



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

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

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

par

DAHOU NESRINE

Traitement membranaire des rejets industriels

Soutenu le 02-06-2016 devant la commission d'examen :

President: Mr .M BOURAADA MCA UNIV. DE MOSTAGANEM

Examineur :Mr A. CHOUGUI MCB UNIV. DE TIARET

Encadreur : Mr A.BELOUATEK Pr UNIV. DE MOSTAGANEM

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Généralités sur les eaux usées</i>	
I.1.Généralités sur Les pollutions de l'eau	3
I.2.Généralités sur les eaux usées.....	3
I.2.1. Origine des eaux usées.....	3
I.2.2.Origine industrielle	3
I.2.3.Origine domestique.	4
I.2.4.Origine agricole	4
I.2.5. Origine pluviales	4
I.3.Facteurs influençant pollution.....	5
I.3.1.Facteurs Physiques	5
I.3.1.1.Température	5
I.3.1.2.Matière en suspension (MES)	5
I.3.2.Facteurs Chimiques	5
I.3.2.1.Potentiel Hydrogène (pH)	5
I.3.2.2. Conductivité	6
I.3.2.3. Oxygène Dissous	6
I.3.2.4. Demande Chimique en Oxygène(DCO)	6
I.3.2.5. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)	6
I.4.Variabilité des pollutions	7
I.6. Généralités sur les colorants	8
I.6.1.Colorants acides ou anioniques	8
I.6.2Colorants basiques ou cationiques	8
I.7.Généralités sur les métaux lourds	9
I.8. Traitement des eaux usées	9
I.8.1.Traitement primaire	10
I.8.2.Traitement secondaire	10
I.8.3.Traitement tertiaire	10

Chapitre II : Généralités sur les membranes

II.1 Introduction	12
II.2 Généralités sur les membranes.....	12
II.2.1 Définition.....	12
II .3 Préparation des membranes	13
II.4 Classification des membranes	14
II.4.1 Membranes minérales (ou inorganique).....	14
II.4.2 Membranes organiques	15
II.4.3 Membranes composites	15
II.4.4 Membranes échangeuses d'ions (MEI).....	16
II.4.5. Membranes poreuses	16
II.4.6. Membranes denses	16
II.4.7. Membranes anisotropes (ou asymétriques)	17
II.4.8. Membranes à charge électrique	17
II.5. Classification des Membranes	18
II.5.1. Caractéristiques selon la nature physiques.....	18
II.5.2. Porosité membranaire	18
II.5.3. Perméabilité membranaire	18
II.6. Domaines de filtration des procédés membranaires	19
II.6. 1.Microfiltration (MF)	19
II.6. 2.Ultrafiltration (UF).....	20
II.6. 3. Nanofiltration (NF)	20
II.6. 4.Osmose inverse (OI)	21
II.7. Définition techniques à flux tangentiel / flux frontale.....	22
II.7.Grandeurs Usuelles.....	23
II.8.Paramètres de performance et limites	23
II.8.1.Seuil de coupure (MWCO).....	23
II.8.2.Perméabilité d'une Membrane (A)	23
II.8.3.Taux de rejet	24
II.8.4.Taux de conversion	24
II.8.5.Facteur de concentration volumique	24

II.9.Phénomènes Limitant le Transfert de Matière.....	25
II.9.1. Colmatage.....	25
II.9.2.Phénomène de polarisation de concentration.....	26
II.10.Méthode de nettoyage des membranes	27
II.10.1.Technologie des membranes	27

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1.Membrane de filtration.....	28
III.1.1. Propriétés des membranes en céramique.....	28
III.2. Boucle de filtration.....	29
III.3. Rejets liquides.....	29
III.4.Paramètres des rejets.....	29
III.4.1. pH.....	29
III.4.2. Conductivité.....	30
III.4.3. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	30
III.4.3.1.Méthode par bichromate de potassium.....	30
III.4.4. Spectrophotométrie UV-visible.....	32
III.4.5. Absorption atomique.....	33

Chapitre VI :Résultat et discusion

IV.1. Paramètres de filtration.....	34
IV.1.1. Flux en fonction de la pression.....	35
IV.1.2. Flux en fonction du temps.....	35
IV.2. Tests de filtration.....	36
IV.2.1. Etudes des colorants.....	36
VI.2.1.1.Titrage spectrophotométrie.....	36
VI.2.1.2.Courbes d'étalonnage des colorants.....	36
IV.2.1.1. Taux de rétention des colorants.....	39
1-Rouge Congo	39
Acide Orange7	39
IV.2.1.2.pH des colorants.....	40
IV.2.1.3. Etude de la conductivité des colorants.....	40
IV.2.2. Etudes des rejets liquides.....	41

IV.2.2.1. Etude du flux des rejets.....	42
IV.2.2.2. Etude du pH des rejets.....	42
IV.2.2.3. Etude de la Conductivité des rejets.....	43
IV.2.2.4. Réduction de la DCO	44
Conclusion.....	45
Bibliographie.....	46

INTRODUCTION

L'eau est indispensable à l'existence, au développement et la vie de l'homme. De sa conception à la réalisation de ses activités comme l'industrie ou l'agriculture, l'homme a besoin de l'eau[1].

Elle est une ressource si vitale qu'elle semble banale, mais sans elle, l'homme disparaîtrait. L'eau est une ressource indispensable à l'existence de l'homme !

Les industriels comptent parmi les plus grands consommateurs d'eau. D'une part, l'eau est utilisée dans de nombreux procédés de fabrication et nécessite d'atteindre un ensemble de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Les usages de l'eau sont extrêmement variés suivant les différents secteurs industriels, ainsi que sur le site même. De plus, la variation des productions industrielles imposent des contraintes fortes de qualité et de quantité disponible. D'autre part, le traitement et le recyclage des effluents générés par cette activité constituent également un défi environnemental pour de nombreux industriels.

La coagulation, floculation, l'adsorption sur certains matériaux et/ou la filtration membranaire sont les procédés les plus utilisés pour le traitement des effluents industriels.

Les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent aujourd'hui un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des effluents liquides. Les membranes minérales semi-perméables offrent des grandes possibilités d'application et de début pour remplacer graduellement les techniques traditionnelles de la séparation, de la purification dans l'industrie.

Notre travail a pour objectif est de montrer l'intérêt des procédés membranaires dans l'élimination des polluants liquides, l'étude a porté sur la filtration des colorants cationiques anioniques (rouge congo et acide orange7) et deux rejets liquides. Les colorants ont été choisis à cause de leur forte utilisation dans l'industrie textile.

Le mémoire comporte quatre chapitres:

Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur la pollution industrielle de l'eau.

Le deuxième chapitre présente les procédés membranaires. Les matériels et les différentes méthodes sont présentés dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre de notre étude concerne la discussion des résultats obtenus.

Enfin, Nous terminons par une conclusion générale.

1.1. 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 [2, 3].

1.2. Généralités sur les eaux usées***1.2.1 Origine des eaux usées***

On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagères (lavage corporel et du linge, lavage des locaux, eaux de cuisine) et les eaux vannes chargées de fèces et d'urines ; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas les eaux d'origine industrielle et agricole.

L'eau, ainsi collectée dans un réseau d'égout, apparaît comme un liquide trouble, généralement grisâtre, contenant des matières en suspension d'origine minérale et organique à des teneurs extrêmement variables. En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité. Donc les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont constituées par :

- Des eaux résiduaires ou eaux usées d'origine domestique, industrielle et/ou agricole
- Des eaux pluviales ou de ruissellement urbain.

1.2.2. Origine industrielle

Les déchets et les effluents industriels définissent largement la qualité et le taux de pollution de ces eaux usées. Les établissements industriels utilisent une quantité importante d'eau qui tout en restant nécessaire à leur bonne marche, n'est réellement consommée qu'en très faible partie le reste est rejeté. On peut néanmoins, faire un classement des principaux rejets industriels suivant la nature des inconvénients qu'ils déversent :

- Pollution due aux matières en suspension minérales (Lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industries productrices d'engrais phosphatés....) ;
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation...) ;
- Pollution due aux matières organiques et graisses (industries agroalimentaires, équarrissages, pâte à papier...) ;
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, porcherie, produits pharmaceutiques.....) ;
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluents radioactifs des industrie nucléaires....).

Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont généralement une composition plus spécifique et directement liée au type d'industrie considérée. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, de leur caractère putrescible ou non, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés.

1.2.3. Origine domestique

Les effluents domestiques sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines : urines, fèces (eaux vannes) et eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux de vanne d'évacuation de toilette. Et des eaux ménagères d'évacuation des cuisines, salles de bains.

1.2.4. Origine agricole

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation) ;
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides,...).

1.2.5. Origine pluviales

Ces eaux peuvent polluer les cours d'eau. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air qui transporte les fumées industrielles et les gaz d'échappement des voitures. Aussi, en

ruisselant, elle entraîne des particules polluantes, comme des traces d'huile de vidange ou de carburant.

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

1.3.Facteurs influençant la pollution

Dans ce sous chapitre nous passerons en revue les principaux paramètres physicochimiques analysés au cours de la partie expérimentale ainsi que les paramètres bactériologiques les plus rencontrés dans les eaux usées.

1.3.1.Facteurs Physiques

1.3.1.1.Température

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels,...etc.

1.3.1.2.Matière en suspension (MES)

la pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à 10 μ m, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décantables (diamètre supérieur à 100 μ m) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une partie des matières colloïdales, de dimension inférieure, qui constituent la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et 10⁻² μ m).

1.3.2.Facteurs Chimiques

1.3.2.1.Potentiel Hydrogène (pH)

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en H₃O⁺ (noté H⁺ pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ; on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion H⁺ : c'est le pH.

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+]$$

I.3.2.2. Conductivité

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations.

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm².

L'unité de conductivité est le siemens par mètre (S/m).

I.3.2.3. Oxygène Dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu.

La concentration en oxygène dissous est exprimée en mg O₂/l

I.3.2.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelque soit leur origines organique ou minérale.

La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation.

La DCO est la concentration, exprimée en mg/L, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromates consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies par la norme.

I.3.2.5. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

Pratiquement, la demande biochimique en oxygène devrait permettre d'apprécier la charge du milieu considéré en substances putrescibles, son pouvoir auto-épurateur et d'en déduire la charge maximale acceptable, principalement au niveau des traitements primaires des stations d'épuration. la demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO₅) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques.

I.4. 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...) [4,5, 6].

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 [7]. D'autre 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 différents 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 caractéristique spécifiques de chaque effluent industriel prenant en compte la nature chimique du polluant et sa concentration [8].

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 [9].

I.6. Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [10]

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [11]

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [12].

➤ Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou , ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

➤ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur

lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

1.7. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds est un métal et un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'antiquité.

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [13].

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 [13]. 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 [14].

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 [14].

1.8. 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 [15].

➤ **Traitement primaire**

Enlèvement des solides organiques et inorganiques sédimentables ainsi que les matériaux flottants [16]. Les procédés de traitement Primaire sont physiques (par exemple, décantation plus ou moins poussée) ou éventuellement Physico-chimiques, et produisent des boues primaires [17].

➤ **Traitement secondaire**

Enlèvement des matières organiques solubles et des matières en suspension des eaux usées traitées primaires [18]. 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 [17].

➤ **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.) [19].

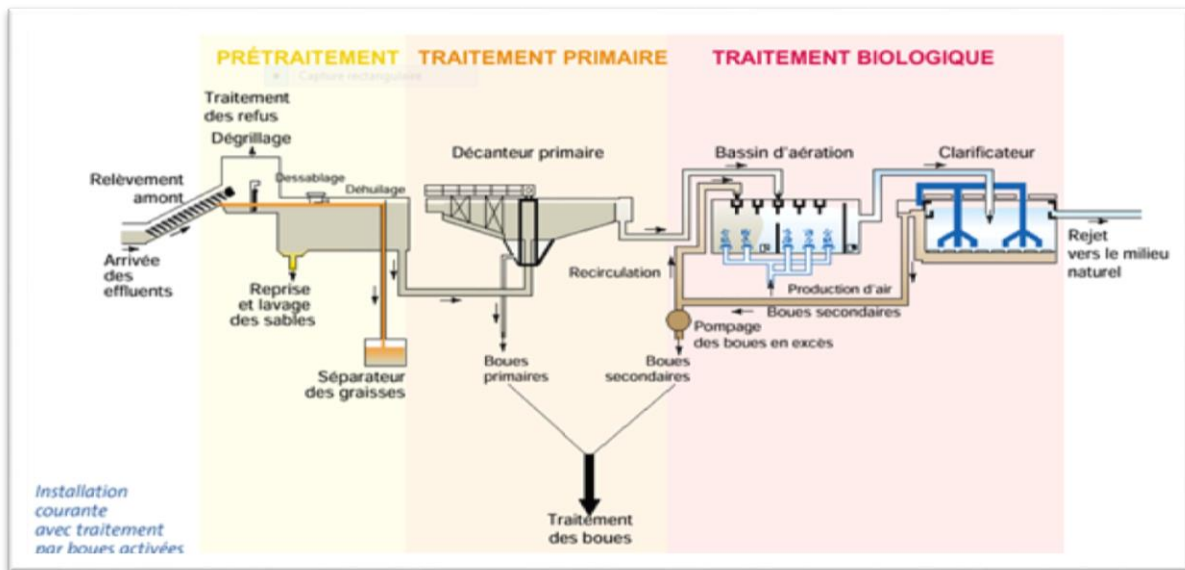


Figure 1. Etapes des traitements des eaux usées.

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baromembranaires d'une manière générale. Ensuite, nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage) les flux de perméats en nanofiltration. Nous étudierons ensuite les interactions solutés-membranes qui gouvernent les propriétés de séparation des composés organiques et nous ferons un bilan des modèles décrivant le transfert de matière au sein des membranes de nanofiltration.

II.2 Généralités sur les membranes**II.2.1 Définition**

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux....).

Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le rétentat, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane.

Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane.

Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane. A l'inverse, les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%. Le SC (seuil de coupure) est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure II-2). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

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

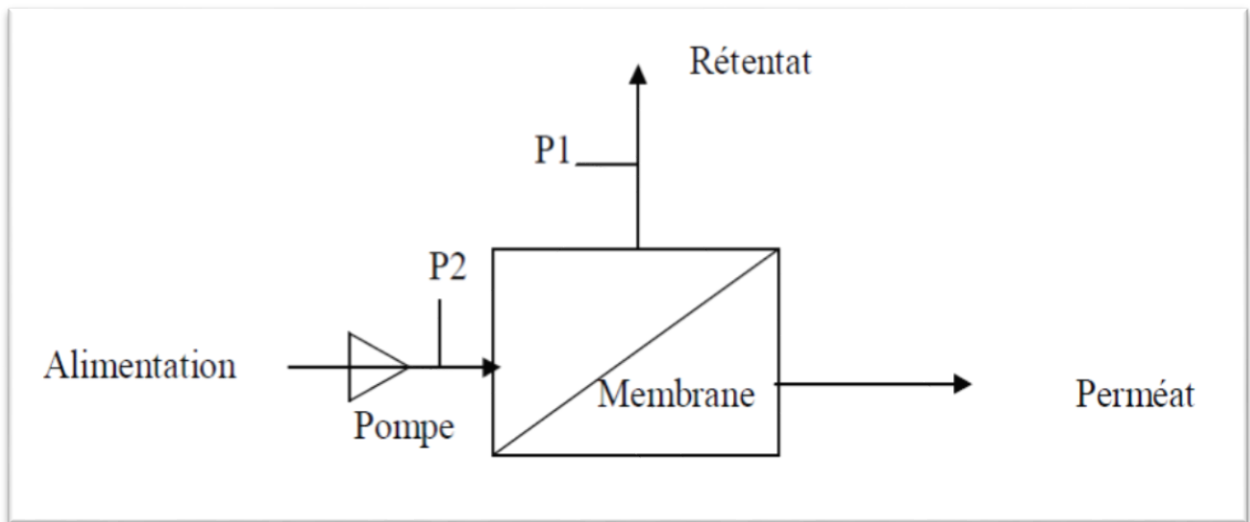


Figure II-2 :procédé de séparation membranaire tangentielle

II .3 Préparation des membranes

Les membranes poreuses sont obtenues par frittage d'une poudre de céramique, de métal, d'oxydes métalliques ou de polymère. Elles sont également préparées par attaque chimique sélective de l'un des constituants d'un alliage métallique, ou d'un matériau vitreux obtenu par démixtion. Toutefois, la majeure partie des membranes microporeuses sont produites par le procédé d'inversion de phase, selon lequel un polymère dissous dans un solvant approprié est précipité par refroidissement ou par addition d'un non-solvant [20].

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

Le revêtement sert à colmater l'entrée des pores et donc à empêcher la convection [20]. Par ailleurs, une structure dense peut résulter d'une polymérisation inter-faciale qui consiste en une solution qui est déposée à la surface d'une membrane puis précipitée par évaporation sous forme de film dense et ultrafin. Le film est ensuite réticulé par une solution et il se forme une barrière dense qui exclut presque totalement le passage des solutés ioniques.

Les membranes homogènes peuvent être préparées soit par insertion chimique de groupes ionisés dans un film déjà formé d'un polymère présentant des sites réactionnels, soit par mise en forme d'un polymère ionique obtenu par condensation d'un monomère échangeur d'ion, ou par copolymérisation de deux monomères dont l'un est échangeur d'ion.

Les membranes organiques sont préparées à partir de matériaux cellulosiques, de matériaux sulfonés, de matériaux polyamides et polyamides, de matériaux acryliques, de matériaux fluorés et de plusieurs autres matériaux tels que les polycarbonates et polypropylènes. Les traitements par irradiation de polymères sont à l'origine de nouvelles membranes dont les diamètres de pores sont comparables à ceux de l'ultrafiltration (UF).

Pour les membranes inorganiques, le support macroporeux qui assure la résistance mécanique est en général composé de carbone, d'alumine, de silico-aluminate ou de carbure de silicium, et la couche active est faite d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone.

Les couches peuvent être soit déposées à la surface d'un support, à partir d'un sol ou d'une barbotine et ensuite frittées (membranes fixes), soit déposées in-situ dans l'installation de séparation et dans ce cas les suspensions ou solutions d'électrolytes utilisées précipitent à la surface du support sous forme de colloïdes (membranes dynamiques).

II.4 Classification des membranes

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites.

Il existe différents types de membranes :

II.4.1 Membranes minérales (ou inorganique)

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur perméabilité, résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^\circ C$ et $pH=14$). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux « agressifs » et/ou non aqueux. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

II.4.2 Membranes organiques

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose ou à partir de polymères de synthèse.

Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyimides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane (**Figure II-3**).

La gamme de polymères disponibles permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales.

Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires .

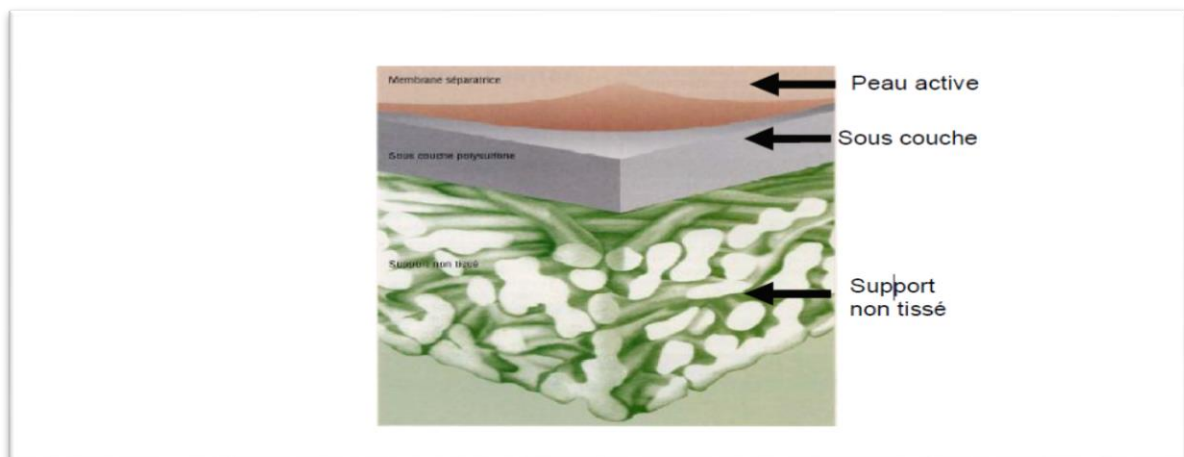


Figure II-3 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

II.4.3 Membranes composites

Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

II.4.4 Membranes échangeuses d'ions (MEI)

ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions).

II.4.5. 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, [21, 22, 23,24]. 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 [24,25].

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 [26,27].

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.4.6. Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le produit 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 [28,27]. 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.4.7. 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 .

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, [29]. D'épaisseur minimale de 20 μm .

Les membranes organiques de microfiltration à nano filtration ont une matrice organique de 100 à 200 μm qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm [30].

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.4.8. 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 [31,32]. 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 [33, 34,35]. 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.3**

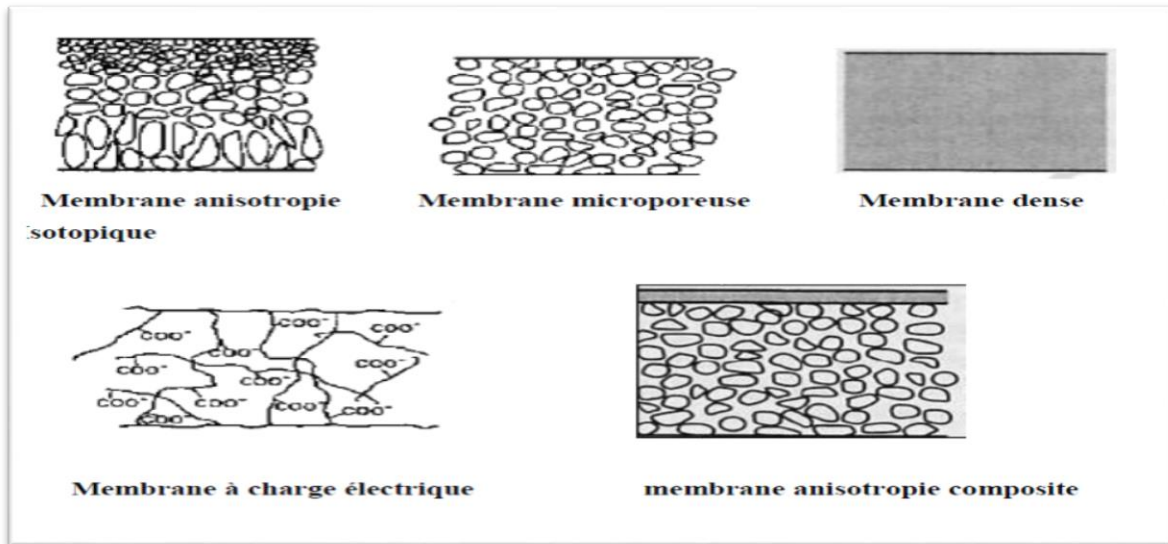


Figure II. 3. Description des différents types de membrane.

II.5. Classification des Membranes

II.5.1. Caractéristiques selon la nature physiques

Les propriétés physiques des membranes de filtration sont nombreuses. Parmi celles-ci figurent la porosité, la perméabilité et la résistance membranaire qui sont trois caractéristiques couramment investiguées et suivies pendant le fonctionnement des procédés membranaires.

II.5.2. 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. 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 [36,37].

Bi liquide, pycnomètre à l'hélium, etc.).

II.5.3. 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 [36]

$$L_p = 1/\mu R \quad (6)$$

LPP désigne la perméabilité ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), μ , la viscosité dynamique du fluide (P.A.S.) et R la résistance (m^{-1}).

II.6. Domaines de filtration des procédés membranaires

Les procédés membranaires qui seront explicités sont des procédés baro-membranaires, c'est à dire que la force motrice à l'origine du transfert de la matière à travers la membrane est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Les membranes qui fonctionnent sous cette force motrice sont au nombre de quatre : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse.

La pression appliquée est croissante de la microfiltration à l'osmose inverse. Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes :

Les membranes sont appelées membrane de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI).

La pression transmembranaire (PTM), qui est la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane, permet au fluide de traverser la membrane.

La pression nécessaire aux différents domaines de filtration varie inversement à la taille des pores. En microfiltration, la pression est généralement de 0,1 à 2 bar, en UF de 2 à 5 bar , alors qu'en osmose inverse la pression varie entre 20 et 100 bar.

II.6. 1. Microfiltration (MF)

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide à basse pression. Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important.

Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm .

Les membranes de microfiltration (diamètre de pore de 0,1 à quelques micromètres) permettent de retenir entre autres : les émulsions d'huile, les bactéries, les levures, les plus gros colloïdes, les gros pigments et les gros virus... La microfiltration est le procédé de séparation membranaire le plus utilisé actuellement à l'échelle industrielle (en étape finale ou en prétraitement).

Ses principales applications sont :

- La clarification des eaux
- La séparation d'émulsions eau / huile
- La débactérisation de solutions
- La production d'eau potable (la microfiltration intervient ici comme une étape de prétraitement) **1 000 20 000 100 000 500 000**
- Les bioréacteurs à membranes (BAM)

II.6. 2.Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes, protéines, polymères) sont retenues. Les pressions sont généralement entre 2 et 5 bars elles sont supérieures à celles rencontrées en microfiltration et le seuil de coupure se situe entre 103 et 106 Dalton (g.mol⁻¹). Les membranes d'ultrafiltration (diamètre de pore de 2 à 100 nanomètres) peuvent retenir des colloïdes plus petits, les pigments et les virus non retenus en MF, mais retiennent surtout les protéines et les antibiotiques. Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont les suivantes :

- Le traitement de bains de peinture par électrophorèse
- Le traitement de bains de dégraissage (élimination des matières en suspensions (MES) et d'huile émulsifiée)
- La récupération de cations métalliques par ultrafiltration assistée par complexation
- La standardisation protéique du lait
- La concentration des protéines du lactosérum
- Les bioréacteurs à membranes
- La rétention des ions par ultrafiltration assistée par micellisation

II.6. 3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration est le procédé de séparation membranaire le plus récent apparu au début des années 90, qui se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bar). Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nanofiltration possèdent une structure moins dense qui permet d'obtenir des flux de perméation supérieurs pour des pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une consommation d'énergie moindre. Comparées aux membranes d'ultrafiltration, les membranes de nanofiltration ont une structure de pores plus resserrée et peuvent, de ce fait, rejeter les petites molécules organiques ayant un poids moléculaire de seulement 200 - 300 Dalton.

Ce procédé permettra l'obtention d'un perméat moins polluant dont la Demande Chimique en Oxygène (DCO) sera plus faible, par exemple. Les membranes de nanofiltration possèdent également une sélectivité spécifique vis à vis des espèces ioniques, elles présentent une forte sélectivité entre les ions mono- et multivalents, une rétention plus faible des co-ions monovalents que des co-ions divalents et une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration (jusqu'à dilution infinie)

Les membranes de nanofiltration (diamètre de pores inférieur ou égal à 1 nanomètre) retiennent une partie des ions et plus particulièrement les ions multivalents, en raison du rôle des interactions électrostatiques dans les mécanismes de transfert.

Initialement, les membranes de nanofiltration (NF) ont été développées pour l'adoucissement de l'eau.

En raison de ses qualités de séparation, elle a été étendue à plusieurs autres domaines :

- Le recyclage d'eau dans les effluents de teinturerie
- La production d'eau potable
- La déminéralisation du lactosérum
- Le traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier (contenant des dérivés organiques halogénés)
- Le recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface
- La concentration d'antibiotiques
- L'élimination de pesticides et d'herbicides

II.6. 4.Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse (**OI**) est un procédé déjà ancien qui met en œuvre des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bar. Les membranes d'osmose inverse (membranes denses) peuvent retenir les ions monovalents par un mécanisme différent qui fait appel à la solubilisation et la diffusion. Celui-ci considère que le taux de transmission d'un soluté à travers une membrane d'osmose inverse résulte d'un processus dans lequel le soluté se solubilise dans la phase membranaire puis diffuse à travers celle-ci pour rejoindre le compartiment perméat. Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont les suivantes :

- Dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres

- Élimination de pesticides et d'herbicides
- Production d'eau ultra pure (industrie électronique, pharmaceutique...)
- Concentration d'antibiotiques .

Les procédés membranaires s'utilisent en général dans une cascade de procédés de traitement. Ce sont des procédés facilement intégrables et contrôlables ; ils n'altèrent pas la qualité des produits et sont respectueux de l'environnement. Un certain nombre de procédés se révèlent concurrents des procédés membranaires. Ils sont résumés dans **le Tableau I-3**.

Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
* Evaporation * Electrodialyse * Echange d'ions	* Echange d'ions * Chromatographie	* Précipitation chimique * Chromato sur gel * Dialyse	* Centrifugation * Filtration sur diatomées * Décantation

Tableau I-3 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.

II.7. Définition techniques à flux tangentiel / flux frontale

La filtration à flux tangentiel/flux frontale, 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.4.**), 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.

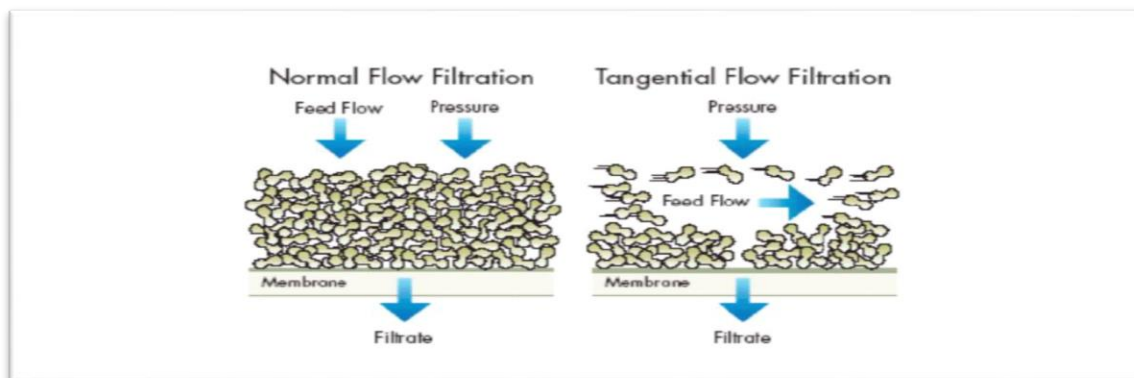


Figure II .4. Filtration frontale et tangentielle à travers une membrane

En filtration tangentielle (**figure II.4**) 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.7. Grandeurs Usuelles

Les grandeurs physiques les plus couramment utilisées lorsque l'on traite des procédés de filtration membranaire sont les suivantes :

- La pression de travail ou pression transmembranaire ;
- Le débit volumique ;
- Le flux volumique ;
- La perméabilité hydraulique ;
- Le facteur de réduction volumique ou facteur de concentration volumique ;
- Le taux de rétention d'une espèce ;
- Le seuil de coupure

II.8. Paramètres de performance et limites

II.8.1. Seuil de coupure (MWCO).

Il correspond à la masse molaire du plus petit composé dont la rétention observée est 90 %. Le seuil de coupure s'exprime en Da « dalton » (usages) ou kDa (1 Da = 1 g. mol⁻¹). C'est une grandeur dont la définition simple cache la difficulté de détermination sans ambiguïté. En effet, la rétention d'un soluté ne dépend pas que de sa taille (voir plus loin : mécanisme de transfert); l'hydrodynamique et l'environnement physico-chimique jouent un rôle important si des solutés chargés sont dans la solution d'alimentation.

II.8.2. Perméabilité d'une Membrane (A)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m)

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \dots\dots\dots (II-1)$$

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

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \dots\dots\dots (II-2)$$

II.8.3. Taux de rejet

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [38] :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \dots\dots\dots (II-3)$$

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

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

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- $TR = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

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

II.8.4. Taux de conversion

Le taux de conversion (Y) est défini par la fraction du débit de liquide qui traverse la membrane et est donné par la relation suivante : $Y (\%) = (Q_p - Q_0) * 100$

Q_p : débit de perméat

Q_0 : débit d'alimentation

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

II.8.5. Facteur de concentration volumique

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

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

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

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 [39], sur les indicateurs de colmatage [40] ou sur les mécanismes de colmatage [41].

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 [42, 43, 42]

- Par formation d'un gâteau (figure II -5-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 [43, 44] c'est-à-dire qu'il peut être éliminé par rinçages à l'eau, on réalise ce lavage à contre courant.
- Par bouchage des pores (figure II -5-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 [45].
- Par adsorption (figure II-5-c): l'adsorption est un phénomène irréversible du aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane.
- Par blocage des pores (figure II -5-d): il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane .

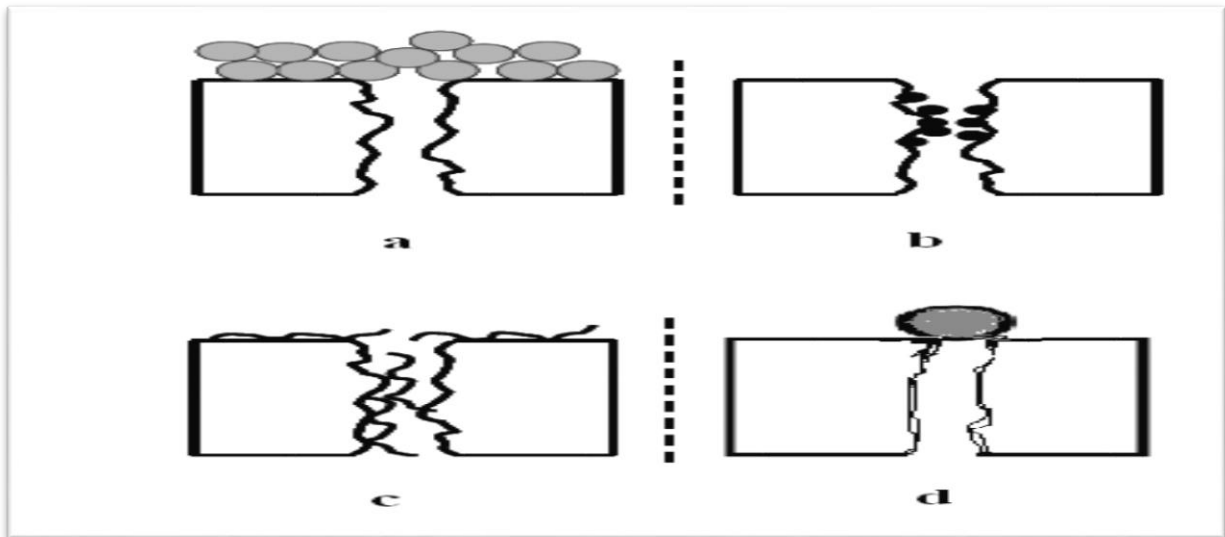


Figure II - 5. Différentes formes de colmatage (a)- formation d'un gâteau, (b)- bouchage des pores, (c)- adsorption, (d)- blocage des pores.

II.9.2. Phénomène de polarisation de concentration

Lors de la filtration, les espèces retenues (ions, macromolécules, colloïdes, particules) s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Il s'établit alors un gradient de concentration entre la surface membranaire et le sein de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif. Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît.

lors de l'annulation de la pression transmembranaire. La première conséquence de ce phénomène est l'augmentation de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane. La différence de pression osmotique est en fait la pression minimale qu'il faut dépasser pour qu'il y ait perméation d'eau au travers des pores dans le cas d'une membrane d'OI et des petites molécules (lactose et ions) dans le cas de la nanofiltration. Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi_m$ due à la polarisation de la concentration, est qu'il faut augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc en une hausse des coûts d'opération. La pression osmotique est spécifique à chaque soluté et elle est d'autant plus forte que la masse molaire du soluté est faible et donc que sa vitesse de diffusion

est rapide. Dans le cas des protéines, de masse molaire > 10000 g/mole, les effets osmotiques sont négligeables.

II.10.Méthode de nettoyage des membranes

II.10.1.Technologie des membranes

Il y a différentes méthodes pour nettoyer les membranes, tels qu'un rinçage "vers l'avant", un rinçage "vers l'arrière" et un rinçage à l'air.

- Lorsqu'un rinçage "vers l'avant" (forward flush) est effectué, les membranes sont rincées avec l'eau d'alimentation ou le perméat, l'eau circulant dans le même sens que lors de la filtration. On utilise un débit plus rapide que lors de la phase de production, il y a de ce fait des turbulences et les particules qui sont absorbées sur la membranes sont libérées et rejetés. Les particules qui sont absorbées dans les pores de la membranes ne sont pas éliminées, seul un rinçage "vers l'arrière" permet de les éliminer.
- Un rinçage "vers l'arrière" (backward flush) s'effectue dans le sens inverse du procédé de filtration. Le perméat est envoyé sous pression du côté de l'alimentation du système, on utilise un débit deux fois supérieur à celui utilisé lors de la filtration. Si ce rinçage ne suffit pas il faut alors effectuer un nettoyage avec des produits chimiques.
- Lors d'un procédé de nettoyage chimique, les membranes sont trempées dans une solution d'eau de javel, de peroxyde d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique. les membranes trempent d'abord dans la solution pendant quelques minutes et ensuite on effectue un rinçage (vers l'avant ou vers l'arrière) ce qui permet de rincer les contaminants.
- Une nouvelle méthode de nettoyage est le rinçage à l'air (= rinçage air/eau) (air flush). Il s'agit d'un rinçage "vers l'avant" durant lequel de l'air est injecté dans le tuyau. Le fait d'utiliser de l'air (alors que la vitesse de l'eau reste la même) crée un système de nettoyage beaucoup plus turbulent.

III.1.Membrane de filtration

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une conduction de process facile et bien arrangée.

Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé de séparation membranaire est basé sur la présence de membranes semi-perméables.

Le principe est assez simple: la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

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

L'objectif de notre travail est de valoriser une membrane céramique dans la filtration des différents rejets industriels liquides.

III.1.1. Propriétés des membranes en céramique

Le choix du type de système membranaire est dépend d'un grand nombre de paramètres, tels que les coûts, les risques de colmatages des membranes, la densité, et le nettoyage nécessaires.

Il y a deux facteurs qui déterminent l'efficacité d'un procédé de filtration sur membrane, la sélectivité et la productivité. La sélectivité est exprimée par un paramètre appelé la rétention ou le facteur de séparation (exprimé en %). La productivité est exprimée par un paramètre appelé le débit (ou flux) (exprimé en l/m²·h). La sélectivité et la productivité sont dépendantes de la membrane.

Dans notre contextes nous avons choisir des membranes céramiques qui sont présentent beaucoup d'avantages tels que :

- ✓ La résistance mécanique
- ✓ L'inertie chimique
- ✓ La longue durée de vie

- ✓ La stabilité

III.2. Boucle de filtration

La boucle de filtration utiliser constitue d'un bac d'alimentation, une membrane, une pompe d'aspiration et de refoulement, un manomètre situés en amont (P1) et en aval (P2) de la membrane. Le liquide à filtrer est pompé de façon tangentielle à travers une membrane sous une pression de 1 à 5 bar. Sous l'effet de la pression, une partie de la solution qui traverse la membrane (perméat) est soumis à des analyses. La fraction retenue par la membrane (retentât) est recyclée vers l'alimentation.

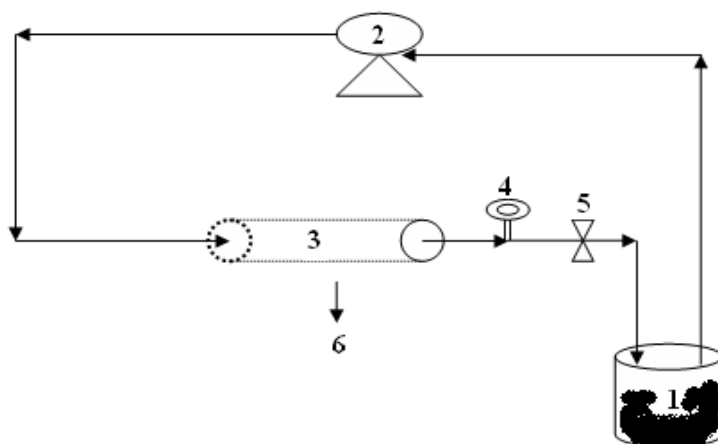


Figure III.1. Boucle de filtration [45]

III.3. Rejets liquides

Les études ont été effectuées sur les solutions et rejets liquides suivants:

- L'eau de robinet
- Solutions de concentration de 10^{-4} M (Rouge Congo et Acide Orange7)
- Rejets ADWAN
- Eau de la station de traitement des eaux (ami moussa)

III.4. Paramètres des rejets

III.4.1. pH

La mesure du pH ou le potentiel hydrogène (pH) mesure la concentration en ions H^+ dans la solution. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibres physico-chimiques et dépend de facteurs multiples. Des mesures du pH sont effectuées en utilisant un pH-mètre model PHSJ-3F.

III.4.2. Conductivité

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

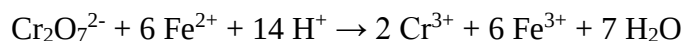
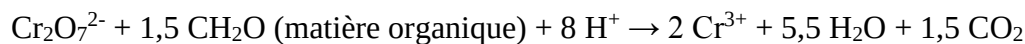
III.4.3. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

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

III.4.3.1. Méthode par bichromate de potassium**➤ Principe du dosage**

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

simultanément sur les échantillons et sur de l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un "blanc". En effet, le bichromate est susceptible d'oxyder l'eau en dioxygène. Les réactions d'oxydoréductions sont les suivantes:



✓ **Détermination de la demande chimique en oxygène [DCO]**

✓ **Préparation des réactifs**

- Acide sulfurique dilué 4mol/l

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

- Acide sulfurique- sulfate d'argent

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

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

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

- Dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à 0,04mol/l et contenant le sulfate de mercure (II).

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

- Ferroïne

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

✓ **Expression des résultats**

On calcule la demande chimique en oxygène DCO, exprimée en g d'O₂/l, par la formule suivante :

$$DCO = \frac{8000 * (V_t - V_e)T}{V}$$

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

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

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

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

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

III.4.4. Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm, visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo), proche-UV : 400 nm - 200 nm, UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm⁻¹ soit 160 à 665 kJ·mol⁻¹). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail est l'optizen 2120UV. Ce sont des spectrophotomètres à double faisceaux: une source de lumière Blanche émet un rayon lumineux; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser.

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

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

Avec:

I_0 : est l'intensité du faisceau de référence.

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

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

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec:

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

L : (cm) la longueur de flamme traversée en (cm); La quantité ϵ . Lest déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde λ sélectionnées avant chaque série de mesure. Les détecteurs de spectrophotomètre utilisé sont saturés pour une absorbance supérieure à certaines valeurs: il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage.

III.4.5. Absorption atomique

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

La spectrométrie d'absorption atomique utiliser est de type PerkinElmer Analyst 400. Les résultats sont exprimés en ppm.

IV.1. Paramètres de filtration

Les tests de filtration sont réalisés sur la membrane et dont les caractéristiques sont déterminées: (longueur=23mm; diamètre intérieur/extérieur=16/13 mm). La boucle de circulation du pilote utilisé est représentée par la figure III.1. La filtration est de type tangentiel et la pression appliquée est variée entre 0.5 jusqu'à 5 bars. La solution d'alimentation est une eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant une heure, à des intervalles de temps (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60min). Les différentes paramètres caractérisent le fonctionnement d'un procédé sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1. Principaux paramètres caractérisant la filtration membranaire

Paramètre	Signification
pression transmembranaire (PTM)	force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions alimentation, P_A , et rétentat, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat, P_p .
Flux de perméation	productivité du procédé défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la surface membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane. J
taux de rejet (ou taux de rétention)	sélectivité du procédé : un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat $c_p = 0$) alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat c_p et le rétentat c_R ($c_p = c_R$).
Perméabilité de la membrane au solvant, L_p	paramètre intrinsèque de la membrane décrivant sa résistance hydraulique, R_m , vis à vis du solvant : (en $m.s^{-1}.Pa^{-1}$ ou $l.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
Taux de conversion	fraction de liquide qui traverse la membrane

Le flux de perméat est donné par la relation suivante: $J_p = Q_p / S$

Avec:

J_p : le flux de perméat (L/hm^2).

Q_p : le débit de perméat (L/h).

S: la section (m^2).

IV.1.1. Flux en fonction de la pression

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 à travers la membrane est représentée par la figure IV.1.

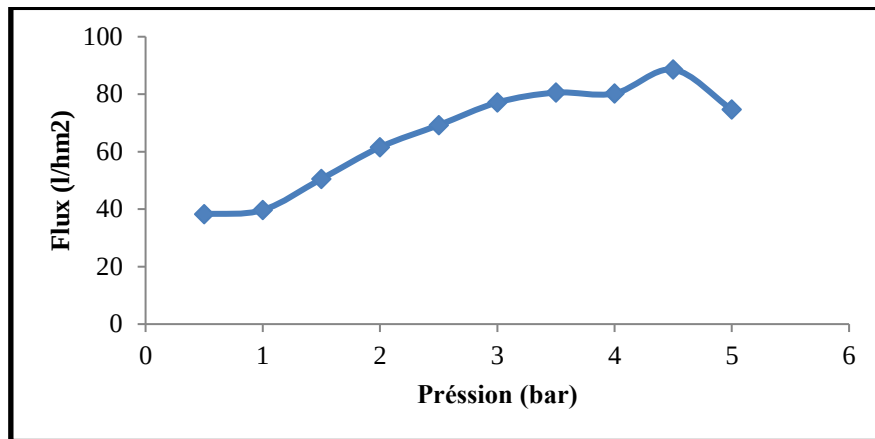


Figure IV.1. Evolution du flux de l'eau en fonction de la variation de pression

On observe que le flux de perméat évolue d'une façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers la membrane est de l'ordre de 38 L/h.m^2 à 0.5 bar. Pour atteindre 88 L/h.m^2 à une pression de 4.5 bar.

IV.1.2. Flux en fonction du temps

L'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps à 3 bar est représenté par la figure IV.2.

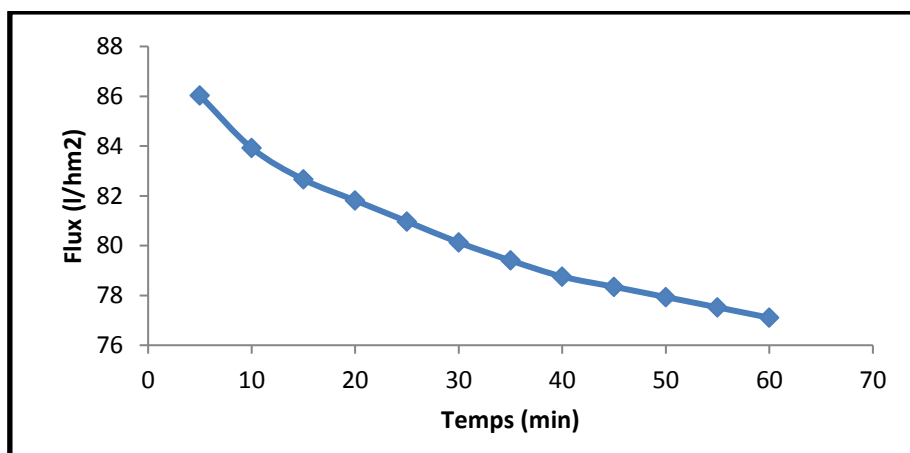


Figure IV.2. Evolution du flux en fonction du temps.

On constate que le flux de l'eau de robinet diminue en fonction du temps. Il atteint sa valeur maximale 86 L/hm² après 5min de filtration puis il diminue jusqu'à 78 L/hm², puis, il demeure stable jusqu'à la fin de l'expérience. Cette diminution due au colmatage des pores et à la formation de la couche polarisante au niveau de la surface filtrante.

IV.2. Tests de filtration

IV.2.1. Etudes des colorants

1. Titrage spectrophotométrie

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

2. Courbes d'étalonnage des colorants:

A partir d'une solution mère, on prépare des solutions filles de différentes concentrations. Les solutions des deux colorants sont analysées dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde de chaque colorant : Rouge Congo (nm500) et Acide Orange7 (AO7) (490nm). Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés graphiquement sur les figures suivantes:

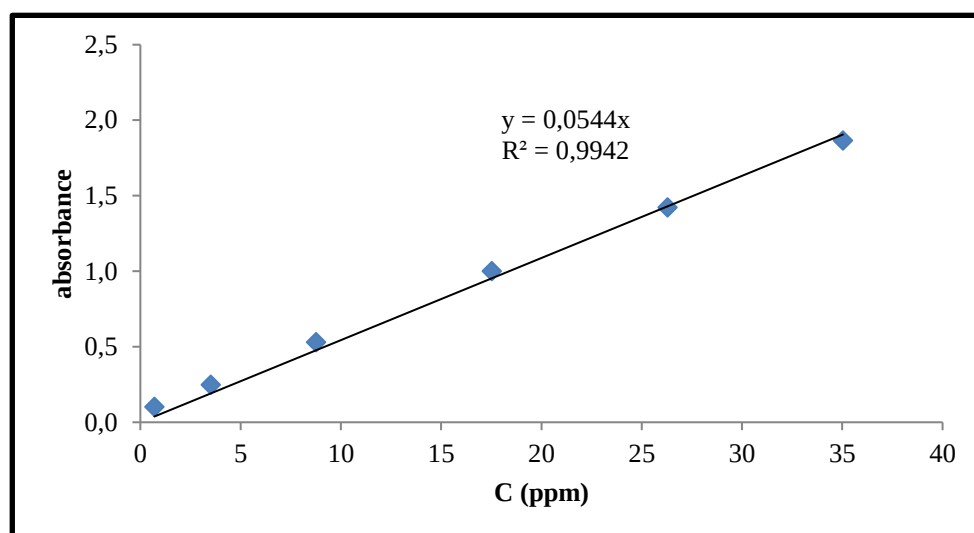


Figure IV.3. Droite d'étalonnage du rouge Congo ($\lambda_{\text{max}} = 490\text{nm}$)

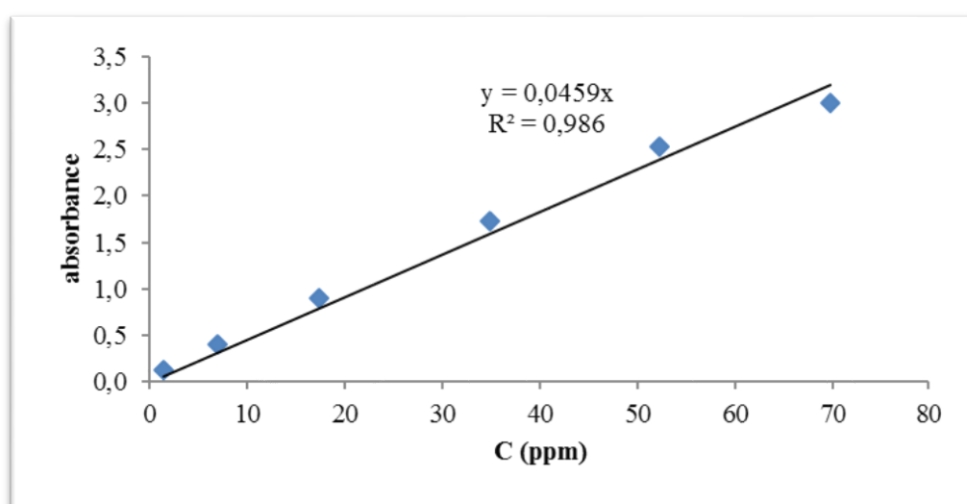
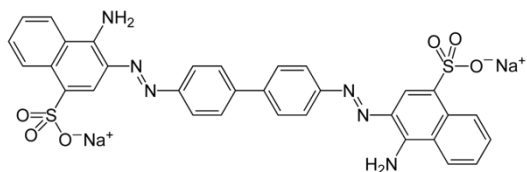


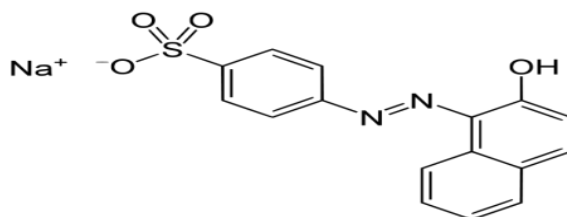
Figure IV.4. Droite d'étalonnage du AO7 ($\lambda_{\text{max}} = 490\text{nm}$)

On constate que les courbes d'étalonnages donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration des colorants sont linéaires. Pour le l'acide orange 7 ($A = 0,054 \cdot C$) et le rouge Congo ($A = 0,045 \cdot C$) avec un coefficient de régression supérieur $R^2 = 0,9$, Ceci peut être considéré comme un bon ajustement. Les équations sont utilisées pour calculer les concentrations des solutions inconnues du perméat.

Les colorants étudiés sont le rouge Congo le l'acide orange7 dont les caractéristiques suivants :

Rouge Congo :**Figure IV.5.** Structure du rouge Congo

- Formule brute : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$.
- Masse molaire : 696.663g/mol
- Solubilité : 25 g·L⁻¹ dans l'eau à 20 °C et très soluble dans l'alcool
- Absorption maximal 500nm.
- Modèle de structure : anionique

Acide orange 7 :**Figure IV.6.** Structure de l'AO7

- Formule brute $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
- La masse molaire 350.32g/mol
- Absorption maximal 485nm.
- Modèle de structure : anionique

IV.2.1.1. Taux de rétention des colorants

1-Rouge Congo

La figure IV.7 donne la variation de taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps.

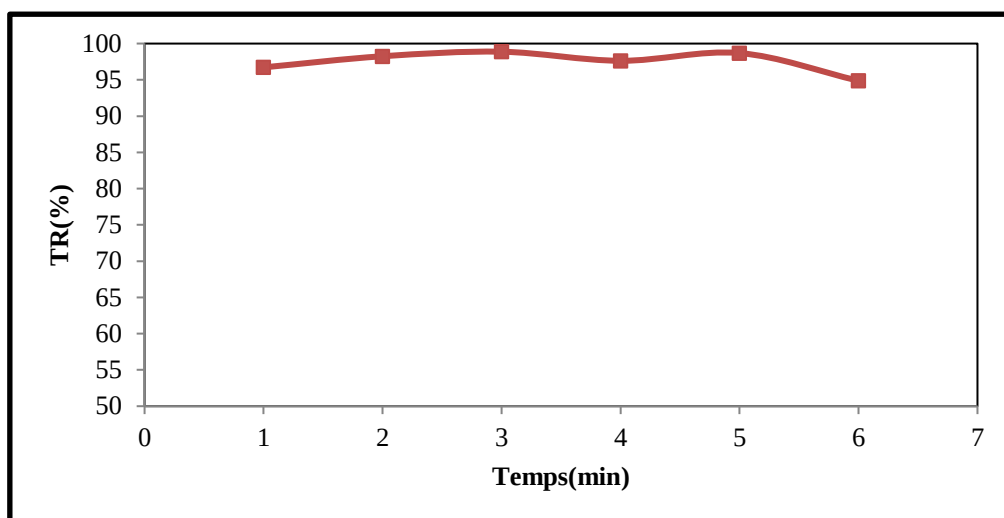


Figure IV.7. Variation du taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps.

Le taux de rétention de rouge Congo augmente jusqu'à 98% durant les premières 30 minutes et commence à diminuer jusqu'à une valeur de 94%. Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée et les anions de rouge Congo.

2- Acide Orange 7

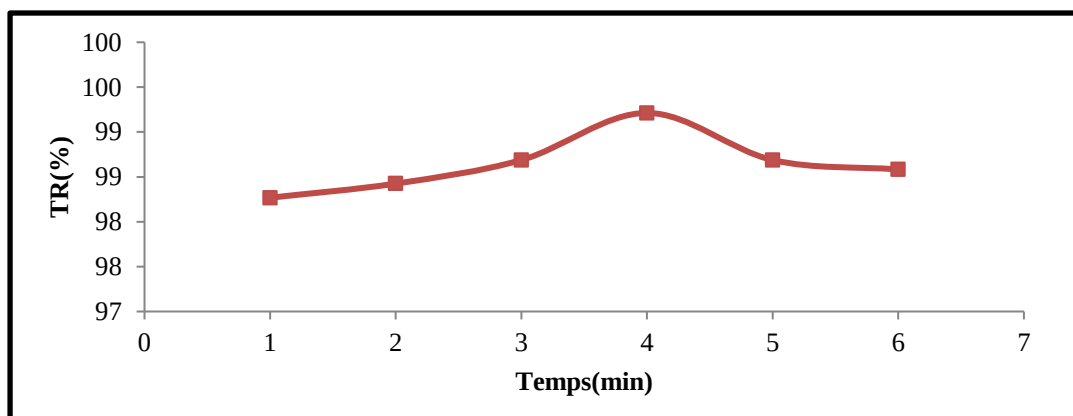


Figure IV.8. Variation du taux de rétention d'AO7 en fonction du temps.

Le taux de rétention d'acide orange 7 augmente jusqu'à 99% durant les premières 40 minutes et commence à diminuer jusqu'à la valeur du taux de rétention de 98%.

IV.2.1.2. pH des colorants

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure IV.9

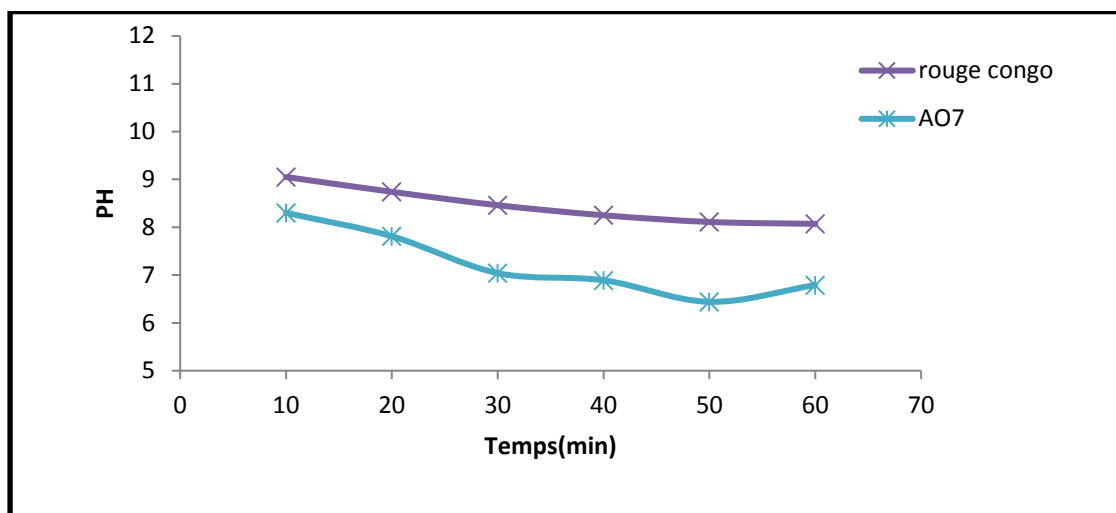


Figure IV.9. pH des colorants en fonction du temps

On observe une diminution de pH dès le début de filtration pour les deux colorants jusqu'à une valeur d'environ 7 et demeure stable. Ceci confirme les interactions électrostatique membrane-solution.

IV.2.1.3. Etude de la conductivité des colorants

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure suivante :

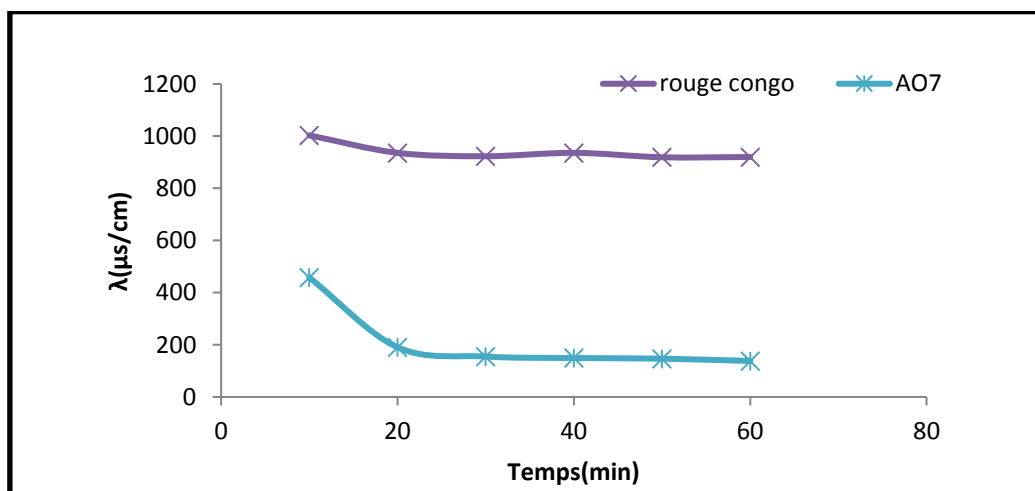


Figure IV.10. Conductivité des colorants en fonction du temps

Il est possible de remarquer que la variation de la conductivité est similaire pour deux colorants, en effet la variation des concentrations initiales n'influe pas trop sur le comportement générale de la conductivité c'est -à-dire, une diminution dans les premier 10min de filtration. Puis, elle se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience.

IV.2.2. Etudes des rejets liquides

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

Avec :

ADWAN : Rejet de la société ADWAN (chlore, NaClO, NaOH, HCl, Fe₂Cl₃, traitement de sable, silicate de sodium) à Fornaka Mostaganem.

EUD : station de traitement les eaux usées domestique.

Tableau IV.2. Caractéristique des rejets filtrés

Rejets	PH	Conductivité (µs/cm)	DCO (mg/l)
ADWAN	6.10	12360	960
EUD	7.40	4000	8734

IV.2.2.1. Etude du flux des rejets

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

Temps	Flux (L/hm ²)	
	ADWAN	EUD
10	5,60	36,57
20	6,23	30,69
30	6,62	27,32
40	7,04	24,91
50	7,66	23,54
60	8,37	22,35

On observe une diminution du flux de perméat avec le temps. Cette diminution est due à la formation de la couche polarisante et au colmatage des pores.

IV.2.2.2. Etude du pH des rejets

Les résultats de l'étude du pH des différents rejets étudié sont représentés dans le tableau IV.4.

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

Temps	PH	
	ADWAN	EUD
10	6,90	7,92
20	6,90	7,90
30	6,98	7,90
40	7,25	7,90
50	7,67	7,95
60	7,65	7,99

On observe que généralement le pH augmente avec le temps jusqu'à une certaine valeur et se stabilise. Cette élévation du pH confirme des interactions entre les électrolytes et les interfaces membranaires expliqués par Jolivet J.P [116]. On observe pour le rejet EUD que le pH diminue puis se stabilise. Cette diminution de pH due au changement de la charge des membranes selon le pH de la solution environnante.

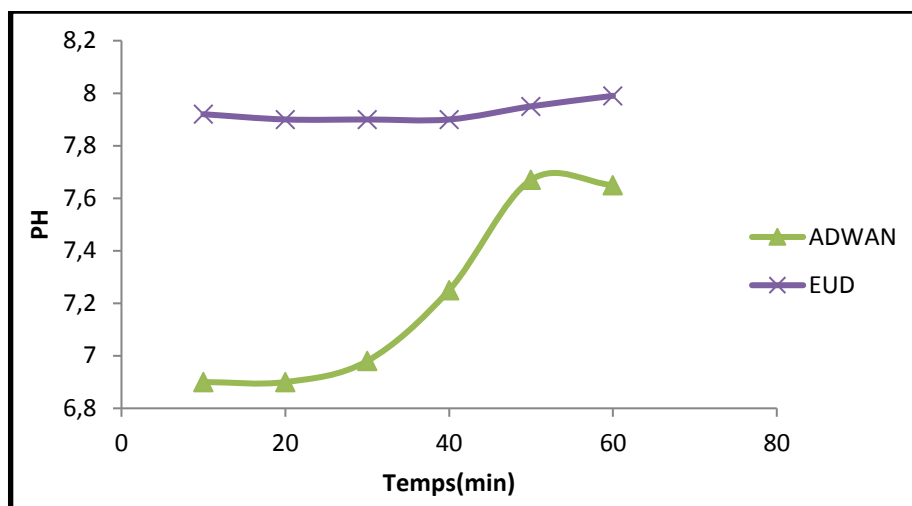


Figure IV.11. Evolution du pH des rejets industriels en fonction du temps

IV.2.2.3. Etude de la Conductivité des rejets

Les résultats de la variation de la conductivité des rejets sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5. Evolution de la Conductivité des rejets en fonction du temps

Temps	Conductivité (us/cm)	
	ADWAN	EUD
10	10170	3900
20	11810	3770
30	12140	3800
40	12450	3800
50	12450	3780
60	12830	3780

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

IV.2.2.4. Réduction de la DCO

Les traitements des rejets est réalisée sur un pilote de filtration à une pression 3 bar, en utilisant les membranes tubulaire. Les résultants sont présentés dans le Tableau IV.6. Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets en fonction du temps.

Tableau IV.6. Evolution du DCO des rejets industriels en fonction du temps

Temps	DCO (ppm)	
	ADWAN	EUD
10	480	36,57
20	384	30,69
30	288	27,32
40	240	24,91
50	288	23,54
60	288	22,35

La figure IV.12 montre la variation de la DCO en fonction du temps de traitement. On constate que la DCO diminue en fonction du temps après 5min de traitement. La diminution de la DCO est d'environ 40% pour le rejet ADWAN et 50% pour EUD. Au-delà les valeurs de la DCO atteint le minimum pour les différents rejets.

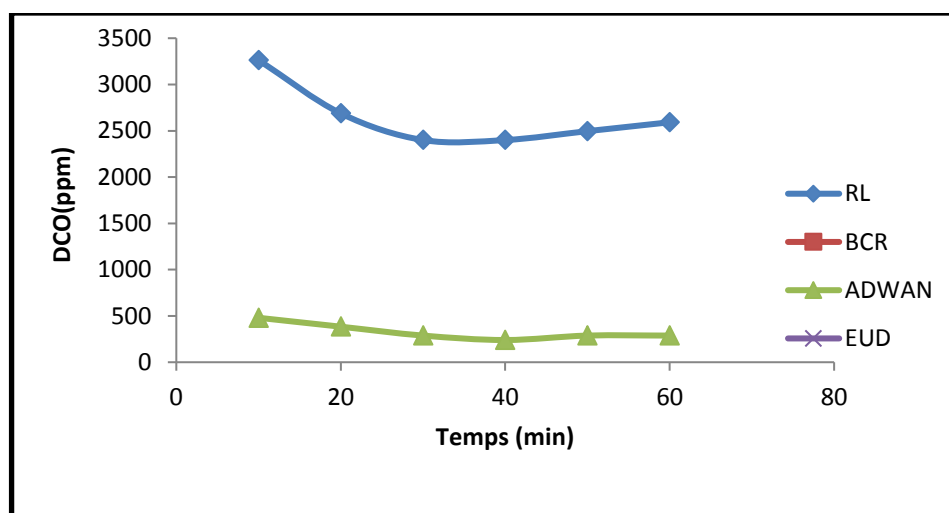


Figure IV.12. Evolution du DCO des rejets industriels en fonction du temps

CONCLUSION

Cette présente étude a eu pour objectifs, la mise au point d'une membrane céramique afin de les valoriser et voir leur comportements envers les solutions colorées anioniques ou et les rejets industriels réels.

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

Les résultats obtenus sont :

1. Le flux de perméat diminue en fonction du temps, avec une stabilité du flux vers la fin de l'expérience.
2. Le pH augmente avec le temps pour tous les perméats récupérés jusqu'à atteindre un optimum puis une stabilisation. Cette augmentation du pH confirme les interactions entre les solutions ioniques et l'interface des membranes utilisées.
3. Le taux de rétention des colorants a atteint 98%, durant le temps de traitement.
4. L'étude des performances d'une membrane céramique pour la diminution de la DCO, montre l'efficacité de la membrane au traitement des effluents liquides. On constate que la réduction de la DCO est supérieure à 70% pour tous les rejets.

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