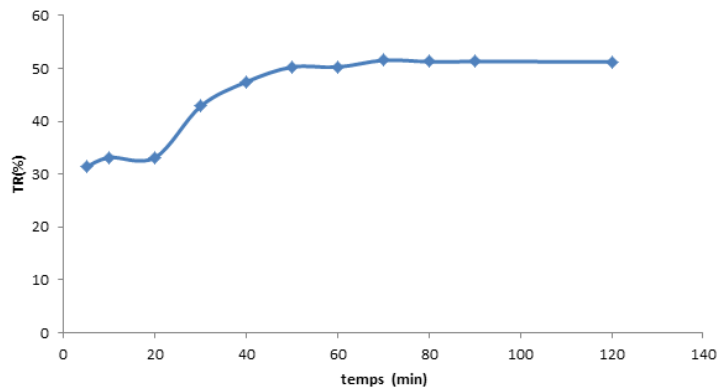


Figure 3.15 : Variation du taux de rétention de rouge de crésol en fonction du temps.

Le taux de rétention du rouge de crésol est 38% durant les premières 20 minutes de traitement puis il augmente jusqu'à 52% après il se stabilise durant le temps de filtration. Cette variation est due à l'adsorption sélective du rouge de crésol à la surface membranaire.

Colorant réactif black 5

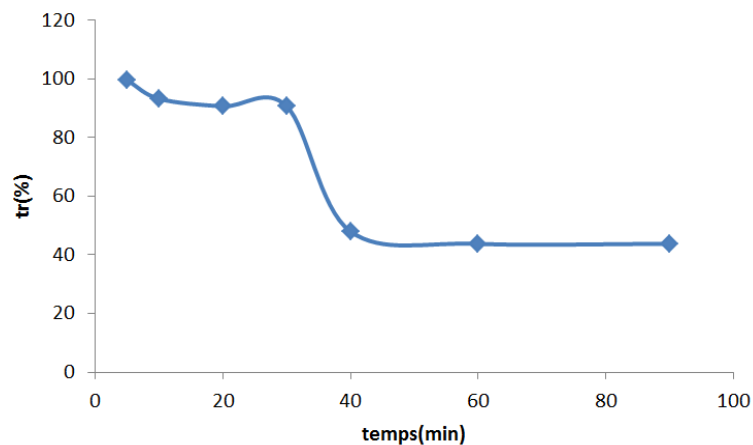


Figure 3.16. Variation du taux de rétention de RB5 en fonction du temps.

Pour le réactif black 5, au cours de 120 min de test de filtration, on observe une légère diminution du taux de rétention durant les 30 premières minutes, en suite elle décroît brusquement

jusqu'à la quarantième minutes et enfin elle se stabilise. Cela du a une polarisation de la concentration.

Colorant acide orange 7

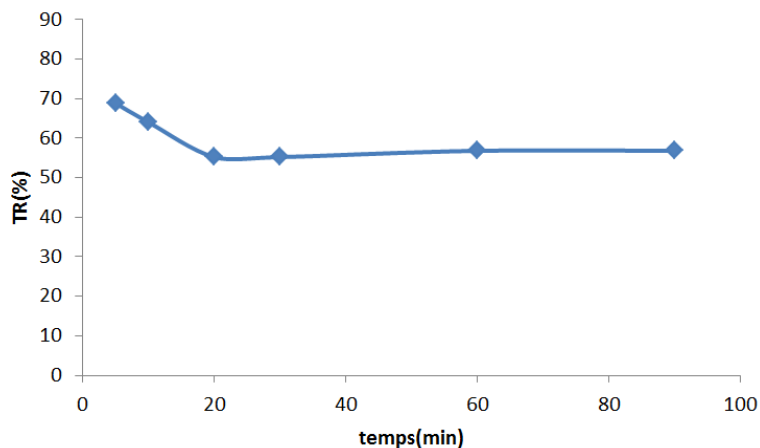


Figure 3.17. Variation du taux de rétention du AO7 en fonction du temps.

D'après l'allure de la courbe on constate que le taux de rétention d'acide orange 7 atteint 40% dès la 5^{ème} minute de filtration, puis une diminution légère (dû au colmatage) suivi d'une stabilisation à 52% durant le reste de filtration.

Etude de pH des colorants

Tableau 3.2. Evolution de pH et de conductivité des colorants en fonction du temps.

colorants	vert de methyle		rouge neutre		rouge de crésol		acide orange 7	reactif black 5	
	COND ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	COND ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	COND ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	pH	COND ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
0	0.074	6.05	0.398	9.17	0.268	7.10	7.18	1.75	7.89
5	0.588	6.24	1.52	9.11	0.344	7.30	7.58	2.00	7.57
10	0.326	6.43	1.51	9.10	0.877	7.31	7.59	1.95	7.63
30	0.296	6.49	0.52	9.12	0.543	7.34	7.34	1.98	7.18
60	0.325	6.50	0.33	9.08	0.428	7.35	7.35	1.83	7.25
90	0.325	6.50	0.25	9.14	0.425	6.7	7.51	1.81	7.52
120	0.300	6.70	0.22	9.13	0.420		7.52	1.82	7.75

D'après les analyses du pH et de la conductivité effectuées, on constate que le pH des permeats des différents colorants sont proportionnellement stables. Par contre, on enregistre une

augmentation de la conductivité des colorants (du vert de methyle, du rouge de crésol et de réactif black 5) ou une diminution dans le cas du colorant rouge neutre.

3.11 Etudes des rejets liquides réels

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

Cette pollution particulaire est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion) [34]. 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} [35].

Dans notre travail, on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels par les supports membranaires en mesurant la *DCO*, le flux, le pH et la conductivité. Les rejets traités sont : rejet laitier, rejet de tannerie, ECOTEX, ENAJUC.

-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.

-RLC rejet laiterie

-ECOTEX : Ce type de rejet est d'origine de la production de textiles à Relizane.

-ENAJUC : Rejet de la société ENAJUC (conservation des légumes et fruits) à Relizane.

Tableau 3.3. Caractéristique des rejets filtrés.

Effluent	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	DCO (mgO_2/L)
BOOM (bonneterie) ex ECOTEX	1534	7.19	8000
Teloise (conservation des légumes et fruits) ex ENAJUC	2480	7.48	2400
Rejet laiterie	2397	7.9	6400
Tanneries (RT)	4760	6.25	3280

3.11.1 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[33].

Les traitements des rejets est réalisée sur un pilote de filtration à une pression 4 bar, on utilisant les membranes tubulaire. Les résultants sont présentés dans le Tableau 3.4. Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la *DCO* des rejets en fonction du temps.

Tableau 3.4. Evolution de la *DCO* des quatre rejets en fonction du temps de filtration.

Temps(min)	DCO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)			
	RT	ECOTEX	ENAJUC	RL
0	3280	8000	2400	6400
5	16	47	34	57
30	24	45	35	54
60	33	51	33	58
90	41	48	41	59
120	42	52	42	60

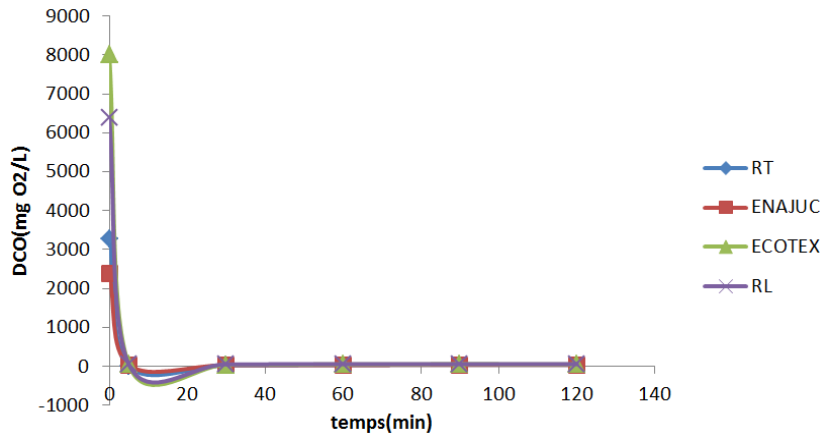


Figure 3.18. Variation de la *DCO* des quatre rejets en fonction du temps de filtration.

L'allure des courbes montre que la quantité de DCO commence à diminuer après la 5^{ème} min pour atteindre une valeur minimale 16 mg/l pour le RT, 33 mg/l pour ENAJUC, 47 mg/l pour ECOTEX et 54mg/l pour RL cela est dû à la charge initiale élevée des rejets et devient proportionnellement stable durant les 120 minutes de filtration. Les valeurs obtenues se trouvent dans la gamme admissible (inférieure à 120mg/L).

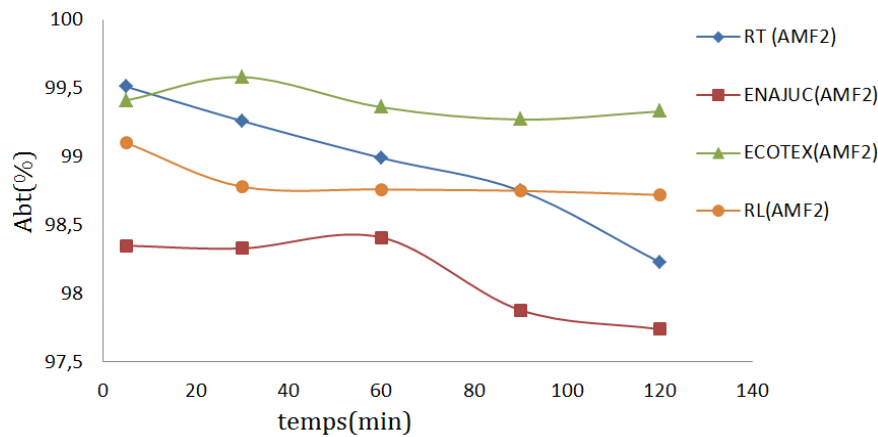


Figure 3.19. Variation du taux d'abattement de la *DCO* du perméat des rejets en fonction du temps à travers la membrane.

On constate que le taux d'abattement diminue en fonction du temps après 5min de traitement. Le taux d'élimination de la DCO atteint 99% pour le rejet de RT, 98.5% pour ENAJUC, 99.3% pour ECOTEX et 92.2% pour le RL. Ces résultats confirment l'efficacité de ces membranes au traitement des effluents liquides. La plupart des travaux montrent que les membranes utilisées dans le traitement des eaux usées retiennent une partie de la matière organique.

3.11.2 Etude du pH des rejets

Les résultats de l'étude du pH des différents rejets étudiés sont représentés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5. Evolution du pH des rejets en fonction du temps de filtration.

Temps(min)	pH			
	RT	ECOTEX	ENAJUC	RL
0	6.25	7.19	7.48	6.58
5	6.75	7.25	7.19	6.89
30	6.87	7.28	7.28	7.28
60	7.05	7.45	7.45	7.45
90	7.14	7.59	7.59	7.59
120	7.13	7.68	7.68	7.68

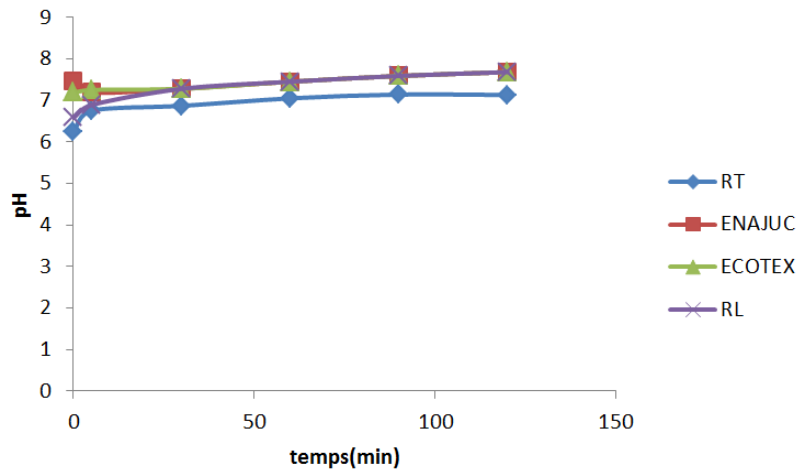


Figure 3.20. Evolution du pH des rejets en fonction du temps de filtration.

On observe que généralement le pH augmente. Puis, il stabilise. Cette élévation du pH confirme des interactions entre les électrolytes et les interfaces des supports membranaires expliqués par Jolivet J.P [34].

3.11.3 Etude de la conductivité des rejets

Les résultats de l'étude de la conductivité des différents rejets étudiés sont représentés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6. Evolution de la conductivité des rejets en fonction du temps de filtration.

Conductivité($\mu\text{s}/\text{cm}$)				
temps(min)	RT	ECOTEX	ENAJUC	RL
0	4760	1534	153.6	2497
5	4614	1324	125.2	2204
30	4660	1378	136.3	2212
60	4678	1398	138.1	2357
90	4721	1606	150.3	2351
120	4723	1403	140	2357

On remarque une variation instable de la conductivité, elle commence à diminuer durant les premières 10 min de traitement. Ensuite, elle augmente graduellement mais ne dépasse pas la valeur initiale. Cette diminution est provoquée par la réduction des éléments majeurs (les ions de sodium, calcium. . . etc.) présente dans les rejets.

CONCLUSION

Dans cette présente étude, nous avons mis au point des membranes céramiques afin de les valoriser et voir leurs comportements envers les solutions colorées anioques ou cationiques et des rejets industriels réels.

Le suivi des analyses effectués tel que le pH, la conductivité, la concentration et le demande chimique en oxygène ont donné des résultats encourageants.

Les résultats obtenus montrent que la perméabilité des membranes évolue de façon décroissante avec le temps.

Les tests de filtrations montrent que ces membranes ont une efficacité importante dans l'élimination des colorants et la réduction des éléments toxiques.

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

Le colmatage membranaire est une limitation majeure des procédés membranaires, la diminution des performances du procédé est directement liée aux propriétés de structure du dépôt colmatant.

Bibliographie

- [1] CHEBLI D,traitement des eaux uses industrielles : degradation des colorants azoïques par un procede integre couplant un procede d 'oxydation avancee et un traitement biologique.2012.
- [2] EL KHBBAZ H,Tratement des solution modèles du lait par les membrane de nanofiltration et d'osmose inverse,2008.
- [3] QUEV UVILLER P .Métrologie et chimie de l'environnement. Edition :Tec et document,2001,p :257.
- [4] DROU RT E,VOUILL MOZ J.M .Alimentation en eau des populations menacées. Edition : Heermann, 1999, pp :564-566.
- [5] RODIER J .L 'analyse de l'eau :eaux naturelles,résiduairees et eaux de mer. Edition et Dun d,1978,p :382.
- [6] MEINOK F,STOUFF H,KOHLSC■■TTERH .Les eaux résiduairees industrielles. Edition MASSON,Paris,2émé édition,1977.
- [7] badotpm ,lucot E, lamarque S, Observatoire général de l'environnement, conseil régional de franch-comtéédition France, p 1- 30(2004)
- [8] A.E. Martell, The influence of natural and synthetic ligands on the transport and function of metal ions in the environment, Pure Appl. Chem., 1975, 44, 81-113.
- [9] J.L. Vignes, ' Données industrielles économiques géographiques sur des produits inorganiques et métaux'. 5 ème édition, SESDIC, Cachan, 1993.

- [10] D. Giannissis, ' Etude des interactions des substances humiques avec les cations des métaux lourds', Thèse, Rennes, 1986.
- [11] L RPENT J.P .Microbiologie alimentaire et techniques de laboratoire. Lavoisier. Edition.Tec et D c,1997, p :1073.
- [12] MEINOK F, STOOFF H,KOHLSCHTTER H .Les eaux résiduaires industrielles. Edition MASSON, Paris,2émé édition,1977.
- [13] MAAS G .La pollution de l'eau : origine naturelle et effets des polluants. Contrôle et législation. Epuration des eaux.Belgique,1987,pp :1-34.
- [14] L RPENT-GOURG UD M,S NGLIER J.J .Biotechnologies –principes et méthodes-.D in éditeurs, Paris, 1992, pp :142-150,405.
- [15] BOEGLIN J.C .Inventaire des traitements d'eaux résiduaires. Technique de l'ingénieur, 1982,J3940, pp :1-9.
- [16] Memento technique de l'eau. Degremont 9 ème edition, tome 1 (1989).
- [17] J. P. Brun. Procédés de séparation par membranes. Transport, techniques membranaires, applications. Masson, (1989).
- [18] Yannick LANTERI, transport a travers des membranes denanofiltration : caracterisation des proprietes electriques et dielectriques, thèse doctoral ,2009.
- [19] M. L. Hamlaoui, R. Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault and A. Walcarius, 'Development of an ammonium ISFET sensorwith a polymeric membrane including zeolite',Materials Science and Engineering, 2002, 21, 25-28.
- [20] Rémy AUDINOS ; Membranes d'ultrafiltration ; technique d'ingénieur ; art K364,2001.
- [21] Ali DARWICHE ; Membranes zéolithiques de type MFI pour l'extraction et la séparation de l'hydrogène ; thèse doctoral ; 2010.
- [22] Jean-Marc BERLAND, Catherine JUERY ; Les procédés membranaires pour letraitement de l'eau ; Art Décembre 2002 p (9-10-11).
- [23] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu. Terminology for membranes and membrane processes. Pure and Appl. Chem. 68 (7) ; (1996) : 1479-1489

- [24] B. Van der Bruggen, M. Mntturi, M. Nyström. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them : A review. *Sep. & Purif. Tech.* 63 (2008) 251–263.
- [25] A. Boubakri, S. Bouguecha. Diagnostic and membrane autopsy of Djerba Island desalination station. *Desalination* 220 (2008) 403–411.
- [26] A. Maurel. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et d'autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. *Technique et Documentation*, 2^{ème} édition (2006) : 286p.
- [27] A. Al-Amoudi, P. Williams, A. S. Al-Hobaib, R. W. Lovitt. Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, up dated DSPM, flux and salts rejection. *Applied Surface Science* 254 (2008) : 3983-3992.
- [28] A. Al-Amoudi, R. W. Lovitt. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *J. Memb. Sci.* 303 (2007) : 4–28.
- [29] A. I. Schfer, A. G. Fane, T. D. Waite. *Nanofiltration - principles and applications*. 1^{ère} édition (2005) : 560p.
- [30] Saidou N D, élimination partielle du fluor et de la salinité des Eaux souterraines du bassin arachidier par Nanofiltration et par adsorption sur argile, 2010.
- [31] M. Pontié et coll. *Les techniques séparatives à membranes. Théorie, applications et perspectives*. (2001) : 212p.
- [32] J. Schaep, B.V.D. Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) p.155–162.
- [33] J. Rodier, C. Bazin, J.P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, *L'ANALYSE DE L'EAU, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8^e édition, DUNOD. (1996).
- [34] J. Schaep, B.V.D. Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) p.155–162.
- [35] M.D. Afonso, R. Borquez, Review of the treatment of seafood processing waste-waters from the fish meal industry, *Desalination* 142 (2002) 29–45.