



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

**BENSAFI FOUZIA**

**Traitement des effluents liquides par des supports céramiques**

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

President: 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

# *Sommaire*

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

## Chapitre I

I.1.Généralités sur Les pollutions de l'eau .....	3
I.2.Généralités sur les eaux usées.....	3
I.2.1. Définition des eaux usées.....	3
I.2.1.1. Les eaux usées domestiques.....	3
I.2.1.2. Les eaux usées urbaines.....	3
I.2.1.3. Les eaux usées industrielles.....	4
I.3. Origine des eaux usées.....	4
I.4. Les différents types de rejets.....	5
I.5. La variabilité des pollutions.....	6
I.6.La notion de norme.....	7
I.7. Généralités sur les métaux lourds.....	9
I.7.1. La toxicité des métaux lourds.....	10
I.8. Généralités sur le colorant.....	11
I.8.1. Définition.....	11
I.8.2. Classification des colorants.....	11
I.9. Traitement des eaux usées.....	12

## Chapitre II

II.1 Généralités sur les membranes.....	14
II.1.2 Procédés membranaires.....	14
II.1.3 Définition.....	14
II.2 Définition techniques à flux tangentiel / flux croisé.....	15
II.3.les procédés de filtration membranaire.....	16
II.3.1.Microfiltration (MF).....	16
II.3.2. Ultrafiltration.....	17
II.3.3. Nano filtration.....	18
II.3.4. Osmose inverse.....	19
II.4.Types de modules.....	19
II.5. Limites des procédés.....	20
II.5.1. Polarisation de concentration.....	20

II.6. Propriétés et caractéristiques des membranes.....	21
II.6.1. Caractéristiques physiques.....	21
II.6.2. Porosité membranaire.....	21
II.6.3. Perméabilité membranaire.....	22
II.7. Propriétés chimiques des membranes.....	22
II.8. Types des membranes.....	23
II.8.1. De par leur nature.....	23
II.8.2. Membranes minérales ou céramiques.....	23
II.8.3. Membranes organiques.....	23
II.8.4. Membranes poreuses.....	24
II.8.5. Membranes denses.....	24
II.8.6. Membranes anisotropes (ou asymétriques).....	24
II.8.7. Membranes composite.....	25
II.8.8. Membranes à charge électrique.....	25
II.9. Phénomènes limitant le transfert de matière.....	26
II.9.1. Colmatage.....	26
II.10. Les argiles.....	27
II.10.1. Propriétés et applications.....	28

### Chapitre III

III.1. Teste de filtration.....	29
III.2. Caractérisation des membranes céramique.....	29
III.2.1. Analyse thermique (ATG-DSC).....	29
III.2.2. Diffraction de rayons X.....	30
III.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	32
III.3. Analyses préliminaires des effluents liquides.....	33
III.3.1. Mesure de pH, conductivité et température.....	33
III.3.2. détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	34
III.4. Etude de la perméabilité.....	36
III.5. Les tests de filtration.....	38
III.5.1. Etudes des colorants.....	38
III.5.1.a. Spectrophotométrie UV-visible.....	39
III.5.1.b. Essai de filtration des colorants.....	41
1. Bleu de Méthylène.....	41
III.5.2. Etudes des rejets liquides réels.....	42

III.5.2. a. Etude du Flux des l'eau d'robinet.....	43
III.5.2.b. Etude du flux des rejets.....	45
III.5.2.c. Etude du flux des pH de l'eau d'robinet.....	45
III.5.2.d. Etude du pH des rejets.....	47
III.5.2. e. Réduction de la DCO.....	48
Conclusion.....	50
Bibliographie	

## ***DEDICACE***

*Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et de  
Fidélité, je dédie ce présent mémoire  
Aux deux êtres les plus précieux et plus chères au  
Monde*

*Mon **PERE** et ma **MERE** que dieu les protège*

*A mes chers **FRERES***

*A mes chers **SŒURS***

*A tous mes amis.*

*A toutes ma promotion (2014/2015) Analyse spectrale en chimie.*

## Introduction générale

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

Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé.

Ainsi que les rejets liquides de l'industrie de transformation des produits de la mer sont un vecteur majeur de pollution et de dégradation de la qualité d'eaux. Ces rejets donc, doivent être traités avant leur déversement dans le milieu récepteur.

Parmi les techniques utilisées dans le traitement des rejets industriels est la filtration tangentielle par des membranes semi perméable.

Le procédés de microfiltration par les membranes, montre une efficacité et une performance importante, nous avons utilisé dans ce travail membrane des céramiques, dans le but de traiter des rejets industriels. Il est donc indispensable de protéger l'eau pour pouvoir fournir la quantité nécessaire à la domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les polluants dans le milieu naturel.

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées :

La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée [2, 3]. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas du charbon et des zéolithes naturelles ou synthétiques, des cendres volcaniques et surtout des argiles [4, 5].

Par ailleurs, la technique de filtration des effluents par les membranes est utilisée dans les opérations de séparation et de concentration. Elles sont moins coûteuses par rapport aux procédés traditionnels [6, 7], et contribuent à l'amélioration d'autres techniques de séparation par couplage de procédés. Des espèces de ces membranes, à base de matériaux, sont caractérisées par une excellente tenue mécanique, thermique, chimique, mais aussi par une facilité d'utilisation et une grande durée de vie. Toutefois, une membrane céramique est indispensable pour soutenir le support macroporeux qui assure la résistance mécanique. Les

supports commercialisés sont relativement chers nous encourageant à l'élaboration des supports à base d'argile algérienne [8, 9].

Dans ce contexte, notre travail est divisé en trois parties ;

La première partie est consacrée aux différents types de pollutions des eaux. Tandis que La deuxième partie, traite l'utilisation des membranes céramiques dans le traitement des effluents liquides.

La troisième partie une étude expérimentale sur la filtration de séparation membranaire a été effectuée.

## **I.1. Généralités sur Les pollutions de l'eau**

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

### **I.2. Généralités sur les eaux usées**

#### **I.2.1. Définition des eaux usées [12]**

les eaux usées comme est définie étant des eaux ayant été utilisées pour des usages domestique, industriel ou même agricole, constituant donc un effluent pollué et qui sont rejetées dans un émissaire d'égout. Les eaux usées regroupent, les eaux usées domestique (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines) [13].

##### **I.2.1.1. Les eaux usées domestiques**

Les eaux usées domestique comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « tout-l'égout »[13].

Les eaux usées domestique contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières organique constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer, etc.)[14].

##### **I.2.1.2. Les eaux usées urbaines**

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestique et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des Caniveaux, des marchés et des cours).

les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organique: de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes,

pailles, feuilles, graines, etc.). Et toutes sortes de micropolluant (hydrocarbures, pesticides venant des Jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules. Plomb venant du Plomb tétra éthyle contenu dans l'essence, retombées diverses de l'atmosphère, provenant notamment des cheminées domestique et des cheminées d'usines [15].

### **I.2.1.3. Les eaux usées industrielles**

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc.

La variété des eaux usées industrielles est très grande. Certains de ces eaux sont toxiques pour la flore et la faune aquatiques, ou pour l'homme. Il faut bien distinguer les eaux résiduaires et les liquides résiduaires de certaines industries.

les eaux résiduaires sont celles qui ont été utilisées dans des circuits de réfrigération, Qui ont servi à nettoyer ou laver des appareils, des machines, des installations, des matières premières ou des produits d'une usine, ou qui ont servi à retenir des poussières de fumées elles peuvent contenir des substances chimiques utilisées au cours des fabrications. Les liquides résiduaires sont des liquides résultant des fabrications, c'est le cas des solutions de produits chimiques, des solutions de sous-produits, c'est le cas des liquides acides provenant de la vidange des cuves de décapage des métaux [16].

[13] les rejets industriels peuvent donc suivre trois voies d'assainissement :

- ils sont directement rejetés dans le réseau domestique.
- ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique.
- ils sont entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel.

### **I.3. Origine des eaux usées**

[17] les eaux usées proviennent de quatre sources principales :

- 1- les eaux usées domestiques.
- 2- les eaux usées industrielles.
- 3- les eaux de pluie et de ruissellement dans les villes.
- 4- le ruissellement dans les zones agricoles.

#### I.4. Les différents types de rejets

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

**Tableau I. 1.** Exemples de problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs industriels

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

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

### I.5. La variabilité des pollutions

Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, domestique, industrielle et agricole, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de station d'épuration, polluants organiques persistants provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (colorants, engrais...) [18,19, 20].

Un polluant chimique est une substance toxique pour la flore, la faune et l'homme, et présente à des concentrations telles dans les milieux naturels qu'elle a répercussions sur l'environnement et la santé. Les exemples de polluants connus du public que l'on retrouve dans les effluents, sont nombreux et très variés, allant des nitrates, phosphates, détergents, produits phytosanitaires (dont les pesticides), solvants chlorés, en passant par les métaux (plomb, nickel, mercure, cadmium, zinc...), les colorants (pigments) et les agents bactériologiques [21]. D'autres sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses prioritaires : dioxines, pesticides...

Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et d'état physico-chimique du polluants dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluents (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des 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

présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres 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, la nature variable des effluents (pollution particulaire, pollution soluble...) et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés présentant des caractéristiques spécifiques de chaque effluent industriel prenant en compte la nature chimique du polluant et sa concentration [22].

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
- pollution toxique (à des degrés variables) qui provient des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques, le stockage de déchets, 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).
- et des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, de 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 [23].

### **I.6. La notion de norme**

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée (dite eau épurée) qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. La réglementation algérienne sur la pollution des eaux repose essentiellement sur le décret exécutif n° **06-141** du 20 Rabier El aoul 1427 correspondant au 19 avril 2006 [24], définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Il faut savoir qu'il n'existe pas de définition absolue de la notion d'eau non polluée. Cependant, on peut partir du principe que polluer l'eau, c'est modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques, les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels représentés dans le **tableau 2**. La variation de la teneur en polluant est également un autre critère à prendre en compte dans les traitements à envisager. En effet, la teneur en polluant d'un effluent peut varier selon le type

de rejet et surtout selon les conditions du procès industriel (pH, salinité de l'eau...).enfin, certains secteurs industriels ont peut besoin d'une extrêmement pure, totalement dépourvue de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus). Dans ce cas, un traitement d'épuration ne suffit pas, il faut également une aseptisation. Par exemple, dans l'agroalimentaire, il est indispensable d'avoir une excellente qualité d'eau car une eau impropre peut provoquer des aliments impropres à la consommation [21].

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**DBO5** : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**MES** : Matière en suspension

**Tableau I. 2.** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquide industriels

N°	Paramètres	unité	valeurs limites	tolérances
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azotes Kjeldahl		30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15

14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercury total	"	0,01	0,05
18	Plumb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

### I.7. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds est un métal et un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm<sup>3</sup>, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'antiquité.

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [25].

Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure.

L'origine des métaux présents dans le milieu marin est double. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols [25]. D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les

engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière [26].

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

Déjà dans les années 50, leurs effets hautement nocifs ont été mis en évidence suite à l'intoxication mortelle survenue à Minamata au Japon. Les habitants avaient mangé du poisson contaminé par des rejets Mercuriels d'une usine située à proximité. Cette maladie s'est ensuite propagée à toute la jeune génération par le lait maternel [27].

### **I.7.1. La toxicité des métaux lourds**

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), de l'Arsenic (As) et du Titane (Ti). Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets délétères.

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) [28].

Dans la présente étude six métaux ont été étudiées en particulier : le Cadmium, le Plomb, le Cuivre, le Fer, le Zinc et le Manganèse.

Les deux premiers (Pb et Cd) ont la propriété de transport et changent de forme chimique, ils ont une conductivité électrique élevée qui expliquent leur utilisation dans de nombreuses industries. Enfin, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme. Les éléments Cu, Fe, Zn et Mn seront aussi évoqués. En effet, contrairement aux deux précédents, ces quatre métaux sont considérés comme oligo-éléments et sont indispensables au déroulement des processus biologiques dans le métabolisme et ne deviennent toxiques qu'au-delà d'un certain seuil.

## **I.8. Généralités sur le colorant**

### **I.8.1. Définition**

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, autochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

L'industrie des colorants constitue un marché. Économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés principalement dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textile à usage vestimentaire de décoration du bâtiment, du transport, textile à usage médical...).

Dans l'industrie des matières plastiques pigments.

Dans l'industrie du bâtiment : peinture (pigments), matériaux de construction céramiques.

Dans l'imprimerie (encres, papier).

Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).

Dans l'industrie des cosmétiques (dans les colorations capillaires).

Dans l'industrie agroalimentaire (colorant et additifs alimentaire) [29].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés on employait alors uniquement des colorant naturels, mais ces composés on presque totalement remplacés par des colorant de synthèse [30].

La matière colorant se caractérise par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800nm). 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'autre groupement d'atomes appelés autochromes [31]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

### **I.8.2. Classification des colorants**

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par vergue en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle il a été nécessaire d'avoir un système de classification celui-ci constitue l'index des couleurs, qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Dans ce système, chaque colorant est classé selon son nom générique de couleur index qui décrit ses

caractéristique essentielles telles que formule chimique, colleur et nuance, résistance à la lumière, au solvant, aux chaleurs à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations [32]. Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur la méthode d'application aux différents substrats (textile, cuir, matière plastique...etc.) [33]. Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : aux chromes [31]. Le classement du colorant selon leur structure chimique repose sur la nature ou le groupe chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans le colorant textile sont principalement le colorant azoïque, puis le colorant anthraquinoniques et les phtalocyanines [29].

### **I.9. Traitement des eaux usées**

L'objectif principal du traitement est de produire des effluents traités à un niveau approprié acceptable du point de vue du risque pour la santé humaine et l'environnement. À cet égard, le traitement des eaux résiduaires le plus approprié est celui qui fournit, avec certitude, des effluents de qualité chimique et microbiologique exigée pour un certain usage spécifique, à bas prix et des besoins d'opération et d'entretien minimaux.

Les stations d'épuration des eaux résiduaires, indépendamment du type de traitement, réduisent la charge organique et les solides en suspension et enlèvent les constituants chimiques des eaux usées qui peuvent être toxiques aux récoltes ainsi que les constituants biologiques (microbes pathogènes) qui concernent la santé publique en général. Les différents degrés de traitements conventionnels sont :

- le traitement préliminaire. Enlèvement des solides grossiers et d'autres grands fragments de l'eau usée brute [34].

- **Le traitement primaire**

Enlèvement des solides organiques et inorganiques sédimentables ainsi que les matériaux flottants [34]. Les procédés de traitement primaire sont physiques (par exemple, décantation plus ou moins poussée) ou éventuellement physico-chimiques, et produisent des boues primaires [14].

- **Le traitement secondaire**

Enlèvement des matières organiques solubles et des matières en suspension des eaux usées traitées primaires [34]. Les procédés d'épuration secondaire (ou biologique) comprennent

des procédés biologiques, naturels ou artificiels, faisant intervenir des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées. Dans certains cas, un traitement faisant intervenir des microorganismes anaérobies (digestion anaérobie des boues résiduaires) est annexé au traitement secondaire [15].

- **Le traitement tertiaire**

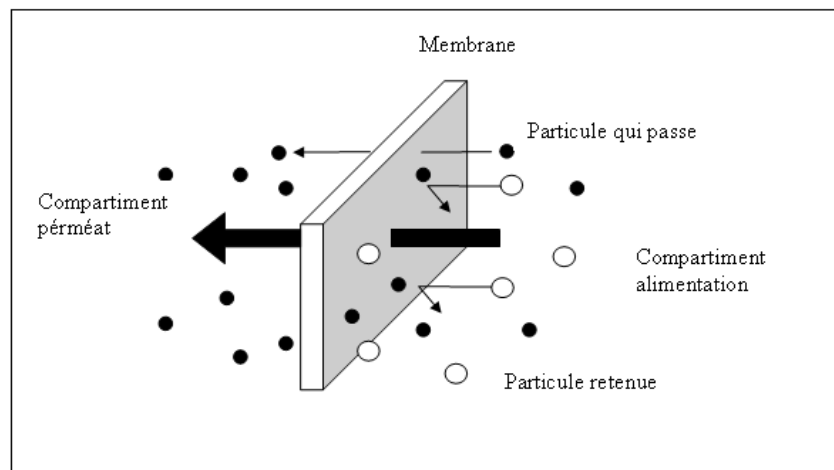
Enlèvement de constituants spécifiques de l'eau usée tels que les nutriments et les métaux lourds, qui ne sont pas enlevés par le traitement secondaire. Ce sont des traitements complémentaires, dénommés parfois traitements avancés (coagulation physico-chimique, filtration sur sable, chloration, ozonation, traitement par le charbon actif.. etc.) [35].

## II.1. Généralités sur les membranes

### II.1.2. Procédés membranaires

#### II.1.3. Définition

Une membrane [36] est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force d'entraînement. Elle diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration ou un champ électrique.



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

Polymères organiques ou inorganiques, métaux, matières céramiques, couches de produits chimiques (liquides ou gaz) peuvent constituer des membranes. Elles peuvent être homogènes ou comportées plusieurs phases : elles sont dites hétérogènes.

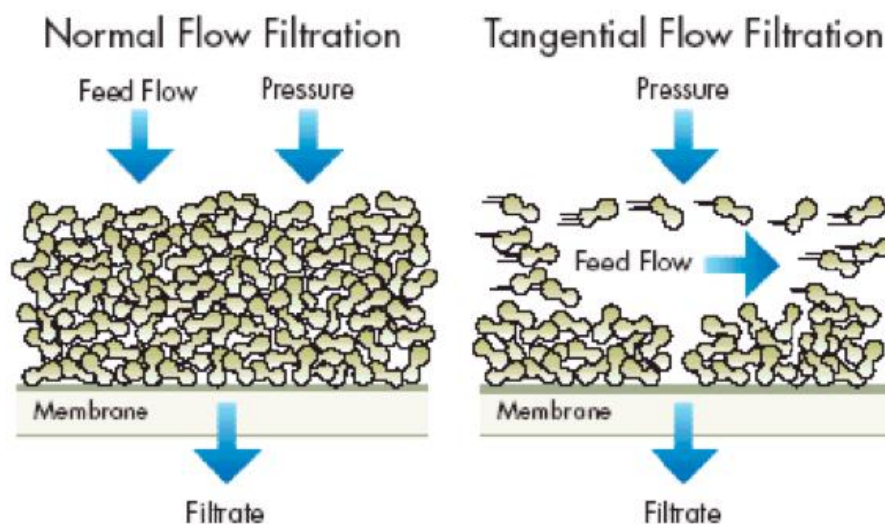
La séparation par membrane est fondée sur le concept du déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composant sur lequel, nous l'avons vu, il faut appliquer une force. Dans un système de séparation par membrane, un flux d'alimentation pénètre dans le système membranaire alors même que l'on met en œuvre une force qui favorise un déplacement à travers la surface de membrane. Les composants du flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "permet". Le fluide retenu, appelé "retentât" constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane; pour chaque application, le flux ou les composants présentant un intérêt sont déterminés. Les procédés de séparation à membranes peuvent être utilisés pour clarifier ou purifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide (suspension, couleur, bactéries...) concentrer, fractionner ou séparer plusieurs constituants.

Le développement des procédés membranaires pour le traitement des effluents industriels est en pleine expansion depuis dix ans [37].

## II.2. Définition techniques à flux tangentiel / flux croisé

La filtration à flux tangentiel/flux croisé, notée T.F.F/C.F.F (Tangential Flow Filtration / Cross Flow Filtration) a été mise au point pour diminuer les effets indésirables et problématiques du colmatage des pores en surface de la membrane et du phénomène dit du "gâteau". Elle se distingue du mode de filtration classique frontale notée DEF (Dead End Flow) par le mode d'introduction du flux d'alimentation sur le média filtrant.

En mode frontal (**figure II.2.**), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau. Cela exige un nettoyage périodique.



**Figure II .2.** Filtration frontale et tangentielle à travers une membrane.

En filtration tangentielle (**figure II.2.**) le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et solutés de taille supérieure diamètre des pores est récupéré en sortie. Ce procédé a donc trois flux. Le débit du flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant

### II.3. les procédés de filtration membranaire

#### II.3.1. Microfiltration (MF)

La MF consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10  $\mu\text{m}$ . Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique). En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le retentât s'accumule à la surface formant un gâteau dont l'épaisseur dépend du temps de filtration. Quand le débit du filtrat n'atteint plus le débit nominal aux valeurs maximales de pression transmembranaire, le gâteau doit être retiré. Cela impose un travail en mode discontinu. Par contre, en flux tangential, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse de 0,5 à 5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu, de plus, perméat et retentât peuvent être récupérés.

La pression transmembranaire varie environ de 0,05 à 3 bar. La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide [37] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [38]. L'utilisation de la MF pour le traitement des effluents industriels a pour but de récupérer d'un côté les particules ou des macros solutés et de restituer de l'autre un fluide propre. La démarche consiste soit à purifier un fluide, soit à recycler les solutés collectés. Dans les cas les plus favorables, les deux opérations peuvent être envisagées simultanément.

A titre d'exemple, citons l'emploi d'une unité de MF destinée à retenir des agrégats de métaux contenu dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel [39]. Le perméat semble être conforme aux normes de pollution en vigueur; par contre, le retentât est une liqueur concentrée constituée d'un mélange de métaux lourds qui ne peut pas être réutilisé et présente une énorme charge toxique : seulement la moitié du problème est traité.

Une opération plus achevée consiste à substituer un traitement classique par un traitement par MF [38]. Un effluent de blanchisserie contenant un détergeant, plusieurs solvants, des hydrocarbures et des solides en suspension présente une demande Chimique en Oxygène (DCO) supérieure à 100 000 mg/l. Le traitement classique mettant en jeu des réactifs chimiques donne un faible abattement de DCO. Par contre, le perméat de MF a une DCO réduite de 90% par rapport à sa valeur initiale, 90% des huiles sont extraites et la réduction de MES (Matières en Suspension) est supérieure à 95%. Il contient, de surcroît, la quasi-totalité du tensioactif et sa température est proche de celle du bain de lavage : le recyclage est

possible en réajustant la concentration en tensioactif et la température. Une économie d'eau et d'énergie est ainsi réalisée. Le retentât, riche en matière organique est utilisé comme combustible de chaudière.

Nous voyons donc que la MF permet de participer au recyclage de certains effluents à conditions que les composés puissent être séparés en fonction de leur taille et que les différences entre les composés à retenir et les autres soient importantes en raison des diamètres de pores des membranes de MF. Cette dépollution par le tri peut être transposée à l'industrie agro-alimentaire. Mais, dans tous les cas, l'utilisation doit être pensée à l'intérieur d'un procédé global de retraitement, la solution ne pouvant être seulement apportée par une opération de MF.

La MF sert aussi de prétraitement en industrie agro-alimentaire [36]. En particulier en amont d'un autre procédé membranaire soit pour concentrer soit pour clarifier un lactosérum avant l'opération suivante [40]. Dans le cas où la MF a un rôle de clarification, le principal atout est la diminution du colmatage des membranes placées en aval dans le procédé [41]. Ceci est un exemple de complémentarité et confirme la nécessité d'associer plusieurs procédés pour obtenir l'épuration complète d'un effluent.

### II.3.2. Ultrafiltration

L'ultrafiltration repose, comme la microfiltration, sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la MF est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm.

Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

L'UF fonctionne en mode tangential et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la permutation des fluides traités (de 1 à 5 bar environ).

L'UF est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux. L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédé dans la fabrication de jus de fruits. Elle sert aussi à récupérer les enzymes dans la production de bière [36]. Citons son emploi dans l'industrie textile pour le recyclage des eaux de lavage

[42]. Ou la récupération de tensioactif ou d'enduit pour les fibres [43]. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier [44]. Et même leur couleur. Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupures adaptées, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le retentât d'UF génère souvent des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation. Tant que la mise en décharge est autorisée, elle est choisie dans la grande majorité des cas. a terme, et les recherches vont dans ce sens, l'UF s'appliquera sur de petites unités afin d'obtenir un recyclage avant le rejet et le mélange des effluents qui deviennent ensuite trop complexes. En réduisant la toxicité et le volume de l'effluent final, l'usage en boucle fermée du permet et du concentré serait possible. se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et, à défaut si la pollution existe, comme un moyen de trie des effluents afin d'envoyer des solutions moins chargées vers les stations classiques [36-41].

### II.3.3. Nano filtration

La nano filtration (NF) est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (1 à 10 nm) et l'osmose inverse (OI) (0,1 à 1 nm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant passer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. Ceux-ci contribuant à la valeur élevée de la pression osmotique de la solution, leur non-rétention implique la diminution de pression à appliquer, environ 5 à 10 bars. Par-là même, l'énergie consommée sera moindre.

La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents [45], ou plus généralement au dessalement d'effluents [46]. Et plus récemment à la désacidification [47]. La séparation ionique est alors en concurrence avec les procédés électrodialytiques mais dès que le milieu devient complexe sa composition joue sur la sélectivité et l'efficacité des membranes. Pour connaître les avantages de l'une ou l'autre des méthodes il faudrait posséder des résultats comparables pour juger, en particulier, de la sensibilité de la NF et de l'électrodialyse par exemple.

### II.3.4. Osmose inverse

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

### II.4. Types de modules

Les différents types de module sont [48] :

**Modules à plaques :** assemblage de membranes planes et de cadres séparateurs plans ou de plaques, ainsi que de dispositifs d'amenée et d'évacuation des fluides et, éventuellement, d'électrodes. L'épaisseur des canaux d'écoulement tangential est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la capacité du module est de 100 à 400m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (m<sup>2</sup> de membrane/m<sup>3</sup> de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle.

**Modules spiralés:** les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur de permet. Un module Industriel peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1m.

Ceux-ci sont beaucoup plus compactes que les modules à plaques (700 à 1000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).

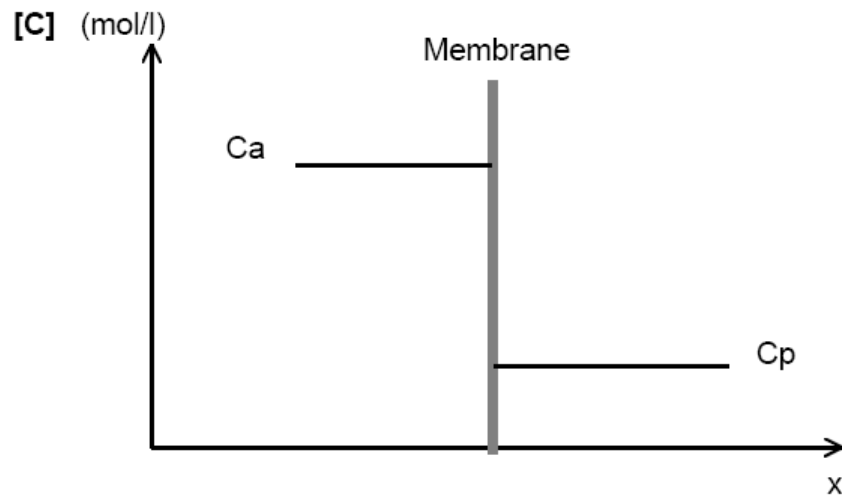
- **Modules tubulaires :** comportent une ou plusieurs membranes de forme tubulaire, en général rectilignes, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV ou en acier inox diable.

- **Modules à fibres creuses :** ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions [48] de membranes tubulaires de très petit diamètre (2 mm) appelées fibres creuse. La capacité de ces modules varie de 1000 à 10000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

## II.5. Limites des procédés

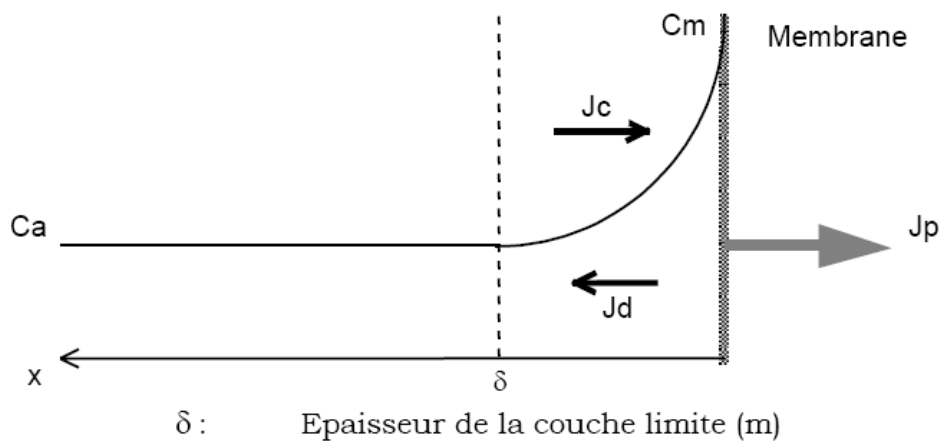
### II.5.1. Polarisation de concentration

Les procédés membranaires sont utilisés pour accomplir une séparation : la concentration dans le perméat ( $C_p$ ) est plus faible que dans l'alimentation ( $C_a$ ) : c'est le concept de base (figure II.3).



**Figure II. 3.** Séparation membranaire : concept de base.

Les solutés retenus s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet du flux de convection normale à la membrane  $J_C$ . [49,50]. La concentration croît graduellement dans la zone interraticale entre la membrane et la veine liquide : c'est la polarisation de concentration. Une telle croissance génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution, qui assure l'évacuation du flux de solutés en excès. À l'état stationnaire, le flux de soluté dans le sens solution-interface ( $J_C$ ) est en équilibre avec le flux de soluté à travers la membrane ( $J_{PG}$ ) et le flux diffusionnel ( $J_d$ ) dans le sens interface membranaire vers la solution (figure II. 3).



**Figure II. 4.** Polarisation de concentration.

L'équation s'écrit :

$$J_c = J_p + J_d \quad (1)$$

$$J.C_x = J.C_p - D \frac{dC_x}{dX} \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow J.C_p = J.C_x + D \frac{dC_x}{dX} \quad (3)$$

- ✓ D : Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
- ✓ J : Densité de flux de solvant ( $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
- ✓  $C_p$  : Concentration du perméat (M)
- ✓  $C_x$  : Concentration dans la solution d'alimentation (sa valeur varie avec la distance x par rapport à l'interface dans l'épaisseur de la couche limite  $\delta$ ).

Les conditions aux limites s'établissent comme suit :

Pour  $x = 0$ ,  $C_x = C_m$  et pour  $x = \delta$ ,  $C_x = C_a$ , concentration au sein de la solution.

## II.6. Propriétés et caractéristiques des membranes

### II.6.1. Caractéristiques physiques

Les propriétés physiques des membranes de filtration sont nombreuses. Parmi celles-ci figurent la porosité, [36, 40, 43, 44, 51, 52, 53] la perméabilité et la résistance membranaire qui sont trois caractéristiques couramment investiguées et suivies pendant le fonctionnement des procédés membranaires.

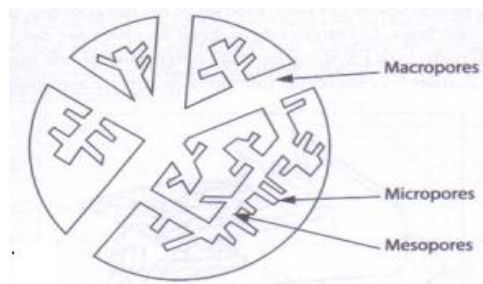
### II.6.2. Porosité membranaire

La porosité membranaire est un critère essentiel dans une opération de séparation par membrane. Elle correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaires désigne l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. Le sens physique de cette propriété est donné par l'équation (Evq.5). L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé. [Les méthodes d'estimation sont expérimentales et regroupent par exemples la microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB), les méthodes pyrométriques (mesure du point de bulle, intrusion au mercure, orométrie [51,52]. Bi liquide, pycnomètre à l'hélium, etc.). Et la méthode d'immersion suivie de pesée. Ces techniques seront explicitées dans la suite du travail. Dans le cas particulier des méthodes microscopiques (MET et MEB), une étape de traitement ou d'analyse d'images est nécessaire pour estimer la porosité de la paroi filtrante membranaire  $\xi$

$$\xi \% = \frac{VOLUME\ DE\ VIDE}{VOLUME\ SOLIDE + VOLUME\ DE\ VIDE} \quad (5)$$

Selon le types de membrane, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu' a quelque dizain de micromètre L'IUPAC (international Union of Pure and Apple Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille [54,55].

- Micropores pour des diamètres inférieurs à 2nm
- Méso pores pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- Macrospores pour des diamètres supérieures à 50 nm



**Figure II.5.** Représentation schématique de la structure des pores.

### II.6.3. Perméabilité membranaire

La perméabilité d'une membrane de filtration est une donnée relative car elle se définit par rapport à un liquide. Elle désigne en fait la facilité avec laquelle un milieu filtrant se laisse traverser par un fluide en écoulement. Dans le cas des membranes de traitement d'eau, la perméabilité se définit évidemment par rapport à une eau de référence dont les propriétés physico-chimiques sont indiquées (i.e. : la température, la viscosité et les matières dissoutes). Sa valeur est inversement proportionnelle à la résistance (R) comme le montre la relation Q.i. issue de la loi de Darcy [51].

$$Lp = \frac{1}{\mu R} \quad (6)$$

LPP désigne la perméabilité (mappa-1.s-1),  $\mu$ , la viscosité dynamique du fluide (P.A.S.) et R la résistance ( $m^{-1}$ ).

### II.7. Propriétés chimiques des membranes

La stabilité chimique d'une membrane de filtration est un critère essentiel lors de sa fabrication. Elle dépend des propriétés chimiques des matériaux constitutifs et garantit la durée de vie de la membrane. De façon générale, ce critère se traduit en termes de résistance

aux conditions de pH acides ou basiques [47, 54, 56]. Dans le cas des membranes organiques (i.e. : en poly sulfone, ou en polyéthylène), cette résistance est limitée, à une gamme de pH généralement comprise entre 2 et 11 sous des températures maximales variant entre 40 et 50°C voir 60 à 80°C pour certains types de membranes. Par contre pour les membranes minérales, la plage de pH tolérable s'étend de 1 à 14 avec des températures maximales avoisinant les 80 voire 100°C. Par ailleurs, l'ensemble des membranes (minérales comme organiques) résistent à certains agents oxydants utilisés pour la désinfection chimique. Ce sont par exemple, l'hypochlorite de sodium, l'acide per acétique, le formaldéhyde, l'oxyde d'éthylène, l'hydroxyde de sodium. Les concentrations applicables ainsi que les conditions de pH admissibles sont généralement données par les fournisseurs des membranes.

## II.8. Types des membranes

### II.8.1. De par leur nature

Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux, de type organique ou minéral.

### II.8.2. Membranes minérales ou céramiques

Membranes céramiques sont de type composite (zircon  $ZrO_2$  sur support carbone macroporeux ou sur alumine  $Al_2O_3$ , ou oxyde de titane  $TiO_2$  sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine) [57,58]. (Tableau II.1). Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique.

**Tableau II.1.** Gamme d'utilisation (pH et température) approximative de quelques types de membrane inorganiques [59].

Matériaux	Température max de travail °C	Gamme de pH
$Al_2O_3 \alpha$	> 900	1-14
$TiO_2$	350	1-14
$ZrO_2$	400	1-14

### II.8.3. Membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères [52, 53, 54]. Les dérivés cellulosiques restent encore très utilisés, ainsi que les polyamides (en OI et NF). D'autres polymères, tels les poly

acrylonitriles (PAN), les poly sulfones (PS) et les poly fluorures de vinylidène (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température.

#### II.8.4. Membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1 micron. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus, [60, 50, 61,57]. Et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration [57,59].

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

- soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores;
- soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des méso pores;
- soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores [54,55].

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

#### II.8.5. Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement liée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane [62,63]. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

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

#### II.8.6. Membranes anisotropes (ou asymétriques)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le support mécanique [58,63]. Les bénéfices

résultant en gain de flux sont tels que la plupart des procédés de séparation commerciaux utilisent des membranes anisotropes. Le flux à travers une membrane est inversement proportionnel à son épaisseur. Des flux élevés sont recherchés pour des raisons économiques, donc les membranes devraient être aussi fines que possible. Les technologies de fabrication conventionnelles de membranes permettent de fabriquer des membranes suffisamment résistantes et sans défaut, [55,57]. D'épaisseur minimale de 20  $\mu\text{m}$ .

Les membranes organiques de microfiltration à nano filtration ont une matrice organique de 100 à 200  $\mu\text{m}$  qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  [54].

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

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

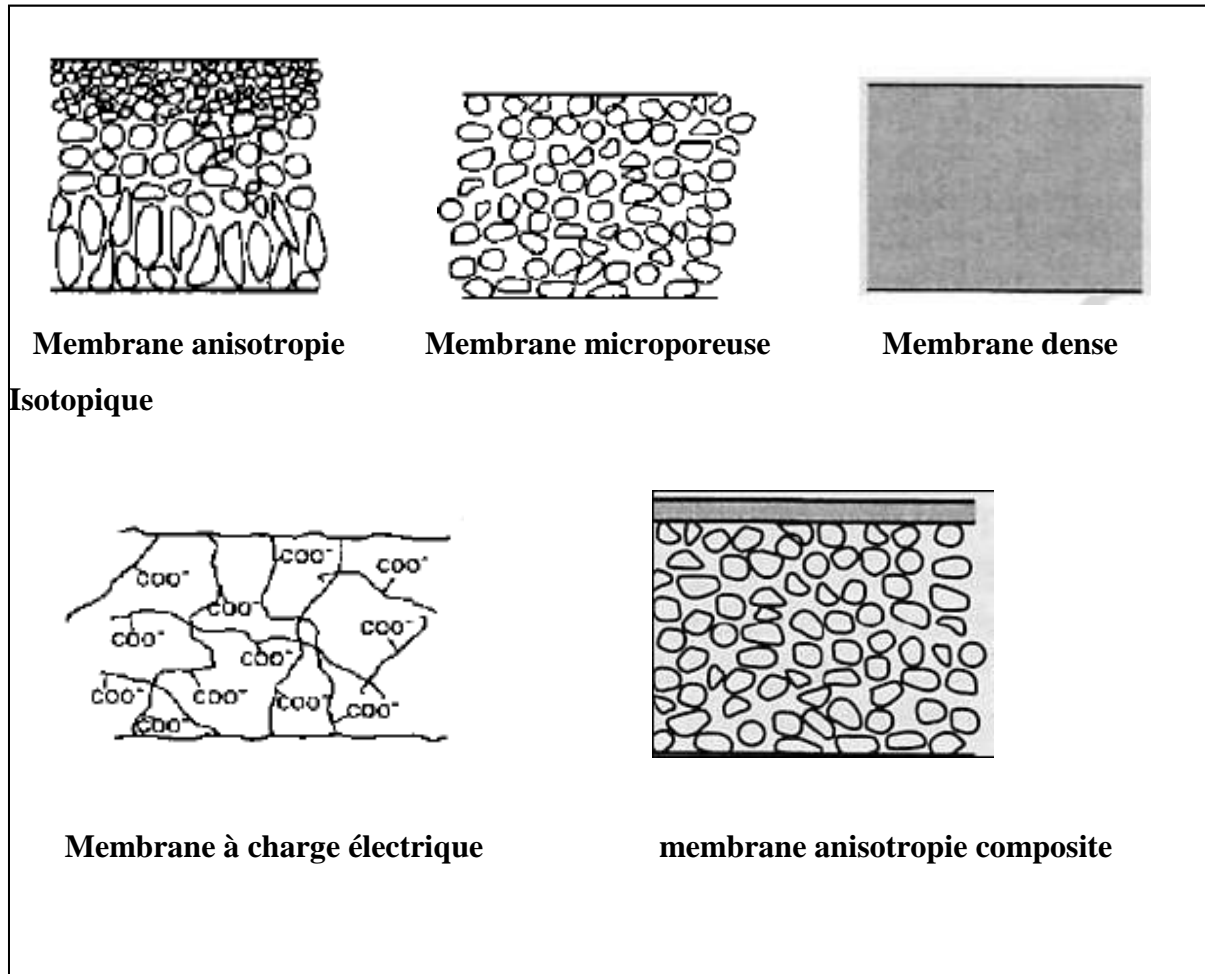
#### **II.8.7. Membranes composite**

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches la composant sont formées de polymères différents [59,58]. Les membranes composites de nano filtration et d'osmose inverse sont formées d'une matrice de 200  $\mu\text{m}$  au centre, sur laquelle est appliquée une couche anisotrope de 40  $\mu\text{m}$  de polymère poreux qui supporte une fine couche de 0,3 à 3  $\mu\text{m}$  de polymère ajouté conférant à la membrane ses propriétés de rétention et de flux.

#### **II.8.8. Membranes à charge électrique**

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions Positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions [64, 59, 65]. Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions. Par exemple, les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents et, dans les solutions à force ioniques élevées, la sélectivité diminue

[43, 66,67]. On rencontre ce type de membranes principalement en électrodialyse, mais aussi en osmose inverse. Les différents types de membranes décrits ci-dessus sont présentés à la **Figure II.6**



**Figure II. 6.** Description des différents types de membrane.

## II .9. Phénomènes limitant le transfert de matière

### II.9.1. Colmatage

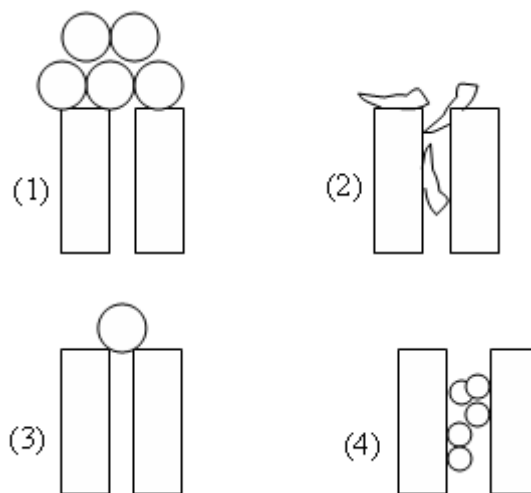
Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage [68]. Sur les indicateurs de colmatage [69]. Ou sur les mécanismes de colmatage [70].

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage suivant [71,72].

- Par formation d'un gâteau **Figure. A** : il s'agit d'un empilement de particules à la surface de la membrane ; ce type de colmatage par dépôt de surface est en général

réversible [71, 73]. c'est-à-dire qu'il peut être éliminé par rinçages à l'eau, on réalise ce lavage à contrecourant.

- Par bouchage des pores **Figure.-b**: si la taille des particules est suffisamment faible par rapport à celle des pores, celles-ci vont rentrer à l'intérieur des pores et les boucher progressivement [71].
- Par adsorption **Figure.-c**: l'adsorption est un phénomène irréversible dû aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane.
- Par blocage des pores **Figure.-d**: il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane [71.74].



**Figure II.7.** Différentes formes de colmatage (1)- formation d'un gâteau, (2)- bouchage des pores, (3)- adsorption, (4)- blocage des pores.

## II.10. Les argiles

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis des millénaires par la plupart des civilisations. Elles sont des matières premières minérales extrêmement abondantes à la surface de la terre. Souvent constituées de minéraux hydratés, les phyllo silicates proviennent généralement de l'altération des feldspaths et des minéraux ferromagnésiens des roches éruptives. Le processus d'altération est principalement régi par un mécanisme chimique sous l'effet de l'eau, des composés solubles de l'eau et de la température. L'utilisation des argiles dans les procédés céramiques nécessite de considérer les transformations thermiques et leurs transformations structurales. La nature et l'étendue des transformations structurales sont fortement conditionnées par la structure de phyllo silicates qui doit être connue avec précision.

L'argile est un constituant des terres grasses et molles en présence d'eau, et qui contiennent des particules fines dont la taille est inférieure à  $2\mu\text{m}$  [75]. La taille des particules d'argile

résulte des mécanismes de désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques.

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllo silicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des minéraux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont les phases associées [76].

### II.10.1. Propriétés et applications

Les diverses applications des argiles sont liées à leurs propriétés spécifiques dont l'adsorption, l'échange d'ions et la nature de leurs surfaces. En France, les quantités d'argile utilisées annuellement par l'industrie sont de l'ordre d'un million de tonnes. L'argile, par la nature colloïdale de ses particules de silicates, montre en présence d'eau, des propriétés spécifiques qui permettent le façonnage. Après séchage et cuisson, elles forment des matériaux de céramiques silicatés dont les propriétés d'usage sont utiles à notre cadre de vie. Calcinées à haute température avec du calcaire, elles forment des ciments. En association avec des minéraux riches en alumine, elles servent de matériaux réfractaires.

Les propriétés colloïdales des argiles sont largement utilisées dans l'industrie (papeterie, cosmétique, etc.). Les propriétés adsorbants des argiles jouent un rôle très important dans l'agriculture (adsorption et échanges d'ions minéraux) et l'industrie (décoloration, dégraissage, clarification des eaux, etc.). Les argiles sont aussi exploitées pour leurs propriétés catalytiques : la surface étendue que forment leurs microcristaux favorise les propriétés physico-chimiques de ces surfaces.

Dans le milieu naturel, les argiles favorisent aussi bien la fertilité des sols, la rétention dépolluante (pesticides par exemple), la formation de barrières géochimiques pour le stockage des déchets, les propriétés rhéologiques des boues de forage. Les matériaux argileux sont également des traceurs pétro-géochimiques : produits d'altération hydrothermale, indicateurs de diagenèse, propriétés chimiques d'adsorption, etc.) [77,78].

### III.1. Test de filtration

La filtration membranaire est devenue une technique importante dans le domaine des traitements des eaux est dont la quelles en incarne la synthèse par des argiles pour avoir des membranes à base céramique ; l'évaluation par des matériaux comme les oxydes à servir l'élaboration et la modification des ces membrane. La géométrie des membranes céramique simplifiée la filtrationétudier ainsi la structure présentent la qualité de porosité et de résistance mécanique satisfaisantes.

Ce travail décrit la caractérisation d'une membrane microporeux à base d'oxyde d'alumine. Nous nous proposons d'améliorer le support argileux par l'ajout de l'alumine est de l'appliquer dans la filtration des rejets industriels.

### III.2. Caractérisation des membranes céramique

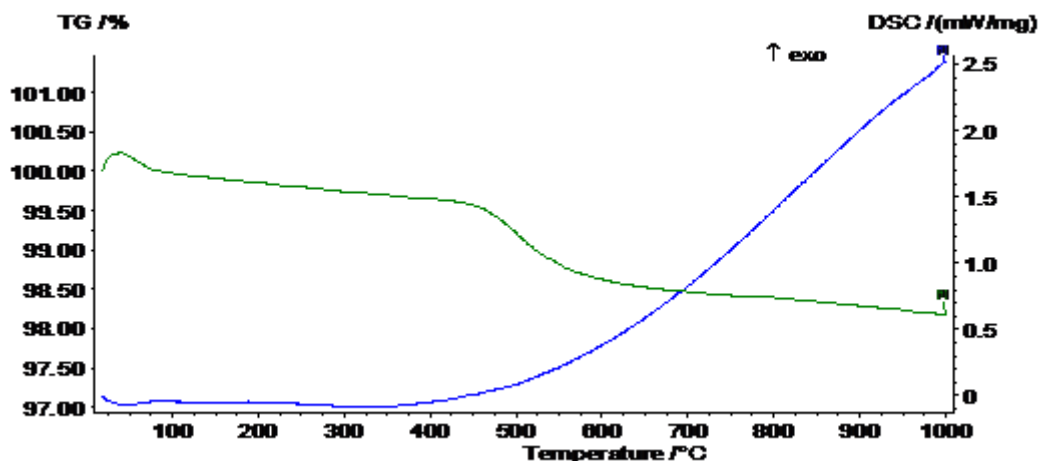
#### III.2.1. Analyse thermique (ATG-DSC)

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 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [79].

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 MA subit une importante perte endothermique progressive de 1,5%. Cette perte de masse correspond probablement au départ de la matière organique associée avec l'élimination de l'eau structurale.

Un pic exothermique à 850°C correspond à la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si spinelle  $\text{SiAl}_2\text{O}_4$  par la décomposition de méta kaolinite

### 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 [80, 81].

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

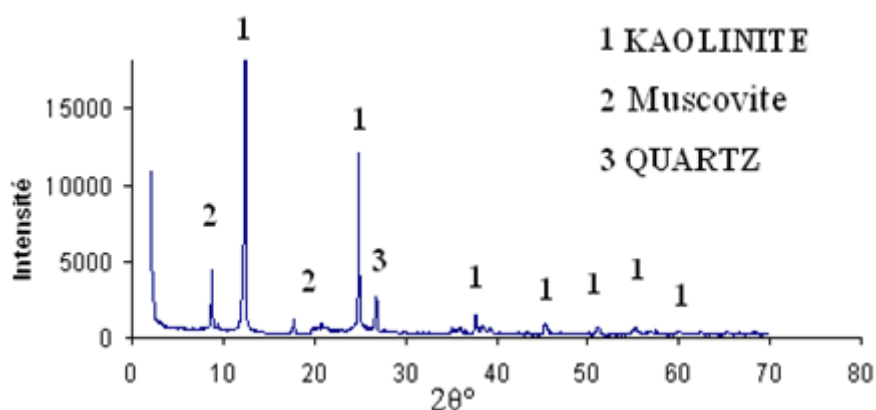
$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X

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

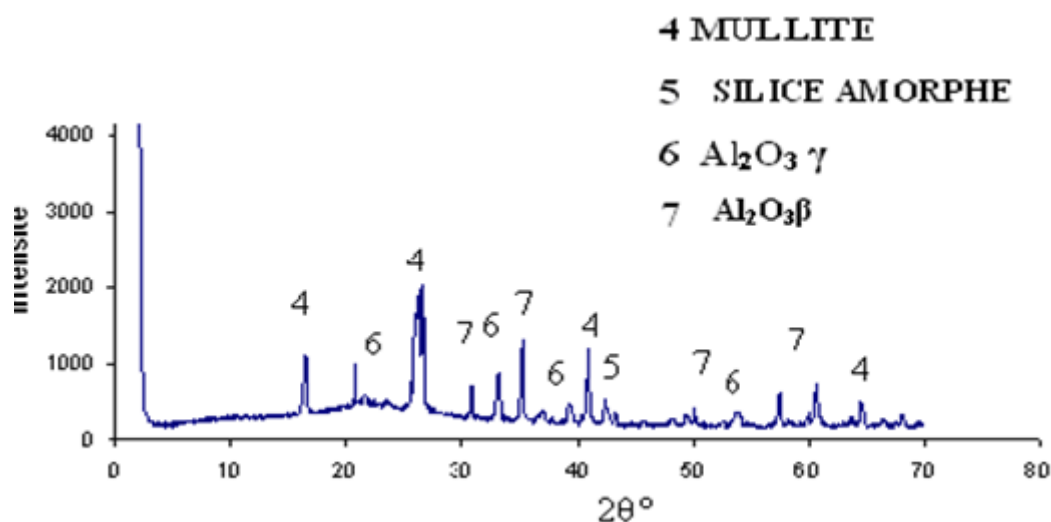
$\theta$ : l'angle de diffraction.

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 alumine (5% 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 l'alumine sont observés vers ( $33^\circ, 60^\circ$ ).

Le diffractogramme de poudre des supports en kaolin mélangé avec (5% l'alumine) traités à  $1150^\circ\text{C}$  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 MA: 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 l'alumine,  $\alpha$ -alumine et  $\beta$ -alumine, et la formation d'une phase de structure spinelle, qui serait favorisée par les traitements permettant la lente séparation du méta kaolin, en domaines riches, en alumine et en silice, respectivement, alors que la mullite en transformé en phase vitreuse.



(a)



(b)

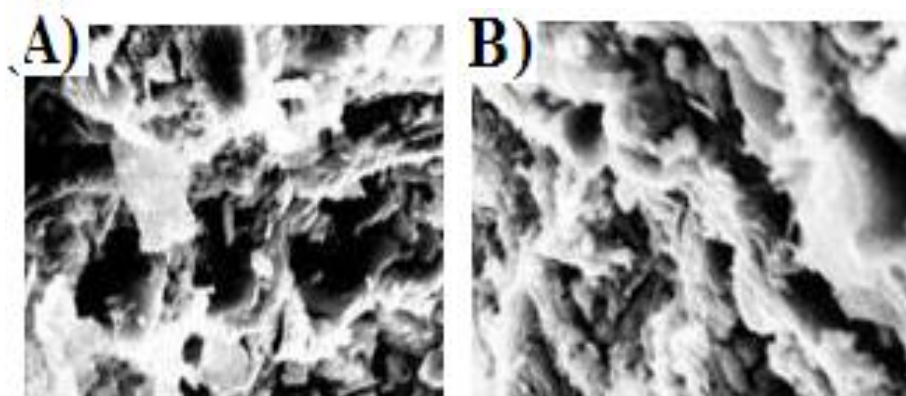
**Figure III-2.** Diffractogramme des rayons X : (a) mélange kaolin et 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non traité thermiquement; (b) mélange kaolin et 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traité à 1150°C [79].

### 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 tessou. Les morphologies observées au microscope électronique à balayage de la membrane MA sont représentées sur la figure III-3.

L'image MEB (figure III-3.a) de la surface de la membrane MA (5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 MA (5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (figure III-3.b), on observe une porosité importante qui provient des canaux apparents sur la micrographie, et à la porosité liée à la formation d'une phase cristalline (phases intermédiaires telles que le mellite primaire...).



**Figure III-3.** Micrographie MEB(a) surface de la membrane MA ; (b) profil de la membrane MA [79].

### III.3. Analyses préliminaire des effluents liquides

Les solutions préparées au niveau de laboratoire et les effluents liquides récoltés 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
- Solution de bleu de méthylène ( $10^{-2}M$ ,  $10^{-4}M$ )
- Solution de lait écrémé (1/3, 1/6, 1/9, 1/20)
- Rejets industrielle de BCR
- Rejets ADWAN

#### 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 [82]. 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, on a suivi le protocole expérimental suivant :

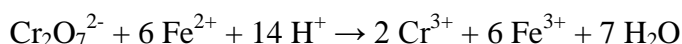
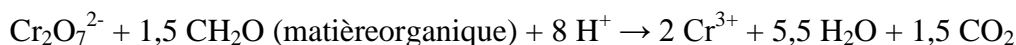
- **Méthode par bichromate de potassium**

- 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ). On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser.

On opère en présence d'un catalyseur ( $\text{Ag}^+$ ) et en présence d'un complexant des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ):  $\text{Hg}^{++}$  complexe  $\text{Cl}^-$  en  $\text{HgCl}_2$  qui empêche  $\text{Cl}^-$  d'être oxydé par le bichromate en dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) gazeux. La concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre exact de la solution utilisée pour une série de dosages. Une mesure de 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 ( $6,6 \text{ g.L}^{-1}$ ) en solution dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,25 N et compléter à 250 mL par l'eau distillée. Ajouter lentement 75 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.

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

**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 [83].

Calculer alors la DCO en  $\text{mg.L}^{-1}$  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 industriels filtrés

Effluent	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	pH	T°C	DCO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )
Eau de robinet	1103	7,17	25	/
Eau de robinet acidifiée	273	2	24,2	/
Eau de mer	60	6,89	24 ,8	/
Bleu de méthylène	65	5,87	24,8	/
Lait	87	5,34	24,8	328
BCR	1534	7.19	25	302
Rejet ADWAN	17,81	8,14	22,6	580

#### 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 MA et dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=300mm ; diamètre intérieur/extérieur= 13/16mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figureIII-4 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 robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 et 120min).

Le flux de perméat est donné par la relation suivante :

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

Avec :

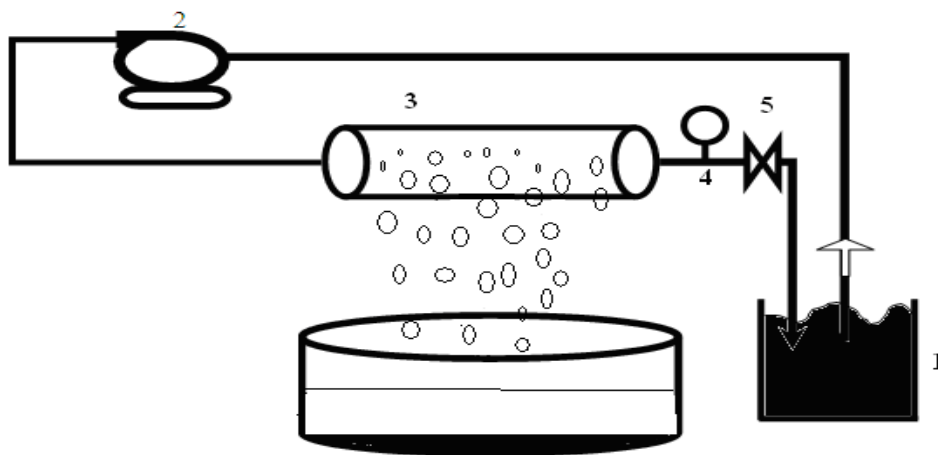
$J_P$  : le flux de perméat (L/hm<sup>2</sup>).

$Q_P$  : le débit de perméat (L/h).

$S$  : la section (m<sup>2</sup>).

#### - 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.

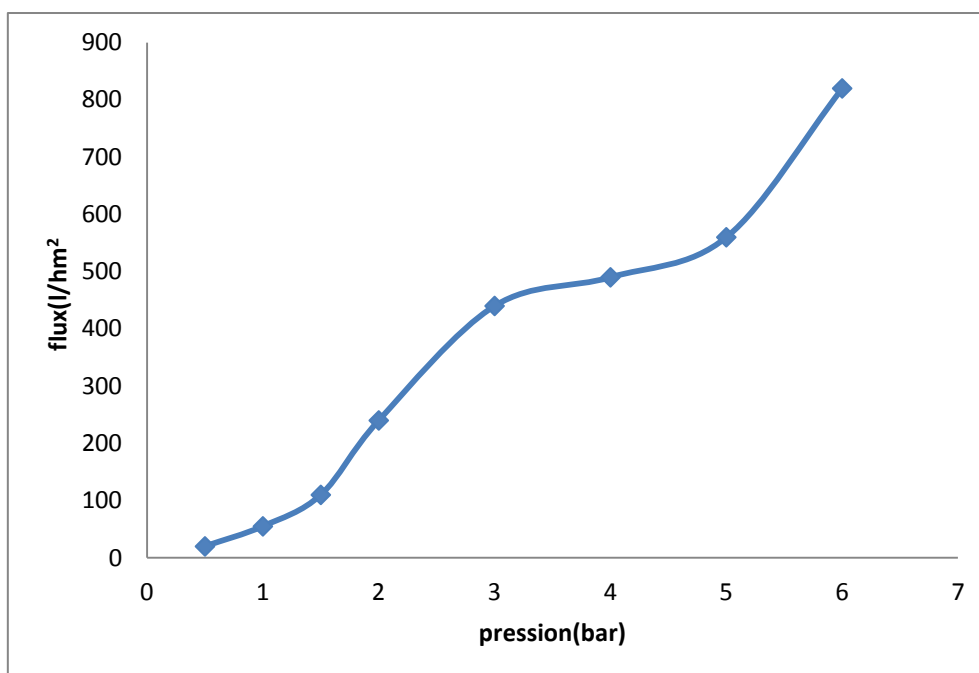


**Figure III-4.** Pilote de filtration

1. Bac d'alimentation ; 2. Pompe ; 3. Membrane tubulaire ; 4. Manomètre ; 5. Vanne ; 6. Perméat récupère [84, 85].

#### - Influence de la pression sur la perméabilité

Les membranes sont soumises à différents tests de filtration afin d'évaluer leurs efficacité vis-à-vis des effluents liquides. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression pour la membrane MA est représentée par la figure III-4.



**Figure III-4.** Evolution du flux de leau en fonction de la variation de pression de la membrane MA

On remarque que le flux de perméat a évolué de façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers la membrane MA est de l'ordre de 98 L/h.m<sup>2</sup> à 2 bar. Pour atteindre 776 L/h.m<sup>2</sup> 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 [86, 87].

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 MA est examiné en filtrant La solution colorée de concentration de 10<sup>-2</sup>M et 10<sup>-4</sup>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:  $\lambda$  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 ( $\lambda$  max) des colorants et pH des solutions colorées utilisés.

Colorants	pH (initial)	$\lambda$ 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

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots (III-8)$$

Avec :

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

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

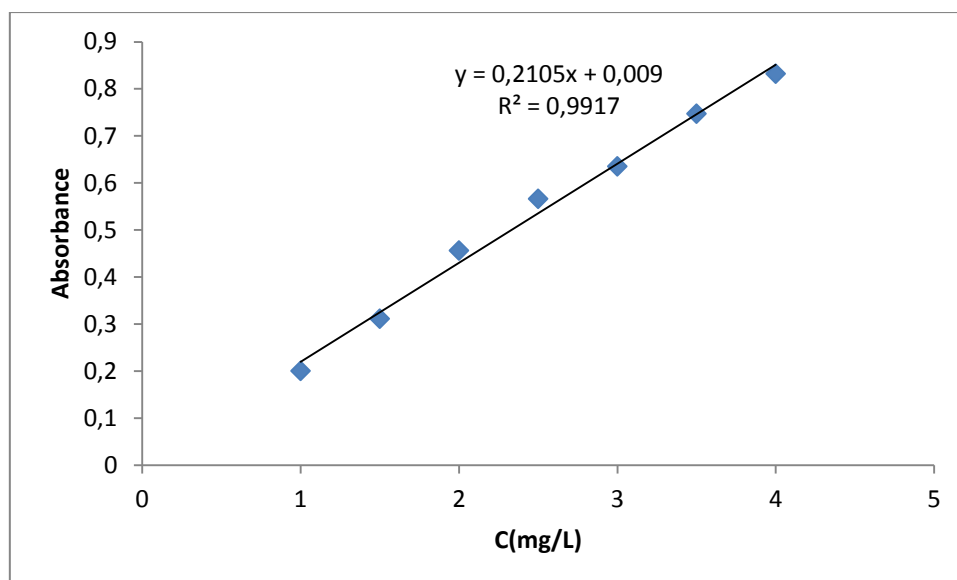
Les détecteurs de spectrophotomètre utilisés sont saturés pour une absorbance supérieure à certaines valeurs : il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage.

- **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 deux polluants**

A partir d'une solution mère, on prépare des solutions 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-5



**Figure III-5.** 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.4.5.b. Essai de filtration des colorants

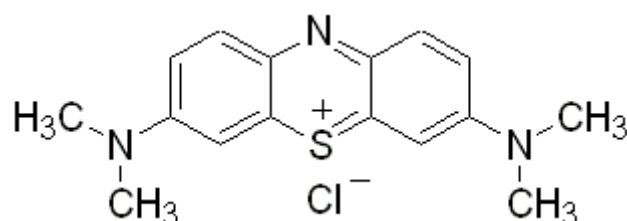
#### 1. Bleu de méthylène

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[88, 89]. 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%.

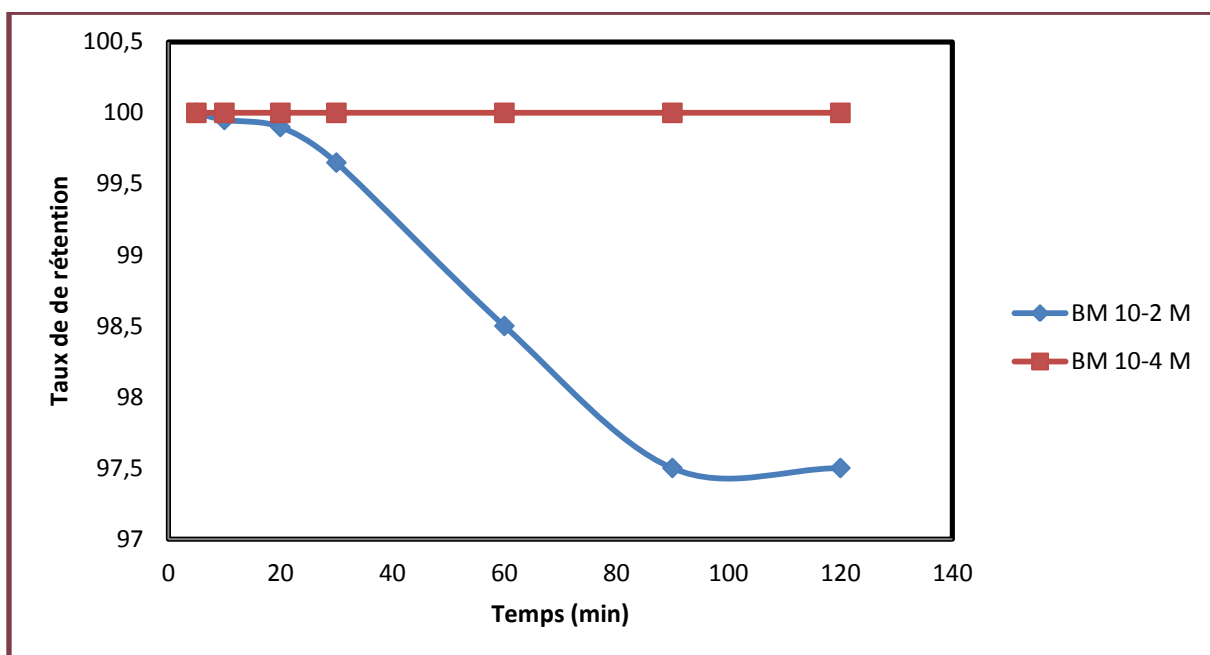
Solubilité dans l'eau: 50g/l à 20°C ; 10 g/l éthanol à 20 °C

- **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 MA sont donnés par la figure III-6



**Figure III-6.** 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. 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 (décantables ou flottables), et les matières en suspension (de nature organique ou minérale) qui sont des matières insolubles, fines. Cette pollution particulière est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion) [90]. 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

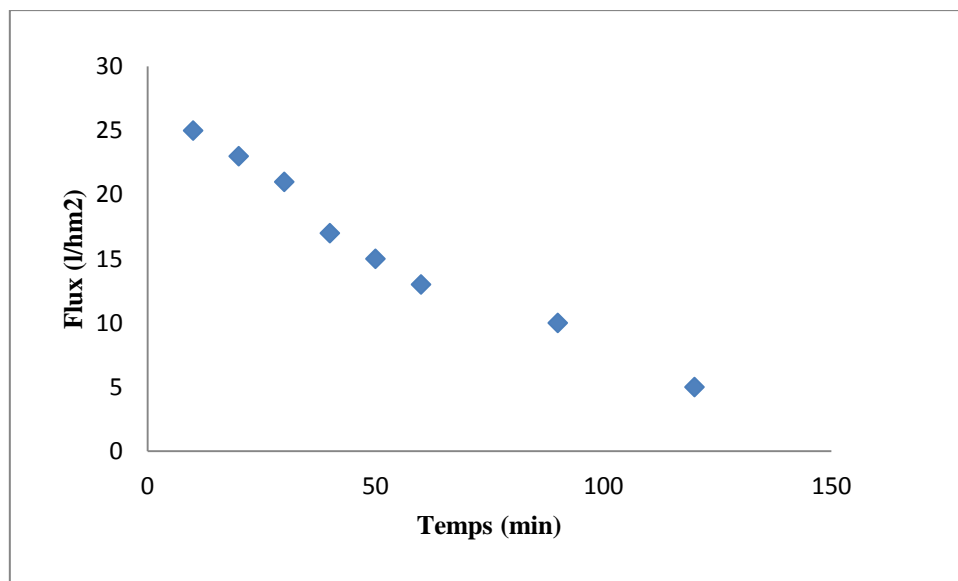
naturel ou dans une station d'épuration communale, doivent respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à  $120 \text{ mg.L}^{-1}$ [91]. Dans notre travail, on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels par la membrane MA en mesurant la DCO, le flux, le pH. Les rejets traités sont: BCR, ADWAN, RL.

Avec :

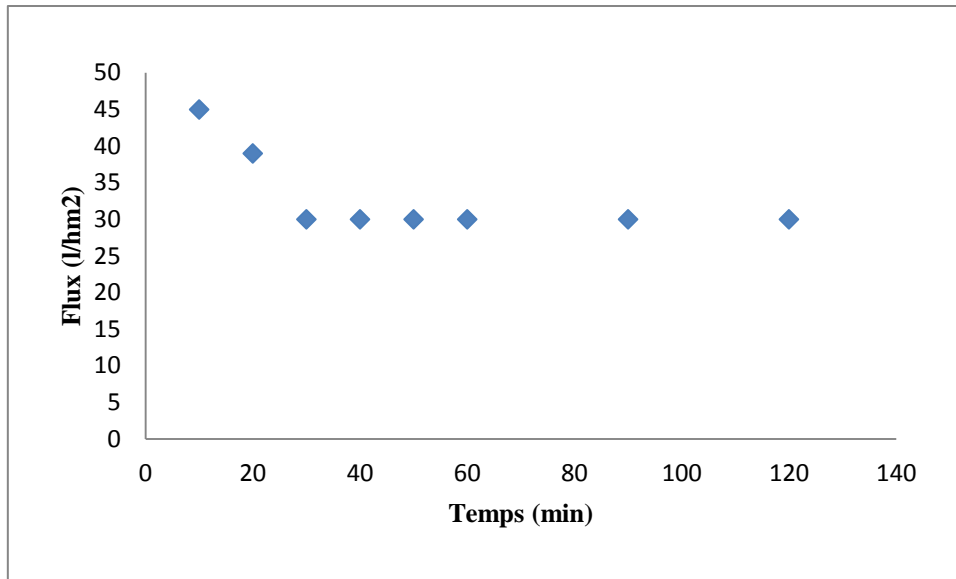
- **BCR** : Ce type de rejet est d'origine de la production des Boulonnerie, Coutellerie, Robinetterie à Oued Rhiou.
- **ADWAN** : Rejet de la société ADWAN (chlore...) à Mostaganem.
- **RL**: rejet laiterie

### III.5.2.a. Etude du flux des l'eau d'robinet

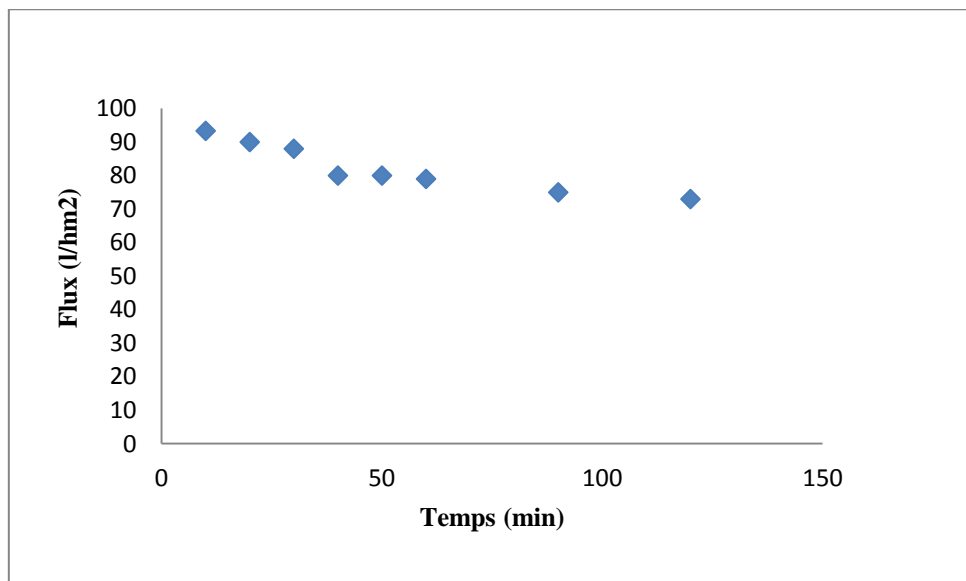
Les résultats, de la variation du flux de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps à 0,5 bar, 1 et 1,5 bar est représentés par la figure III-7, III-8 et III-9.



**Figure III-7** variation du flux de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps à 0,5 bar



**Figure III-8** variation du flux de perméat de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1 bar



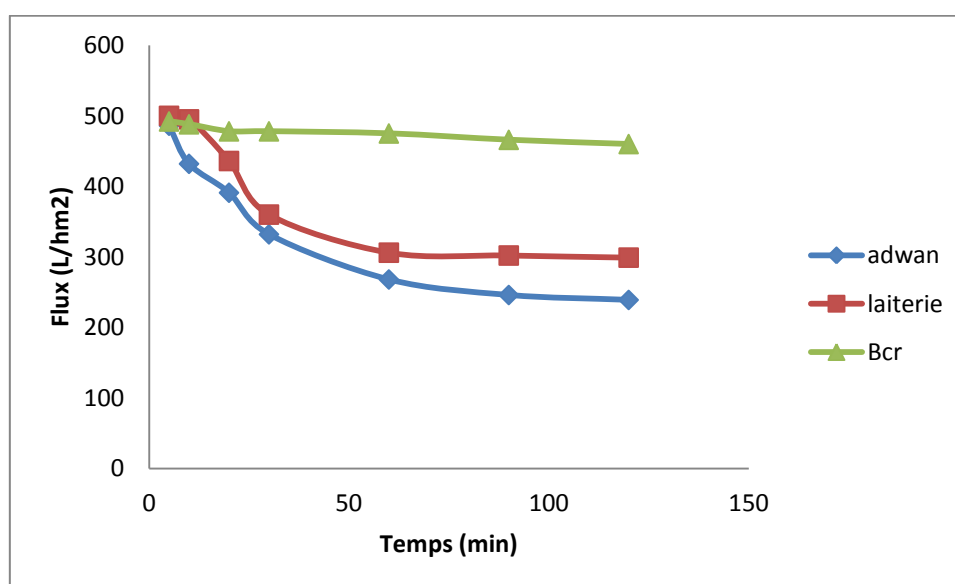
**Figure III-9.** variation du flux de perméat de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1,5 bar

On remarque une du flux de perméat avec le temps vis-à-vis tous les l'eau de robinet acidifiée a travers les deux tessons. Ainsi que le l'eau de robinets donne le meilleur flux. Cette diminution est due à l'encrassement des pores et à la formation de la couche polarisante.

### III.5.2.b. Etude du flux des rejets

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

Temps	Flux (L/hm <sup>2</sup> )		
	ADWAN	Laiterie	BCR
5	486	500	492
10	432	495	488
20	391	436	478
30	332	360	478
60	268	306	475
90	246	302	466
120	239	299	460

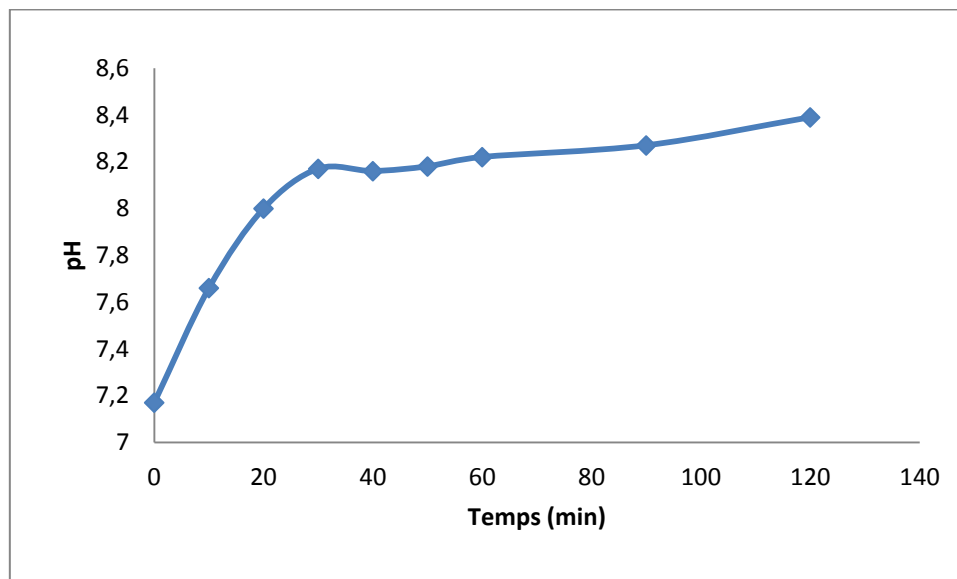


**Figure III-9.** Evolution du flux des rejets industriels en fonction du temps à travers la membrane MA.

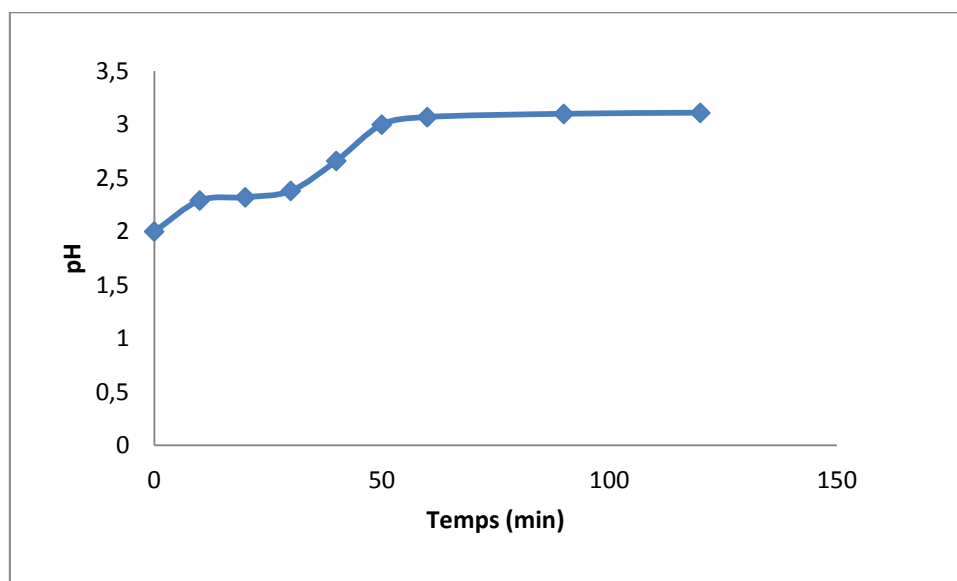
On observe une diminution du flux de perméat avec le temps vis-à-vis tous les rejets industriels à travers les deux tessons. Ainsi que le rejet BCR donne le meilleur flux. Cette diminution est due à l'encrassement des pores et à la formation de la couche polarisante.

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

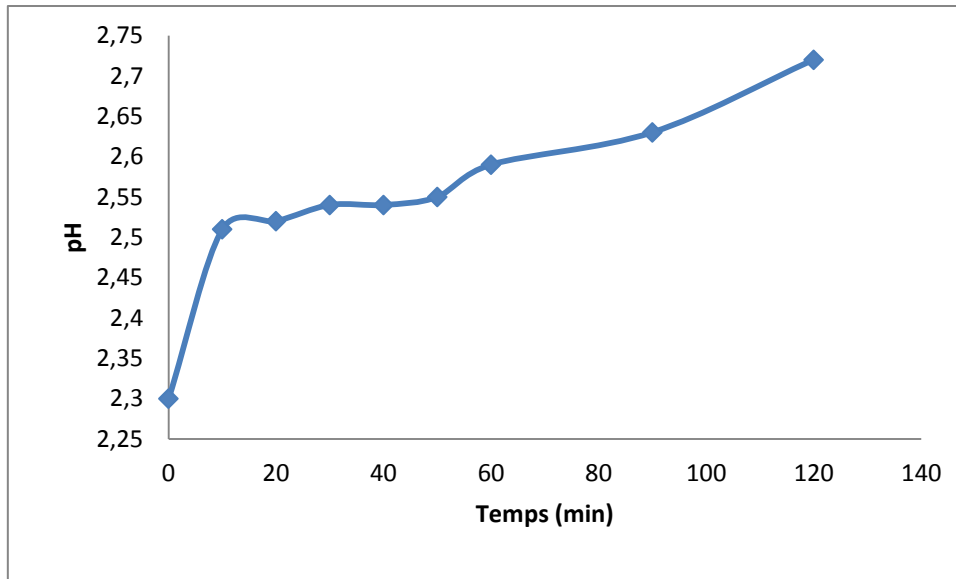
La figure suivante evolution du pH en fonction du temps à travers MA.



**Figure III-10.** Variation de pH de l'eau de robinet en fonction du temps à 0,5 bar



**Figure III-11.** Variation de pH de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1 bar



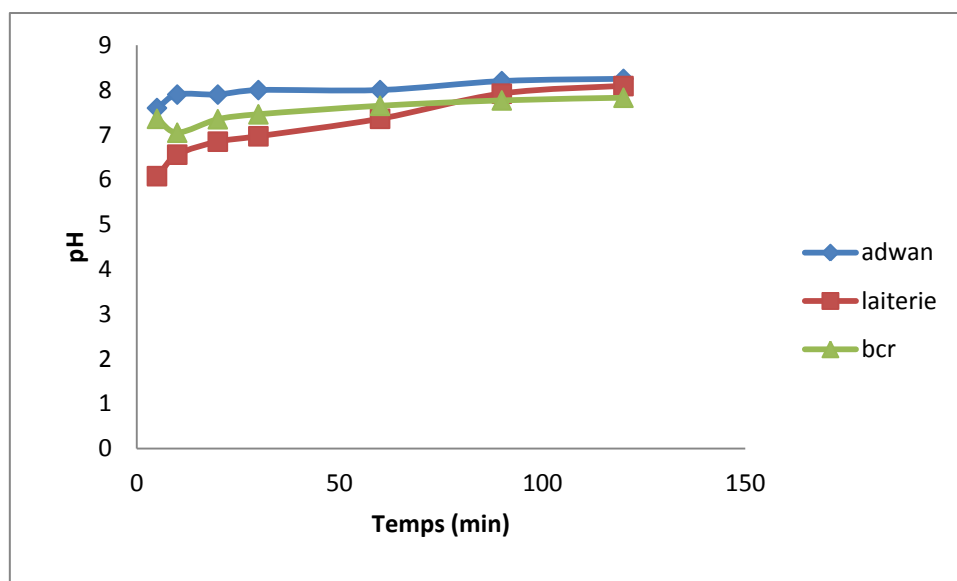
**Figure III.12.** Variation de pH de l'eau de robinet acidifiée en fonction du temps à 1,5 bar.

On remarque une augmentation du pH du perméat de l'eau de robinets acidifiée en fonction de temps, suivi d'une stabilité du pH entre 20 et 50 min après 50 min en remarque que le pH augmente jusqu'à la fin de l'expérience.

#### III.5.2.d. Etude du pH des rejets

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

temps	pH		
	ADWAN	laiterie	BCR
0	8,14	5,34	7,9
5	7,6	6,08	7,36
10	7,9	6,56	7,05
20	7,9	6,85	7,35
30	8	6,97	7,46
60	8	7,36	7,65
90	8,2	7,92	7,77
120	8,25	8,09	7,83



**Figure III-13.** Evolution du pH des rejets industriels en fonction du temps à travers la membrane MA.

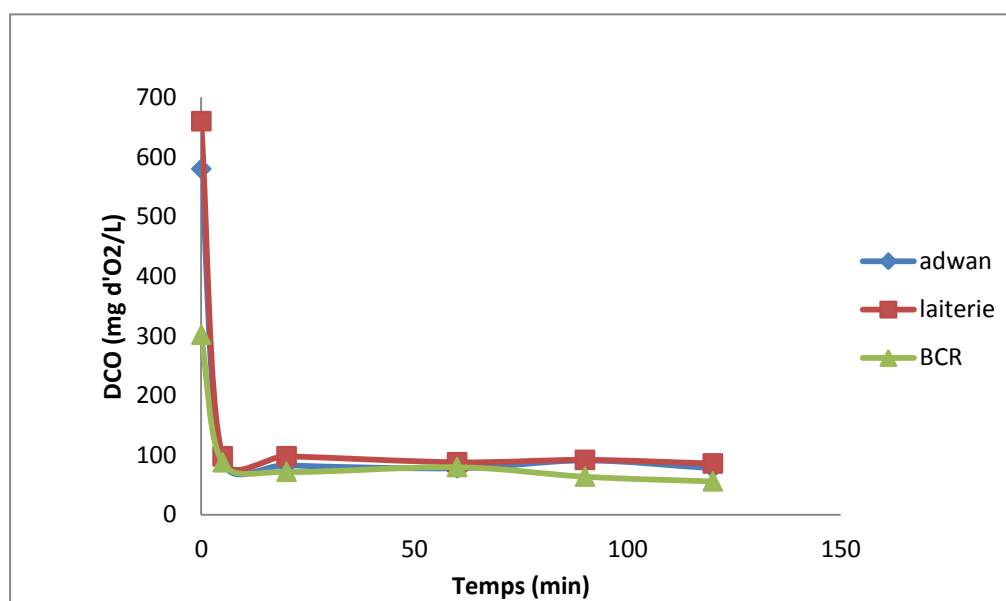
On observe que généralement le pH augmente avec le temps pour tous les tessons jusqu'à une certaine valeur et se stabilise. Cette élévation du pH confirme des interactions entre les électrolytes et les interfaces des supports membranaires expliqués par Jolivet J.P [92].

#### 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 (Tableaux III .5) obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps.

**Tableau III.5.** Evolution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps de filtration.

Temps	DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)		
	ADWAN	Laiterie	BCR
	MA	MA	MA
0	580	660	302
5	93	98	88
20	83	98	72
60	78	88	80
90	91	92	64
120	78	86	56

**La figure III.14.** Evolution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps à travers la membrane modifiée.

On constate que la DCO diminue en fonction du temps après 5min de traitement. La diminution de la DCO est d'environ 70 % pour le rejet de BCR, 84% pour ADWAN et 85 % pour laiterie. Au delà les valeurs de la DCO atteignent le minimum pour les trois rejets. Les valeurs obtenues se trouvent dans la gamme admissible (inférieure à 120mg/L) [91].



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Agence de l'eau (France) « l'assainissement de l'agglomération. Technique d'épuration actuelles et évaluation étude inter agence » Avril 1994.
- [2] Daigle R.P, Benett D. Amer. Leather Chemists Assoc. (1986) Effluent chrome recovery at thru-blu. J , 81, 305-311.
- [3] Boast D.A. J. Amer. Leather Chemists Assoc. (1988) large scale chrome recovery from chrome wash liquors , 83, 17-23.
- [4] James K. (1986) pesticides in soil and water. In W. D. Guenzi. Soil Science Society of America, Madison WI.
- [5] Paradas E.G, Sanchez M.V. Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. (1993)- Chem. Technol. Biotechnol., 56, 67.
- [6] Burggraaf A.J., Cot L (1996) Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science and Technology, Series 4, Elsevier, Amsterdam.
- [7] Charpentier J.C., Rios G. (2003)- Intégration des membranes dans les procédés : quels enjeux pour la future décade, Colloque Francophone MemPro2, Intégration des membranes dans les procédés, 14, Montpellier, France.
- [8] Broussous L. (1999)- Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques : Application à la réduction du colmatage, Thèse, Université Montpellier, France.
- [9] Shanefield D. J. (1995) Organic Additives and Ceramic Processing, Kluwer Academic Publishers, L.
- [10] Meinck (F.), stoof (J.) et kohlschuetter (H.). – Les eaux usées industrielles. Masson éd., Paris (1977).
- [11] Mémento technique de l'eau. Sté Degré mont. Ed. Technique et Documentation, Paris (1989).
- [12] Ramande F. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ed. Ediscience international, Paris, (2000), 689p.
- [13] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, (2004), 220p.
- [14] Vaillant J.R, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Ed. Eyrolles. Paris, (1974), 413p.
- [15] Desjardins R, Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, (1997), 303p.

- [16] Edline F. L'épuration biologique des eaux résiduaires. Ed. CEBEDOC, Paris, (1979), p306.
- [17] Eckenfelder W.W. (1982), Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Ed. Lavoisier. Paris, 503p.
- [18] Banvolgyi S, Kiss I, Bekassy-Molnar E, Vatai G. Desalination 198(2006) 8.
- [19] Baig MB, Al Kutbi AA. Desalination 117(1998) 149.
- [20] Nghiem LD, Schafer AI, Elimelech M, Environ Sci Technol 38(2004)1888.
- [21] Grégorio crini et Pierre-Marie badot ; traitement et épuration des eaux industrielles polluées (procèdes membranaire, bioadsorption et oxydation chimique).
- [22] Gyia B, Chagneau G. Bablon G. Tanghe N. Desalination 147(1998) 69.
- [23] Bowen WR, Cassey B, Jones P, Oatley DI. J Membrane Sci 242(2004)211.
- [24] Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [25] lacoue-labarthe, Thomas. Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin. 2007, 200 p.
- [26] BELANGER, David. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier. maître en écologie internationale : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale. Canada, Août 2009, 67p.
- [27] jica, matet, onned. Compte rendu du séminaire Conjoint Algérie Japon pour une gestion efficace de l'Environnement. Alger, du 21 au 22 avril 2008, 102 p.
- [28] casase, Stellio. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb , Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. 2005, 314p.
- [29] creym.n dermatose professionnelles aux colorant, DMT, fiche d'allergologie. Dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimètres 2004.
- [30] nozet h. textiles chimiques-fibres modernes. Edition Enrôlés, Parise, 1976
- [31] fladrine-blettym. technologie et chimie du textile. Edition épandues 1976
- [32] Perrin, sharff J.p. Chimie industrielle. TOME 2. Edition Masson, Parise, 1995.
- [33] Zawlotzki cuirarche E. traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée électro-fenton application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de marne-la-vallée, France, septembre 2004.

- [34] FAO., L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, (2003), 65p.
- [35] edline F. L'épuration physico-chimique des eaux. 3eme édition. Ed.cebedoc, Paris, (1996)., 283p.
- [36] Tech Tendances, Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : Innovation 128, 1993, 441p
- [37] Squires R.C. Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration, *Wat. Sci. Tech.*, 1992, 25(10), 55-67
- [38] Gesan G., Daufin G., Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, *Cahier scientifique IAA*, 1995, 112, 633-640
- [39] Cartwright P.S., Industrial waste water treatment with membranes : a united states perspectives, *Wat. Sci. Tech.*, 1992, 10, 373-390
- [40] Gésan G., Daufin G, Merin U., Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, *J. Membrane Science*, 1995, 104, 271-281
- [41] Gaeta SN., Application of membrane processes to textile industry : development of specific membrane and process, 4th Brite-EuRam Conference Processing, Séville, 1992, 86-89
- [42] Lin S.H., Lan W.J., Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration : effects of membrane type and operating conditions, *Sep. Tech.*, 1995, 5, 97-103
- [43] Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, *Wat. Sci. Tech.*, 1992, 25(10), 263-276
- [44] Noble R.D., Stern S.A., Membrane separations technology : principles and applications, Elsevier Science B.V., 1995
- [45] Menjeaud C., Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes, *Key Eng. Materials*, 1991, 61
- [46] Jacquemet J.C., Séparations industrielles à l'aide de membranes, *Sciences et techniques*, 1978, 52, 13-18
- [47] Degrémont, Mémento Technique de l'Eau, 9ième édition, Paris : Lavoisier, 1989, 2, 1459p, (collection Technique et Documentation)
- [48] Ph. Apte, C.A. Buckley y, Catégories of membrane opérations, In: *Water Trématent Membrane Procès*, Chapitre 2, Migra-Hill, 1996, p 24.
- [49] Pontalier P.Y., Ismail A., Ghoul M., Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, *Cahier scientifique IAA*, 1995, 112, 642-646

- [50] Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), 1995, 77-80
- [51] Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 1998, 119, 177-183
- [52] Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in-place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle
- [53] Daufin et al, 1998; Huisman et al, 1998; Bouhabila et al., 2001; Chang et al., 2001; Parameshwaran et al., 2001) f rinse water during the scouring of raw wool, Wat. Sci. , Tech., 1992, 25(10), 127-136
- [54] Loeb S, Sourirajan S. Sea Water demineralization by means of a semi permeable membrane .UCLA Water Resources center Raport WRCC-34, Los Angeles, California (1960)
- [55] Singh S, Khulbe KC, matsuura T, ramamurthy P. J Membrane sci 168 (2000) 101.
- [56] Rodriguer- Reinoso F. Linars – Solano A, microporeus structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques. In chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed .Marcel Dekker , New York 21
- [57] Aïmar P. (2006). Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en oeuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. W 4 110.
- [58] Audinos R. (2000). Membranes sémi-perméables – Membranes d'osmose inverse. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. K 362.
- [59] Aïtel P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Applications en traitement des eaux. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. . (2006). W 4 120.
- [60] Cogo E., Optimisation du stade d'ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore, 212p, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, n°1091
- [61] Witek A, Koltuuiewicz A. Membrane New 69(2005) 30.
- [62] Aïmar P. et Daufin G. (2004). Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire Pour en savoir plus. Traité Agroalimentaire. Techniques de l'ingénieur. F 3 250.
- [63] Aïmar P. et Daufin G. (2004). Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. Traité Agroalimentaire – Techniques de l'ingénieur. F 3 250.
- [64] Audinos R. (1999). Membranes sémi-perméables – Généralités. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. K 360.
- [65] Audinos R. Membranes sémi-perméables – Membranes d'ultrafiltration. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur, (2000), K 364.
- [66] Audinos R. Membranes de microfiltration tangentielle. Traité constantes

physicochimiques. Techniques de l'ingénieur, (2001),K 365.

[67] Baker R.W. (2004). Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons. USA. 538 p.

[68] A. Bouchoux, Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse. (2004).

[69] B. Espinasse, Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique. Toulouse. (2003).

[70] M.Manttari, L.Puro, J. Nuortila-Jokinen, M. Nystrom, Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, Journal of Membrane Science. 165 (2000) 1-17.

[71] A. I. Schafer, A. G.Fane, T. D. Waite, Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, Desalination. 118 (1998) 109-122.

[72] M. C. Amiri, M. Samiei, Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling, Desalination. 207 (2007) 361.

[73] P. Bacchin, P. Aimar, Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences, Desalination. 175, 21 (2005).

[74] A. J. B. Van Boxtel, Z. E. H. Otten, H. J. L. J. Van der Linden, Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey, Journal of Membrane Science. 58 (1991) 89-111.

[75] F. Bergaya, B.K.G. Theng et G. Lagaly, "Handbook of Clay Science", 2006.

[76] AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.

[77] F. Muller, "Mémoire présenté en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches", Université d'Orléans, 2004.

[78] M. Rautureau, S. Caillère et S. Hénin, "Les argiles", édition Septima, 2004.

[79] "Heavy metals and color retention by a synthesized inorganic membrane" chougui et al. "ARABJC-D-12-00247" Arabian Journal of Chemistry in press. [WWW.sciencedirect.com](http://WWW.sciencedirect.com)

[80] 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.

[81] Bhave, R.R. (Ed.), Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, (1991).

[82] L. Ricq, S.Narcon, Reggiani, J.-C., Pagetti, J., Streaming potential and protein transmission ultrafiltration of single proteins in mixture:  $\alpha$ -lactoglobulin and lysozyme, *Journal of Membrane Science*, (1999)156, p.81-96.

- [83] J. Rodier l'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, bordase, Paris (1984).
- [84] "Filtration performance of microporous ceramic supports" J. of Biochemical and Biophysical Methods 70 (2008) 1174-1179.
- [85] "Treatment of dye and cadmium solutions using asymmetric kaolin porous tubular support" J. Desalination 250 (2010) 418-422.
- [86] 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.
- [87] R. Sabat´e, M. Gallardo, A. de la Maza, J. Estelrich, ASpectroscopy study of the interaction of pinacyanol with *n*-dodecyltrimethylammonium bromide micelles, Langmuir 17 (2001) 6433–6437.
- [88] 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.
- [89] Gouranchat, C. Le vert de malachite en aquaculture (État des connaissances et perspectives). Étude bibliographique École nationale vétérinaire ENVT, Nantes, France, (2000) p.152.
- [90] M.D. Afonso, R. Borquez, Review of the treatment of seafood processing waste-waters from the fish meal industry, Desalination 142 (2002) 29–45.
- [91] Décret exécutif n° 06-141, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Du 19 avril (2006).
- [92] J.P. Jolivet; De la solution à l'oxyde ; InterEdition / CNRS Editions, (1994).