



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**  
**Département de Chimie**  
**Filière : Chimie**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie  
Option : **Analyses Spectrales en Chimie**

THEME :

*Traitement des eaux usées par membranes greffés*

Etudiant(e) : **TORKI Mohammed**

Encadrant(e) : **Pr.BELOUATEK Aissa**

Année Universitaire 2017-2018



# *Remerciement*

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre Dieu, notre créateur, pour le courage et la force qu'il nous a donné pour effectuer ce travail.*

*Tous mes remerciements à mon Encadreur Mr. Belouatek Aissa. Pour avoir accepté de suivre cette étude. Ainsi que tous les enseignants du département de chimie, qui nous ont accompagnés tout le long de cette formation.*

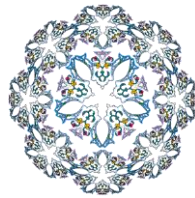
*Nous remercions aussi toute l'équipe du laboratoire d'INES à l'université d'Abdelhamid Ben Badis Mostaganem pour ces précieuses orientations.*



## *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail : A ceux qui m'ont encouragé et soutenue moralement et matériellement pendant les moments les plus difficiles et durant toute ma vie.*

*Ma très chère mère*



*Mon très cher père*



*A mes chers frères Kader , Kadour, Lakhder et Sid Ahmed*

*A mes chères sœurs et leurs familles*

*Et surtout les petites*

*Abd Allah, Anfel , Raouther, Mamer , Ayoub,*

*Bilel , et Fassine.*

*A tous mes amis surtout Salah , Med, Nabil, Midani et Oussama*

*A tous mes collègues d'Université d'Abdelhamid ben Badis Mostaganem.*

*A tout le monde qui me connaît.*

*Sans oublier à rendre un grand hommage à ma*

*et mes Grands-parents*

## Liste des tableaux

*Tableau I-1 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires...24*

**Tableaux IV.1.**variation de la dco en fonction de temps pour les trois rejets...50

## Liste des figures

Figure 1. Etapes des traitements des eaux usées .....	13
Figure II-2 : procédé de séparation membranaire tangentiel.....	15
Figure II-3: Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.....	17
Figure II. 4. Description des différents types de membrane.....	19
Figure II .5. Filtration frontale et tangentielle à travers une membrane.....	24
Figure II - 6. Différentes formes de colmatage (a)- formation d'un gâteau, (b)- bouchage des pores, (c)- adsorption, (d)- blocage des pores.....	27
Figure III.1. Boucle de filtration .....	30
Figure IV.1. Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression ...	35
Figure IV.2. Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction du temps.....	36
Figure IV.3. Droite d'étalonnage du rouge Congo ( $\lambda_{\max}= 500\text{nm}$ ) .....	38
Figure IV.4. Variation du taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps .....	39
Figure IV.6. Variation de taux de rétention de jaune supranol en fonction du temps .....	40
Figure IV.7. Droite d'étalonnage rouge neutre ( $\lambda_{\max}= 544\text{nm}$ ) .....	40
Figure IV.8. Variation du pH de rouge Congo en fonction du temps.....	41
Figure IV.9. variation du pH du jaune Supranol en fonction du temps.....	42
Figure IV.10. Variation du pH des colorants en fonction du temps.....	42
Figure IV.11. Variation de Conductivité du Rouge Congo en fonction du temps.....	43
Figure IV.12. Variation de Conductivité des colorants en fonction du temps .....	43
Figure IV.13. Variation de Conductivité des colorants en fonction du temps .....	44
Figure IV.14. Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression ..	44
Figure IV.15. Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction du temps .....	45
Figure IV.16. Variation de taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps .....	45
Figure IV.17. Variation de taux de rétention de jaune supranol en fonction du temps .....	46
Figure IV.18. Variation de taux de rétention de rouge neutre en fonction du temps .....	46
Figure IV.19. Variation de pH des colorants en fonction du temps.....	47
Figure IV.20. Variation de pH jaune Supranol en fonction du temps .....	48
Figure IV.21. Variation de pH des colorants en fonction du temps .....	48
Figure IV.22. Variation de Conductivité du Rouge Congo en fonction du temps .....	49
Figure IV.23. Variation de la conductivité du Jaune Supranol en fonction du temps .....	49
Figure IV.24. Variation de Conductivité du Rouge Neutre en fonction du temps .....	50

# SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## ***Chapitre I : Généralités sur pollution de l'eau***

<i>I.1. Généralités sur Les pollutions de l'eau</i> .....	6
<i>I.2. Généralités sur les eaux usées</i> .....	6
<i>I.2.1. Origine des eaux usées</i> .....	6
<i>I.2.2. Origine industrielle</i> .....	6
<i>I.2.3. Origine domestique</i> .....	7
<i>I.2.4. Origine agricole</i> .....	7
<i>I.2.5. Origine pluviales</i> .....	7
<i>I.3. Facteurs influençant la pollution</i> .....	8
<i>I.3.1. Facteurs Physiques</i> .....	8
<i>I.3.1.1. Température</i> .....	8
<i>I.3.1.2. Matière en suspension (MES)</i> .....	8
<i>I.3.2. Facteurs Chimiques</i> .....	8
<i>I.3.2.1. Potentiel Hydrogène (pH)</i> .....	8
<i>I.3.2.2. Conductivité</i> .....	8
<i>I.3.2.3. Oxygène Dissous</i> .....	9
<i>I.3.2.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO)</i> .....	9
<i>I.3.2.5. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)</i> .....	9
<i>I.4. Variabilité des pollutions</i> .....	9
<i>I.5. Généralités sur les colorants</i> .....	11
<i>I.6. Généralités sur les métaux lourds</i> .....	11
<i>I.7. Traitement des eaux usées</i> .....	12

## ***Chapitre 2 : Procèdes Membranaires***

<i>II.1 Généralités sur les membranes</i> .....	14
<i>II.1.1 Définition</i> .....	14
<i>II.2 Préparation des membranes</i> .....	15
<i>II.3 Classification des membranes</i> .....	16
<i>II.3.1 Membranes minérales (ou inorganique)</i> .....	16
<i>II.3.2 Membranes organiques</i> .....	16

<i>II.3.3 Membranes composites</i> .....	17
<i>II.3.4 Membranes échangeuses d'ions (MEI)</i> .....	17
<i>II.3.5. Membranes poreuses</i> .....	18
<i>II.3.6. Membranes denses</i> .....	18
<i>II.3.7. Membranes anisotropes (ou asymétriques)</i> .....	18
<i>II.3.8. Membranes à charge électrique</i> .....	19
<i>II.4. Classification des Membranes</i> .....	20
<i>II.4.1. Caractéristiques selon la nature physiques</i> .....	20
<i>II.4.2. Porosité membranaire</i> .....	20
<i>II.4.3. Perméabilité membranaire</i> .....	20
<i>II.5. Domaines de filtration des procédés membranaires</i> .....	21
<i>II.5. 1. Microfiltration (MF)</i> .....	21
<i>II.5. 2. Ultrafiltration (UF)</i> .....	22
<i>II.5. 3. Nanofiltration (NF)</i> .....	22
<i>II.5. 4. Osmose inverse (OI)</i> .....	23
<i>II.6. Définition techniques à flux tangentiel / flux frontale</i> .....	24
<i>II.7. Grandeurs Usuelles</i> .....	25
<i>II.8. Paramètres de performance et limites</i> .....	25
<i>II.8.1. Seuil de coupure (MWC0).</i> .....	25
<i>II.8.2. Perméabilité d'une Membrane (A)</i> .....	25
<i>II.8.3. Taux de rejet</i> .....	25
<i>II.8.4. Taux de conversion</i> .....	26
<i>II.8.5. Facteur de concentration volumique</i> .....	26
<i>II.9. Phénomènes Limitant le Transfert de Matière</i> .....	26
<i>II.9.1. Colmatage</i> .....	26
<i>II.9.2. Phénomène de polarisation de concentration</i> .....	27

### **Chapitre III : Matériels et méthodes**

<i>III.1. Membrane de filtration</i> .....	28
<i>III.1.1. Propriétés des membranes en céramique</i> .....	28
<i>III.2. Boucle de filtration</i> .....	28

<i>III.3. Rejets liquides</i> .....	30
<i>III.4. Paramètres des rejets</i> .....	30
<i>III.4.1. pH</i> .....	30
<i>III.4.2. Conductivité</i> .....	30
<i>III.4.3. TDS(solides totaux dissous)</i> .....	31
<i>III.4.4. la salinité</i> .....	31
<i>III.4.5. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)</i> .....	31
<i>III.4.5.1. Méthode par bichromate de potassium</i> .....	31
<i>III.4.6. Spectrophotométrie UV-visible</i> .....	33

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

<i>IV.1. Paramètres de filtration</i> .....	35
<i>IV.1.1. Flux de perméat</i> .....	35
<i>IV.1.1. Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression</i> .....	35
<i>IV.1.2. Flux de perméat de l'eau en fonction du temps</i> .....	35
<i>IV.1.3. Etudes des colorants</i> .....	36
<i>IV.1.3.1 Taux de rétention des solutions de colorants</i> .....	38
1- <i>Rouge Congo</i> .....	38
2- <i>Jaune Supranol</i> .....	39
3- <i>Rouge Neutre</i> .....	40
<i>IV.1.3.2. Etudes pH des colorants</i> .....	41
1- <i>pH du Rouge Congo</i> .....	41
2- <i>pH du jaune Supranol</i> .....	41
3- <i>pH du Rouge neutre</i> .....	42
<i>IV.1.3.3. Etude de la conductivité</i> .....	43
1- <i>Conductivité du Rouge Congo</i> .....	43
2- <i>Conductivité Jaune Supranol</i> .....	43
3- <i>Conductivité du Rouge Neutre</i> .....	44
<i>IV.2. Tests de filtration sur la membrane modifiée</i> .....	44
<i>IV.2.1 Flux en fonction de la pression</i> .....	44
<i>IV.2.2. Flux en fonction du temps</i> .....	45
<i>IV.2.3. Etudes des colorants</i> .....	45

<i>IV.2.3.1. Taux de rétention des colorants</i> .....	45
<i>1-Rouge Congo</i> .....	45
<i>2- Jaune Supranol</i> .....	46
<i>3-Rouge Neutre</i> .....	46
<i>IV.2.3.2. pH des colorants</i> .....	47
<i>1-pH du Rouge Congo</i> .....	47
<i>2-pH du Jaune Supranol</i> .....	47
<i>3- pH du Rouge Neutre</i> .....	48
<i>IV.2.3.3. Etude de la conductivité des colorants</i> .....	48
<i>1- Conductivité du Rouge Congo</i> .....	48
<i>2- Conductivité du Jaune Supranol</i> .....	49
<i>3- Conductivité du Rouge Neutre</i> .....	49
<i>IV.2.4. Variation de la DCO</i> .....	50
<i>Conclusion</i> .....	51
<i>Bibliographie</i> .....	52

### *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.

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 débit 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 jaune Supranol et rouge Neutre).

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***

Les eaux résiduaires industrielles sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement, 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. 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 industries 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 $\mu$ 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  $\mu$ m) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une partie des matières colloïdales, de dimension inférieure, qui constitue la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et 10<sup>-2</sup> $\mu$ 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 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (noté H<sup>+</sup> pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ;on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion H<sup>+</sup> : c'est le pH.

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

***1.3.2.2.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 cm<sup>2</sup>.

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 O<sub>2</sub>/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 quel que soit leur origine 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 lors qu'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-épuration 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 (DBO<sub>5</sub>) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes a érobiesprésents 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'autres sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses prioritaires : dioxines, pesticides...

Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et d'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent (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 représentés dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement, la nature variable des effluents (pollution particulaire, pollution soluble...) et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés présentant des caractéristiques spécifiques de chaque effluent industriel prenant en compte la nature chimique du polluant et sa concentration [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].

***1.5. 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 disparaitre 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.

***1.6. Généralités sur les métaux lourds***

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

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

### *1.7. 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 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 résiduelles) 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].

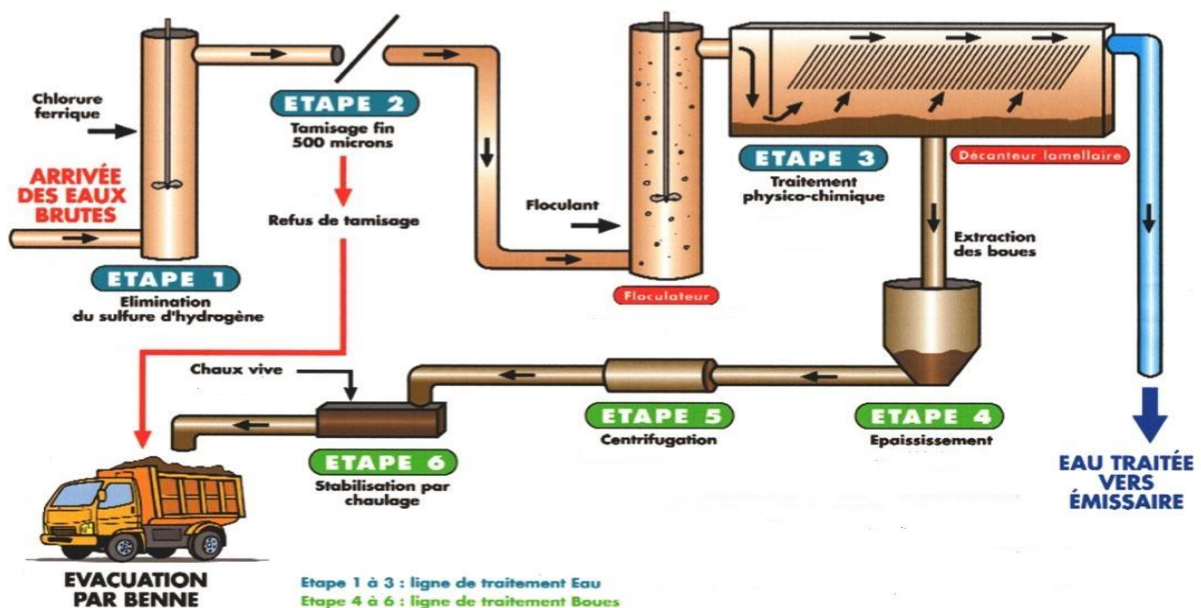


Figure 1. Etapes des traitements des eaux usées.

**II.1 Généralités sur les membranes****II.1.1 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...).

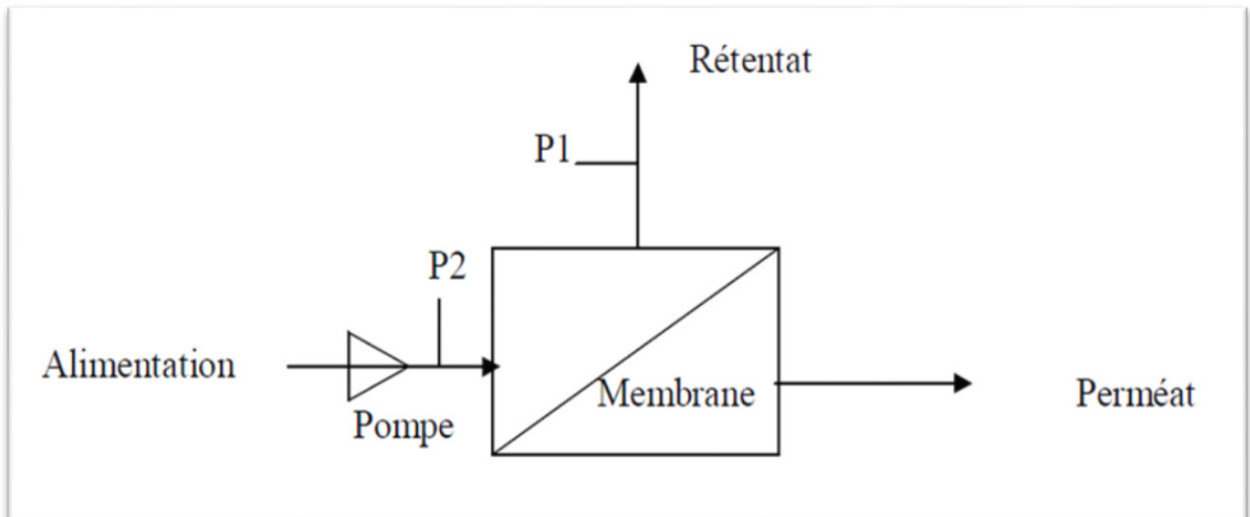
Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le retentât, en amont de la membrane, qui contient les 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 Retentât 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.2 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 dé-solvation 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 permise 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.3 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.3.1 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<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>...). 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 Perméatrésistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à P=40 bar, T=120°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).

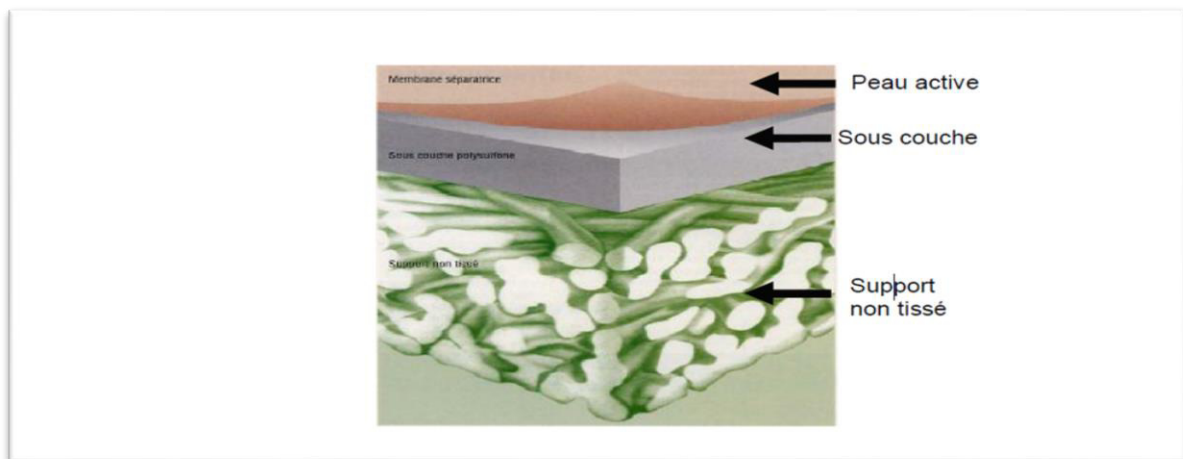
#### ***II.3.2 Membranes organiques***

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 chimique 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.3.3 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.3.4 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.3.5. 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.3.6. Membranes denses***

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméant 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 reliée 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.3.7. 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  $\mu\text{m}$ .

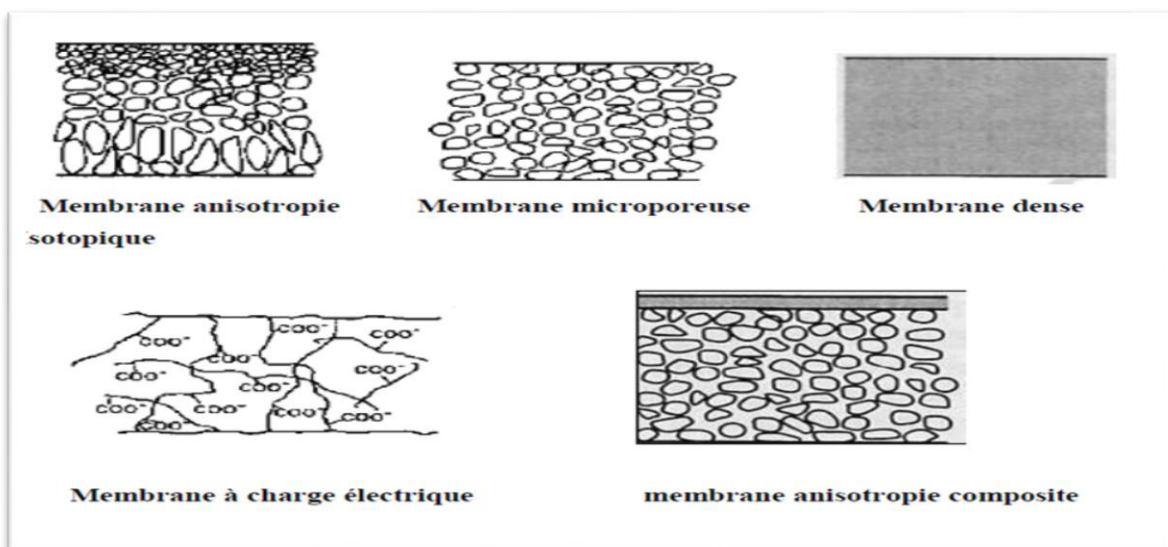
Les membranes organiques de microfiltration à nano filtration ont une matrice organique de 100 à 200  $\mu\text{m}$  qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  [30].

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.3.8. 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. 4.** Description des différents types de membrane.

## *II.4. Classification des Membranes*

### *II.4.1. 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.4.2. 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].

### *II.4.3. 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 (mappa-1.s-1),  $\mu$ , la viscosité dynamique du fluide (P.A.S.) et R la résistance (m-1).

## *II.5. 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 bars, alors qu'en osmose inverse la pression varie entre 20 et 100 bar.

### ***II.5. 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.5. 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<sup>-1</sup>). Les membranes d'ultrafiltration (diamètre de pore de 2 à 100nanomètres) 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 complexations
- 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.5. 3.Nano filtration (NF)**

La nano filtration 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 nano filtration 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 nano filtration 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.

Les membranes de nano filtration (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.

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.5. 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: les solvants s'adsorbent dans la phase membranaire puis diffusent 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 solvant à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bars. 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 perméable. 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-1*.

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

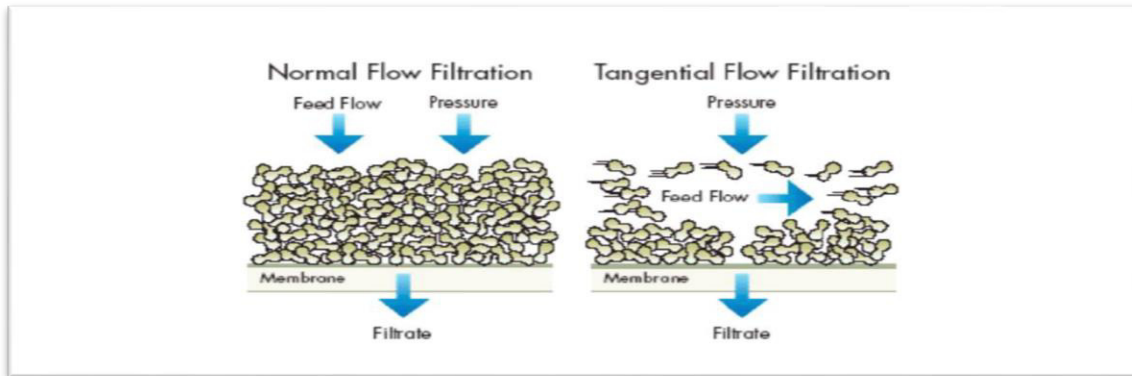
**Tableau I-1 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.**

**II.6. Définition techniques à flux tangentiel / flux frontale**

La filtration à flux tangentiel/flux frontale, notée T.F.F/C.F.F (Tangentiel 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 .5.** 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<sup>-1</sup>). 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 ( $\Delta P_m$ )

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

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**

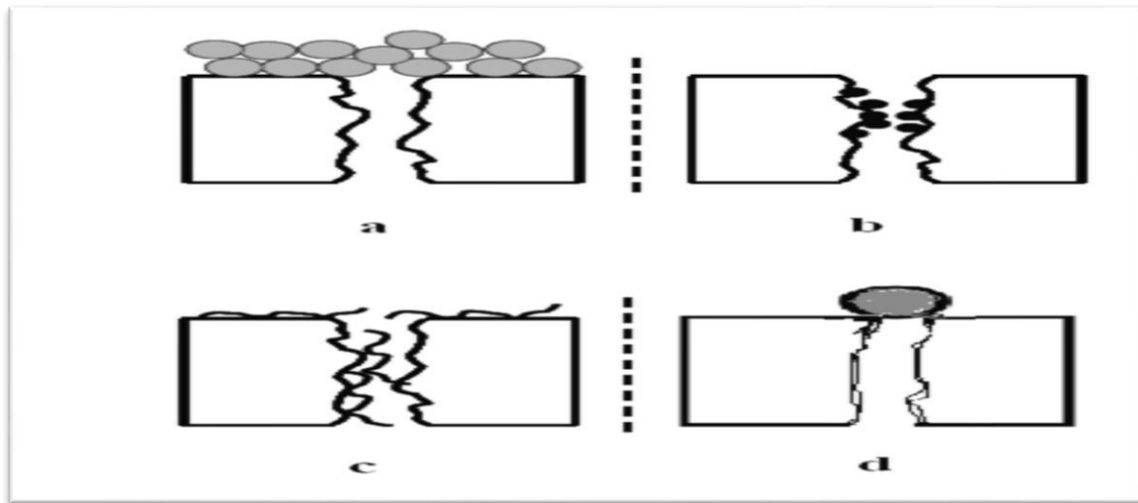
#### **II.9.1. Colmatage**

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-4-c) : l'adsorption est un phénomène irréversible dû aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane.
- Par blocage des pores (figure II -4-d) : il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane.



**Figure II - 6.** 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.

**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 processus 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 deuxcôtés 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 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/m<sup>2</sup>·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 3,5bar. 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.

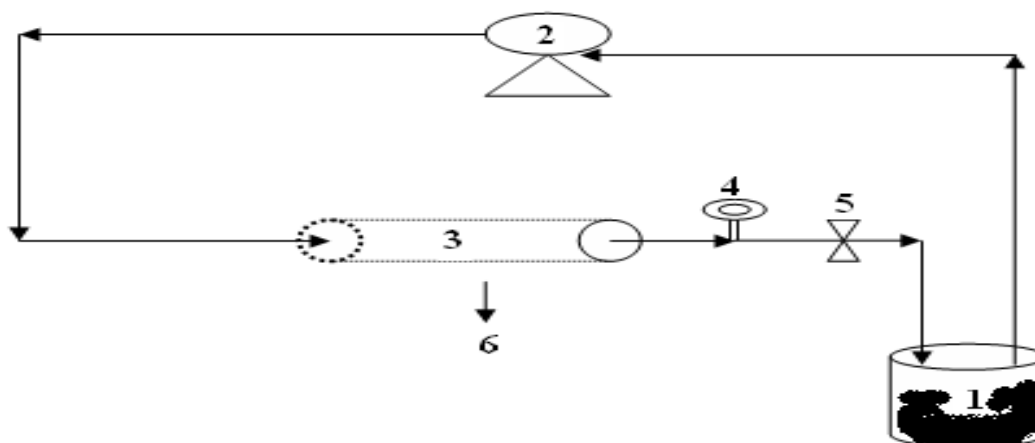


Figure III.1. Boucle de filtration[45]

### III.3. Rejets liquides

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

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

### 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. 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 la corrosion et de l'incrustation. On détermine les TDS avec des testeurs à affichage digital faciles à utiliser.

#### **III.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.

#### **III.4.5. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)**

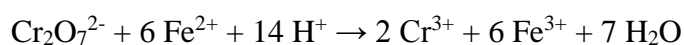
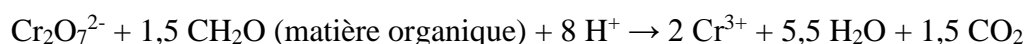
La demande chimique en oxygène, des rejets industriels, est effectuée selon le protocole expérimental suivant :

##### **III.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 ( $\text{Ag}^+$ ) et en présence d'un complexant des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ):  $\text{Hg}^{++}$  complexe  $\text{Cl}^-$  en  $\text{HgCl}_2$  qui empêche  $\text{Cl}^-$  d'être oxydé par le bichromate en dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) gazeux. La concentration de la solution de  $\text{Fe(II)}$  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 ( $\text{AgSO}_4$ ) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. On laisse la solution se refroidir et on ajoute 11,767g de dichromate de potassium, préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant 2h. On complète jusqu'au volume de 1L avec de l'eau distillée (Cette solution est stable pendant 1 mois).

- Férroïne

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'O<sub>2</sub>/l, par la formule suivante :

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

V<sub>t</sub> : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

V<sub>E</sub> : 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 T=0.12.

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

#### **III.4.6. 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<sup>-1</sup> soit 160 à 665 kJ·mol<sup>-1</sup>). 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:

$\epsilon$ : 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  $\epsilon$ . Lest déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde  $\lambda$  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.

#### IV.1. Paramètres de filtration

La filtration est de type tangentiel sous une pression qui varie entre 0.5 et 3,5 bars. 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 :

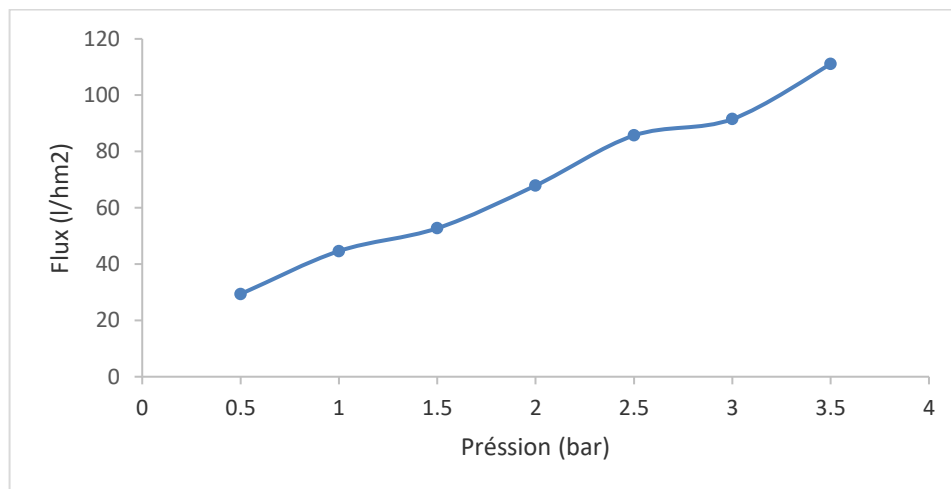
$J_P$  : le flux de perméat ( $L/hm^2$ ).  $S$  : la section ( $m^2$ ).

$Q_P$  : le débit de perméat ( $L/h$ ).

##### IV.1.1. Flux de perméat

##### IV.1.1. Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression

Afin d'évaluer l'efficacité de la membrane vis-à-vis des effluents liquides différents tests de filtration ont été établie. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane (figure IV.1).

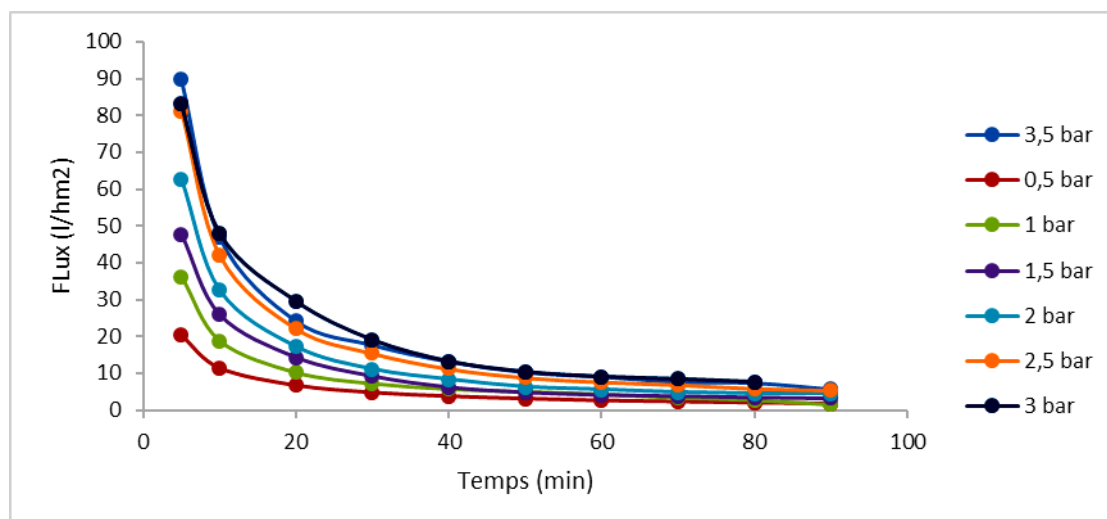


**Figure IV.1.** Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression

D'après la figure, on observe que le flux de perméat de l'eau de robinet augmente avec l'augmentation de la pression. Il passe de 29,37  $L/h.m^2$  à 0.5 bar à 111,04  $L/h.m^2$  à une pression de 3.5 bar.

##### IV.1.2. Flux de perméat de l'eau en fonction du temps

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



**Figure IV.2.** Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction du temps.

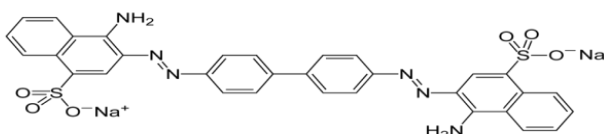
Les résultats montrent que le flux de l'eau de robinet diminue en fonction du temps durant les 5 minutes, puis il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. Cette diminution est due à la formation de la couche polarisante au niveau de la surface filtrante.

#### IV.1.3. Etudes des colorants

Des essais de filtration des solutions colorées le rouge Congo, le jaune supranol et le rouge neutre ont été étudiés sur des membranaires synthétisés à partir d'une matière première locale. Les tests de filtration sont réalisés sur les membranes dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=200mm ; diamètre intérieur/extérieur=15/19mm). La filtration est de type tangential et la pression appliquée est de 3,5 bar.

Taux de rétention des différents échantillons est donné par la relation  $R(\%) = 1 - C_p/C_o$  où  $R(\%)$  est la rétention,  $C_o$  la concentration de la solution initiale et  $C_p$  la concentration dans le filtrat. Le taux de rétention de la solution colorée est mesuré par spectrophotométrie dans le visible. Les colorants étudiés sont le rouge Congo et le jaune supranol et rouge nature dont les caractéristiques suivantes :

#### Rouge Congo :

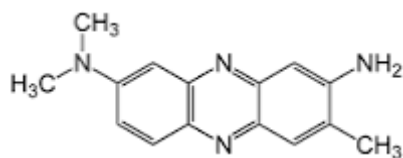


Structure du rouge Congo

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

**Jaune supranol :**

- Formule brute:  $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2N_2$
- La masse molaire 452g/mol
- Absorption maximal 405nm.
- Modèle de structure : anionique
- Solubilité : 120 g /l à 90°C

**Rouge neutre :**

Structure de rouge neutre

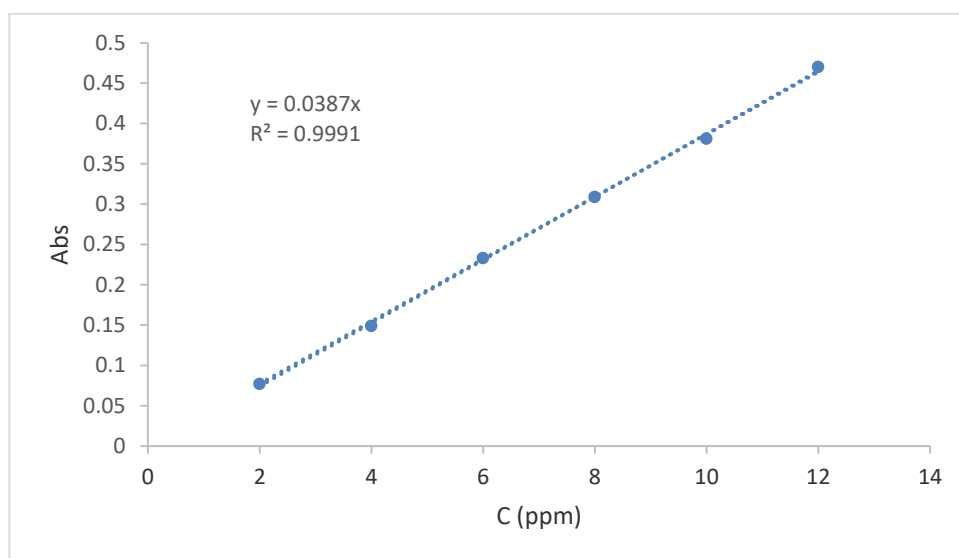
- Formule :  $C_{15}H_{17}ClN_4$
- Masse molaire : 288,78 g/mol
- Absorption maximal 544nm
- Modèle de structure : neutre

### IV.1.3.1 Taux de rétention des solutions de colorants

La solution d'alimentation de  $10^{-4}$ M du colorant a été préparée dans 5 L d'eau distillée. Ces tests ont été réalisés avec des supports et des membranes. La circulation est en boucle fermée. La solution est aspirée du bac d'alimentation par une pompe et refoulée à travers le support sous une pression connue. Le perméat récupéré, au cours des intervalles du temps durant 90 min, soumis à des analyses par spectrophotométrie UV-Visible. La concentration du colorant traité de chaque échantillon a été déterminée par spectrophotométrie à une longueur d'onde donnée en utilisant une courbe d'étalonnage. Les variations du taux de rétention en fonction du temps des différentes membranes à la pression de 3.5 bar a été étudiées.

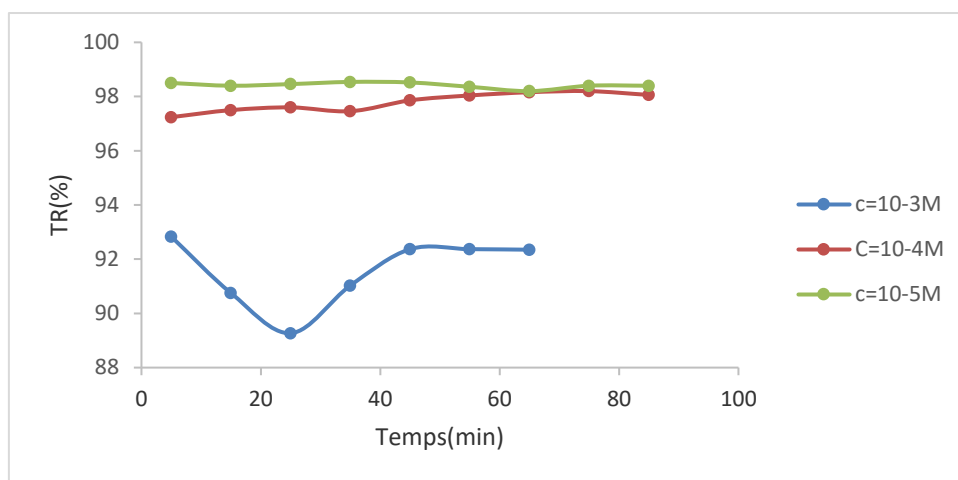
#### 1- Rouge Congo

La courbe d'étalonnage (Figure IV.3) de la solution du Rouge Congo a été réalisée à partir d'une solution mère de  $10^{-4}$ M à une longueur d'onde donnée  $\lambda_{\max} = 500$ nm.



**Figure IV.3.** Droite d'étalonnage du rouge Congo ( $\lambda_{\max} = 500$ nm)

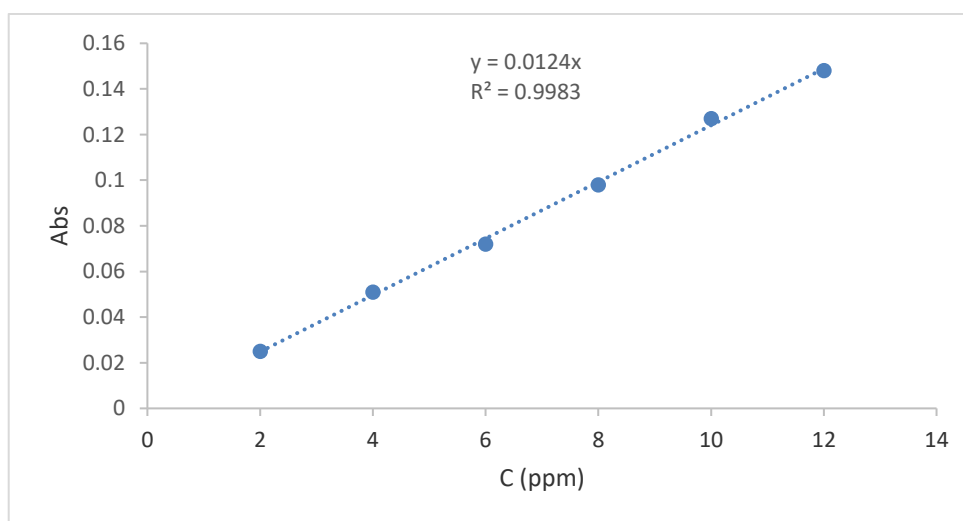
Le taux de rétention de la solution du Rouge Congo à travers la membrane est donné par la Figure IV.4.



**Figure IV.4.** Variation du taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps.

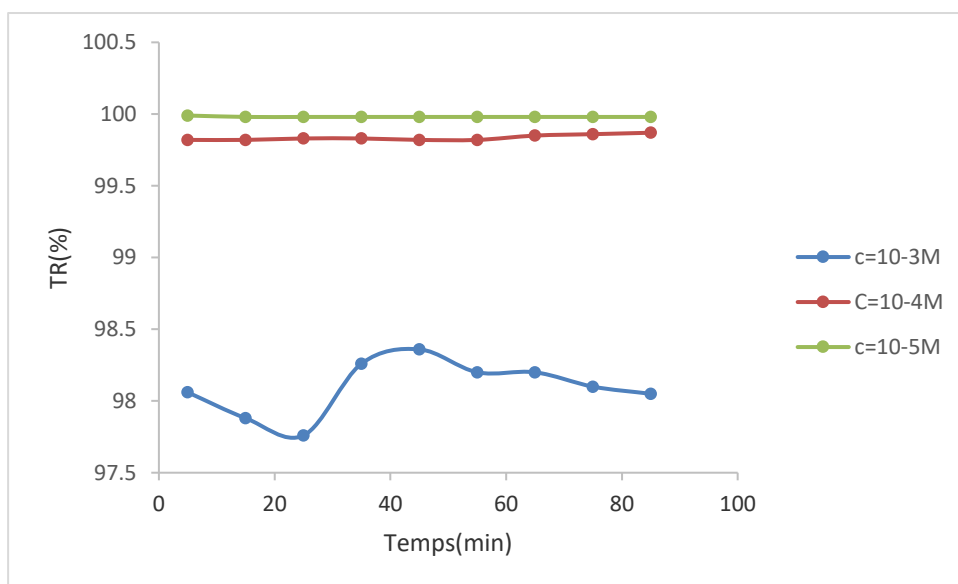
La rétention de rouge Congo enregistrée est de l'ordre de 97% pour les concentrations  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M. Par contre, pour une concentration de  $10^{-3}$  M, le taux de rétention est d'environ 90%. Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée et les anions de rouge Congo.

## 2- Jaune Supranol



**Figure IV.5.** Droite d'étalonnage jaune supranol ( $\lambda$  max= 405nm)

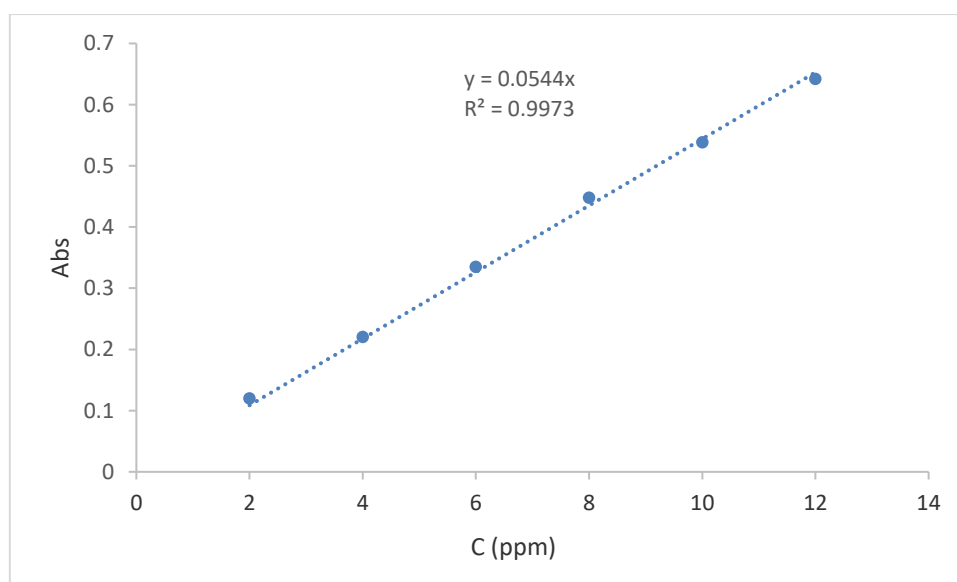
Les résultats de taux de rétention du jaune supranol en fonction du temps est donné par la figure IV.6.



**Figure IV.6.** Variation de taux de rétention de jaune supranol en fonction du temps.

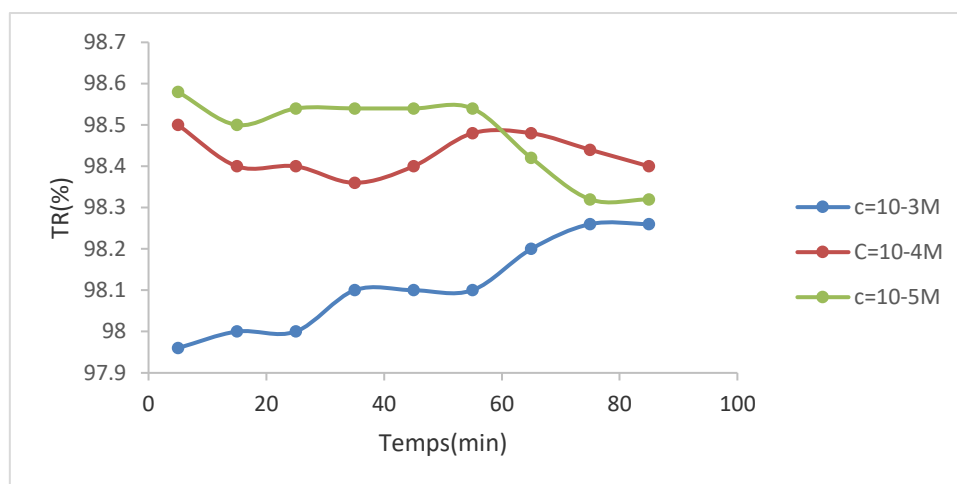
On observe que le taux de rétention de jaune supranol est presque 100% en utilisant des solutions de concentrations  $10^{-4}$  M,  $10^{-5}$  M. Ainsi que le traitement des solutions de jaune supranol plus concentrées ( $10^{-3}$  M), le taux d'élimination est aux alentours de 97%. Ceci est dû au potentiel d'écoulement au niveau de la surface du pore de la membrane. Plus la concentration de la solution colorée est élevée plus l'effet de charge est moins important.

### 3- Rouge Neutre



**Figure IV.7.** Droite d'étalonnage rouge neutre ( $\lambda$  max= 544nm)

Le traitement d'une solution colorée rouge neutre en fonction du temps a donné les résultats représentés par la figure IV.7.



**Figure IV.8.** Droite d'étalonnage rouge neutre ( $\lambda$  max= 544nm)

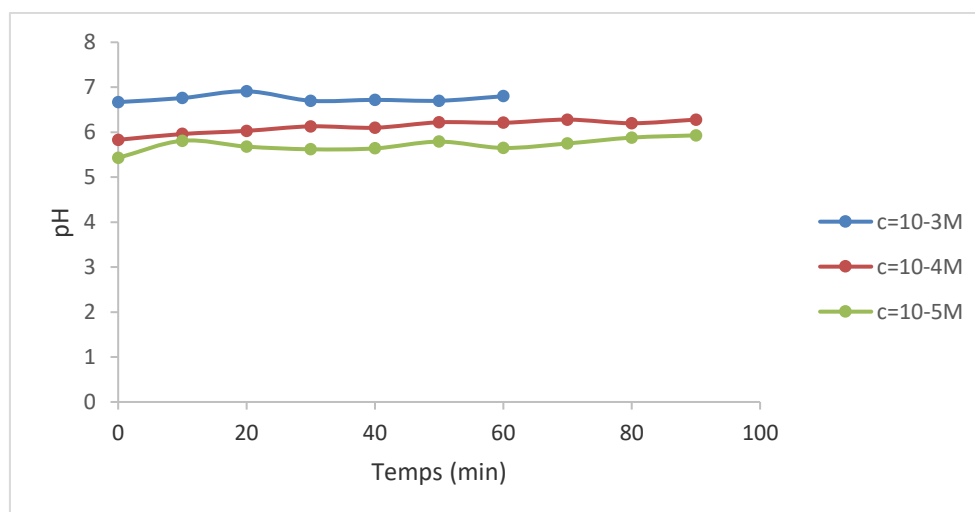
**Figure IV.8.** Variation de la rétention de rouge neutre en fonction du temps.

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

#### IV.1.3.2. Etudes pH des colorants

##### 1-pH du Rouge Congo

L'étude du pH des solutions colorées a été effectuée au cours des tests de filtration. Les résultats de la variation du pH des perméats en fonction du temps sont consignés dans la figure IV.9.

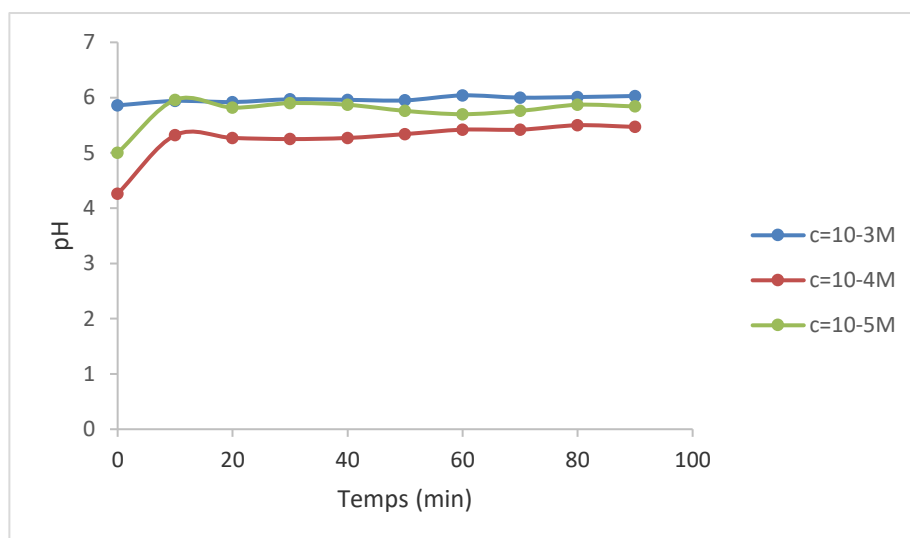


**Figure IV.9.** Variation du pH de rouge Congo en fonction du temps

On observe que le pH pour les différentes concentrations  $10^{-3}$ M,  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$ M du colorant est constant durant toute l'expérience.

##### 2-pH du jaune Supranol

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure IV.10

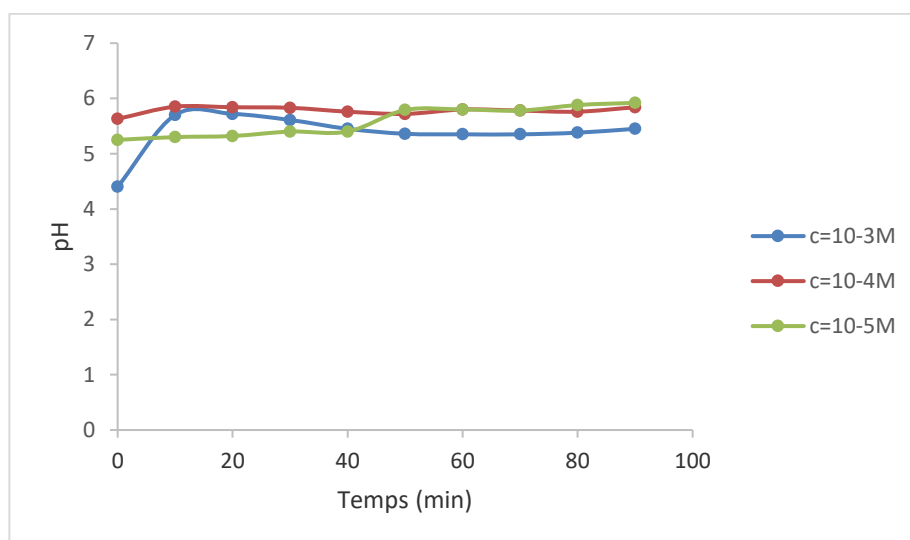


**Figure IV.10.**variation du pH du jaune Supranol en fonction du temps

Le pH augmente au début de traitement pour les concentrations  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M. Cela est due aux interactions électrostatique membrane-solution. Pour la concentration  $10^{-3}$  M le pH est stable durant l'expérience.

### 3-pH du Rouge neutre

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure IV.11.



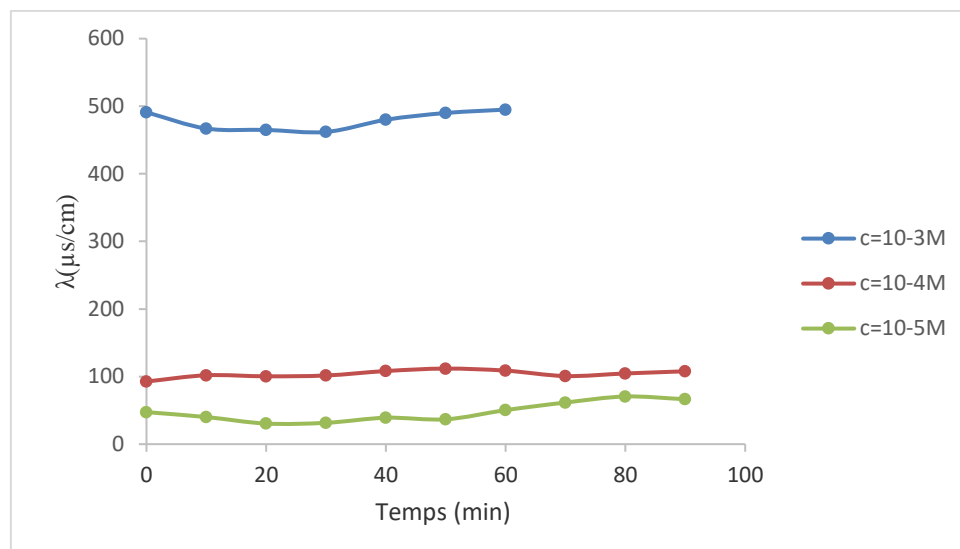
**Figure IV.11.**Variation du pH des colorants en fonction du temps

On constate la même allure des courbes de variation du pH des solutions colorées. Une augmentation du pH au début de filtration pour les concentrations  $10^{-3}$  M,  $10^{-5}$  M qui atteint une valeur d'environ 5,9 puis il diminue jusqu'à 5,35. Par contre, le pH d'une solution de concentration  $10^{-4}$  M est stable durant 1heure 30 minutes de l'expérience.

### IV.1.3.3. Etude de la conductivité

#### 1- Conductivité du Rouge Congo

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure IV.12. suivante :

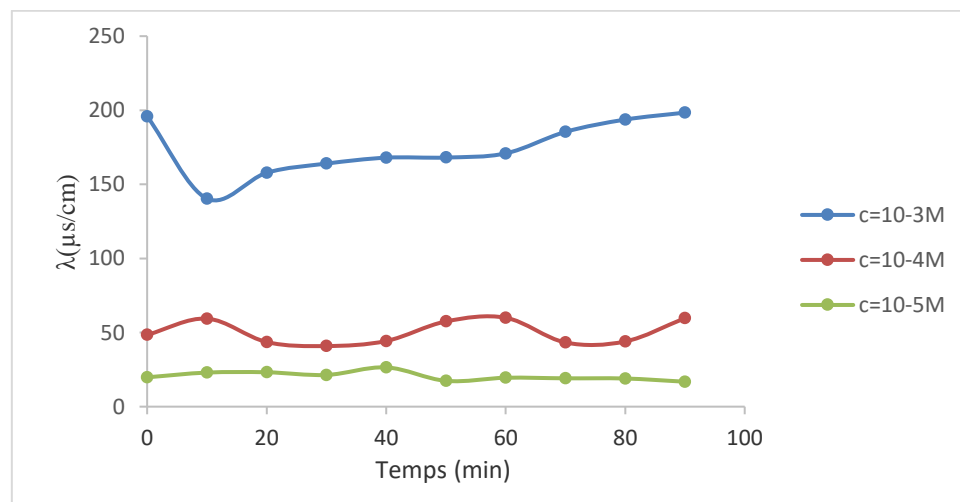


**Figure IV.12.** Variation de Conductivité du Rouge Congo en fonction du temps

On remarque que, la variation de la conductivité est similaire pour les trois concentrations du colorant durant les 90 minutes de filtration.

#### 2- Conductivité Jaune Supranol

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure IV.13 suivante :

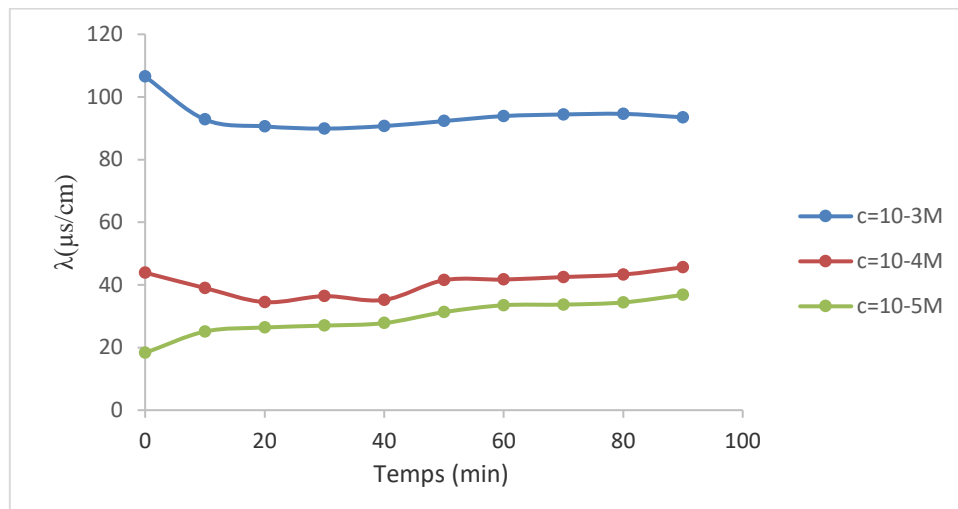


**Figure IV.13.** Variation de Conductivité des colorants en fonction du temps

On observe que, la conductivité pour la concentration  $10^{-3}$  M diminue dans les premières 10 minutes puis elle augmente jusqu'à une valeur où elle se stabilise. Par contre, pour les concentrations  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M, la conductivité est constante durant le traitement.

### 3- Conductivité du Rouge Neutre

La variance de la conductivité des colorants est donnée par la figure IV.14. Suivante :



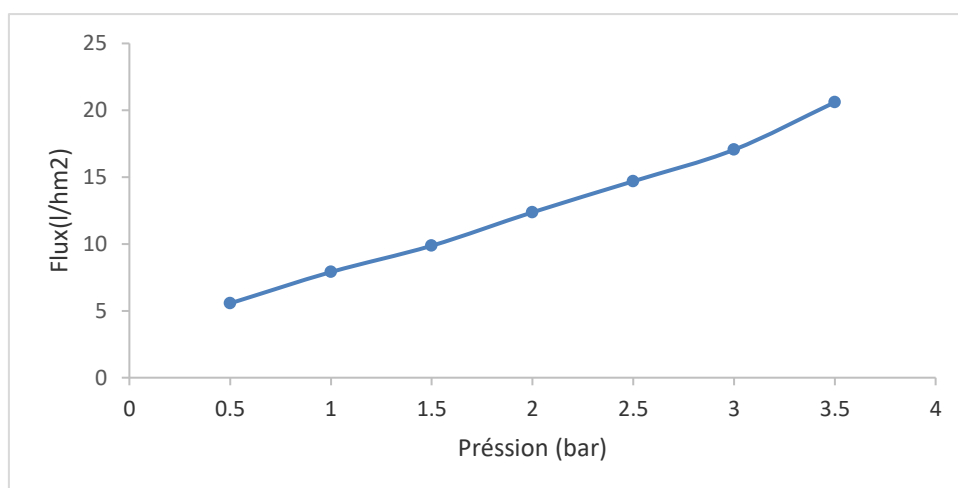
**Figure IV.14.** Variation de Conductivité des colorants en fonction du temps

D'après les résultats, on remarque que la conductivité du colorant à des concentrations de  $10^{-3}$  M et  $10^{-4}$  M diminue dans les premières 10 min puis elle se stabilise jusqu'à la fin d'expérience. Tandis que, pour la concentration  $10^{-5}$  M une augmentation est observé durant la période de la filtration.

## IV.2. Tests de filtration sur la membrane modifiée

### IV.2.1 Flux en fonction de la pression

Après la modification de la membrane, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane est représentée par la figure IV.15.

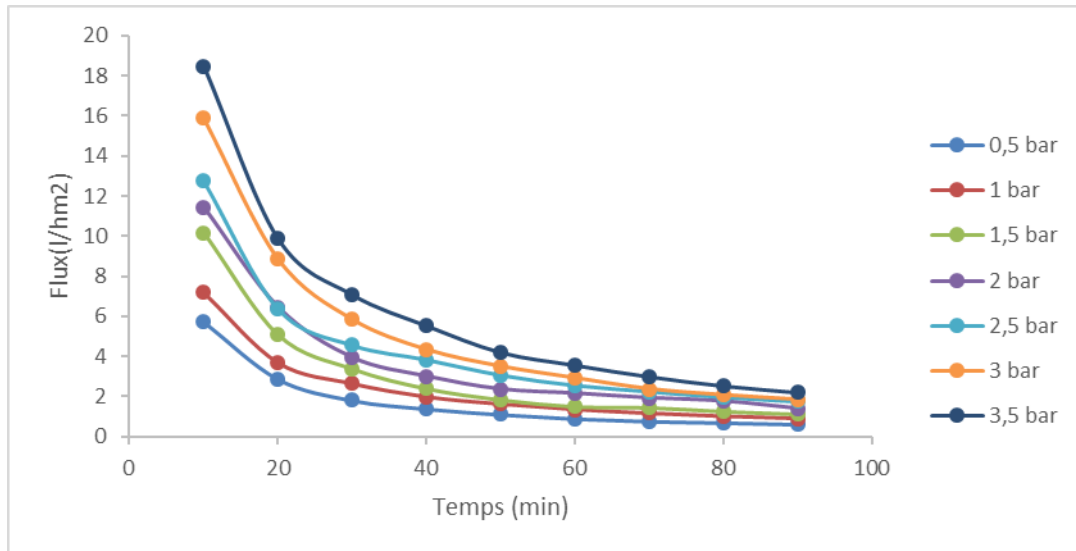


**Figure IV.15.** Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression

On observe, que le flux de perméat de l'eau de robinet évolue d'une façon croissante avec la pression. En comparaison, avec la membrane non modifiée, on note une nette diminution du flux et cela est dû à la modification de la texture de la membrane.

**IV.2.2. Flux en fonction du temps**

L'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps représenté par la figure IV.16.



**Figure IV.16.** Evolution du flux de l'eau de robinet en fonction du temps.

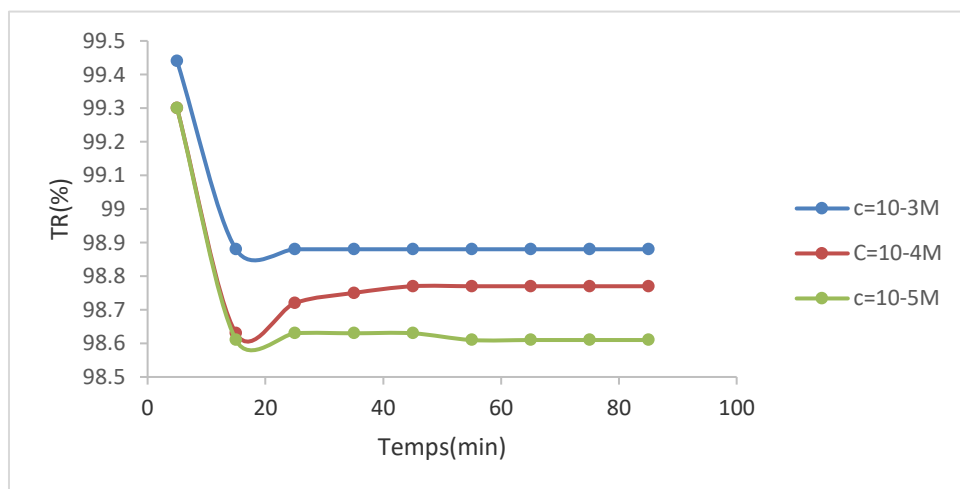
On constate, que le flux de l'eau de robinet diminue puis il se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience pour les différentes valeurs de la pression. Cette diminution est due à la formation de la couche polarisante qui entraîne une couche limitant la diffusion.

**IV.2.3. Etudes des colorants**

**IV.2.3.1. Taux de rétention des colorants**

**1-Rouge Congo**

La figure IV.17 donne la variation de taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps.

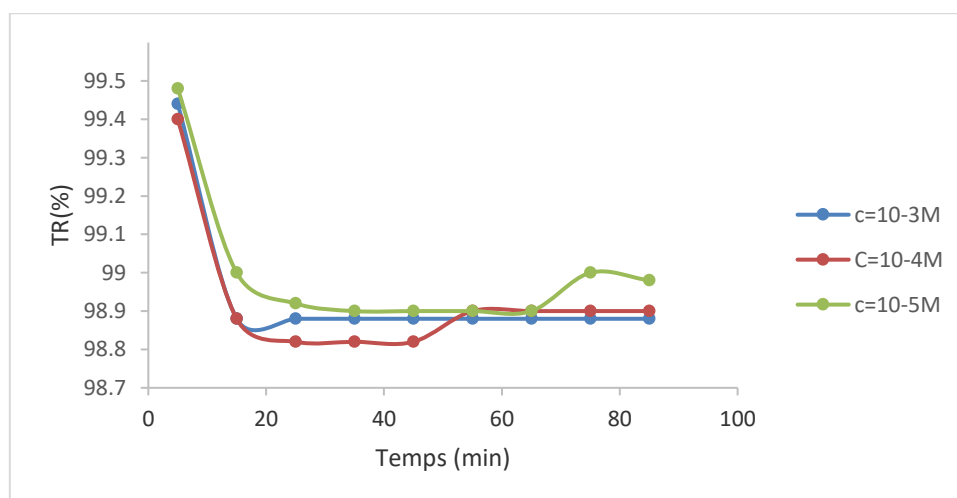


**Figure IV.17.** Variation de taux de rétention de rouge Congo en fonction du temps.

Le taux de rétention de rouge Congo diminue jusqu'à 98,88% durant les premières 15 minutes puis il commence à se stabiliser jusqu'à la fin de l'expérience pour les trois concentrations. On remarque que, le taux de rétention de du rouge du Congo de la concentration  $10^{-3}\text{M}$  est plus important que les concentrations  $10^{-4}\text{M}$  et  $10^{-5}\text{M}$ . Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée négativement et les anions de rouge Congo.

## 2- Jaune Supranol

La figure IV.18 donne la variation de taux de rétention de jaune Supranol en fonction du temps.

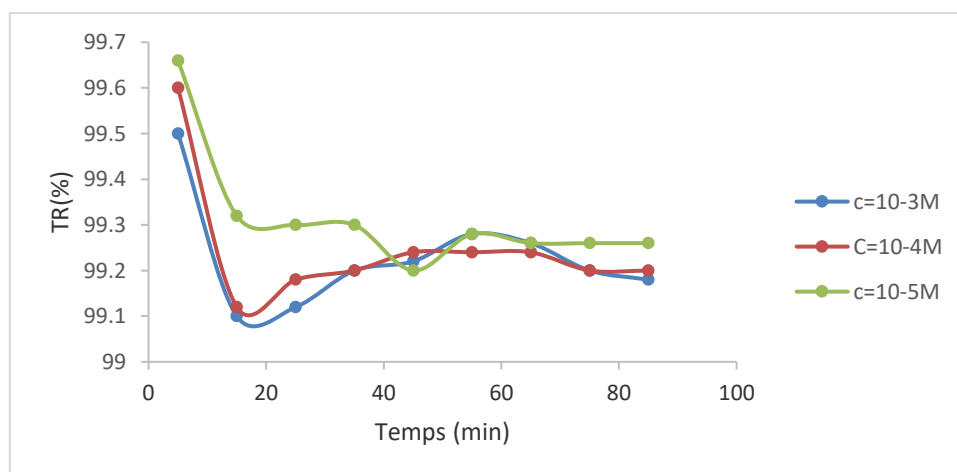


**Figure IV.18.** Variation de taux de rétention de jaune supranol en fonction du temps.

La rétention de jaune Supranol diminue, puis il commence à se stabiliser. Cela est dû au phénomène de la répulsion électrostatique entre la membrane chargée négativement et les anions du jaune Supranol.

## 3-Rouge Neutre

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



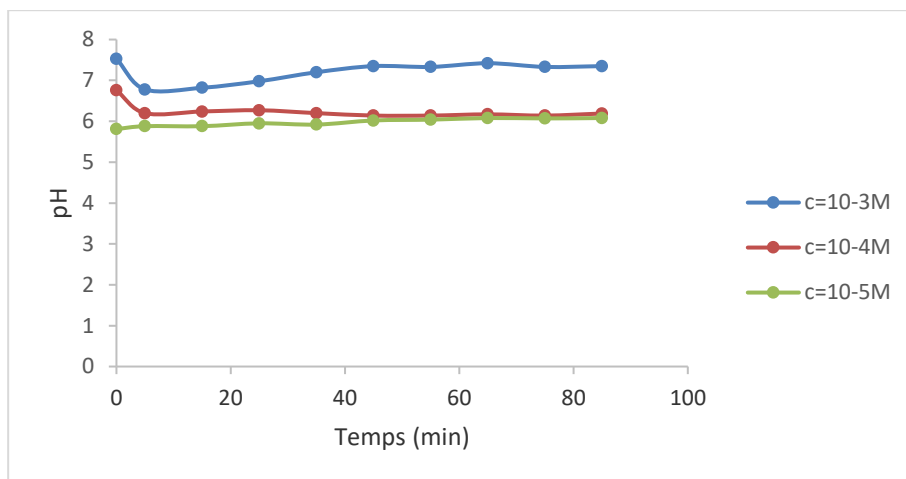
**Figure IV.19.** Variation de taux de rétention de rouge neutre en fonction du temps.

On observe que, le taux d'élimination de rouge neutre diminue durant les premières 15 minutes puis il se stabilise jusqu'à fin l'expérience pour les trois concentrations. Cela est dû à l'effet stérique du rouge neutre. Le taux de rétention est plus important que le rouge Congo et le jaune Supranol.

#### IV.2.3.2. pH des colorants

##### 1-pH du Rouge Congo

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure IV.20.

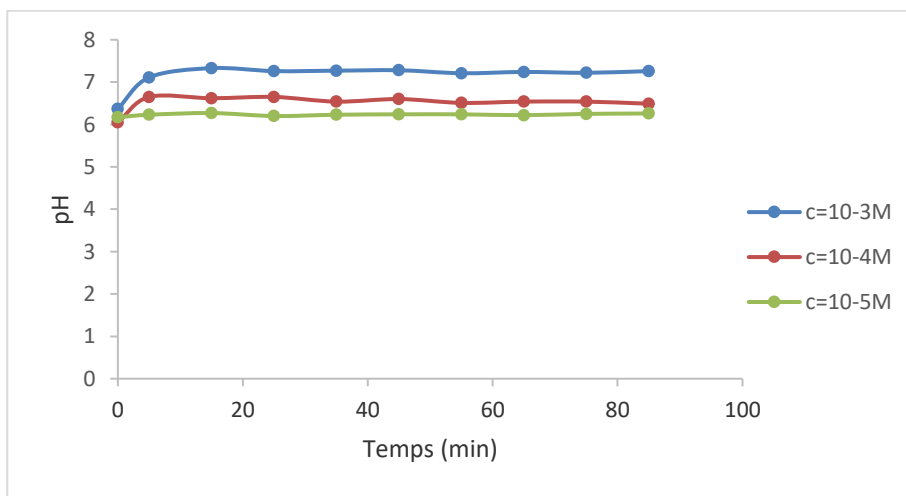


**Figure IV.20.** Variation de pH des colorants en fonction du temps

Les résultats montrent une diminution du pH pour les concentrations  $10^{-3}$  M et  $10^{-4}$  M durant les 5 min et après a une stabilité durant la filtration. Le pH restera stable pour la concentration  $10^{-5}$  M. Ceci conforme les interactions électrostatique à la surface de la membrane. On peut dire que la membrane fixe des protons hydrogène et libère les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ .

##### 2-pH du Jaune Supranol

La variation du pH des perméats en fonction du temps est représentée par la figure IV.21

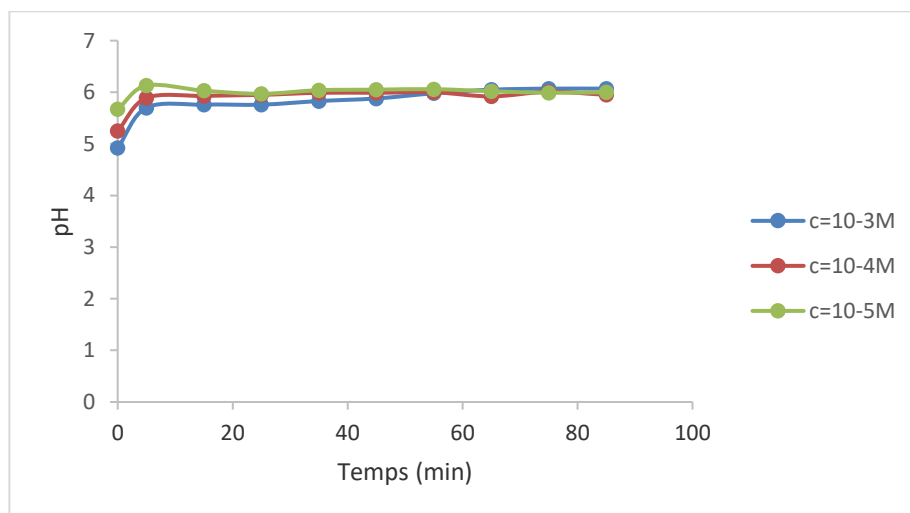


**Figure IV.21.** Variation de pH jaune Supranol en fonction du temps

On observe que, le pH pour les concentrations  $10^{-3}$  M et  $10^{-4}$  M du jaune Supranol augmente durant les premières cinq minutes puis il demeure constant. Par contre, pour la concentration  $10^{-5}$  M, le pH reste constant.

### 3- pH du Rouge Neutre

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



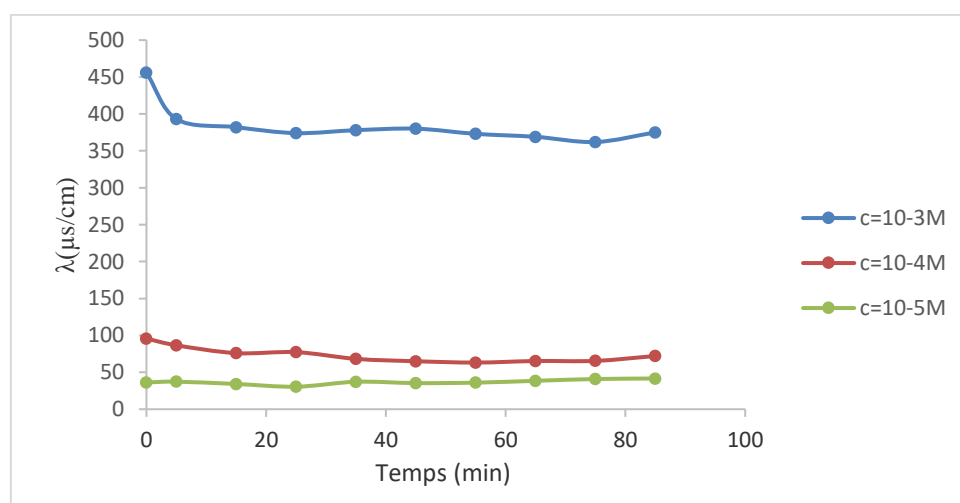
**Figure IV.22.** Variation de pH des colorants en fonction du temps

La figure IV.21, montre clairement que le pH est presque de même valeur pour les concentrations  $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$ M et  $10^{-5}$ M.

#### IV.2.3.3. Etude de la conductivité des colorants

##### 1- Conductivité du Rouge Congo

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure IV.23 suivante :

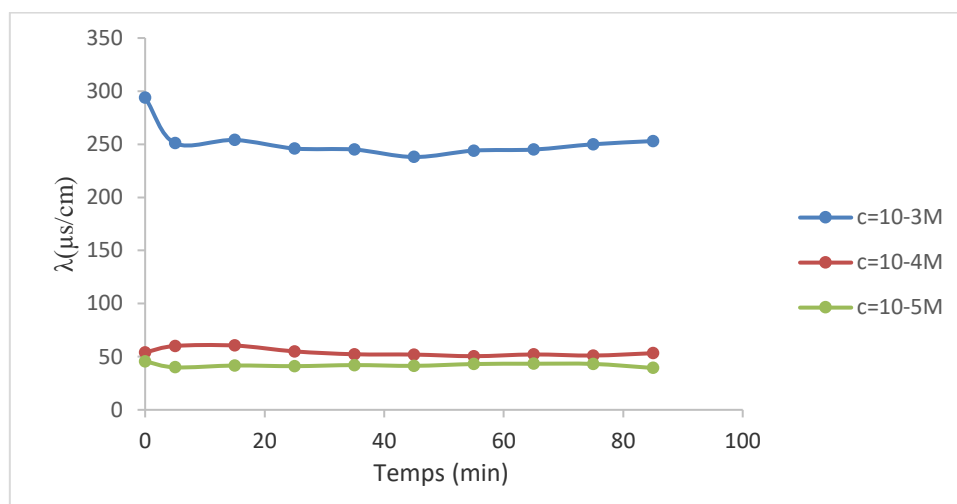


**Figure IV.23.** Variation de Conductivité du Rouge Congo en fonction du temps

La variation de la conductivité est similaire pour le Rouge Congo, en effet la variation des concentrations initiales n'influe pas trop sur le comportement générale de la conductivité. Elle est presque stable durant l'expérience pour les trois concentrations  $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M.

## 2- Conductivité du Jaune Supranol

La figure IV.24 donne l'évolution de la conductivité des jaune Supranol.

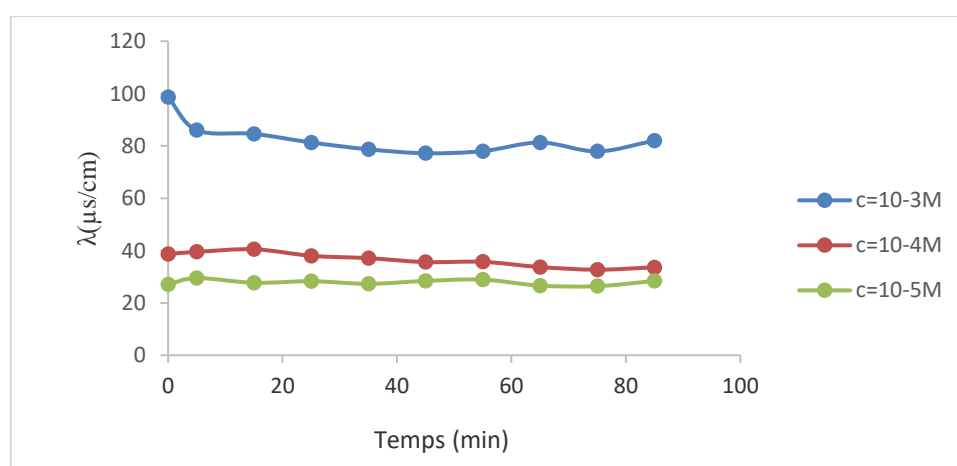


**Figure IV.24.** Variation de la conductivité du Jaune Supranol en fonction du temps

On note qu'on a le même comportement du colorant pour les trois différentes concentrations, la conductivité est stable pour les concentrations  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M. Tandis que, pour la concentration  $10^{-3}$  M, on a une diminution dans les premières 5 min puis elle se stabilise.

## 3- Conductivité du Rouge Neutre

L'évolution de la conductivité des colorants est donnée par la figure IV.25. suivante :



**Figure IV.25.** Variation de Conductivité du Rouge Neutre en fonction du temps

On note que la variation de la conductivité est similaire pour les trois concentrations du colorant. En effet la variation de la concentration initiale n'influe pas trop sur le

comportement général de la conductivité. Une stabilisation de conductivité jusqu'à la fin de l'expérience pour les concentrations  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M. par contre, pour la concentration  $10^{-3}$  M, il y a une diminution durant les 5 min et après elle se stabilise.

### Variation de la DCO

- variation des rejets est réalisée sur un pilot de filtration à une pression 3.5 bar en utilisant des membrane tubulaire. les résultats sont présentés dans le tableau IV.1.

**Tableaux IV.1.** variation de la dco en fonction de temps pour les trois rejets

T(min)	Volume (ml)* $10^{-3}$ de dosage DCO de grisil		Volume (ml)* $10^{-3}$ de dosage DCO de coca-cola		Volume (ml)* $10^{-3}$ de dosage DCO de lait	
	Blanc=6	DCO gd'O <sub>2</sub>	Blanc=9.4	DCO gd'O <sub>2</sub>	Blanc=6.35	DCO gd'O <sub>2</sub>
20	5.1	38.2	9.3	52.25	8.5	44.2
40	4.8	52.8	8.9	105.5	8.4	70.5
60	3.1	61.3	8.5	163.6	8.25	65.9
80	4.6	83.7	8.2	135.5	8.3	102.3
Final	5.8	76.4	9.1	84.2	6	58.3

*Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets industriels en fonction du temps*

## 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] Bouziane M: L'eau de la pénurie aux maladies, Edition Ibn-Khaldoun. (2000).
- [2] FNDAE (Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau), Document Technique n°5 Bis, Stations d'épuration – Dispositions constructives pour améliorer leur fonctionnement et faciliter leur exploitation, Office International de l'Eau – SNIDE, 1<sup>er</sup> édition en (1992), actualisé en (2002), 86p.
- [3] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités », Université de Tlemcen, (2010)
- [4] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110. (2000)
- [5] Jacoué-labarthe, Thomas. Incorporation des métaux dans les œufs de laseiche commune *Sépiofficialis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin. 2007, 200 p.
- [6] BELANGER, David. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier. maître en écologie internationale : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale. Canada, Août 2009, 67p.
- [7] jica, matet, onned. Compte rendu du séminaire Conjoint Algérie Japon pour une gestion efficace de l'Environnement. Alger, du 21 au 22 avril 2008, 102 p.
- [8] J. P. Brun. Procédés de séparation par membranes. Transport, techniques membranaires, applications. Masson, (1989).
- [9]: Cogo E., Optimisation du stade d'ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore, 212p, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, n°1091
- [10]: Witek A, Koltuiewicz A. Membrane New 69(2005) 30.
- [11] Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), 1995, 77-80
- [12] Aïmar P. (2006). Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en œuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. W 4 110.
- [13] APTEL P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Applications en traitement des eaux. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. . (2006). W 4 120.

- [14] Loeb S, Sourirajan S. Sea Water demineralization by means of a semi permeable membrane. UCLA Water Resources center Report WRCC-34, Los Angeles, California (1960)
- [15] Singh S, Khulbe KC, Matsuura T, Ramamurthy P. J Membrane sci 168 (2000) 101.
- [16] AIMAR P. et DAUFIN G. (2004). Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. Pour en savoir plus. Traité Agroalimentaire. Techniques de l'ingénieur. F 3 250.
- [17] AIMAR P. et DAUFIN G. (2004). Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. Traité Agroalimentaire – Techniques de l'ingénieur. F 3 250.
- [18] Audinos R. (2000). Membranes sémi-perméables – Membranes d'osmose inverse.
- [19] Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. K 362.
- [20] Singh S, Khulbe KC, Matsuura T, Ramamurthy P. J Membrane sci 168 (2000) 101.
- Loeb S, Sourirajan S. Sea Water demineralization by means of a semi permeable membrane. UCLA Water Resources center Report WRCC-34, Los Angeles, California (1960)
- [21] AUDINOS R. (1999). Membranes sémi-perméables – Généralités. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. K 360.
- [22] Audinos R. Membranes sémi-perméables – Membranes d'ultrafiltration. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur, (2000), K 364.
- [23] Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 263-276
- [24] Audinos R. Membranes de microfiltration tangentielle. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur, (2001), K 365.
- [25] Baker R.W. (2004). Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons. USA. 53p.
- [26] Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 1998, 119, 177-183
- [27] Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in-place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle
- [28] J. Schaep, B.V.D. Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, Sep. Purif. Technol. 14 (1998) p.155.162.
- [29] 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).
- [30] 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).

- [31] M.Manttari, L.Puro, J. Nuortila-Jokinen, M. Nystrom, Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, *Journal of Membrane Science*. 165 (2000) 1-17.
- [32] A. I. Schafer, A. G.Fane, T. D. Waite, Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination*. 118 (1998) 109-122.
- [33] M. C. Amiri, M. Samiei, Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling, *Desalination*. 207 (2007) 361.