



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



UNIVERSITE ABD EL-HAMID IBN BADIS

MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Par

M^{elle} RAHAL SORAYA

Thème

TRAITEMENT MEMBRANAIRE DES REJETS INDUSTRIELS

Soutenu le : 31 /05/2017 devant la commission d'examen :

Président :	MR. A.BELHAKEM	M.C.A	Université de Mostaganem
Examineur :	MR.A.BENGANDOUZ	M.A.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MR.A.BELOUATEK	PR	Université de Mostaganem

2016-2017

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Effluents liquides	
I.1.Effluents liquides.....	3
I.2.contexte réglementaire des effluent industriel.....	3
I.3.les effluent colorés	5
I.4. Généralités sur les colorants	5
I.4.1.Colorants acides ou anioniques	6
I.4.2Colorants basiques ou cationiques	6
I.5.Généralités sur les métaux lourds	6
I.6. Traitement des eaux usées	7
I.6.1.Traitement primaire	7
I.6.2.Traitement secondaire	7
I.6.3.Traitement tertiaire	7
Chapitre II : Généralités sur les membranes	
II.1.définition d'un procédé	8
II.2.définition d'un solvant/soluté.....	8
II.2.1.solvant.....	8
II.2.2.soluté.....	8
II.3.domaine de filtration membranaire des procédé membranaire	8
II.3. Domaines de filtration des procédés membranaires	8
II.3. 1.Osmose inverse (OI)	8
II.3. 2. Nano filtration (NF)	8
II.3. 3.Ultrafiltration (UF).....	9
II.3.4.Microfiltration (MF)	9
II.4. Classification des Membranes	9
II.4.1. performances des membranes.....	9
II.4.1.a-.perméabilité	9
II.4.1.b- résistance.....	9
II.4.1.c-durée de vie	10
II.4.1.d-taux de rétention.	10
II.4.1.e-sélectivité	10
II.4.2.structure (morphologie)	10
II.4.3matériaux de fabrication	10

II.4.3.a-membrane organique.....	10
II.4.3.b-membrane minérale ou inorganiques.....	10
II.4.3.c-membrane composites (organique ou anisotrope)	11
II.4.3.d- membrane échange d'ion.....	11
II.4.3.f- membrane dense	11
II.4.3.f- membrane poreuse.....	11
II.5.1-différent type de géométrie des modules.....	12
II.5.2-module tubulaire.....	12
II.5.3-module plan.....	12
II.5.4-module fibre creuse.....	12
II.5.5-module spirale.....	12
II.5.6-choix d'un module.....	13
II.6.1- La polarisation de concentration	13
II.6.2- Le dépôt	13
II.6.3- Le blocage de pores.....	13
II.6.4- L'adsorption.....	13
II.7- Prétraitement: filtration, coagulation-floculation.....	14
II.8- Moyens d'élimination des dépôts	14
II.8.1- Nettoyage par contre-pression.....	14
II.8.2- Nettoyage chimique.....	14
II.9-Paramètres de performance et limites	15
II.9.1-Seuil de coupure (MWCO).....	15
II.9.2.Perméabilité d'une Membrane (A)	15
II.9.3.Taux de rejet	15
II.9.4.Taux de conversion	16
II.9.5.Facteur de concentration volumique	16
II.10.Phénomènes Limitant le Transfert de Matière.....	16
II.10.1.Colmatage.....	16
II.1. Matériels et méthodes.....	18
II.1.Membrane de filtration.....	18
II.1.1. Propriétés des membranes en céramique.....	18
II.2. Boucle de filtration.....	18
II.3. Rejets liquides.....	19
II.4.Paramètres des rejets.....	19
II.4.1. pH.....	19
II.4.2. Conductivité.....	19
II.4.3. TDS.....	20

II.4.4. la salinité	20
II.4.5. détermination de la demande chimique en oxygène.....	20
II.4.5.1. méthode par bichromate de potassium.....	20
II.4.7. spectrophotométrie uv-visible.....	22

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Paramètres de filtration.....	24
III.1.1. Flux en fonction de la pression.....	25
III.1.2. Flux en fonction du temps.....	25
III.2.3. Etude du colorant (Rouge neutre).....	25
1. Titrage spectrophotométrie	26
2. Courbes d'étalonnage des colorants	26
III.1.3. Taux de rétention des colorants	27
3- Rouge Neutre.....	27
III.1.4. Etudes pH du rouge neutre.....	27
3-pH des colorants (Rouge neutre)	27
III.1.5. Etude de la conductivité.....	28
3- Conductivité du colorant (Rouge Neutre)	28
III.2. Tests de filtration (modification membrane)	29
III.2.1 Flux en fonction de la pression	29
III.2.2. Flux en fonction du temps.....	29
III.2.4. Taux de rétention des colorants	30
3-Rouge Neutre.....	30
III.2.5. pH du colorant.....	31
3- pH du Rouge Neutre.....	31
III.2.6. Etude de la conductivité des colorants	31
3- Conductivité du Rouge Neutre.....	31
III.2.7. Etudes des rejets liquides.....	32
III.2.7.1. Etude du flux des rejets	32
III.2.7.2. Etude du pH des rejets	33
III.2.7.3. Etude de la conductivité des rejets.....	34
III.2.7.4. Réduction de la DCO.....	34
Conclusion.....	36
Bibliographie.....	37

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.

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 [1, 2].

Les rejets industriels des sociétés de production des semi-conducteurs, fertilisants, verrerie, contiennent des concentrations importantes en fluorures. Ces concentrations dépassent généralement les normes de rejets internationales, car une valeur élevée de cette concentration peut causer des maladies dentaires et buccales ainsi que des maladies osseuses. Plusieurs populations, à travers le monde, sont affectées par des maladies liées à une présence importante des fluorures dans l'eau potable. Le secteur industriel au Maroc subit, ces derniers temps une forte évolution, notamment dans les industries minières et métallurgiques. Les rejets industriels liquides contaminés par les fluorures sont les responsables majeurs, l'adsorption, l'électrolyse, et les procédés électrochimiques. En principe la méthode de traitement la plus économique consiste à éliminer les fluorures par l'addition de calcium, sous forme de chaux ou de chlorure de calcium. Ces sels permettent la précipitation du fluorure par la formation de fluorure de calcium. Ces sels permettent la précipitation du fluorure par la formation de fluorure de calcium. D'autre part, le rajout des sels, augmente la dureté de l'eau en raison de l'augmentation de la concentration en calcium, déplaçant ainsi l'équilibre calco-carbonique dans le sens de la formation de tartre. D'autres techniques doivent donc être envisagées, en particulier l'électrocoagulation [2].

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 du colorant du rouge neutre et quatre rejets liquides.

Le mémoire comporte trois chapitres :

Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur l'effluents liquides.

Le deuxième chapitre présente généralités sur les membranes. Le troisième chapitre de notre étude concerne la discussion des résultats obtenus.

Enfin, Nous terminons par une conclusion générale.

II.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.

II.1.1. Propriétés des membranes en céramique

Le choix du type de système membranaire et dépend d'un grand nombre de paramètre 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

II.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 3,5 bar. Sous l'effet de la pression, une partie de la solution qui traverse la membrane (perméat) est soumise à des analyses. La fraction retenue par la membrane (retentât) est recyclée vers l'alimentation.

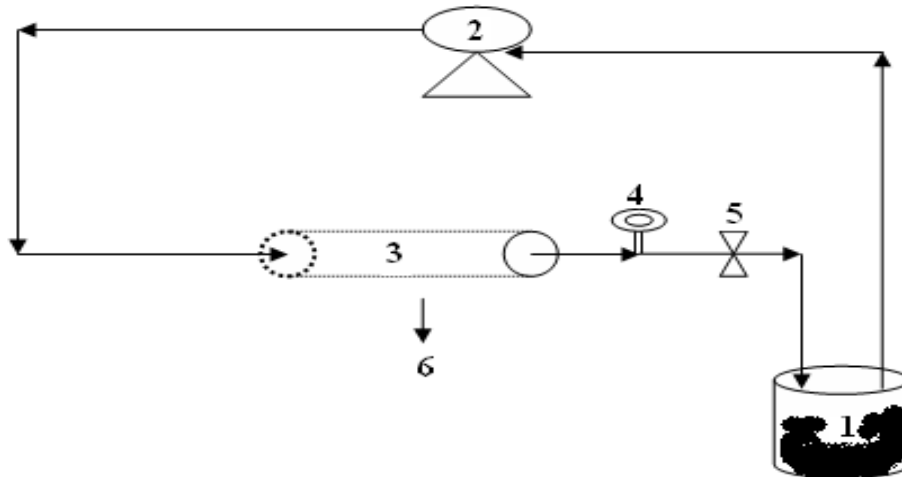


Figure II.1. Boucle de filtration [45]

II.3. Rejets liquides

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

- L'eau de robinet
- Solutions de concentration de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M (Rouge Congo et Jaune Supranol et Rouge Neutre)
- Les Rejet des eaux usées (rejet de poulet, rejet de coca cola, rejet de grésil, rejet de brique)

II.4. Paramètres des rejets

II.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.

II.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.

II.4.3. TDS (solides totaux dissous)

On mesure tous les sels dissous dans l'eau.

L'unité de mesure est le mg/l. C'est important de connaître la concentration des TDS dans l'eau car si elle est élevée cela provoque de la corrosion et de l'incrustation. On détermine les TDS avec des testeurs à affichage digital faciles à utiliser.

II.4.4. la salinité

La salinité est une variable essentielle en océanographie. La plupart des propriétés physiques de l'eau de mer dépendent de sa température et de sa salinité. Le caractère conservatif de ces deux variables a conduit les océanographes à considérer comme principal outil dans l'étude de la formation des masses d'eau, de leur mélange et de leur circulation, le diagramme température-salinité.

II.4.5. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

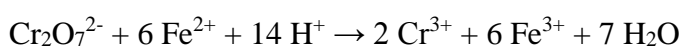
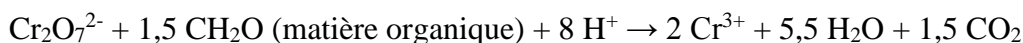
La demande chimique en oxygène, des rejets industriels, est effectuée selon le protocole expérimental suivant :

II.4.5.1. Méthode par bichromate de potassium

➤ Principe du dosage

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes, essentiellement des débris organiques. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même. Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser. On opère en présence d'un catalyseur (Ag^+) et en présence d'un complexant des ions chlorure (Cl^-): Hg^{++} complexe Cl^- en $HgCl_2$ qui empêche Cl^- d'être oxydé par le bichromate en dichlore (Cl_2) gazeux. La concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il

est indispensable de déterminer le titre exact de la solution 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 dissous 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 dissous 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 journallement.

- 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 le volume de 1L avec de l'eau distillée (Cette solution est stable pendant 1 mois).

- Féroïne

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

✓ **Expression des résultats**

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

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

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.

II.4.7. 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 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 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 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

L : (cm) la longueur de cuve 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.

I.1. Effluents liquides

Les procédés industriels vont conditionner la nature des rejets liquides et gazeux qui ont des impacts non négligeables sur l'environnement et sur la santé publique. On parle beaucoup des gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, le protoxyde d'azote, le méthane ... et de leurs effets directs ou non sur le changement climatique, on parle de la dégradation de la couche d'ozone due en particulier aux chlorofluorocarbones et aux halons, on discute de l'effet des métaux lourds tels que le mercure et le plomb sur la santé publique, on déplore les grandes catastrophes écologiques dues aux naufrages de pétroliers, on s'exclame devant nos plages envahies par des algues à cause de l'eutrophisation, mais on ne parle pas de la pollution diffuse qui cause pourtant autant de dommages au milieu naturel. Certes les effluents urbains sont en France traités avant le rejet dans les milieux récepteurs et le traitement des eaux résiduaires non urbaines est aujourd'hui une préoccupation majeure des industriels qui sont soumis à une réglementation de plus en plus exigeante. Mais de part la composition des rejets et des propriétés chimiques des molécules qui les composent, il n'est pas toujours facile de les traiter [1].

De plus très souvent des sous-produits apparaissent qui sont parfois plus toxiques que la molécule mère et nous ne savons pas toujours les éliminer. C'est le cas par exemple des trihalométhanes. Parfois les résidus de dégradation des eaux demandent un traitement très coûteux : il en est ainsi de l'élimination des boues issues du traitement des effluents qui représente une part importante du budget consacré à l'environnement [2].

En ce qui concerne les traitements actuels des effluents aqueux on peut distinguer les traitements biologiques et les traitements physico-chimiques. Les traitements biologiques sont à privilégier si l'effluent renferme de la matière organique partiellement biodégradable, sinon un traitement physico-chimique sera appliqué. Actuellement on travaille sur le couplage des traitements physico-chimiques et biologiques [3].

I.2. contexte réglementaire des effluent industriel

Le rejet des effluents industriels est strictement encadré et réglementé et afin de contrôler et d'estimer l'évolution des principaux rejets industriels, Une auto-surveillance est donc imposée aux plus gros pollueurs considérant que ces industriels sont responsables du contrôle de la qualité de leurs rejets. Un arrêté préfectoral prescrit la nature et la fréquence des mesures à réaliser par l'exploitant lui-même, tout en suivant les normes de prélèvement et d'analyse des

échantillons. L'exploitant doit s'assurer du bon fonctionnement de ses matériels d'analyse en faisant effectuer périodiquement ces mêmes mesures par un organisme extérieur compétent. L'inspecteur des installations classées peut également procéder à des contrôles inopinés des rejets par un organisme indépendant. Cette auto-surveillance permet à l'industriel de contrôler l'efficacité de ses systèmes de prévention ou de traitement et de réagir rapidement en cas de dérive [4].

Les industriels peuvent choisir parmi trois modes d'épuration pour leurs effluents aqueux :

- le rejet en milieu naturel après traitement par une station d'épuration autonome (interne au site industriel)
- le rejet, après généralement un pré-traitement sur le site industriel, en réseau d'assainissement aboutissant à une station d'épuration collective industrielle ou bien le plus fréquemment urbaine avant rejet en milieu naturel ;
- l'épandage des effluents liquides sur les sols agricoles [5].

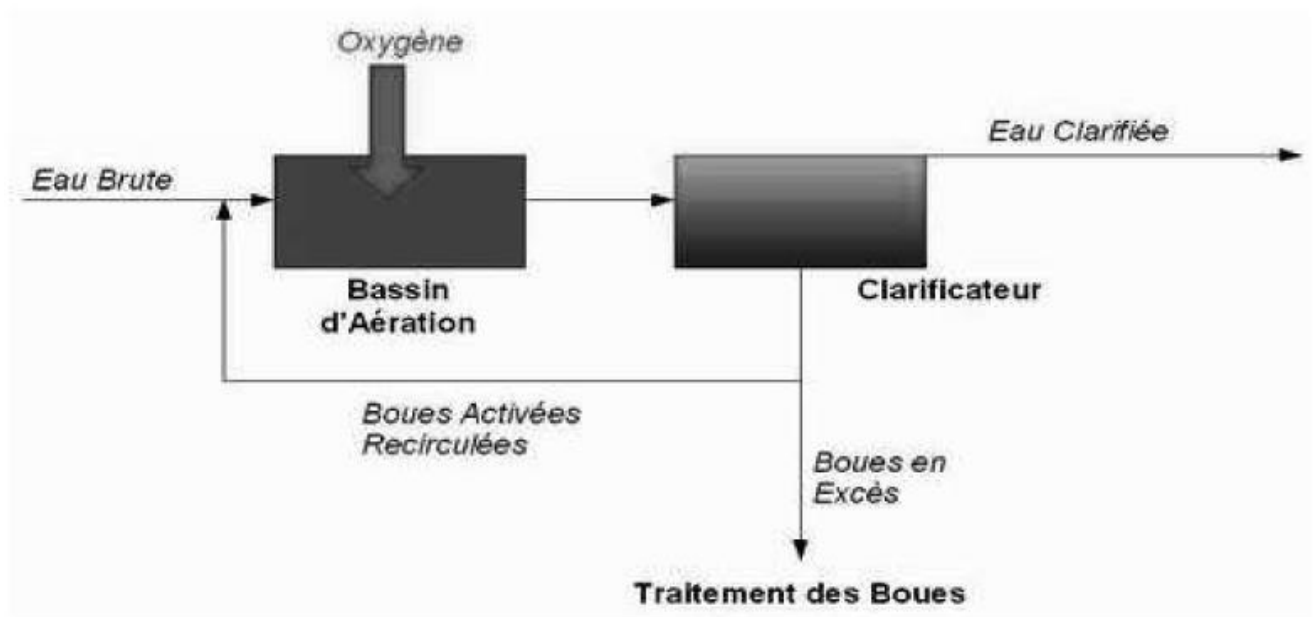


Figure 1 - Schéma simplifié d'une station d'épuration boues activées aérobie

Le rejet en réseau d'assainissement des effluents industriels aboutissant à une station d'épuration collective urbaine est soumis à une autorisation de déversement. En effet d'après le Code de la santé publique, « tout déversement d'eaux usées, autres que domestiques, dans les égouts publics, doit être préalablement autorisé par la collectivité » [6].

La redevance pollution mise en place par la Loi sur l'Eau permet de limiter la pollution des eaux en appliquant le principe de « pollueur-payeur ». Les taux de cette redevance sont fixés par délibération des Agences de l'Eau qui la perçoivent pour l'affecter à leur politique de dépollution des eaux et d'aide aux entreprises. Ce taux diffère selon les Agences. Pour les usages non domestiques comme les industries notamment, le calcul de la redevance est basée sur l'activité et donc sur le type de pollution émise. Les éléments constitutifs de l'assiette de la redevance sont déterminés par une estimation forfaitaire ou bien une mesure réelle. Une prime est affectée aux entreprises qui effectuent un prétraitement de leurs effluents en amont de leur rejet, cependant elle ne couvrira pas complètement la redevance pollution et la différence devra être versée aux Agences) [7].

Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement à deux types d'effluents industriels, les effluents colorés et les effluents de laiteries [8].

I.3.les effluent colorés :

Le monde industriel utilise les colorants dans pratiquement tous les domaines que cela soit en textile et tannerie pour colorer tissus et cuirs, ou bien en agroalimentaire pour colorer gâteaux, bonbons et boissons, ou encore en papeteries, traitement de surface, fabrication d'encres et de peintures... La particularité de ces polluants est que leur rôle de colorant industriel les contraint à ne pas pouvoir facilement perdre leur couleur par dénaturation de leur structure. Les teintures et autres colorations dans divers produits de consommation ne doivent pas perdre de leur éclat et donc les colorants seront synthétisés de manière à pouvoir résister [9].

1.4. 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 [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.

1.5. 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 [13].

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 [14].

I.6. 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 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 au 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 [19].

II.1-Définition du procédé

Un procédé est une méthode, une technique utilisée pour la réalisation d'une tâche. En qualité totale, un procédé est une activité humaine ayant des éléments d'entrées et des éléments de sorties. un procédé de séparation est une technique ou une technologie permettant de transformer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts. Les buts de ce type de procédé peuvent être divers:

- Purification: des impuretés doivent être extraits du composé d'intérêt
- Concentration: élimination d'une partie du solvant
- Fractionnement: séparation d'un mélange complexe en plusieurs mélanges différents.[20]

II.2-Définition solvant/soluté

II.2.1-Solvant

un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. L'eau est le solvant le plus courant. Soluté : pour les solutions liquides, les espèces minoritaires sont appelées solutés. Elles sont dissoutes par le solvant. Par exemple dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration 0,01 mol/l, l'eau est le solvant et les ions sulfate et cuivre sont les solutés.

II.2.2-Soluté

Substance contenue à l'état dissous dans une **solution**. Tout liquide aqueux contenant une ou plusieurs substances chimiques à l'état dissous. **Solution** obtenue par dissolution d'une ou de plusieurs substances médicamenteuses dans un solvant.

II.3-Domaine de filtration membranaire des Procédés membranaire

II.3-1-Osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (l'eau) et arrêtent tous les sels. Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer.
- Le dessalement des eaux saumâtres.
- La production d'eau ultra pure.
- La concentration de solutions (concentration de jus de fruits par exemple).
- La production d'eau de process. Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires [21].

II.3-2-Nanofiltration

Nanofiltration est le terme utilisé pour désigner une nouvelle technique séparative à membranes se situant entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Les applications possibles sont nombreuses :

- La déminéralisation sélective (adoucissement des eaux) ;
- La concentration de composés organiques de faible masse molaire (antibiotiques).
- L'adoucissement des eaux.

II.3-3-Ultrafiltration

Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Les applications sont multiples :

- concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés).
- élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.

II.3-4-Microfiltration (Microfiltration tangentielle)

La microfiltration tangentielle peut être définie comme un procédé de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 µm. Ce procédé permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation. une membrane de microfiltration peut devenir une membrane d'ultrafiltration (1 à 100 nm) ou même d'osmose inverse par suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine [22].

II.4.1-Performances des membranes

II.4.1.a-Perméabilité Elle représente le flux volumique ou massique traversant la membrane par unité de surface membranaire.

II.4.1.b- Resistance Vis à vis la pression, la température et les agents chimiques. Nous notons que la sélectivité et la perméabilité dépendent directement de la pression et de la température. Une membrane, est utilisée toujours dans les limites bien définies de P, T et pH.

II.4.1.c- Durée de vie Chaque membrane a une durée de vie, au delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante (chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...).

II.4.1.d- Taux de conversion

dans le cas des techniques à membrane, l'écoulement du fluide à filtrer peut être continu et tangentiel. La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation :

II.4.1.e- Sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce que la membrane est censée retenir :

Il s'agit de la masse molaire (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée. Cette notion de seuil de coupure n'a pas de sens dans le cas de l'osmose inverse ni microfiltration.

II.4.2-Structure (morphologie)

- les membranes isotropes, elles ont des propriétés structurelles constantes sur toute leur épaisseur;
- les membranes anisotropes, leur structure composite varie de la surface de la membrane vers l'intérieur;
- les membranes liquides.

II.4.3-Matériaux de fabrication (classification des membrane)

II.4.3.a-Membranes organiques

Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques.

II.4.3.b- Membranes minérales ou inorganiques

Ces techniques se sont diffusées plus tardivement que les membranes organiques. Ces membranes sont composées de corps entièrement minéraux (matières céramiques, métal fritté, verre). Leur arrivée a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane. Les membranes dites dynamiques sont fabriquées par l'utilisateur à partir de tubes poreux dont le diamètre des pores est compris entre 0.5 et 5 µm. Certaines de ces membranes peuvent trouver des applications en eaux usées.

II.4.3.c- Membranes composites (organique et anisotrope)

elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organominérales ou minérales; Pour des raisons bien compréhensibles de protection de leur secret de fabrication, les fabricants hésitent à dévoiler avec précision la nature chimique des constituants de leurs membranes et préfèrent en indiquer les principales propriétés en termes :

- de résistance mécanique ;
- d'hydrophilicité ;
- de stabilité chimique.

II.4.3.d- Membranes échangeuses d'ions

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

II.4.3.E-Membrane dense

Le passage des molécules à travers les membranes denses, ne s'effectue pas à partir de chemins continus (comme dans les membranes poreux), mais par sauts transitoires des molécules dans la Technologie Membranaire 10 membrane sous l'effet de l'agitation thermique du réseau qui crée en un endroit et en un moment donné, un site de passage possible.

II.4.3.f-Membrane poreuse

Les membranes poreuses s'apparentent aux filtres courants, les pores étant cependant plus petits. La séparation des molécules en solution se fait donc en fonction de leur taille et de distribution de taille des pores si la membrane est asymétrique.

II.5.1-Différents types de géométrie des modules Les modules supportent les membranes, 4 grands types de modules sont commercialisés :

- a • Les modules tubulaires ;
- b • Les modules fibres creuses ;
- c • Les modules plans ;
- d • Les modules spiralés.

II.5.2- Module tubulaire

• Un module tubulaire contient plusieurs tubes qui peuvent être en série ou en parallèle. L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel. C'est le seul type de module qui peut être nettoyé mécaniquement avec un système de balles de mousse qui raclent les parois des tubes [23].

II.5.3- Module plan

Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples les membranes sont empilées en millefeuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides. La couche sélective étant déposée sur un support, la membrane n'a pas de résistance mécanique lorsque la pression est appliquée en sens inverse.

II.5.4- Module fibres creuses Les fibres creuses sont assemblées en parallèle suivant deux configurations :

*Configuration Int-Ext : comme c'est le cas pour les modules tubulaires, l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres. Il y a écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres.

*Configuration Ext-Int: l'eau circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres. L'écoulement entre les fibres est libre. Dans les deux cas, les membranes sont assemblées en faisceaux et leurs extrémités sont noyées dans des bouchons de colle qui isolent le perméat de l'eau à traiter [24].

Un module industriel peut-être constitué de dizaines de milliers de fibres. Les fibres creuses supportent des rétrolavages. L'écoulement à l'intérieur des fibres creuses est, selon toutes probabilités [24].

II.5.5- Modules spirales

Au sein des modules spirales, une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux. Membranes composées d'un matériau organique. Elles sont très

utilisées pour la nanofiltration. Les modules sont composés d'un tube sur lequel sont enroulés successivement une membrane, une grille fine, une autre membrane et une grille plus grossière.

II.5.6- Choix d'un module

Le choix d'un module se fait sur la base de :

- le régime d'écoulement permettant de minimiser les phénomènes de polarisation de la concentration en régime laminaire et turbulent.
- la compacité (exprimée par le rapport de la surface filtrante au volume du module). -la facilité de démontage et de remplacement (en cas de nécessité).
- la facilité de nettoyage.
- l'adaptation au produit à traiter (nécessité du prétraitement) [25].

II.6.1- La polarisation de concentration (accumulation de matière réversible à la surface entraînant une contre pression osmotique) pendant une opération de filtration, les particules présentes dans la suspension se concentrent à l'interface membrane/suspension ou dépôt/suspension sous forme dispersée et exercent une contre pression osmotique opposée à la force de séparation. Cette résistance au transfert est réversible par une simple relaxation de la force de séparation, c'est-à-dire par une purge du compartiment rétentat lorsque l'on fonctionne en mode frontal.

II.6.2- Le dépôt (Dépôt irréversible de matière à la surface de la membrane) lors de la filtration, la concentration à la surface de la membrane peut augmenter jusqu'à provoquer la déstabilisation des particules en une phase condensée (sous forme d'un gel ou d'un dépôt cohésif), induisant ainsi une résistance hydraulique additionnelle à celle de la membrane. Cette contribution à la résistance ne peut être éliminée que par un rétrolavage (inversion momentanée du sens d'écoulement au travers de la membrane).

II.6.3- Le blocage de pores (blocage mécanique de pore par des particules dans la membrane) il s'agit de l'intrusion de particules de tailles inférieures ou égales à celle des pores, qui entraîne donc une diminution de la surface de passage. Un rétrolavage mettant en œuvre une pression sensiblement supérieure à la pression de filtration est nécessaire.

II.6.4- L'adsorption (adsorption de molécules ou macromolécules présentant une affinité chimique avec le matériau membranaire)

elle résulte d'interactions physico-chimiques entre les composés présents dans l'eau brute et la membrane. L'utilisation de nettoyage chimique est alors nécessaire pour éliminer cette contribution [25].

Diverses études ont montré que le colmatage et son irréversibilité sont des phénomènes complexes dépendant de la membrane, des caractéristiques de la suspension à traiter, et des paramètres opératoires. Un objectif primordial pour améliorer les opérations de séparation est d'être capable de définir simplement et rapidement les paramètres opératoires permettant de mener une opération durable, c'est-à-dire une filtration durant laquelle le colmatage – et par là même, la consommation énergétique qui lui est associée – est réduit à son minimum. C'est dans ce cadre que le concept de flux critique a été développé pour décrire les conditions en dessous desquelles on n'observe pas de diminution de perméabilité irréversible (par une baisse de pression) en filtration tangentielle [26].

II.7- Prétraitement: filtration, coagulation-floculation

Si l'on veut éviter des dépôts de matières en suspension sur les membranes, il est souhaitable d'effectuer une filtration convenable du liquide à traiter. Dans certains cas de particules colloïdales, la filtration peut ne pas être suffisante. Une coagulation-floculation préalable peut parfois être nécessaire.

II.8- Moyens d'élimination des dépôts

II.8.1- Nettoyage par contre-pression Cette procédure, appelée en anglais back flushing, consiste à employer une pression dirigée du circuit de perméat vers le circuit de concentrat. Un volume contrôlé de perméat traverse la membrane en sens inverse et, dans de nombreux cas, élimine une partie des dépôts. L'efficacité de ce nettoyage dépend beaucoup d'une part du type de dépôt, et d'autre part, de la fréquence et de l'amplitude des impulsions de la pression appliquée à contre-courant. Il faut noter que cette procédure ne peut être utilisée que lorsqu'il y a une bonne liaison mécanique entre la membrane et son support. C'est le cas en particulier des membranes minérales et de certaines membranes fibres creuses.

II.8.2- Nettoyage chimique

Même avec un prétraitement bien conçu et des conditions opératoires convenablement choisies, on constate, dans la plupart des cas, un colmatage progressif des membranes au cours du temps. Le nettoyage chimique est presque toujours nécessaire si l'on veut que l'installation fonctionne suivant ses performances nominales.

- i) Fréquence de nettoyage :
- ii) La décision d'effectuer un nettoyage chimique d'un module d'osmose inverse ou d'ultrafiltration peut être liée:
- iii) - soit à la valeur maximale de la perte de charge que l'on impose de ne pas dépasser.
- iv) - soit à la valeur du débit de perméat correspondant à une diminution de 20 à 25% du débit nominal.

- v) - soit à un programme de nettoyage systématique prédéterminé dans les cas où l'on a une installation importante qui comporte un nombre élevé de modules. On peut ainsi avoir une partie des modules en cours de nettoyage tandis que le reste assure la production.
- vi) ii) Solutions de nettoyage :
- vii) Le choix des solutions de nettoyage dépend, d'une part, de la nature des dépôts qui sont à l'origine du colmatage et, d'autre part, de la nature des membranes: il faut en effet dissoudre les dépôts sans détériorer ces dernières. On comprend dans ces conditions que chaque fournisseur de membranes préconise pour chaque cas une solution de nettoyage fonction de la nature de la membrane et de la nature du dépôt. Les solutions généralement employées sont présentées dans le tableau suivant reviendra à l'utilisateur de s'assurer qu'elles sont compatibles avec la membrane à nettoyer.

II.9-Paramètres de performance et limites

II.9.1-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.9.2-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.9.3-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 [27].

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

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.9.4-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

II.9.5-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.10.-Phénomènes Limitant le Transfert de Matière

II.10.1- 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 [28], sur les indicateurs de colmatage [29] ou sur les mécanismes de colmatage [30].

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 [31, 32, 31].

- 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 [32, 33] 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 [34].
- Par adsorption (figure II-5-c): l'adsorption est un phénomène irréversible dû 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 .

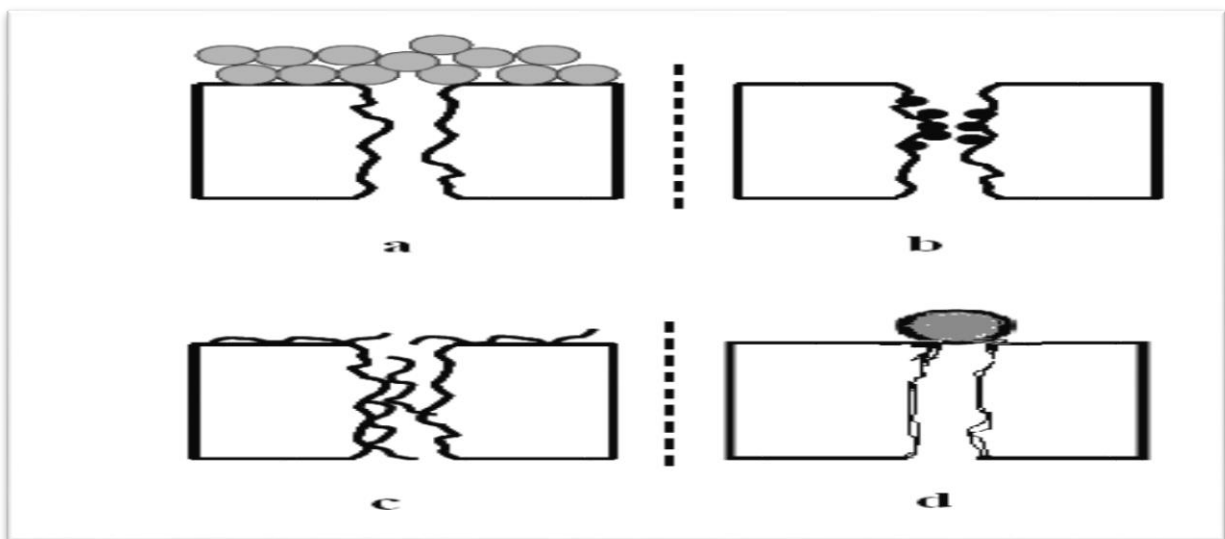


Figure II - 5. Différentes formes de colmatage (a)- formation d'un gâteau, (b)- bouchage des pores, (c)- adsorption, (d)- blocage des pores

III.1. Paramètres de filtration

La filtration des effluents liquides est tangentielle sous un intervalle de pression de 0.5 à 3,5 bar. Les solutions d'alimentation sont une eau de robinet, les colorants et les rejets liquides. Le volume de perméat récupéré mesuré est soumis à des analyses d'investigation durant des intervalles de temps de 5 minutes durant une heure et trente minutes.

Le flux de perméat est donné par la relation suivante : $J_P = Q_P / S$

Avec:

J_P : le flux de perméat (L/hm²).

Q_P : le débit de perméat (L/h).

S: la section (m²).

10⁻³

III.1.1. Flux en fonction de la pression

Le traitement des effluents liquides a été établie afin d'évaluer l'efficacité de la membrane. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane (figure III.1).

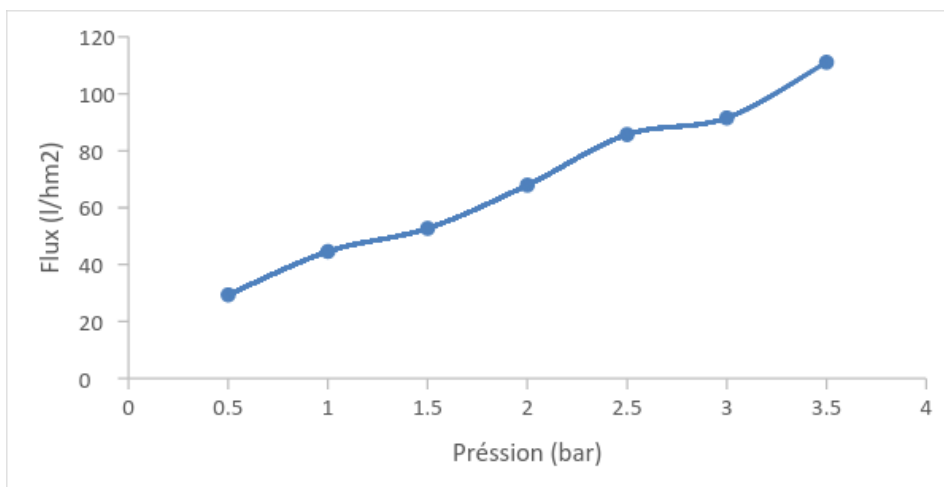


Figure III.1. Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression

On observe que le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la pression. Le flux du perméat de l'eau de robinet à travers la membrane passe aux alentours de 29 L/h.m² à 0.5 bar, par contre il est vers 111 L/h.m² à une pression de 3.5 bar.

III.1.2. Flux en fonction du temps

L'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps est représenté par la figure III.2.

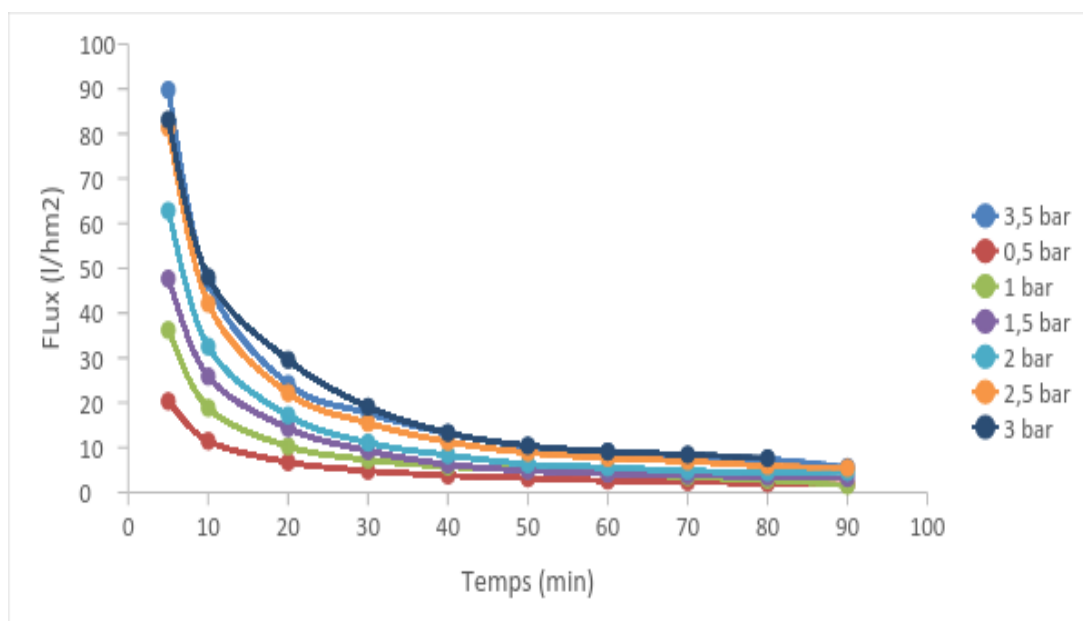


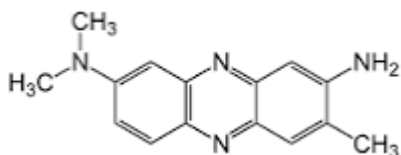
Figure III.2. Evolution du flux en fonction du temps.

On remarque que le flux de l'eau de robinet diminue en fonction du temps durant les 5 min, puis il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. Cette diminution due à la formation de la couche polarisante au niveau de la surface filtrante.

III.2.3. Etude du colorant (Rouge neutre)

Le colorant étudié est le rouge neutre dont les caractéristiques sont les suivantes :

Rouge neutre



Structure de rouge neutre

- Formule : $C_{15}H_{17}ClN_4$
- Masse molaire : 288,78 g/mol
- Absorption maximal 544nm
- Modèle de structure : neutre

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. La solution du colorant (Rouge Neutre) est analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 544nm. Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés graphiquement sur la figure suivante :

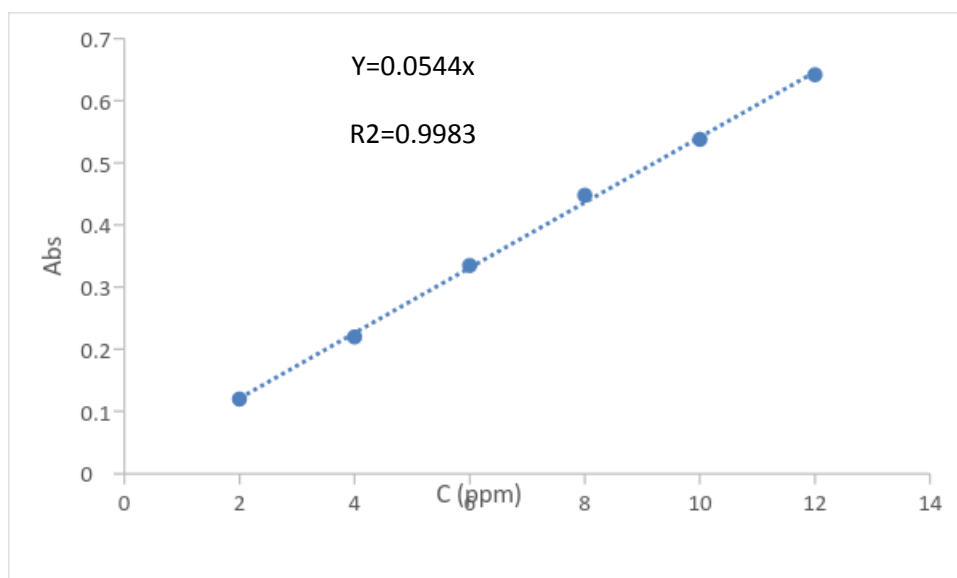


Figure III.16. Courbe d'étalonnage rouge neutre ($\lambda_{\text{max}} = 544\text{nm}$)

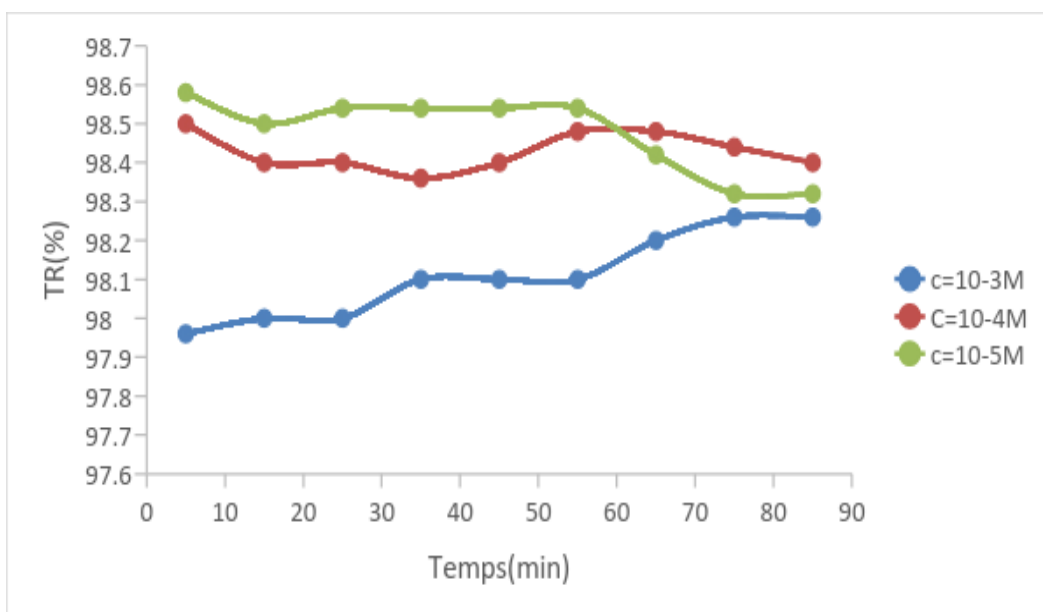
On constate que la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du colorant est linéaire. Pour le rouge neutre ($A=0,0544*C$) avec un coefficient de régression supérieur $R^2=0.99$, Ceci peut être considéré comme un bon ajustement. L'équation est utilisée pour calculer les concentrations des solutions inconnues du perméat.

III.1.3. Taux de rétention des colorants

Le traitement de la solution colorée du rouge neutre à différentes concentrations est réalisé sur des membranes en céramiques sous une pression 3,5 bar.

3- Rouge Neutre

Le traitement d'une solution colorée neutre rouge neutre en fonction du temps a donné les résultats représentés par la figure IV.11.



La figure III.11. Variation de la rétention de rouge neutre en fonction du temps.

Le taux de rétention de rouge neutre est d'environ 98% pour les différentes concentrations $10^{-3}M$, $10^{-4}M$ et $10^{-5}M$ du colorant. L'effet de charge n'a pas un effet important sur la rétention.

III.1.4. Etudes pH du rouge neutre

3-pH des colorants (Rouge neutre)

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure III.5

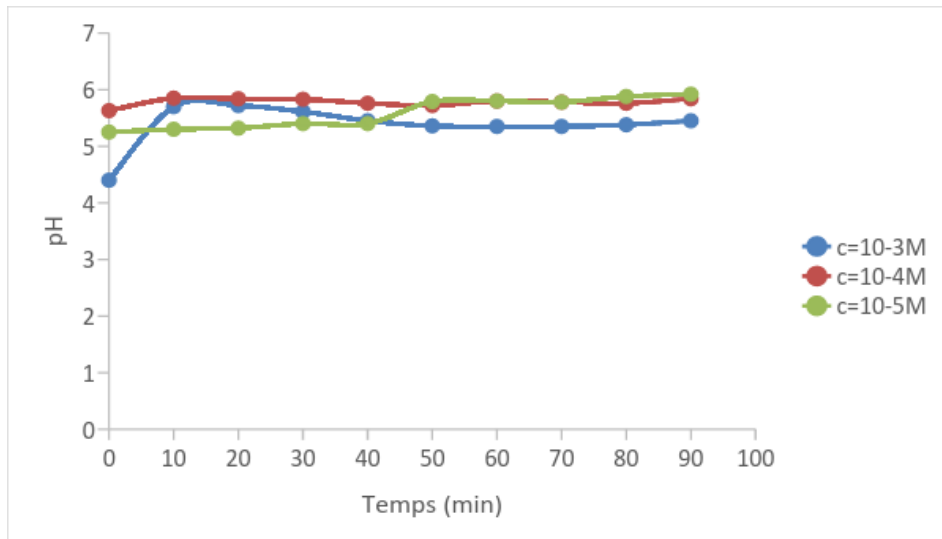


Figure III.5. Variation de pH du rouge neutre en fonction du temps

On observe une augmentation de pH dès le début de filtration pour concentration 10^{-3} M jusqu'à atteindre une valeur d'environ 5,8 puis il se stabilise. Par contre, le pH pour les deux concentrations 10^{-4} M et 10^{-5} M, il est stable durant toute la période de traitement.

III.1.5. Etude de la conductivité

3- Conductivité du colorant (Rouge Neutre)

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure IV.8 suivante :

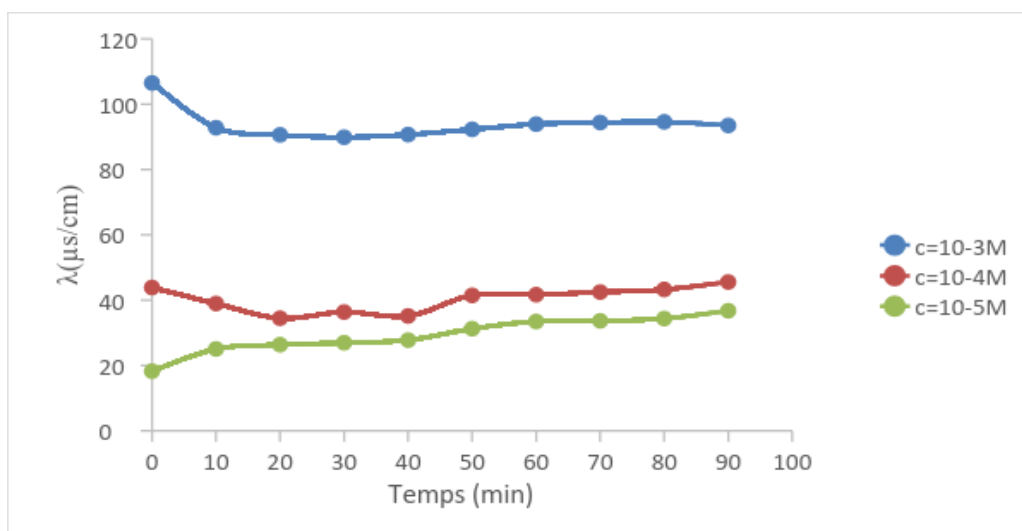


Figure III.8. Variation de Conductivité du rouge neutre en fonction du temps

Il est possible de remarquer que, la conductivité de la solution du rouge neutre de concentration 10^{-3} M diminue durant les premières 10 min puis il demeure stable jusqu'à la fin de l'expérience. Tandis

que, on note une nette augmentation de la conductivité de la solution colorée de concentration 10^{-4} M et 10^{-5} M. elle est d'environ $25 \mu\text{s/cm}$ pour une concentration de 10^{-5} M et $36 \mu\text{s/cm}$ pour une concentration de 10^{-4} M.

III.2. Tests de filtration (modification membrane)

III.2.1 Flux en fonction de la pression

Après la modification membrane, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane est représentée par la figure III.12.

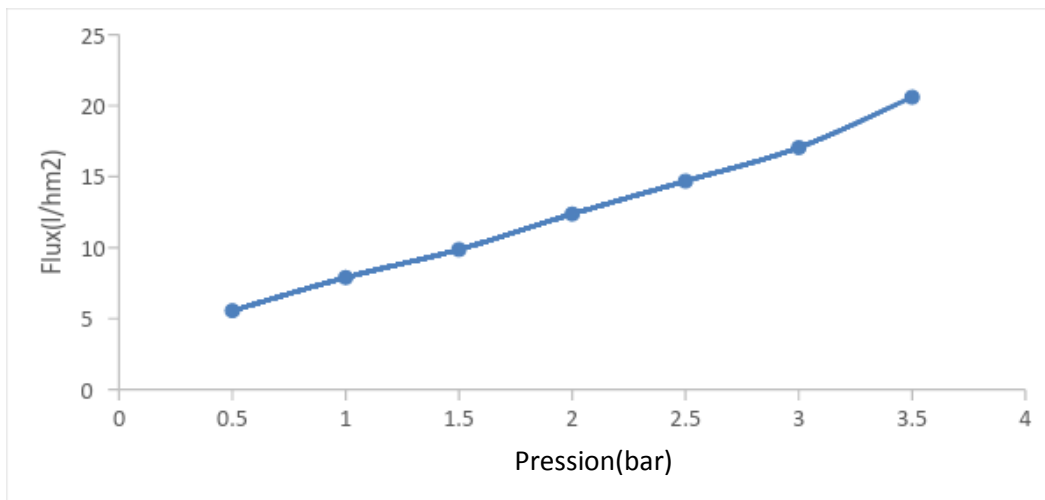


Figure III.12. Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression

On observe que le flux du perméat de l'eau de robinet augmente d'une façon croissante avec l'augmentation de la pression. On remarque que, le flux de la membrane engobée est moins important que la membrane modifiée. Ceci est dû au rétrécissement de la taille des pores.

III.2.2. Flux en fonction du temps

L'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps est donnée par la figure III.13.

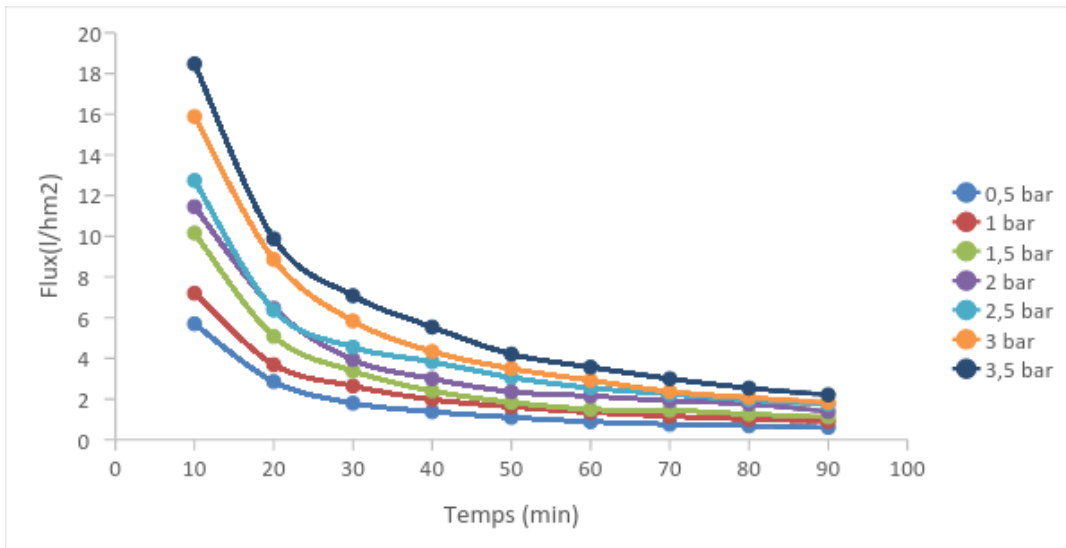


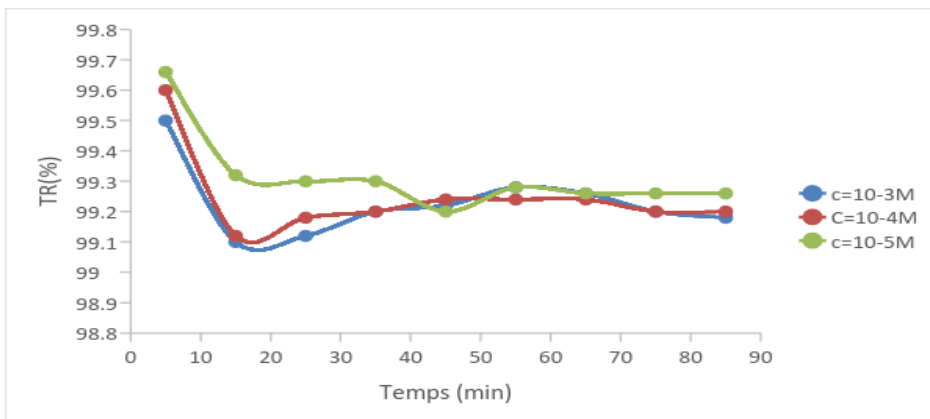
Figure III.13. Evolution du flux en fonction du temps.

On constate que le flux de l'eau de robinet diminue en fonction du temps après 5min de filtration puis il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience.

III.2.4. Taux de rétention des colorants

3-Rouge Neutre

La figure III.19 donne la variation de la rétention du rouge neutre en fonction du temps.



La figure III.19. Variation de taux de rétention de rouge neutre en fonction du temps.

Le taux de rétention du rouge neutre est remarquable. Il est presque 100% pour toutes les concentrations (10-3 M et 10-4 M et 10- 5 M) du rouge neutre durant le traitement. La modification a donné une couche filtrante microporeuse d'une porosité extrêmement important.

III.2.5. pH du colorant

3- pH du Rouge Neutre

La variation du pH des perméats du rouge neutre en fonction du temps est représentée par la figure III.22

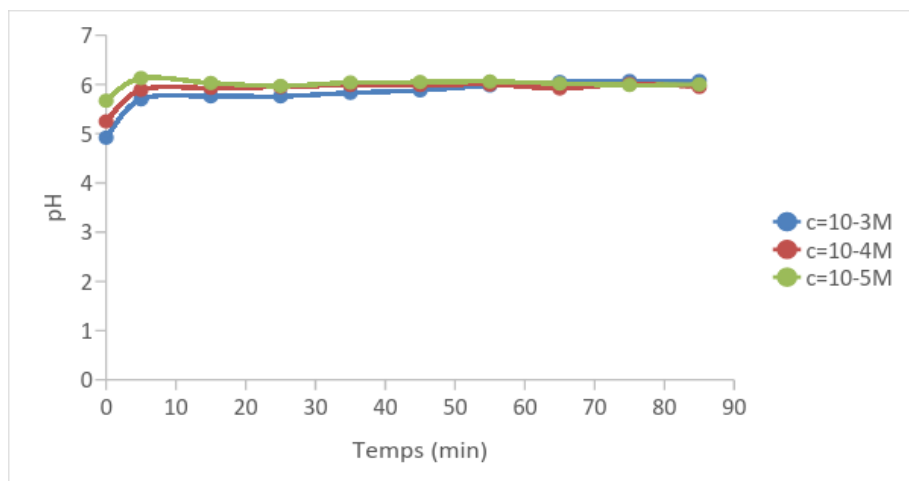


Figure III.22. Variation de pH des colorants en fonction du temps

La même allure des courbes est observée pour le pH des différentes concentrations du rouge neutre. Une augmentation du pH pour tous les concentrations du rouge neutre durant les premières 5 minutes puis une stabilisation de pH jusqu'à fin expérience.

III.2.6. Etude de la conductivité des colorants

3- Conductivité du Rouge Neutre

L'évolution de la conductivité du colorant est donnée par la figure III.25 suivante :

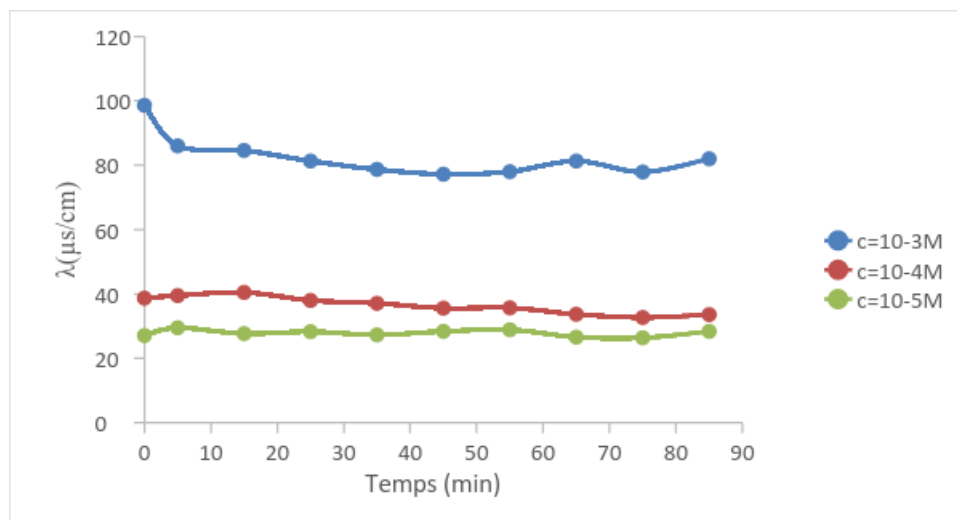


Figure III.25. Variation de la conductivité du colorant en fonction du temps

La variation de la conductivité est similaire pour toutes les concentrations du colorant. En effet la variation des concentrations initiales n'influe pas trop sur le comportement général de la conductivité.

III.2.7. 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, et les matières en suspension 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 demande chimique en oxygène (DCO) ne peut dans la plupart des cas être rejeté en milieu naturel. 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 : labo d'université, usine de coca, usine de grésil, lait

Tableau III.1. Caractéristique des rejets filtrés

Rejets	pH	Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	DCO (mg/l)
Rejet de labo	7,37	7250	5760
Rejet de coca	5,93	910	2880
Rejet de grésil	6,48	1909	6720
Rejet de lait	7,09	1337	8520

III.2.7.1. Etude du flux des rejets

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

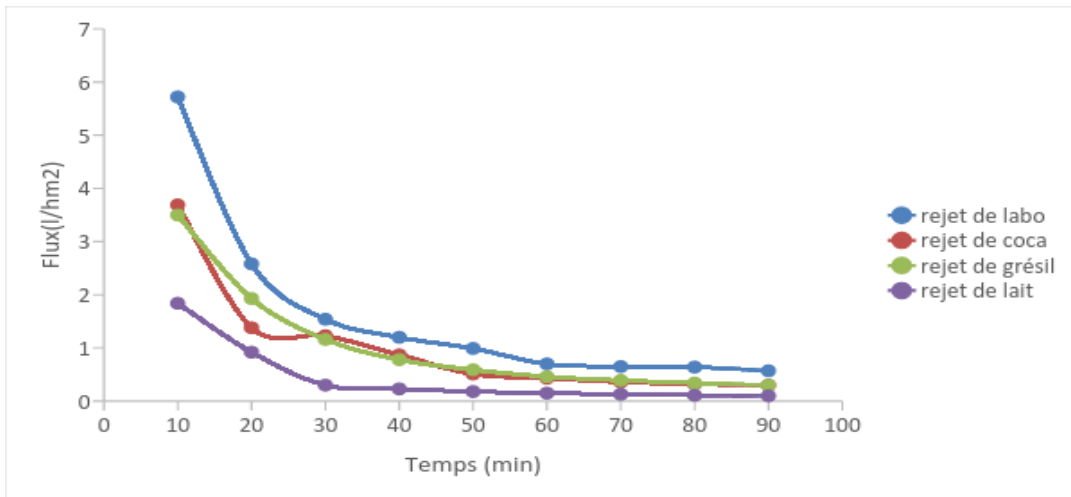


Figure III.26. Variation du flux des rejets industriels en fonction du temps

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.

III.2.7.2. Etude du pH des rejets

Variation du pH des rejets industriels en fonction du temps de filtration est donnée par la figure IV.26

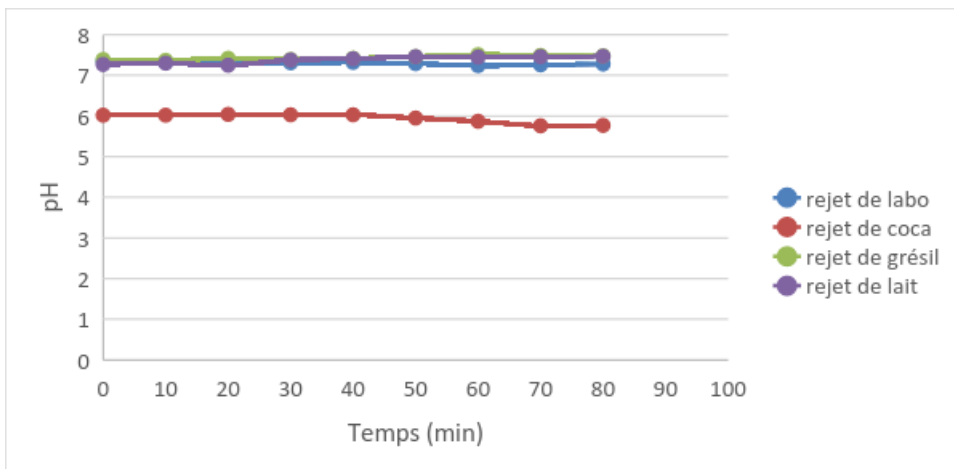


Figure III.26. Evolution du pH des rejets industriels en fonction du temps

On observe que généralement, le pH est stable durant le temps de traitement pour les rejets labo, rejet grésil et le rejet du lait. Cette augmentation du pH confirme des interactions entre les électrolytes et les interfaces membranaires. Par contre, le pH du rejet du coca diminue après une heure de traitement.

III.2.7.3. Etude du Conductivité des rejets

La figure III.27 donne la variation de la Conductivité des rejets en fonction du temps

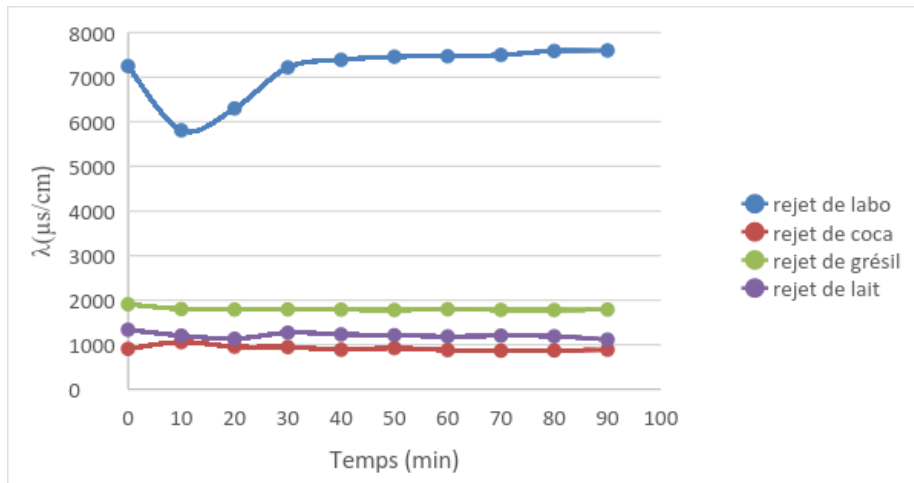


Figure III.27. Evolution de la Conductivité des rejets en fonction du temps

On remarque que la conductivité des solutions du rejet grésil, le rejet du lait et le rejet du coca est stable jusqu' la fin de l'expérience. Tandis que, celle du rejet du laboratoire est aux alentours de 7200μs/cm.

III.2.7.4. Réduction de la DCO

Les traitements des rejets est réalisée sur un pilote de filtration à une pression 3,5 bar, en utilisant les membranes tubulaire. Les résultants sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.2. Evolution du DCO des rejets industriels en fonction du temps

Temps	DCO (ppm)			
	Rejet de labo	Rejet de coca	Rejet de grésil	Rejet de lait
20	1680	1200	2880	3600
40	1440	1440	3120	3360
60	1200	1200	3600	3960
80	1200	960	3840	3840

La figure III.28 montre la variation de la DCO en fonction du temps de traitement.

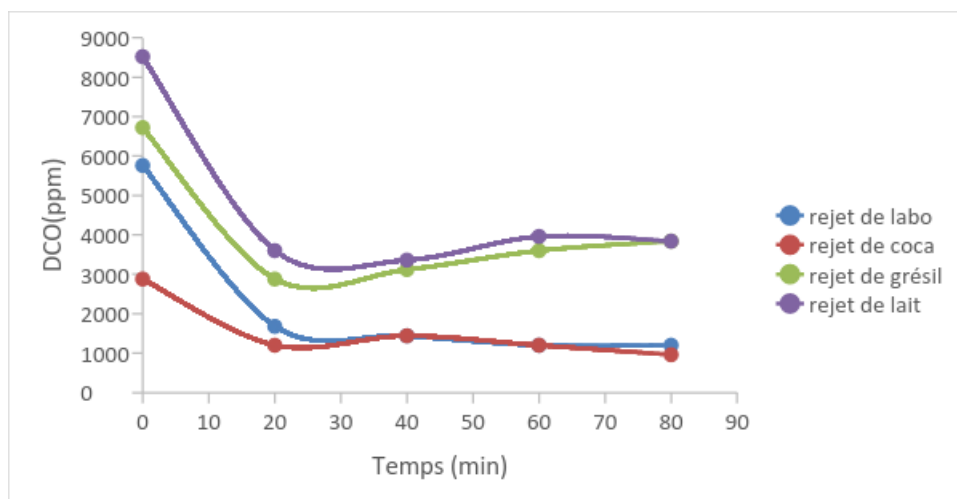


Figure III.28. Evolution du DCO des rejets industriels en fonction du temps

On observe que la DCO diminue en fonction du temps durant la période de traitement des quatre rejets. On note malgré le traitement les valeurs de la demande chimique en oxygène restent au-dessus des valeurs admissibles (120mg/L).

CONCLUSION

Les effluents industriels sont de nature très variable et la législation est très sévère en termes de rejet dans le milieu naturel. Certains procédés industriels produisent des eaux dont les caractéristiques permettent des traitements connus tel que le traitement boues activées. Mais parfois les traitements conventionnels ne suffisent pas, il faut alors coupler plusieurs procédés de traitement. Les coûts d'exploitation de ces unités de traitement est loin d'être négligeable d'autant plus qu'il faut souvent traiter les sous-produits. C'est le prix à payer non seulement pour réhabiliter les processus industriels en matière environnemental mais aussi tout simplement pour contribuer à la préservation de l'environnement 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.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Agroalimentaire, Rapport d'activité de l'Association Nationale des Industries Agroalimentaires, [http:// www. ania. net/ ania/ ressources](http://www.ania.net/ania/ressources), 2007.
- [2] A. Berger et E. Levra, Rapport sur la filière française, comité permanent de coordinations des inspections, Conseil général du Génie rural, des eaux et des Forêts, Conseil général Vétérinaire, Inspection Générale de l'agriculture, Paris, 2004
- [3] S. Brossillon et H. Djelal et N. Merienne et A. Amrane , Traitement de colorants azoïques par une technologie innovante :couplage photocatalyse–biodégradation Réc. Progr. Génie des Procédés, 2007, 96, 1-8.
- [4] D.Bretagne, La prévention des eaux, les rejets dans l'eau , www.limousin.drire.gouv.fr/environnement/etatanv2004/prevention-pollution-eaux.htm , 2005.
- [5] F. Carta-Escobar et J. Pereda-marin, P. Alvarez-Mateos, F. Romero-Guzman, M.M. Duran-Barrantes et F. Barriga-Mateos, Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime. Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations, Biochemica Engineering Journal, 2004,p 21, 183-191.
- [6] D. Deepak et K.V. Anand et R. Bhargarva , Biodegradation kinetics of metal cutting oil : evaluation of kinetic parameters, Chemical engineering journal , 1994,p56, 91-96.
- [7] M. Chander et D. S. Arora, Evaluation of some white-rot fungi for their potential to decolourise industrial dyes , Dyes and pigments, 2007, p72, 192-198.
- [8] M. Kacprzak et E. Neczaj et E. Okoniewska , The comparative mycological analysis of wastewater and sewage sludges from selected wastewater treatment plants , Desalination, 2005, p185, 363-370.
- [9] K. Kumari et T. E. Abraham 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast , Journal of Bioresource Technology, 2007,p 98, 1704-1710.
- [10] K. Mehdjoubi et M.Belmimouni , Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités, Université de Tlemcen, 2010
- [11] F. Ramade , Dictionnaire encyclopédique des pollutions , Editions Ediscience International, Paris, 2000 , p110.

- [12] T. lacoue-labarthe, Incorporation des métaux dans les oeufs de laseiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin, 2007, p200 .
- [13] D. belanger, 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,p67.
- [14] jica. matet. onned, Compte rendu du séminaire Conjoint Algérie Japon pour une gestion efficace de l'Environnement, Alger, du 21 au 22 avril 2008,p102 .
- [15] FAO, L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, 2003, p65.
- [16] FAO, L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, 2003, p65.
- [17] J.R. Vaillant, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Ed. Eyrolles. Paris, 1974, p413.
- [18] R. Desjardins , Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, 1997, p303.
- [(19] F. edline . L'épuration physico-chimique des eaux.3eme édition. Ed.cebedoc, Paris, 1996, p283.
- [20] A. maurel, Considérations théoriques, Techniques de l'ingénieurs Osmose Inverse, J2 790, 1988,p1-23.
- [21] Technologie, Manuel du cours en tensif sur 'techniques à membranes et dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres : principes et état de l'art, Tunis, 23-27 Février 2004.
- [22] conception, paramètres de fonctionnement et simulation numérique; Thèse de Doctorat en Sciences Physiques, Ecole Nationale Polytechnique , Alger, 2007
- [23] Aptel et Buckley et Buisson et al, Techniques de l'ingénieurs, 1998, 1996. 1988, J2 790, p.1-23.
- [24] Les membranes : point sur les évolutions d'un outil incontournable en production d'eau potable, L'eau, l'industrie, les nuisances, Categories of membrane operations, chapitre 2 du livre Water Treatment MembraneProcesses, AWWA-Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, New York, NY, p 42-47.

- [25] Y. Bessière et P. Bacchin et N. Abidine, Evaluation du colmatage de fibres creuses en mode frontal : détermination des conditions critiques pour un fonctionnement durable, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92 – 2005, p1-8.
- [26] A. Maurel, *Osmose Inverse: Technologie, Manuel du cours en tensif sur 'techniques à membranes et dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres : principes et état de l'art*, Keith Scott. and Justo Lobato, Determination of a Mass-Transfer Coefficient Using the Limiting Current Technique, *Chem. Educator*, 2002, Tunis 23-27 Février 2004, p214-219.
- [27] Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, in *Techniques de l'Ingénieur*, p 1-24.
- [28] J.C. Schippers et J. Verdouw, The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*, 1980, p32, 137-148.
- [29] J. Schaep et B.V.D. Bruggen et C. Vandecasteele et D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Sep. Purif. Technol*, 1998, p155-162.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] M. Manttari et L. Puro et J. Nuortila-Jokinen et M. Nystrom, Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 2000, p1-17.
- [33] A. I. Schafer et A. G. Fane et T. D. Waite, Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination* 118, 1998, p109-122.
- [34] M. C. Amiri et M. Samiei, Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling, *Desalination* 207, 2007, p361.