

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

*Université des Sciences et de*  
*La Technologie Houari Boumediene*

*Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés*



*Mémoire*

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MAGISTER EN GENIE DES  
PROCEDES  
OPTION : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Présenté par : Mr. OUSSEDIK Amine

*SUJET:*

*Traitement physico-chimique et recyclage des eaux  
usées de l'industrie pharmaceutique*

Soutenu publiquement, le 17/04/10 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> . BELKACEM	Mohamed	Professeur	à l'USTHB	Président
M.MAACHI	Rachida	Professeur	à l'USTHB	Dir.De.Mémoire
M <sup>r</sup> . ABDESSEMED	Djamel	Maître de conférence/A	à l'USTHB	Examinateur
M <sup>r</sup> . TALEB Ahmed	Mourad	Maître de conférence/A	à l'USTHB	Examinateur
M. MOGHRANI	Houria	Maître de conférence/A	à l'USTHB	Examinatrice

# *Remerciement*

Je tiens à remercier, mon encadreur M<sup>me</sup> MAACHI Rachida, pour son intérêt bienveillant qu'elle a toujours témoigné pour mener à bien ce travail il en va de même pour Mr.CHAABANE Toufik.

Je remercie les membres de jury d'avoir accepter mon travail.

Je remercie les personnes qu'à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin et qu'ils mon toujours donnés les conseils appropriés.

**OUSSEDIK Amine**

# *Dédicace*

Ce travail est dédié :

**A** mes parents qui m'ont toujours soutenu durant toutes mes études.

**A** mon frère et mes sœurs.

**A** tous mes amis (es).

**Ainsi qu'**à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

**AMINE**

## **Résumé :**

La présente étude traite de l'élimination de la charge polluante engendrée par les rejets de l'industrie pharmaceutique par couplage d'un procédé conventionnel à un procédé membranaire. Dans un premier temps, plusieurs traitements physico-chimiques ont été entrepris afin de choisir celui qui donne la meilleure réduction de la charge organique des rejets d'atelier comprimé et pommade. L'effluent issu de la pollution résiduelle du traitement conventionnel est ensuite traité par passage à travers une membrane de nanofiltration. L'efficacité des procédés testés a été évaluée en termes de turbidité, DCO et DBO<sub>5</sub>. Les résultats obtenus ont montré que la coagulation floculation permet une réduction de plus de 99% des substances colloïdales en suspension ainsi qu'une forte élimination de matières organiques par rapport aux autres procédés. Concernant le traitement membranaire, seuls les rejets de l'atelier comprimé ont été considérés. L'influence de la pression, de la concentration du polluant, le temps et du flux ont été étudiés afin de caractériser l'efficacité et les performances des membranes. Les résultats ont montré que les membranes permettent de réduire la totalité des matières polluantes au détriment du phénomène de polarisation de concentration qui a provoqué une diminution de la rétention. Dans notre travail on a essayé d'améliorer le rendement de la qualité des eaux usées par un traitement physico-chimiques et un traitement par membrane (la nanofiltration) afin de les recycler pour le refroidissement et l'épuration.

Mots clé : Rejets pharmaceutique, coagulation-floculation, nanofiltration, taux de rétention

## **Abstract:**

The present study deals with the removal of pollutant load discharging from pharmaceutical effluents by coupling conventional process to membrane filtration. First, several physic-chemical treatments were investigated in order to choose the process allowing the best removal of organic load as well as suspended matters. Effluent originated from residual pollution is then treated by assessed in terms of turbidity, DCO et DBO<sub>5</sub>. Results show a removal of more than 99 % in turbidity as well as a reduction of organic matters for coagulation-floculation compared to other processes. Only reject of lozenge unit are considered to bel processed by nanofiltration membrane. The effect of pressure, pollutant concentration, filtration run time and flux are studied in order to

characterize the removal efficiency and the membrane performances. Results show that nanofiltration membranes allow the rénovas of totality of organic and mineral suspended materials regardless the decrease of retention due to polarization concentration phenomenon.

In our subject we tried to improve the output of water quality used by a treatment physicochemical and a treatment by membrane (the nanofiltration) in order to recycle them for cooling and purification.

Keys words: pharmaceutical rejets, coagulation-floculation, nanofiltration, rejection

# SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## Partie Théorique

### Chapitre I

#### Méthodes classiques d'élimination des effluents industriels.

#### Caractérisation de la pollution des effluents industriels

<b>I. Méthodes classiques d'élimination des effluents industriels.....</b>	<b>4</b>
I.1. Définition de la pollution de l'eau.....	4
I.1.1. Classification des pollutions.....	4
I.1.2. Pollution chimique des eaux.....	4
I.1.3. Pollution biologique des eaux .....	5
I.1.4. Origine des eaux usées.....	5
I.1.5. Principaux paramètres de pollution.....	5
I.1.6. Paramètres chimiques.....	7

#### Traitement physico-chimique par coagulation-floculation

<b>I.2. Coagulation-Floculation.....</b>	<b>8</b>
I.2.1. Les colloïdes.....	8
I.2.2. Les types colloïdes.....	9
I.2.3. Structure des colloïdes.....	9
<b>I.3. Coagulation.....</b>	<b>11</b>
I.3.1. Considération physico-chimiques concernant la coagulation.....	11
I.3.2. Optimisation de la Coagulation .....	12
I.3.3. Coagulants usuels.....	12
I.3.4. Coagulation de la turbidité et de la couleur .....	13
I.3.5. Agitation.....	13
<b>I.4. Floculation.....</b>	<b>14</b>
I.4.1. Objectifs de la floculation.....	14
I.4.2. Aide-floculants usuels.....	14
I.4.3. Agitation .....	14
I.4.4. Essais de Coagulation – Floculation.....	14
I.5. Conclusion .....	16

## Chapitre II

### Membranes et procédés membranaires.

<b>II. Membranes et procédés membranaires.....</b>	<b>17</b>
<b>II.1. Les membranes.....</b>	<b>17</b>
II.1.1. Membranes homogènes-hétérogènes.....	17
II.1.2. Membranes denses Membranes poreuses.....	18
II.1.3. Membranes chargées.....	18
<b>II.2. Les procédés membranaires gouvernés par une différence de pression.....</b>	<b>18</b>
II.2.1. L'osmose inverse.....	21
II.2.2. La nanofiltration.....	22
II.2.3. L'ultrafiltration.....	22
II.2.4. La microfiltration.....	23
II.2.5. Introduction de la nanofiltration dans une chaîne de potabilisation .....	24
II.2.6. Applications principales de la nanofiltration.....	24
II.2.7. Technologie de la nanofiltration.....	25
II.2.7.1. Les membranes organiques.....	26
II.2.7.2. Les membranes minérales.....	26
II.2.7.3. Les modules.....	26
II.2.8. Influence des paramètres extérieurs sur les performances de la membrane et l'origine de la rétention.....	28
II.2.8.1. Influence de la pression.....	28
II.2.8.2. Influence de la concentration.....	28
II.2.8.3. Influence de pH.....	28
II.2.8.4. Origine de la rétention à travers les membranes chargées.....	28
II.3. Conclusion.....	31

### Partie expérimentale

## Chapitre III

### Prétraitement physico-chimique et traitement par nanofiltration des rejets pharmaceutiques.

#### Introduction

III.1. Prélèvement et échantillonnage.....	32
III.1.1. Echantillonnage.....	32
III.1.2. Matériaux de flaconnage.....	32
III.1.3. Méthodes de prélèvement des échantillons d'eau.....	32
III.1.4. Conservation des échantillons.....	32
<b>III.2. Caractérisation physico-chimiques des effluents.....</b>	<b>33</b>
III.2.1. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation.....	34
III.2.1.1. Résultat pour la coagulation Rejet comprimé (Metrogyl 250mg).....	35
III.2.1.2. Résultat pour la floculation Rejet comprimé (Metrogyl 250mg).....	36
III.2.1.3. Résultat pour la coagulation Rejet comprimé (Atinal 100mg).....	37
III.2.1.4. Résultat pour la floculation Rejet comprimé (Atinal 100mg).....	38

## Traitement par nanofiltration

III.3. Matériels et méthodes.....	40
III.3.1. Description du pilote.....	40
III.3.2. Traitement par membrane.....	40
III.3.2.1. Propriétés de la membrane.....	41
III.3.3. Déroulement des expériences de la Nanofiltration (filtration membranaire).....	41
III.3.3.1. Préparation des solutions.....	41
III.3.3.2. Mode opératoire.....	42
III.3.3.2.1. Flux du perméat.....	42
III.3.3.2.2. Perméabilité de a membrane à l'eau pure .....	43
III.4. Solutions de l'effluent.....	44
III.5. Influence des paramètres opératoires sur la rétention.....	47
III.5.1. Influence de la concentration.....	47
III.5.1.1. Cas des solutions de Metrogyl.....	47
III.5.1.2. Cas des solutions d'Atinal.....	50
III.5.2. Influence de la pression transmembranaire.....	51
III.5.2.1. Cas des solutions de Metrogyl.....	51
III.5.2.2. Cas des solutions d'Atinal.....	54
III.5.3. Influence du temps de filtration sur la rétention.....	55
III.6. Conclusion.....	59

## Chapitre IV

### Proposition d'un schéma de traitement de rejet pharmaceutique et évaluation technico-économique de traitement des eaux usées

<b>IV.1. Proposition d'un schéma de traitement des eaux usées.....</b>	<b>60</b>
IV.1.1. Calcul du rapport DBO5/DCO et du MO.....	60
IV.2. Les types de pollution.....	60
IV.3. Instrumentation de la station.....	61
IV.3.1. Matériel de laboratoire.....	61
<b>IV.4. Evaluation technico-économique de traitement des eaux usées.....</b>	<b>62</b>
IV.5. Conclusion.....	66
<b>Conclusion.....</b>	<b>67</b>

## Annexes

## Bibliographie



**Nomenclature**

**Nomenclature**

CAG : Charbon Actif Granulé.

DBO<sub>5</sub> : la demande biochimique en oxygène (mg/l).

DCO : la demande chimique en oxygène (mg/l).

MES : matières en suspension (mg/l)

J<sub>v</sub> : flux de solvant (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.s).

L<sub>p</sub> : coefficient de perméabilité hydraulique (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.s.bars).

ΔP : pression transmembranaire (bars).

C<sub>0</sub> : la concentration dans le fluide (mg/l).

C<sub>p</sub> : la concentration dans le perméat (mg/l).

R : taux de rejet.

C<sub>m</sub> : la concentration du soluté arrêté près de la membrane (mg/l)

C<sub>0</sub> : la concentration moyenne du soluté dans la solution (mg/l)

V<sub>E</sub> : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

V<sub>B</sub> : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

T : titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

P.E : volume de la prise d'essai.

ΔV : mesures expérimentales du volume pour le flux du perméat (cm<sup>3</sup>).

Δt : intervalle de temps pour le flux du perméat (s).

ΔΠ<sub>i</sub> : moyennes des produits de pression pour une solution i à l'effet de polarisation de concentration (bars).

σ<sub>i</sub> : coefficient Kedem et Katchalsky pour une solution i à l'effet de polarisation de concentration.

γ : facteur de polarisation

## Introduction

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. Les usines se sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal, mer) pour des raisons diverses :

- commodités du transport des matières premières et produits finis et aussi de rejet des sous-produits ou des déchets générés au cours des procédés de fabrication.
- possibilités de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées.

L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques : elle peut devenir solvant, fluide thermique ou tout simplement liquide facile à manipuler. C'est ce qui explique pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles.

Les usages de l'eau sont extrêmement variés dans l'industrie en général et même au sein d'un établissement, ce qui entraîne des contraintes de qualité très diverses, de la vaporisation en passant par le lavage de gaz ou de solides, ou l'échange thermique...

Les ressources de l'eau disponibles à savoir les eaux souterraines (nappes phréatiques et profondes exploitées par des puits ou des forages) et les eaux de surface retenues ou en écoulement (barrages, lacs et rivières) répondent malheureusement rarement à l'ensemble de ces contraintes. En outre, la qualité de la ressource peut subir des perturbations dont il convient d'évaluer les incidences. Pour toutes ces raisons, on est contraint très souvent de procéder à **un traitement de l'eau avant utilisation**.

D'une manière générale, il faut noter que pour les petites et moyennes entreprises c'est souvent l'eau dont la qualité est la plus exigeante (eau potable du réseau public) qui satisfait à tous les usages. En revanche, la taille et la situation des grandes usines les conduisent à utiliser des ressources différentes moins coûteuses pouvant aller jusqu'à l'eau de mer. De plus, l'importance croissante des besoins quantitatifs qui s'avèrent très divers d'une activité industrielle à l'autre, mais aussi au sein d'une même activité selon les technologies mises en œuvre, justifie très souvent le recyclage de ces eaux, au niveau de certains usages en particulier le refroidissement et le lavage [1].

**En réalité, il est indispensable d'intégrer les contraintes de l'environnement dans l'outil de fabrication, pour produire mieux, tout en polluant moins.**

C'est seulement à l'issue de ces mesures préliminaires permettant d'engager la lutte contre la pollution en amont, dès le stade de la production dite « fatale » contenue dans les rejets aqueux provenant de l'activité industrielle considérée.

Les activités industrielles génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants d'une extrême diversité. On a affaire à des mélanges de composition hétérogène, qui renferment des matières organiques et minérales à l'état insoluble ou en dissolution dont certaines peuvent avoir éventuellement un caractère toxique plus ou moins marqué.

La dépollution des rejets industriels, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception **d'une chaîne de traitements assurant par étapes successives, l'élimination-** en fonction des objectifs visés pour la qualité de l'eau traitée- **des différents polluants que renferment les eaux usées industrielles.**

D'une manière générale, on procède toujours dans un premier stade, par l'élimination de la pollution insoluble (solides en suspension plus ou moins finement dispersés, liquides non miscibles à l'eau) par :

- de **prétraitements** consistant en un certain nombre d'opérations mécaniques et physiques (dégrillage, dessablage, déshuilage...) destinées à extraire de l'eau les éléments dont la nature et les dimensions constitueraient une gêne pour étapes ultérieures du traitement ;
- de **traitements physico-chimiques** de coagulation et floculation assurant une séparation solide-liquide avec pour objet une clarification plus ou moins poussée des rejets.

Certaines activités industrielles génèrent des rejets acides et ou basiques qui renferment des substances solubles essentiellement minérales à caractère toxique (métaux lourds). Leur élimination sera assurée par des méthodes de séparation et concentration utilisant des techniques membranaires (Nanofiltration) [1].

Les techniques de séparation à membrane jouent un rôle de plus en plus important dans le traitement des effluents industriels et plus précisément dans le traitement des eaux, dont la pollution par les métaux lourds constitue un des problèmes majeurs pour l'environnement. Pour y remédier. Les pouvoirs publics internationaux des pays industrialisés n'ont cessé au cours de ces dernières années, d'abaisser le seuil des rejets, ce qui implique la mise en œuvre de nouvelles techniques d'épuration performances et efficaces. Parmi ces nouveaux procédés, nous citerons la **Nanofiltration (NF)**, technique se caractérisant par son pouvoir de clarifier, de concentrer et de séparer de façon continue les composés moléculaires de charge et de masse différentes partiellement. Ce procédé,

placé entre l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (OI), permet d'allier les avantages de l'osmose inverse par l'utilisation des pressions modérées (5-20 bars) et l'ultrafiltration qui aboutit à la séparation des solutés de masse molaires comprises entre 300 et 800 Daltons [2].

L'étude s'intègre dans l'implication importante du laboratoire dans les thématiques de recherche liées à la protection de l'environnement et plus particulièrement dans le couplage des procédés physico-chimiques et traitement par membrane des effluents liquides.

Notre travail à réaliser comprend trois parties :

- La première est composée de deux chapitres : l'un consacré à une synthèse bibliographique, donne un aperçu sur les notions générales sur les méthodes classiques d'élimination des polluants causés par le rejet d'effluent industriels chargés notamment en DCO, MES, métaux lourds.... L'autre, présente les différents procédés membranaires à gradient de pression. Nous y situons la place de la Nanofiltration dans les différentes techniques utilisées pour l'épuration des eaux usées.
- La seconde partie se rapporte au chapitre III qui concerne l'étude expérimentale comportant un prétraitement physico-chimique (précipitation et coagulation floculation par Jar-test) et traitement par Nanofiltration des échantillons de rejets de l'unité pharmaceutique d'atelier comprimé.
- La troisième partie, couvre le chapitre IV qui traite un choix spécifique d'une unité de traitement de rejets pharmaceutiques.



**Partie**  
**Théorique**

# **Chapitre I :**

## **Méthodes classiques d'élimination des effluents industriels.**

## **Caractérisation de la pollution des effluents industriels**

### **I. Méthodes classiques d'élimination des effluents industriels**

L'épuration est une technique qui consiste à éliminer les impuretés en suspension ou dissoutes dans les eaux usées en vue de leur déversement dans le milieu naturel ou de leur réutilisation ultérieure. Aujourd'hui, la résolution des problèmes d'épuration exige le concours de toutes les technologies telle que ; physiques, chimiques et biologiques.

#### **I.1. Définition de la pollution de l'eau [2]**

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse où perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivière, plan d'eau) ou les eaux souterraines.

Elle a pour origine principale : l'activité humaine, les industries, l'agriculture, les décharge de déchets domestiques et industriels.

- Diminution de la teneur en oxygène dissous.
- Présence de produits toxiques.
- Eutrophisation.

On distingue le pollution organique, la pollution chimique, la pollution mécanique, la pollution thermique, la pollution bactérienne et la pollution radioactive.

##### **I.1.1. Classification des pollutions**

La classification des pollutions n'est pas une tâche facile car on peut la réaliser à partir de nombreux critères, mais aucun n'est entièrement satisfaisant tout d'abord on peut grouper les agents polluants selon leur nature : physique, chimique, biologique ou de façon écologique, en considèrent le milieu dans lequel il sont émis et ou ils exercent leurs méfaits.

##### **I.1.2. Pollution chimique des eaux [2]**

La pollution des eaux résulte de la libération dans ces derrières de divers composés tels que les nitrates, les phosphates et autres sels utilisés en agriculture, divers résidus rejetés par la métallurgie et d'autres activités nous citerons à titre d'exemple :

- le mercure.
- les nitrates.
- les hydrocarbures.
- le plomb.
- les détergents.
- les pesticides.

### **I.1.3. Pollution biologique des eaux [2]**

L'immense majorité des substances polluantes qu'elles soient gazeuses, liquides ou solides, sont susceptibles de contaminer l'hydrosphère. L'étendue de la contamination est liée à leur degré de solubilité.

Nous distinguons trois catégories parmi les divers polluants des eaux : celle des agents biologiques de pollution (micro-organismes et matière organiques fermentescibles) ; celles des agents chimiques (diverses substances toxiques qui modifient des facteurs écologiques en milieu aquatique) et celle des agents physiques de pollution (caléfaction, radioactivité). Elle résulte du rejet dans les eaux continentales ou littorales d'une grande variété de substances organiques fermentescibles, celle-ci peuvent être de plusieurs origines : effluents urbains ou industriels renfermant des débris ménagers, des matières fécales, des lessives sucrées, de papeteries.

### **I.1.4. Origine des eaux usées**

Il existe quatre sources principales d'eaux usées :

- les eaux usées domestiques.
- les eaux de pluie et de ruissellement.
- les eaux usées industrielles.
- les rejets agricoles.

### **I.1.5. Principaux paramètres de pollution [2]**

L'intérêt croissant porté dans ses multiples usages à la qualité de l'eau a conduit à définir pour les eaux usées un certain nombre de paramètres spécifiques.

Les paramètres physiques :

Parmi les paramètres physiques de la pollution nous citons :

- pH.
- la conductivité.
- la turbidité.
- la température.
- les matières en suspension (MES).
- les matières volatiles en suspension (MVS).

#### **a) pH**

La détermination du pH constitue une mesure de la concentration des ions  $H^+$  dans l'eau. Il montre le degré d'acidité du milieu, sa mesure doit avoir lieu le plus fréquemment possible car il influe dans :

- les propriétés physico-chimiques (acidité, alcalinité).
- les processus biologiques (dont certains exigent des limites très étroites de pH).
- l'efficacité de certains traitements (coagulation, adoucissement, colorations etc.).

Le pH est important pour la vie aquatique et le développement de faune et de la flore existante dans les cours d'eau et les autres milieux récepteurs aquatiques.

#### **b) Température**

C'est un paramètre important pour le bon fonctionnement du système d'épuration, il peut influencer :

- la solubilité des sels et des gaz : l'augmentation de la température fait diminuer la solubilité des gaz, le phénomène est important dans le cas de l'oxygène dissous.
- La multiplication des micro-organismes affectant ainsi l'épuration biologique.

#### **c) Conductivité électrique**

Elle permet de connaître le degré de minéralisation des eaux. La conductivité mesure la concentration des sels ioniques et nous informe sur le degré de salinité de l'eau.

#### **d) turbidité**

Définit comme l'inverse de la limpidité ou de la transparence, la turbidité représente le trouble du à la présence plus ou moins importante de matières en suspension d'origine minérale ou organique.

#### **c) Matières en suspension (MES)**

Elles représentent les matières qui ne sont ni soluble ni à l'état colloïdal, donc retenus par un filtre. Les MES, qui comportent des matières organiques et minérales, constituent un paramètre important qui marque bien le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel.

#### **f) Matières volatiles en suspension (MVS)**

Elles représentent la fraction organique des matières en suspension, ces matières disparaissent au cours d'une combustion et sont mesurées à partir des matières en suspension (résidu à 105 °C) en calcinant dans un four à 525+ 25°C pendant deux heures.

### **I.1.6. Paramètres chimiques**

#### **a) La demande biochimique en oxygène (DBO)**

Un autre paramètre de somme important est la valeur de la DBO cette valeur est la quantité d'oxygène (données en mg/l, g/l ou autre) que les bactéries utilisent pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement en  $\text{CO}_2$  des substances organiques dans l'eau. La DBO est une mesure de la teneur dans l'eau en substances biochimiquement dégradables ; plus la quantité en composés biochimiquement oxydables est importante plus la valeur de la DBO est élevée.

#### **b) La demande chimique en oxygène (DCO)**

Elle donne une indication sur les quantités de substances chimiques oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène ( en mg/l, g/l ou autre) qui est nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau.

Les substances qui se trouvent dans l'eau sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés [3].

#### **c) L'azote**

Il est présent dans les eaux usées sous différentes formes :

- Forme réduite (azote organique ou ammoniacal).
- Forme moléculaire (azote dissous).
- Forme oxydée (azote nitreux et nitrique).
- Les nitrates ( $\text{NO}_2^-$ ) :

Les nitrites constituent une forme moléculaire de l'azote. Ils résultent soit de l'oxydation partielle de l'azote ammoniacale sous l'action des bactéries nitreuses (Nitrosomonas), soit par les bactéries dénitrifiant.

- Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) :

Les nitrites proviennent de l'oxydation des nitrites sous l'action des bactéries de type Nitrobacters. La présence des nitrates indique une pollution ancienne en milieu oxygéné.

#### **d) Le phosphore**

Les eaux usées renferment du phosphore lié aux excréments humains (matière fécale, urine) et aux détergents. La connaissance des concentrations en phosphore dans les eaux est d'autant plus importante qu'elle permet d'envisager ou non un traitement biologique.

### c) Les métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Ils sont nombreux, mais on peut citer : le cadmium, le plomb et le cuivre. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation et sur l'homme ; il a été donc nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels.

## Traitement physico-chimique par coagulation-floculation

### I.2.Coagulation-Floculation

La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1 m en chute libre peut être de plusieurs années. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser.

Il s'agit de neutraliser les charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration.

#### I.2.1. Les colloïdes [3]

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :

- état de suspension qui regroupe les plus grosses particules.
- Etat colloïdal.
- Etat dissous des sels minéraux et des molécules organiques.

Cette classification résulte de la taille des particules. Les colloïdes présentent un diamètre compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 1 nm. Ils possèdent deux autres caractéristiques très importantes. Leur rapport surface/volume leur confère des propriétés d'adsorption des ions présents dans l'eau. Ce phénomène explique en partie l'existence de charges électriques à leur surface. Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion inter-colloïdales. Celles-ci permettent d'expliquer la grande stabilité de ces particules mises en solution. Leur densité, qui peut atteindre 2.5, ne modifie pas la valeur de leur vitesse de décantation.

L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles.

### **I.2.2. Les types colloïdes**

Les macromolécules organiques constituent les particules hydrophiles. Elles présentent des groupements électro-négatifs de type  $R-NH_2$ ,  $R-OH$ ,  $R-COOH$ . Ces radicaux créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ces liaisons sont essentiellement de nature électrostatique entre les atomes d'hydrogène de charge positive partielle des molécules d'eau et les éléments électro-négatifs (N,O) portant une charge négative due au doublet d'électrons libres. L'énergie unitaire mise en jeu est de l'ordre de quelques  $kcal.moles^{-1}$ , soit 10 fois l'énergie des forces d'attraction de VAN DER WAALS

Cette couche d'hydratation s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue un facteur de stabilisation. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux.

Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération. Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité. Peu de colloïdes sont exclusivement hydrophiles ou hydrophobes. Il s'agit en fait d'un degré d'hydratation plus ou moins important autorisé par la présence de groupements fonctionnels de type hydrophile.

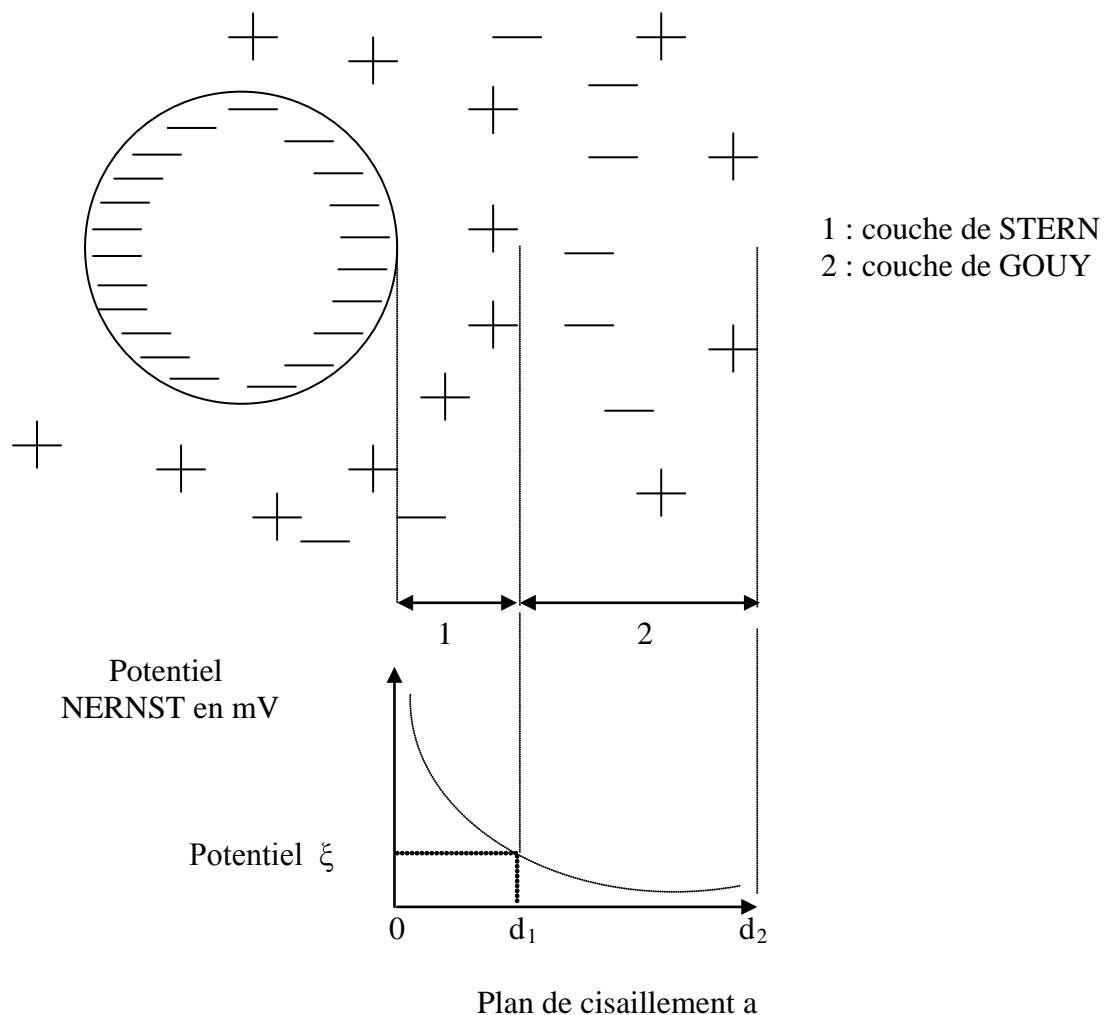
### **I.2.3. Structure des colloïdes**

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges électriques négatives situées à leur surface. L'ensemble constitue la charge primaire de la particule qui a pour origine l'ionisation de groupements chimiques tels que  $OH$ ,  $COOH$  et  $NH_2$  et l'adsorption d'anions présents dans l'eau. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de STERN. Cette couronne accompagne la particule lors de ces déplacements dans l'élément liquide. La couche STERN [3] attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité de cations. Cette nouvelle formation comporte une alternance d'anions et de cations. C'est la couche diffuse ou

couche de GOUY [3]. Il y a donc formation d'une double couche ionique présente au niveau de tout colloïde.

Il se crée entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST qui est fonction de la température. Ce potentiel s'exprime en fonction de la quantité de charges

positives et négatives présentes au niveau de la double couche. La figure .I.1 donne l'allure de la variation de ce potentiel à partir de la surface vers la périphérie.



**Fig.I.1. Distribution ionique autour d'un colloïde [3]**

La couche liée est définie entre la surface de la particule et la distance  $d_1$ . Le potentiel électrostatique décroît linéairement, car les cations constitutifs sont empilés uniformément. La

couche diffuse s'inscrit entre les points  $d_1$  et  $d_2$ . sa répartition ionique n'étant pas figée car issue d'un mélange aléatoire de cations et d'anions, le potentiel électrostatique décroît d'une manière non linéaire.

La limite entre la couche de STERN et celle de GOUY, définit le plan de cisaillement  $a$ , localisé à la distance  $d_1$  de la surface du colloïde. Il caractérise le plan entre la partie de la solution solidaire du colloïde et celle se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard. La valeur du potentiel électrostatique au niveau de  $a$ , est le potentiel zêta noté  $\xi$ .

Il caractérise le signe de la charge primaire. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement inhibant toute agglomération. Elles peuvent rester très longtemps en suspension quelque soit leur densité. La valeur de  $\xi$  est de -30 à -35 mV dans les eaux naturelles.

### **I.3. Coagulation**

#### **I.3.1. Considération physico-chimiques concernant la coagulation [3]**

Dans une chaîne de traitement des eaux, la coagulation consiste à déstabiliser les particules, tandis que la floculation consiste à faire agglomérer les particules déstabilisées. Les particules présentes dans les eaux naturelles sont chargées négativement et sont entourées d'un nuage ionique. Cette charge électrostatique, ainsi que la couche ionique diffuse, constituent une barrière à l'agglomération de particules à cause de la répulsion électrostatique et parce que les forces attractives ne peuvent agir. L'ajout de cations métalliques dans l'eau a les effets suivants :

- Réduction de la charge électrostatique par leur adsorption à la surface des particules (réduction du potentiel répulsif);
- Compression de la couche diffuse;
- L'hydrolyse des cations trivalents avec la formation d'espèces poly-hydroxylées chargées solubles et de précipité d'hydroxyde.

Pour le cas de l'aluminium, l'équation générale de l'hydrolyse est (équation similaire pour le fer) :



D'autre part le flocculant (poly électrolyte) n'influe pas sur le pH, mais il induit à une agglomération des colloïdes formés avec croissance du volume des floccs.

Il est important à mentionner que l'apparition de  $\text{H}^+$  provoque une baisse de pH et une consommation d'alcalinité.

Les principaux facteurs influençant l'efficacité de la coagulation – floculation sont la dose de coagulant, le pH, la turbidité initiale et la température de l'eau.

### I.3.2. Optimisation de la Coagulation

Lors de la coagulation, il faut chercher :

- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide;
- La minimisation de la concentration en coagulant résiduel;
- La minimisation de la production des boues;
- La minimisation des coûts d'opération.

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs.

La surcoagulation, qui est une coagulation particulière et qui est plus connue sous son appellation anglaise « Enhanced coagulation », consiste en un ajout supplémentaire de coagulant dans le but de maximiser l'enlèvement des colloïdes organiques naturels qui sont des précurseurs des sous-produits de la désinfection.

### I.3.3. Coagulants usuels

Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) :  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et consomme 0,5 ppm d'alcalinité;

- Chlorure ferrique :  $\text{FeCl}_3$  ; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur; chaque ppm de  $\text{FeCl}_3$  produit 0,66 ppm de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et consomme 0,9 ppm d'alcalinité;
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS) :  $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c(\text{SiO}_x)_d$ ;
- Aluminate de Sodium :  $\text{NaAlO}_2$ .

Les deux derniers coagulants sont ceux qui sont les moins sensibles aux basses températures, mais sont également les plus coûteux.

#### I.3.4. Coagulation de la turbidité et de la couleur

Pour la coagulation des particules à l'origine de la turbidité, les conditions optimales qui correspondent à la coagulation par piégeage sont un pH de 7,5 et une dose d'alun d'environ

30 mg/l. Au contraire, pour la coagulation des colloïdes organiques naturels à l'origine de la couleur jaune-brune des eaux douces de surface, le pH optimal est plus acide, soit aux environ de 5-6.

#### I.3.5. Agitation

La coagulation requiert un mélange rapide pendant un temps qui varie habituellement de 0,5 à 4 min. Le niveau de mélange peut être caractérisé de manière simple par un gradient de vitesse moyen,  $G$ , qui se calcule comme suit :

$$G = [P / (\mu V)]^{1/2} \quad (1)$$

Où  $P$  (Watts) est la puissance de l'agitateur dissipée dans le bassin de coagulation,  $\mu$  (Pa s) est la viscosité dynamique de l'eau et  $V$  ( $\text{m}^3$ ) est le volume d'eau dans le bassin. En coagulation le gradient de vitesse varie généralement de 500 à 1000  $\text{s}^{-1}$ .

## **I.4. Flocculation**

### **I.4.1. Objectifs de la flocculation [3]**

Après la coagulation, il est nécessaire d'assurer les contacts entre les microflocs formés et constitués des particules emprisonnées par les hydroxydes métalliques fraîchement précipités. Une fois agglomérés, les flocons seront plus gros et sédimenteront plus rapidement.

### **I.4.2. Aide-floculants usuels**

Plusieurs aide-floculants sont utilisés pour faciliter la flocculation :

- Polyélectrolytes : polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons. Les dosages usuels sont de 0,05 à 0,5 mg/l;
- Silice activée : Silice activée par aluminat de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants. Les dosages usuels sont de 0,5 à 4 mg/l SiO<sub>2</sub>.

### **I.4.3. Agitation**

La flocculation requiert une agitation moins forte que la coagulation. L'agitation doit être suffisamment forte pour favoriser les contacts entre les flocs mais pas trop forte pour briser les flocs déjà formés. Le gradient de vitesse en flocculation varie généralement de 20 à 60 s<sup>-1</sup>.

La flocculation est un phénomène plus lent que la coagulation. De manière générale, la flocculation peut prendre de 6 à 30 min, tout dépend de la configuration du bassin de mélange, du niveau de mélange, du type d'aide-floculant utilisé et de son dosage. Quand les conditions ne sont pas propices au grossissement des flocs, taille des flocs demeure faible (quelques dizaines à quelques centaines de microns). On parle alors de micro-flocs comme dans le cas de la filtration directe ou de la coagulation-NF.

### **I.4.4. Essais de Coagulation – Flocculation**

Afin d'évaluer les conditions optimales de coagulation et de flocculation, des essais dits de Jar-test (JT) sont conduits à l'échelle de laboratoire. Ces tests sont très courants et sont réalisés aussi bien dans les usines de production d'eau potable que dans les laboratoires de recherche. Le dispositif expérimental consiste en une série de béciers (6) de 1 litre qui contiennent les échantillons d'eau à tester. La température des échantillons est d'abord ajustée

à la valeur choisie. Chaque bécher est muni d'un agitateur à pales. La vitesse d'agitation est variable mais elle est la même pour tous les béchers. Des doses variables de coagulant, ou des doses variables d'acide ou de base pour obtenir différents pH, peuvent être ajoutés dans les béchers, tandis qu'un bécher dans lequel il n'y a aucun ajout sert généralement de témoin. Un essai de JT comprend trois (3) phases :

- Coagulation : ajout de coagulant et, au besoin d'acide ou de base; courte durée et forte agitation;
- Flocculation : ajout d'un aide-floculant au besoin; durée moyenne avec agitation lente;
- Sédimentation : durée relativement longue et aucune agitation.

À la fin de la phase de sédimentation, un échantillon de surnageant est prélevé pour fins d'analyse. Des JT menés dans une large gamme de conditions d'opération permettent de déterminer le type de coagulant, son dosage, le pH et les conditions d'agitation qui maximisent la réduction de la turbidité et la réduction de la couleur pour le traitement physico-chimiques des eaux usées.

**Conclusion**

La séparation de la pollution (polluants causés par le rejet d'effluent industriels) particulaire finement dispersée ou à l'état colloïdal implique la rupture de la stabilité colloïdale de la suspension aqueuse par l'intermédiaire de réactifs chimiques : sels métalliques à base de fer et d'aluminium (coagulants) et de polymères organiques de synthèse (floculants).

Pour procéder au choix du conditionnement à appliquer et fixer correctement les doses de réactifs nécessaires au traitement, on a généralement recours aux essais traditionnels type Jar-test, consistant à introduire, dans des flocculateurs renfermant les effluents, divers types de réactifs en quantité variable et à juger la qualité de la floculation selon certains critères tels que la dimension des floccs et leur plus ou moins bonne décantabilité, l'aspect du surnageant contrôlé par des mesures de turbidité et surtout la réduction de la pollution exprimée en MES, DCO et DBO<sub>5</sub>, métaux lourds.

Donc la coagulation-floculation est considérée comme un prétraitement de la filtration membranaire dans le chapitre II nous présentons les différents procédés membranaires à gradient de pression. Nous y citerons la place de la Nanofiltration dans les différentes techniques utilisées.

## **Chapitre II :**

### **Membranes et procédés membranaires.**

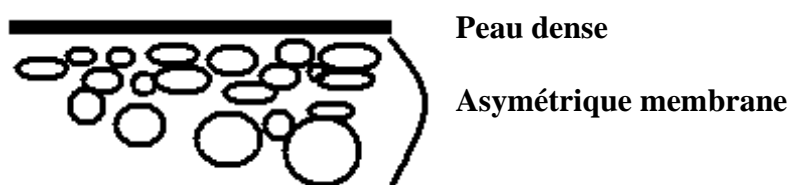
## II. Membranes et procédés membranaires

### II.1. Les membranes [4]

Au sens large, une membrane permselective est une interphase séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, solide ou liquide, ionique ou neutre ; son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètre à plusieurs millimètres, et le transport y avoir lieu par diffusion ou convection, induit par des gradients de concentration, de pression, potentiel électrique, ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structures.

#### II.1.1. Membranes homogènes-hétérogènes

Les membranes homogènes sont constituées d'une seule et même phase tandis que les membranes hétérogènes sont constituées de phases différentes. Parmi les membranes hétérogènes, on distingue les membranes composites. Ces dernières ont été mises au point par Francis qui a proposés à l'office de dessalement des eaux aux Etats-Unis en 1964. Une membrane de structure composite est en général constituée au moins de deux couches dont la composition chimique est différente (Fig II.1.) :



**Fig II.1. Schéma qualitatif d'une membrane composite**

en général la première est une couche plus au moins épaisse assurant la rigidité de la membrane , la deuxième une couche fine jouant le rôle de la sélectivité, en jouant sur l'épaisseur et la porosité de la peau afin d'obtenir un flux et une rétention souhaitable.

### II.1.2. Membrane dense- Membranes poreuses [4]

Les membranes denses, sont caractérisées par les espaces inférieurs aux dimensions moléculaires. Par contre les membranes poreuses comportent des pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires. Ces pores sont classés par (IUPAC) en fonction de leur rayon :

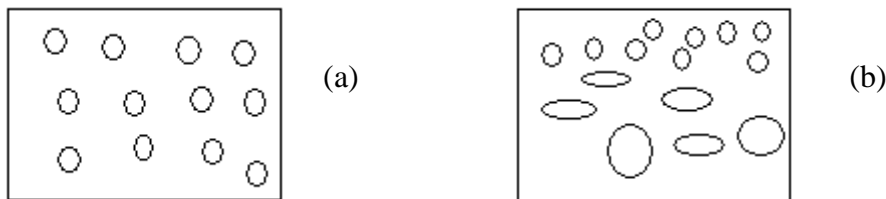
**macropores :  $r > 50\text{nm}$**

**mésopores :  $2\text{nm} < r < 50\text{nm}$**

**micropores :  $r < 2\text{nm}$**

Parmi les membranes poreuses, il existe des membranes symétriques et asymétriques (Fig II. 2.) :

- Les membranes symétriques possèdent une structure isotrope, peu intéressantes car leur épaisseur comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m}$  est importante.
- Les membranes asymétriques ont été mises au point par Loeb et Sourirajan en 1963, ces membranes présentent une structure anisotrope et une porosité graduelle afin d'éviter le colmatage en profondeur.



**Fig II.2. Description de la structure des membranes (a) Symétriques (b) asymétriques**

### II.1.3. Membranes chargées

Ces membranes sont constituées de matériaux possédant des groupements fonctionnels en surface qui lorsqu'ils sont mis au contact d'une solution aqueuse vont présenter une charge résiduelle surfacique. Les membranes chargées sont utilisées dans les procédés membranaires dont la force motrice est le champ électrique (Electrodialyse) et dans ceux où la force motrice est la pression transmembranaire (Nanofiltration).

## II.2. Les procédés membranaires gouvernés par une différence de pression [4]

Les techniques séparatives conventionnelles telles que distillation, cristallisation, filtration et extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme

élément principal, utilisent des membranes. Rappelons qu'une membrane perméable est une barrière qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare et qui en interdit d'autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport d'autres.

Les procédés membranaires peuvent être classés en fonction de la force motrice (pression, concentration, potentiel électrique) et des interactions mises en jeu lors de l'opération de séparation [4]. Ces procédés ainsi que quelques-unes de leurs applications sont schématisés sur la figure II.3 ci-dessous

Taille (nm)	0.1	1	10	100	$10^3$	$10^4$	$10^5$
Nature des particules					Emulsion d'huile		
			Colloïdes				
				Pigments			
			Protéines		Bactéries		
		Sucres Antibiotiques					
		Ions					
				Virus			
	Opérations de Séparation	Osmose Inverse					Filtration Conventiomelle
Nanofiltration							
			Ultrafiltration				
					Microfiltration Tangentielle		

Fig II.3. Techniques de séparation en milieu liquide dont la force motrice est le gradient de pression [4]

Les techniques membranaires actuelles opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression sont : la Microfiltration, l'Ultrafiltration, la Nanofiltration et l'Osmose inverse. [4] La caractéristique principale qui différencie ces techniques membranaires de séparation est la taille des pores du matériau membranaire, et par conséquent les phénomènes d'interaction engendrés lors du transfert, le tableau II.1 résume ces mécanismes de séparation.

**Tableau II.1 : Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane [4]**

<b>Membrane</b>	<b>Ultrafiltration</b>	<b>Nanofiltration</b>	<b>Osmose Inverse</b>	<b>Microfiltration</b>
<b>Nature de la séparation</b>	Effet de tamis	Effet mixte : tamis+ DONNANT	Diffusion sélective	Effet de Tamis
<b>Type de porosité</b>	Mésopores	Micropores	Membrane dense : Absence de porosité	Symétrique
<b>Mécanisme de transfert</b>	Convection	Convection et Diffusion	Diffusion	Capillaire

### II.2.1. L'osmose inverse

L'osmose inverse est une technique de séparation surtout utilisée pour le dessalement de l'eau de mer, des eaux saumâtres et pour la production d'eau ultra-pure pour l'industrie électronique et pharmaceutique [4]. La filtration s'effectue à l'aide de membranes anisotropes comportant une couche sélective dense, et met en jeu les propriétés d'interaction physico-chimiques (solubilité) et dynamique (diffusivité) des espèces dans la membrane. Le transport sélectif du solvant s'interprète plutôt par un mécanisme solubilisation-diffusion [5] que par une filtration à l'échelle moléculaire : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau membranaire. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique (la pression transmembranaire comprise entre 20-80 bars) exercée par la solution filtrée pour avoir un flux de solution à travers la membrane (Fig II.4.).



#### II.2.4. La microfiltration

C'est la plus ancienne des techniques membranaires, et actuellement encore, de loin la plus répandue. Elle est utilisée lorsqu'on veut arrêter des particules dont la taille est voisine du nanomètre, le mécanisme de séparation est basé sur l'effet du tamis. Les membranes de la microfiltration sont généralement symétriques, cependant on a souvent formation du gâteau (Fig II.5.) qui contribue à la diminution du flux de l'eau et peut conduire à la détérioration de la membrane. Actuellement le domaine d'application de la microfiltration est important

[4, 8, 12, 13, 14] citons :

- la clarification des boissons (jus de fruits, bière, vin),
- la déshydratation des lactides,
- le traitement des eaux usées, clarification des eaux turbides, élimination des bactéries,
- la séparation de plasma à partir du sang,
- la production d'eau ultra-pure,
- la séparation des émulsions eau-huile,
- la stérilisation et la clarification des produits pharmaceutiques.

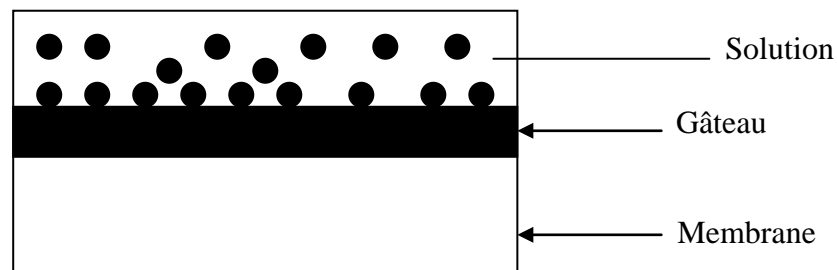


Fig II.5. Profil de microfiltration [4]

### II.2.5. Introduction de la nanofiltration dans une chaîne de potabilisation

Une chaîne classique de traitement des eaux (Fig II.6.) est constituée d'une succession d'étapes au cours desquelles des ajouts de réactifs, comme des oxydants, peuvent produire des sous produits nocifs, et parfois peuvent être cancérigènes à la sortie de la filière classique de traitement. Des nouvelles restrictions sévères ont été données par les autorités afin de mettre fin à cette contamination (Cu, Cd, Pb,...). En effet, en 1992 l'O.M.S. a émis des recommandations visant à limiter leur présence, et par suite une mise à jour établis par le C.E.E, plus conformes à celles de l'O.M.S [15], d'où la nécessité de nouvelles membranes qui présentent une sélectivité partielle pour certaines applications spécifiques, ce qui a aboutit à une création d'un nouveau procédé connu sous la nomination de la Nanofiltration.

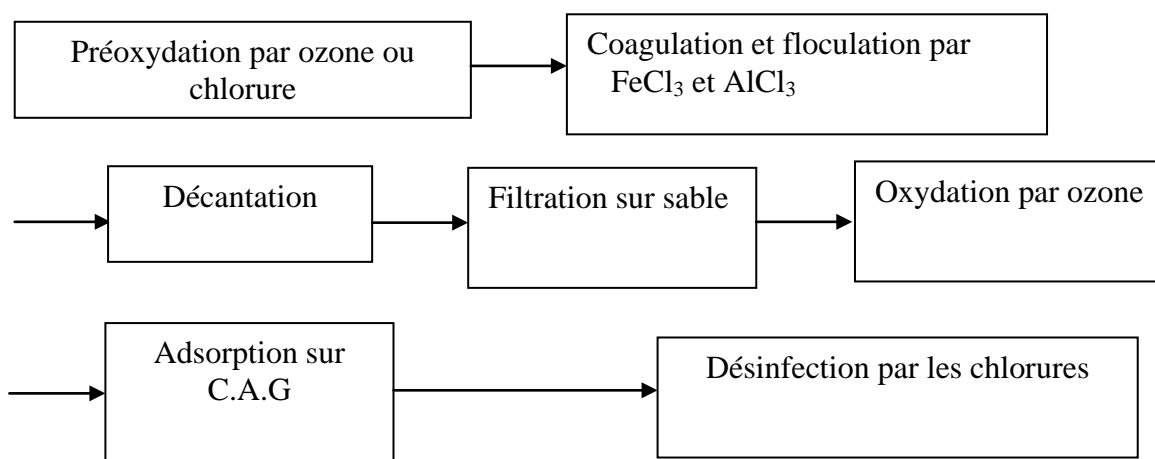


Fig II.6. Filière de traitement de l'eau

### II.2.6. Applications principales de la nanofiltration

La nanofiltration, comme une nouvelle technique, peut donc a priori être appliquées à de nombreux domaines :

- Elimination des matières organiques des eaux de surface comme les acides fulviques et humiques [16],
- Potabilisation de l'eau [17],
- Traitement des effluents issus de l'industrie métallurgique [18],
- Elimination des ferments lactiques [19],

- Recyclage d'effluents colorés issus de l'industrie textile [20],
- Recyclage d'effluents de l'industrie du papier [20],
- Elimination de virus et bactéries [21],
- Elimination des métaux lourds [22, 23]

### II.2.7. Technologie de la nanofiltration

La nanofiltration retient tous les sels dont la masse moléculaire comprise entre 200 et 300 Daltons [6], c'est une technique de séparation liquide/liquide. Les membranes sont chargées positivement ou négativement, elles contiennent souvent des groupements amides ou carboxyliques. Leur sélectivité dépend de la taille des espèces filtrées ainsi que de leur charge. Ils sont formés de matériaux composites (Fig II.7.) :

- un tissu poreux généralement en polyester 120  $\mu\text{m}$  environ, qui offre à la membrane sa rigidité.
- un support microporeux en polysulfone (épaisseur = 40  $\mu\text{m}$ ) lisse, qui permet l'adhésion de la couche filtrante.
- une peau dense comportant des groupements chimiques hydrophiles chargés négativement ou positivement (0.2-2  $\mu\text{m}$ ), qui offre à la membrane du rôle de la sélectivité. Cette couche peut être minérale ou organique (acétate de cellulose, polyamide, polysulfone, polyethersulfone).

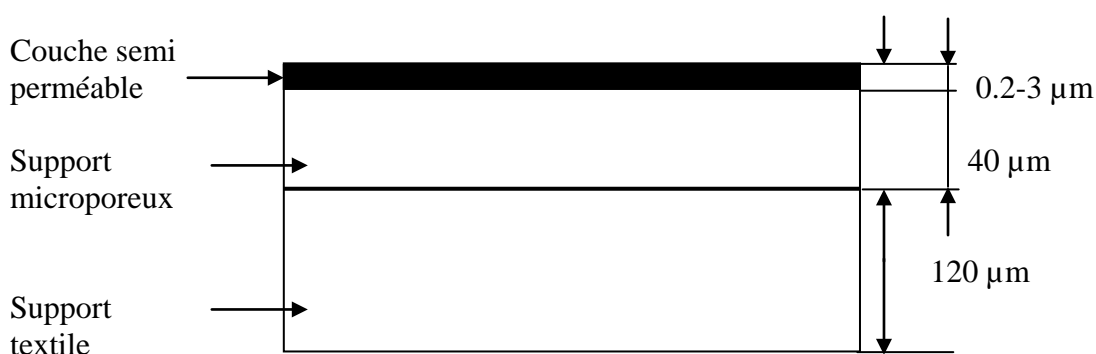


Fig II.7. Structure d'une membrane de nanofiltration [6]

### II.2.7.1. Les membranes organiques

Les membranes organiques constituent presque la totalité des membranes de nanofiltration [6,7], ce sont des membranes qui opèrent à des températures variant entre 0°C et 45°C, dans un domaine de pH allant de 2 à 11 et de pression jusqu'au 60 bars. Elles doivent constamment rester humides. En cas de séchage intensif elles perdent irréversiblement une partie de leur sélectivité. Elles sont donc fragiles et difficile à nettoyer lorsqu'elles sont encrassées. Elles perdent de ce fait progressivement leur capacité et ont une durée de vie limitée.

#### ➤ L'acétate de cellulose

Présentant un caractère hydrophile pour éviter le colmatage rapide, ces types de matériau présentent un inconvénient, à une zone de pH [ $\text{pH} < 3$  et  $\text{pH} > 7$ ] et lorsque la température dépasse 35°C leur hydrolyse est rapide.

#### ➤ Le polyamide

Le matériau est du Polybenzamide (polymère de polyamide aromatique). Ces types de membranes résistent au flux importants d'eau, qui génèrent une bonne rétention, mais présentent un problème de colmatage, et sont sensibles aux oxydants.

#### ➤ Le polysulfone

Ces membranes présentent une bonne résistance chimique et thermique.

### II.2.7.2. Les membranes minérales

Les matériaux utilisés sont l'oxyde de Zirconium, l'oxyde d'hafnium, la  $\gamma$ -alumine... Les membranes qui les forment donnent des résistances optimales à la température et au pH, présentent ainsi une longue durée de vie.

### II.2.7.3. Les modules

Ils existent quatre types de modules utilisés dans les applications industrielles, nous avons résumé dans le tableau II.3 les caractéristiques principales, ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque module.

**Tableau II.2: Comparaison entre différents types de module à membrane (UF, MF, NF, OI) industriels [8].**

Type	Géométrie			
	Plan	SPIRALE	TUBULAIRE	FIBRES CREUSES
<b>Assemblage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Organiques en formats Rectangulaires ou en disques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Organiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Organiques : monotubulaires.</li> <li>Minérales : monotubulaires ou multicanaux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Organiques avec la couche séparatrice ou « peau » à l'intérieur ou à l'extérieur.</li> </ul>
<b>ASSEMBLAGE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les membranes supportées par des plaques creuses sont empilées selon le principe d'un filtre-presse.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les membranes d'origine planes sont enroulées et collées sur un tube perforé avec des grilles flexibles pour séparer le côté rétentat du côté perméat.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le module consiste en un assemblage de plusieurs membranes tubulaires en parallèle séparée par des joints d'étanchement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le module consiste en un ou plusieurs faisceaux de fibres creuses empotés dans une résine.</li> </ul>
<b>SURFACE FILTRANTE PAR MODULE INDUSTRIEL</b>	Jusqu'à 100 m <sup>2</sup>	Jusqu'à 30 m <sup>2</sup>	Jusqu'à 25 m <sup>2</sup>	Jusqu'à 74 m <sup>2</sup>
<b>AVANTAGE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible consommation d'énergie.</li> <li>Accès aux membranes.</li> <li>Performance (flux).</li> <li>Flexibilité du système modulaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Compacité.</li> <li>Faible volume mort.</li> <li>Faible consommation d'énergie.</li> <li>Prix.</li> </ul>	<p>En général :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Faible colmatage.</li> <li>Facilité de nettoyage.</li> <li>Echange standard par tube.</li> <li>Traitement de produits visqueux facile.</li> <li>Durée de vie.</li> <li>Tenue mécanique.</li> <li>Thermostabilité.</li> <li>Résistance aux lavages chimiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Compacité.</li> <li>Faible volume mort.</li> <li>Faible consommation d'énergie.</li> <li>Prix.</li> <li>Tenue mécanique.</li> </ul>
<b>INCONVENIENTS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible résistance thermique des matières plastiques.</li> <li>Colmatage.</li> <li>Prix.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Performance (flux).</li> <li>Traitement des produits visqueux difficile.</li> <li>Faible résistance thermique.</li> <li>Zones mortes importantes.</li> <li>Colmatage.</li> <li>Nettoyage.</li> <li>Perte de charge difficile.</li> </ul>	<p>En général :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Volume mort important.</li> <li>Consommation d'énergie.</li> <li>Prix.</li> <li>Faible résistance thermique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Traitement des produits visqueux difficile.</li> <li>Faible résistance thermique des matières plastiques.</li> <li>Colmatage.</li> </ul>

## **II.2.8. Influence des paramètres extérieurs sur les performances de la membrane et l'origine de la rétention**

### **II.2.8.1. Influence de la pression**

L'application d'une différence de pression de part et d'autre de la membrane lors de la filtration par nanofiltration, permet d'avoir des flux volumiques considérables. Ces derniers varient selon qu'on a une présence d'un sel en solution ou bien mélange de sels (ternaire), ce qui nous donne une sélectivité remarquable sur la rétention des espèces. Aux faibles flux, les deux paramètres pression et rétention sont liées par une relation linéaire [24, 25], par contre pour les flux importants, on note, une augmentation de la pression provoque une augmentation de la rétention [8, 9, 25, 26].

### **II.2.8.2. Influence de la concentration**

Une augmentation de la concentration saline provoque une diminution de la rétention, et cela peut être due, comme certains auteurs [26, 27, 28] l'affirment à un effet d'écrantage, les interactions électrostatiques entre la charge surfacique de la membrane et le co-ion (l'anion du sel en solution) sont atténuées. Le taux de rétention d'un électrolyte dépend de la force ionique, et de la concentration de ce dernier en solution.

### **II.2.8.3. Influence du pH**

Le pH intervient directement dans la sélectivité de la membrane par l'intermédiaire de deux facteurs : la charge de la membrane qui présentent des groupements greffés sur sa chaîne latérale, susceptibles de s'ioniser par leurs mises en contact avec la solution, le caractère acido-basique du soluté. Certains auteurs comme BHATTACHARYYA et al [29] ont montré que la filtration du phénol est limitée par le pH du milieu, en effet, à des pH inférieurs à 8, le phénol n'est pas ionisé (R-OH), obtention des faibles rétentions, voisines de 5 %, plus la forme basique est majoritaire (R-O<sup>-</sup>), plus la répulsion surface membranaire est importante, ce qui s'explique par une rétention allant jusqu'au 71% pour un pH=11.

### **II.2.8.4. Origine de la rétention à travers les membranes chargée**

Pour les membranes chargées, l'influence de la taille des espèces par rapport au diamètre de pore de la membrane joue un rôle important, ils existent trois effets [30] :

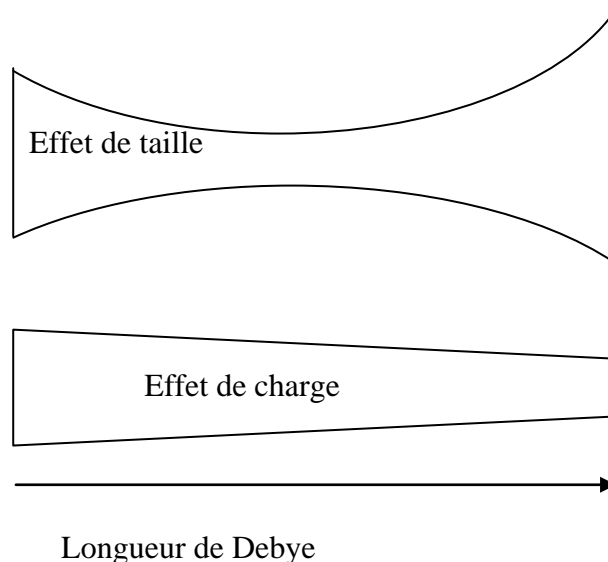
#### **a) Effet stérique**

C'est l'épaisseur de la double couche électrique (longueur de Debye) au niveau des parois du pore par rapport au rayon de pore (Fig II.8.) qui conditionne l'importance de ce

phénomène. En effet, si le rayon de pore est petit de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye, c'est l'effet de charge qui va être majoritaire.

### b) Effet de charge

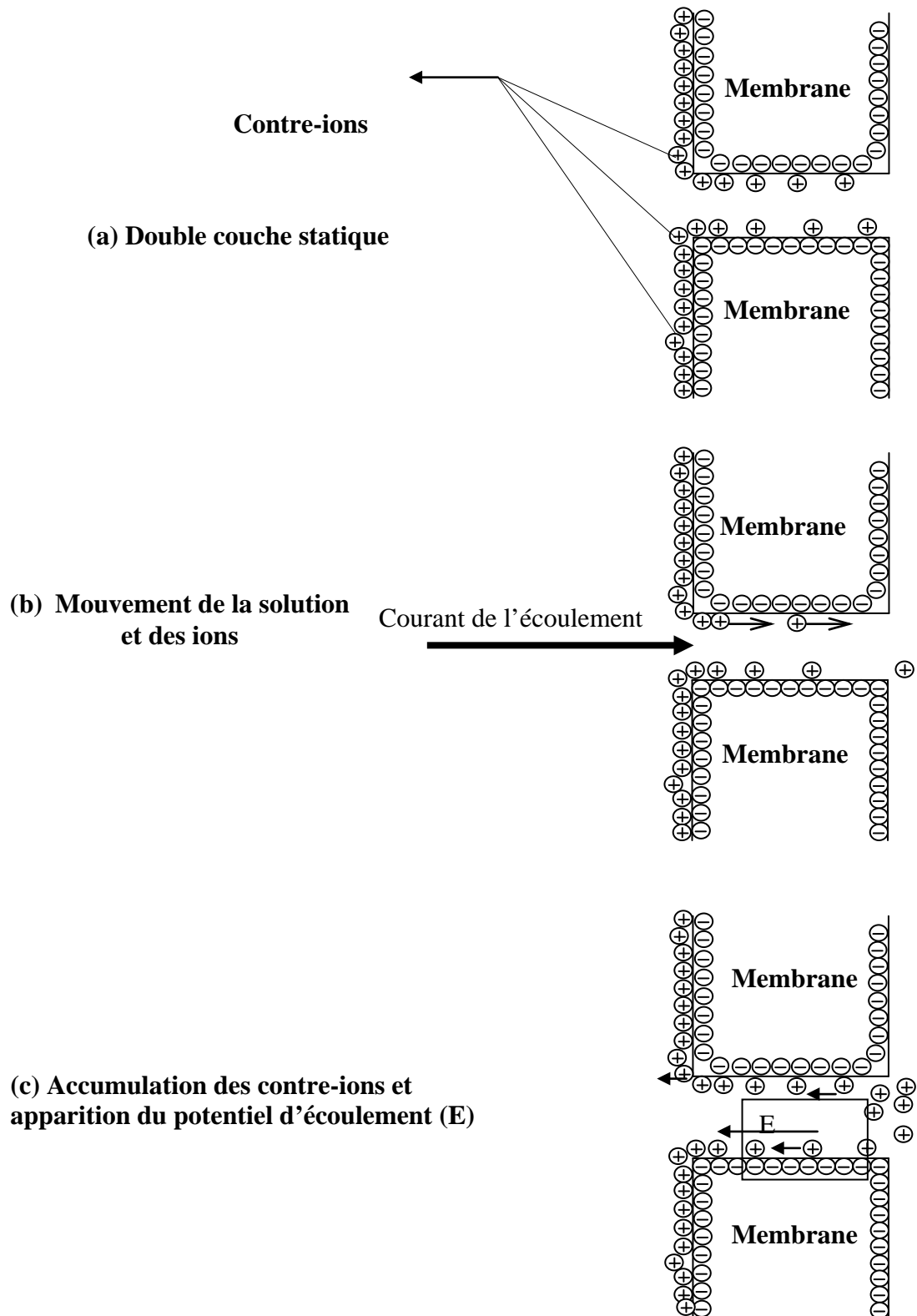
C'est le cas où le rayon de pore est très petit par rapport à la longueur de Debye, en ce moment c'est l'effet stérique qui devient prédominant. Quand le rayon de pore est très important, que la membrane soit chargée ou non, les interactions électrostatiques entre les espèces en solution et la membrane ne sont pas importantes, c'est l'effet de taille qui va prédominer (Fig II.8.)



**Fig II.8. Importance des effets de taille et de charge en fonction du rayon de pore par rapport à la longueur de Debye [30]**

### C) Phénomène électrocinétique

Pour les membranes chargées, ce phénomène s'ajoute à ces deux premiers, le mouvement de la solution provoqué par la différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane crée un gradient de charges, ce dernier induit un potentiel électrique. En effet, l'existence d'un excès de contre-ions coté perméat, et un déficit à l'entrée de pore, a pour conséquence la naissance d'un potentiel d'écoulement [30]. Ce dernier va s'opposer au mouvement des contre-ions et accélère les co-ions jusqu'à atteindre un état d'équilibre (Fig II. 9.), donc, conduire à la rétention des sels.



**Fig II. 9. Description schématique du processus menant à la formation du potentiel d'écoulement**

### **II.3.Conclusion**

Actuellement et à l'avenir, les systèmes de filtration à membranes bénéficieront d'une plus grande gamme d'applications industrielles et deviendront incontournables pour de nombreux types d'industries dans tous les domaines. Basés sur des critères physiques de séparation ils présentent l'avantage de pouvoir travailler dans des conditions de température telles qu'il n'y ait pas d'altération ni dénaturation des composés filtrés. Ils sont donc particulièrement adaptés aux substances thermosensibles. De plus, ces procédés n'utilisent pas des produits chimiques limitant ainsi des pollutions supplémentaires. Les utilisateurs sont mieux informés sur la portée de la technologie qu'ils souhaitent appliquer, exigeant maintenant des solutions adaptées aux problèmes à résoudre.

La nanofiltration est une des opérations de séparation par membrane les moins connues du fait de son récent développement. Il est donc indispensable d'étudier l'influence des différents paramètres touchants directement l'efficacité de la filtration, afin de mieux les maîtriser et d'optimiser le rendement du procédé. Pour cela, au chapitre suivant notre étude comporte un prétraitement physico-chimique (précipitation et coagulation floculation par Jar-test) et traitement par nanofiltration des échantillons de rejet de l'unité pharmaceutique.



**Partie  
expérimentale**

**Chapitre III :**  
**Prétraitement physico-chimique et**  
**traitement par nanofiltration des rejets**  
**pharmaceutiques.**

## **Introduction**

L'étude expérimentale consiste à faire subir aux rejets pharmaceutiques provenant de la première eau de rinçage des équipements (cuves de préparation des produits pharmaceutiques) des ateliers comprimé et pommade, un traitement par voie physico-chimique et membranaire.

### **III.1.Prélèvement et échantillonnage**

#### **III.1.1.Echantillonnage**

L'échantillonnage est primordial car il conditionne la pertinence de l'analyse. Il doit être de qualité mais également représentatif de ce que l'on veut analyser. Chaque type d'eau possède sa propre procédure à respecter pendant le prélèvement de l'échantillon. En effet, prélever un échantillon d'une rivière, d'un puits, ou plus simplement du robinet ne peut se faire de la même manière. Dans notre cas, il s'agit de prélever des rejets liquides (l'eau du nettoyage) des ateliers pommade et comprimé.

#### **III.1.2.Matériaux de flaconnage**

La nature du matériau du récipient de prélèvement est importante, car celui-ci ne doit pas entrer en réaction avec l'eau à analyser, et ce pour éviter le passage en solution d'éléments chimiques entrant dans la composition du flacon ou fixation de certains ions de l'eau sur les parois du récipient. Le matériau idéal n'existe pas et l'emploi de tel produit plutôt que tel autre dépend de la nature des éléments à doser.

#### **III.1.3.Méthodes de prélèvement des échantillons d'eau**

Le prélèvement se fait manuellement au niveau des ateliers (pommade et comprimé) et au moment de nettoyage des cuves de préparation. Le but de cet échantillonnage est de caractériser les effluents en terme de charge polluante avant qu'il ait mélangé avec les rejets des différents compartiments de l'unité.

#### **III.1.4.Conservation des échantillons**

Le fait de prélever un échantillon d'eau et de le séparer de son milieu naturel entraîne des modifications plus ou moins importantes selon les paramètres. Certains peuvent être considérés comme stables dans le temps, mais d'autres varient très rapidement tels que la température, la conductivité, le pH et les gaz dissous. Une variation de température entraîne une modification des constantes d'équilibres des éléments en suspension. La mise en contact avec l'air et la décompression sont également responsables lors du transport des échantillons du lieu de prélèvement jusqu'au laboratoire. Des réactions ont lieu et risquent de modifier les caractéristiques des rejets. Pour cela, certaines mesures doivent être faites in situ, d'autres ont besoin des conditions de conservation bien précises.

### III.2. Caractérisation physico-chimiques des effluents

Les résultats de caractérisation des effluents sont regroupés et comparés aux normes Algériennes (J.O Décrit 06-141 du 19 avril 2006, Valeurs maximales admissibles) dans le tableau suivant

Tableau.III.1. Caractérisation physico-chimiques des effluents

		Rejet comprimé Metrogyl (250mg)	Rejet comprimé Atinal (100mg)	Rejet pommade Mycocide	Rejet pommade Ketoskin (2%)	Valeurs maximales admissibles
Prélèvement effectué le		03/04/2008	03/05/2008	07/05/2008	12/05/2008	
Analyse commencée le		04/05/2008	04/05/2008	07/05/2008	12/05/2008	
<b>Paramètres de pollution</b>	pH	9,32	10,55	10,62	10,09	6,5-8,5
	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$	930	878	978	1575	-
	Turbidité NTU	227	517	203	848	-
	Température $^{\circ}\text{C}$	25	24	40	40	30
	MES à 105 $^{\circ}\text{C}$ mg/l	493,75	958,75	32,5	1241,25	35
<b>Paramètres chimiques</b>	Ammonium mg/l			0,46	7	-
	Nitrites mg/l	0,1	0,32	0,26	<0,02	-
	O-Phosphate mg/l		0,3	0,178	9,5	-
	DCO mg/l	6212	3396	1728	9120	120
	DBO5 mg/l	745	460	180	2000	35
<b>Métaux lourds</b>	Cadmium mg/l	<0,03	<0,03	-	-	0,2
	Plomb mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	-	0,5
	Cuivre mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	-	0,5
	Zinc mg/l	<0,03	0,09	<0,03	-	3
	Nickel mg/l	<0,2	<0,2	-	-	0,5
	Manganèse mg/l	<0,03	0,05	-	-	1
	Fer mg/l	<0,2	<0,2	-	-	5
	Chrome mg/l	<0,2	<0,2	-	-	0,5
	Cobalt mg/l	<0,2	<0,2	-	-	1
Mercure $\mu\text{g}/\text{l}$	4,68	4,32	-	-	-	
<b>Paramètres bactériologiques</b>	Coliformes totaux UFC/100 ml	-	-	-	-	-
	Coliformes fécaux UFC/100 ml	-	-	-	-	<2000
	Streptocoques fécaux UFC/100ml	-	-	-	-	<1000
<b>Autre paramètres</b>	Huiles et graisse mg/l	-	-	152	442	30

D'après les résultats des rejets de l'industrie pharmaceutique en les comparant avec le tableau des valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels on trouve quelques valeurs qui ne sont pas tolérantes (DBO5, DCO, MES, turbidité) donc ce traitement ne suffit pas, il faut procéder au prétraitements physico-chimique (précipitation et coagulation-floculation par jar-test) :

### **III.2.1. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation**

Les différents essais de coagulation-floculation ont été uniquement sur l'eau usée d'atelier comprimé à une température de  $(25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$  au moyen d'un flocculateur (model J.P.SELECTA, s.a) disponible au niveau du laboratoire. Les essais se sont déroulés selon le principe suivant :

Dans une série de six béchers de 1L contenant l'eau usée d'atelier comprimé, on introduit des doses croissantes de coagulant de sulfate d'alumine d'une concentration de 10g/l. Ensuite, on fixe la dose du coagulant après l'opération de coagulation, puis on fait varier la dose du flocculant (poly électrolyte anionique) de concentration 0.1g/l.

Dans les mêmes conditions de pH et de température, on fixe la dose optimale du coagulant et on fait varier la dose du flocculant. A partir des valeurs de turbidité obtenues, on peut déduire la dose optimale du flocculant.

➤ Echantillon : **rejet comprimé (Metrogyl 250mg)**

Mesure de pH [7.6-7.4]

pH utilisé 7.76

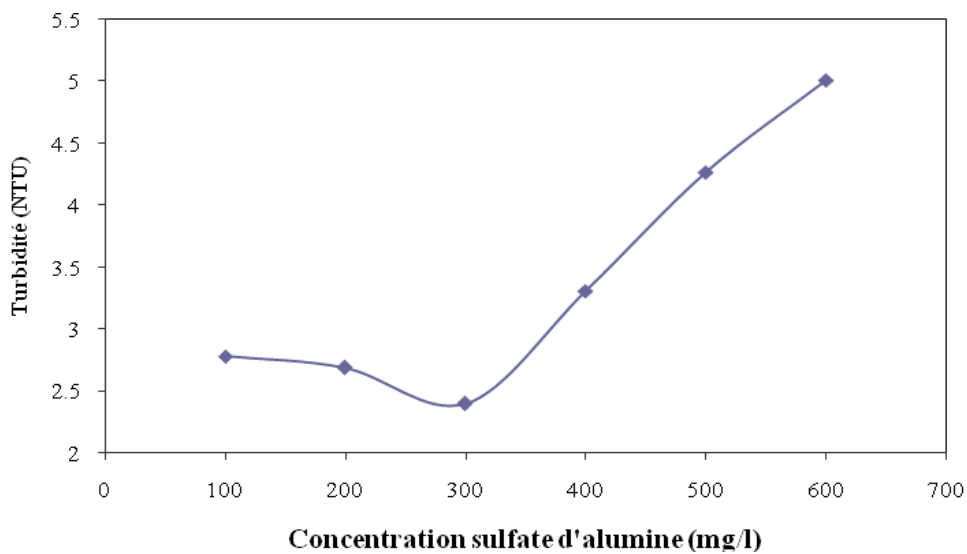
pH rejet 7.55 T=26°C

Conductivité 939  $\mu\text{S}/\text{cm}$

Turbidité 227 NTU

### III.2.1.1. Résultat pour la coagulation rejet comprimé (Metrogyl 250mg)

L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de sulfate d'alumine est présentée par la figure suivante :

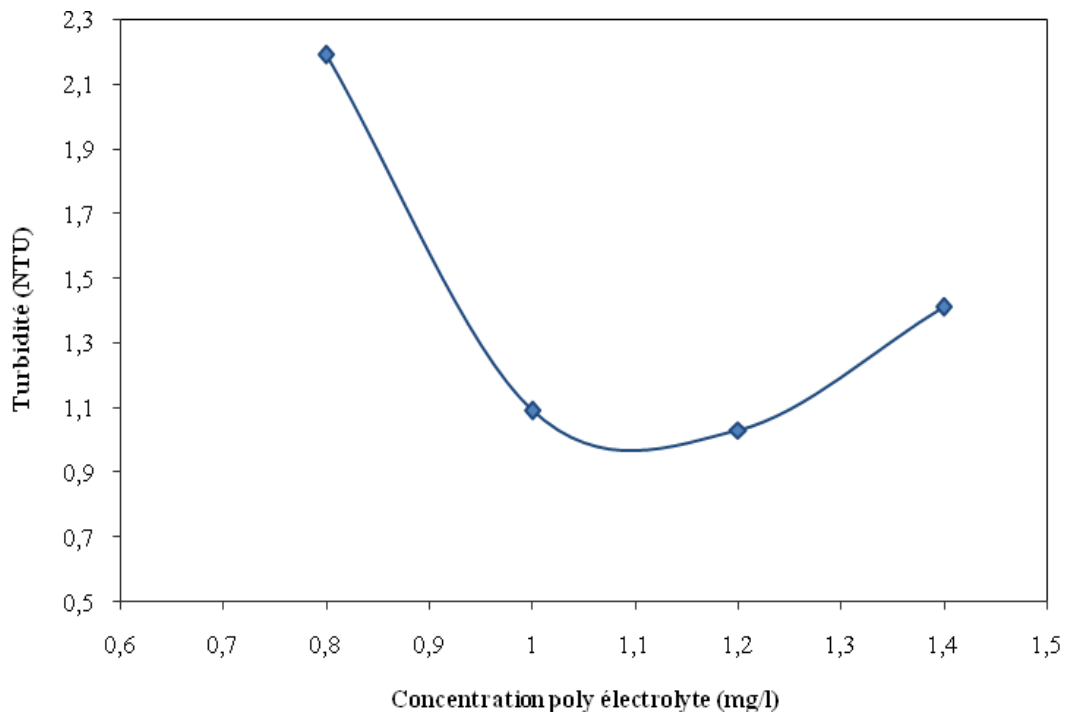


**Fig.III.1.** Turbidité en fonction de la concentration sulfate d'alumine

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale de coagulant pour Metrogyl est de 300 mg/l avec une turbidité minimale de 2.4 NTU.

### III.2.1.2.Résultat pour la floculation rejet comprimé (Metrogyl 250mg)

L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de poly électrolyte est présentée par la figure suivante :



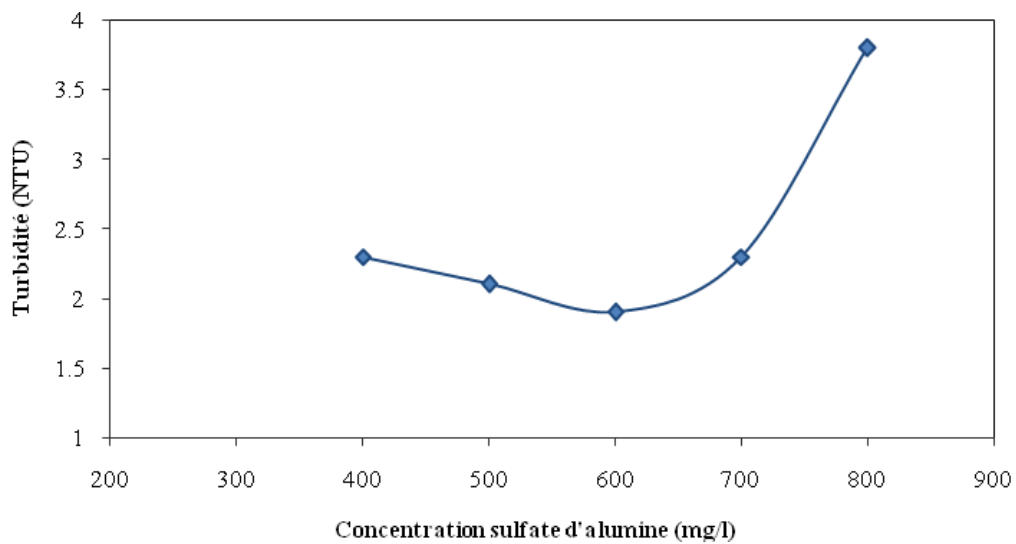
**Fig.III.2.**Turbidité en fonction de la concentration poly électrolyte

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale de floculant pour Metrogyl est de 1.1 mg/l avec une turbidité minimale de 1.03 NTU.

➤ Echantillon : **rejet comprimé (Atinal 100mg)**

### III.2.1.3. Résultat pour la coagulation rejet comprimé (Atinal 100mg)

L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de sulfate d'alumine est présentée par la figure suivante :

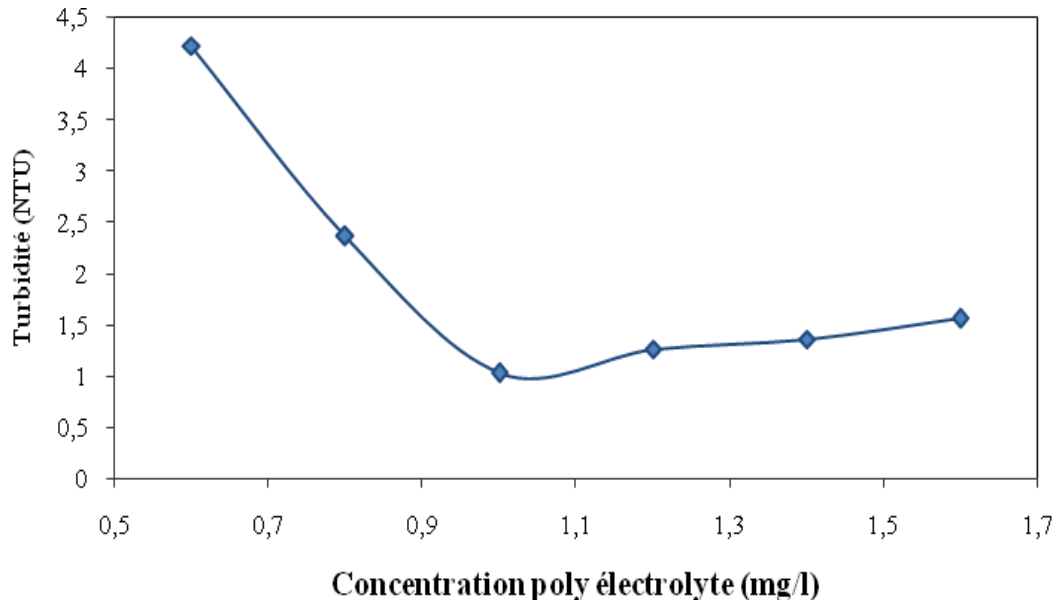


**Fig.III.3.** Turbidité en fonction de la concentration sulfate d'alumine

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale de coagulant pour Atinal est de 600 mg/l avec une turbidité minimale de 1.9 NTU.

### III.2.1.4. Résultat pour la floculation rejet comprimé (Atinal 100mg)

L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de poly électrolyte est présentée par la figure suivante :



**Fig.III.4.** Turbidité en fonction de la concentration poly électrolyte

Les résultats montrent que la dose optimale de floculant pour Atinal est de 1 mg/l avec une turbidité minimale de 1.03 NTU.

D'après les courbes l'évolution de la turbidité en fonction de la dose de sulfate d'aluminium et de poly électrolyte, nous observons deux phases :

- La première est décroissante, elle correspond à la neutralisation des matières colloïdales par le sulfate d'aluminium d'où la diminution de la turbidité de l'eau.
- La deuxième phase est croissante. On relève un excès de sulfate d'aluminium, celui-ci provoque une augmentation des matières en suspension, par conséquent une augmentation de la turbidité.

Pour les analyses physico-chimiques après les essais de coagulation floculation pour les deux rejets d'atelier comprimés (Metrogyl et Atinal) sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau.III.2.** Caractérisation physico-chimiques de l'effluent comprimé après coagulation-floculation

	Echantillon	Rejet comprimé (Metrogyl 250mg)	Rejet comprimé (Atinal 100mg)	Valeurs maximales admissibles
	Analyse commencée le	13/07/2008	13/07/2008	
<b>Paramètres de pollution</b>	pH	6.38	6.84	6.5-8.5
	Conductivité $\mu\text{S/cm}$	1252	2010	
	Turbidité NTU	1.03	1.03	
	Température $^{\circ}\text{C}$	25	25	30
	MES à 105 $^{\circ}\text{C}$ mg/l	28	20	35
<b>Paramètres chimiques</b>	Ammonium mg/l			
	Nitrites mg/l			
	O-Phosphate mg/l			
	DCO mg/l	2016	672	120
	DBO5 mg/l	170	140	35
<b>métaux lourds</b>	Cadmium mg/l	<0.03	<0.03	0.2
	Plomb mg/l	<0.2	<0.2	0.5
	Cuivre mg/l	<0.1	<0.1	0.5
	Zinc mg/l	0.26	<0.03	3
	Nickel mg/l	<0.2	<0.2	0.5
	Manganèse mg/l	0.046	0.046	1
	Fer mg/l	0.08	0.25	5
	Chrome mg/l	-	-	0.5
	Aluminium mg/l	<0.2	<0.2	5
Mercure $\mu\text{g/l}$	<1	<1	1	
<b>Paramètres bactériologiques</b>	Coliformes totaux UFC/100 ml	-	-	
	Coliformes fécaux UFC/100 ml	-	-	<2000
	Streptocoques fécaux UFC/100 ml	-	-	<1000
<b>Autre Paramètres</b>	Huiles et graisse mg/l	-	-	30

D'après les résultats obtenues par jar-test on peut dire que la turbidité ainsi que la MES pour les deux comprimés Metrogyl et Atinal ont diminuer :

Le taux d'abattement pour les paramètres physiques on été déterminé à partir de l'équation (1) il en va de même pour les paramètres de chimiques.

- Pour la turbidité de Metrogyl on a un taux d'abattement de 99.55 % et pour ça MES d'un taux de 94.33 %.
- Pour la turbidité de Atinal on a un taux d'abattement de 99.80 % et pour ça MES d'un taux de 97.91 %.

Donc les résultats de jar-test pour la turbidité et la MES sont satisfaisant pour les deux comprimés parce que ces valeurs sont dans les normes.

Par contre la DBO5 et la DCO on a :

- Pour la DCO de Metrogyl on a un taux d'abattement de 67.55 %
- Pour la DCO de Atinal on a un taux d'abattement de 80.2 %
- Pour la DBO5 de Metrogyl on a un taux d'abattement de 77.18 %
- Pour la DBO5 de Atinal on a un taux d'abattement de 69.56 %

### **Conclusion**

Pour les résultats obtenues d'après Jar-test on peut dire que les paramètres de pollution turbidité et MES ces valeurs sont dans les normes il en va de même pour les métaux lourds, par contre pour les paramètres chimiques DCO et la DBO5 ces valeurs sont au dessus des valeurs maximales admissibles pour cela on affaire a un procédé par traitement membranaire Nanofiltration.

### **Traitement par nanofiltration**

#### **III.3. Matériels et méthodes**

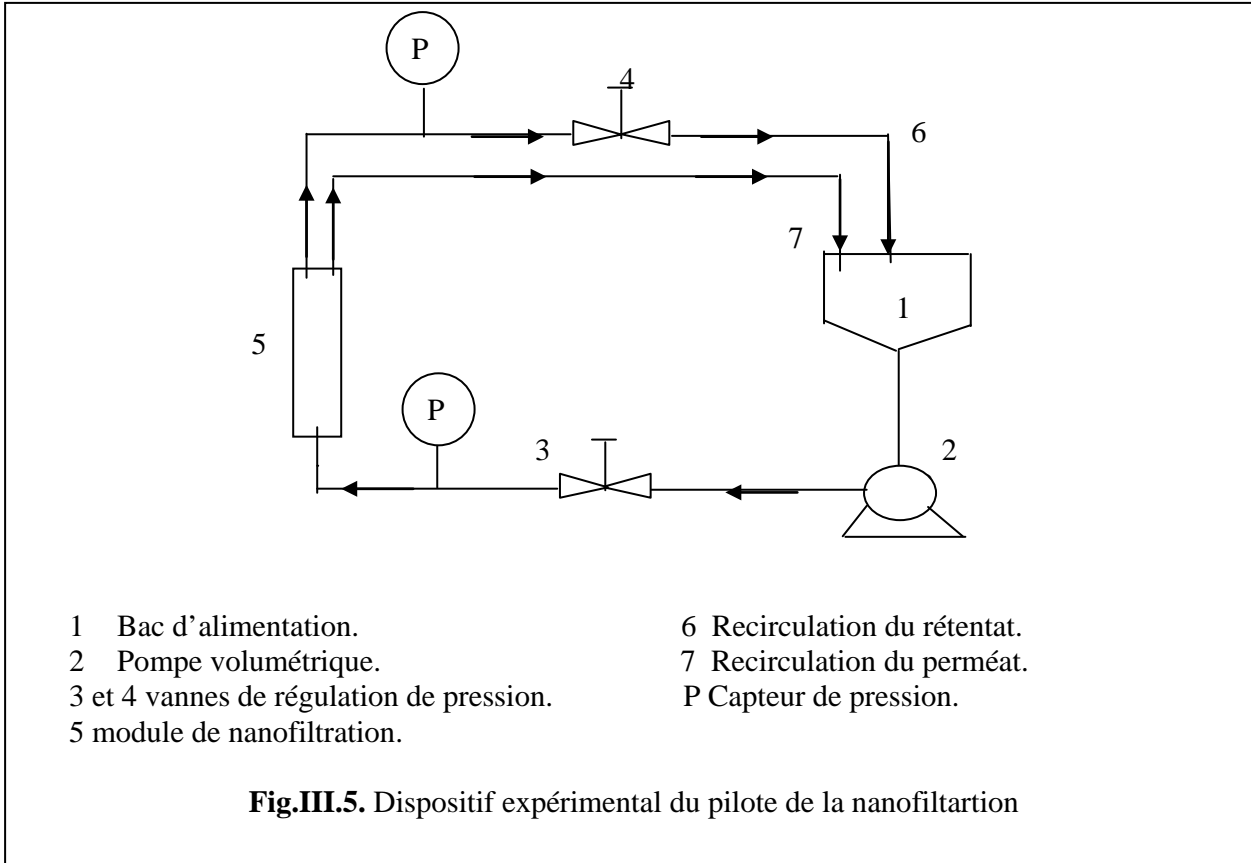
##### **III.3.1. Description du pilote**

Le pilote (fig.III.5 ci-après) utilisé est de Millipore Proscale. Il est équipé d'une pompe volumétrique de marque Ax Flow (Pression Maximale de 100 bars, Température maximale de 40 °C, 1500 tr/mn), d'un bac d'alimentation d'une capacité de 12l, de deux vannes pour évacuer les solutions après nanofiltration, de deux capteurs de pression permettant d'obtenir la pression transmembranaire moyenne dont la valeur est ajustée manuellement à l'aide des deux vannes de régulation de pression, d'un module de filtration qui peut accueillir des membranes spiralés.

##### **III.3.2. Membrane**

La membrane utilisée est du type organique (composite) Nanomax50, commercialisée par la société Millipore. Elle présente une surface filtrante de 0.37m<sup>2</sup> et un seuil de coupure de 350

Daltons et diamètre de pore d'environ 1nm, les charges négatives de la membrane proviennent de l'hydrolyse partielle du polyamide aromatique constitutif du matériau.



### III.3.2.1. Propriétés de la membrane

- Surface : 0.37 m<sup>2</sup>,
- Forme spirale
- Seuil de coupure : 350 Daltons,
- Pression maximale : 28 bars,
- Température maximale : 40°C,
- pH de travail : 2-10,
- Charge globale négative dans la gamme du PH du travail.

### III.3.3. Déroulement des expériences de la Nanofiltration (filtration membranaire)

#### III.3.3.1. Préparation des solutions

Les expériences réalisées au laboratoire ont été effectuées avec plusieurs dilutions des échantillons prétraités :

- Solution obtenue par une dilution de l'effluent prétraité à 1/10 (100 ml complété à 1000 ml d'eau distillée de conductivité électrique :  $4-16 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ;
- Solution obtenue par une dilution de l'effluent prétraité à 4/10 (400 ml complété à 1000 ml d'eau distillée de conductivité électrique :  $4-16 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ;
- Solution obtenue par une dilution de l'effluent prétraité à 8/10 (800 ml complété à 1000 ml d'eau distillée de conductivité électrique :  $4-16 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ;

### III.3.3.2.Mode opératoire

Les expériences ont été effectuées en mode discontinu avec un retour total du rétentat et du perméat vers le bac d'alimentation afin de maintenir la concentration dans la solution de départ comme illustré par le schéma du circuit hydraulique du pilote (Fig.III.5). En premier lieu, il faut vérifier la constante de la membrane en mesurant la perméabilité à l'eau pure. Ensuite, il faut régler la vitesse de recirculation du perméat et du rétentat. La solution à filtrer est introduite dans le bac d'alimentation avec une concentration et un pH bien déterminé. Le remplissage du réservoir d'alimentation est environ de 6 L. Après chaque expérience, la membrane est lavée selon les recommandations du fabricant. Le lavage se fait à une pression fixe avec de l'eau déminéralisée pendant une heure environ jusqu'à l'obtention d'un PH neutre du perméat.

Le mode de fonctionnement en discontinu du pilote nous permet d'étudier l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur la sélectivité de la membrane. La sélectivité de la membrane est estimée par un taux de rejet observé (appelé aussi la rétention) selon l'expression suivante :

$$R_{\text{obs}} = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \quad (1)$$

**Avec :**

$R_{\text{obs}}$  : taux de rejet observé.

$C_0$  : la concentration dans le fluide (mg/l).

$C_p$  : la concentration dans le perméat (mg/l).

#### III.3.3.2.1.Flux du perméat

Le débit du perméat est déduit par des mesures expérimentales du volume ( $\Delta V$  en  $\text{cm}^3$ ) recueilli dans un intervalle de temps ( $\Delta t$ ), par l'équation suivante :

$$J_v = \frac{\Delta V}{\Delta t * S} \quad (2)$$

Ou S désigne la surface de filtration de la membrane (0.37 m<sup>2</sup>). Les flux du perméat sont calculés dans une plage de pressions allant de 0 à 5 bars

### III.3.3.2.2.Perméabilité de la membrane à l'eau pure

La perméabilité de la membrane a été déterminée en utilisant la loi de Darcy (3) :

$$J_v = L_p \Delta P \quad (3)$$

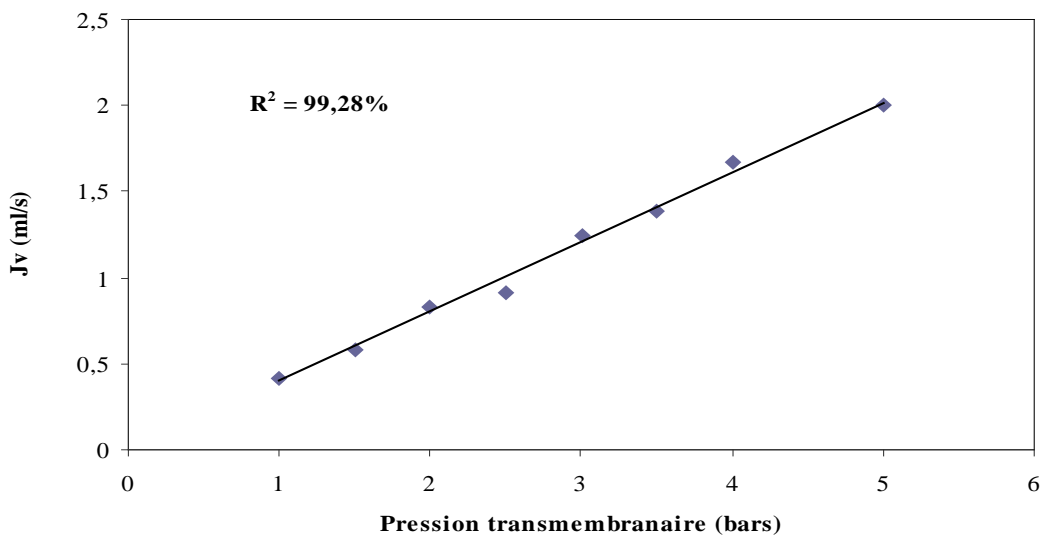
Avec :

$J_v$  : flux volumique du solvant pur (l'eau) en m/s,

$\Delta P$  : pression transmembranaire en bars,

$L_p$  : perméabilité de la membrane au solvant pur en m/s.Pas.

L'évolution de débit en fonction de la pression ( $J_v = f(\Delta P)$ ) est présentée par la figure suivante :



**Fig.III.6.** Evolution du flux de solvant ( $J_v$ ) en fonction de la pression transmembranaire ( $\Delta P$ )

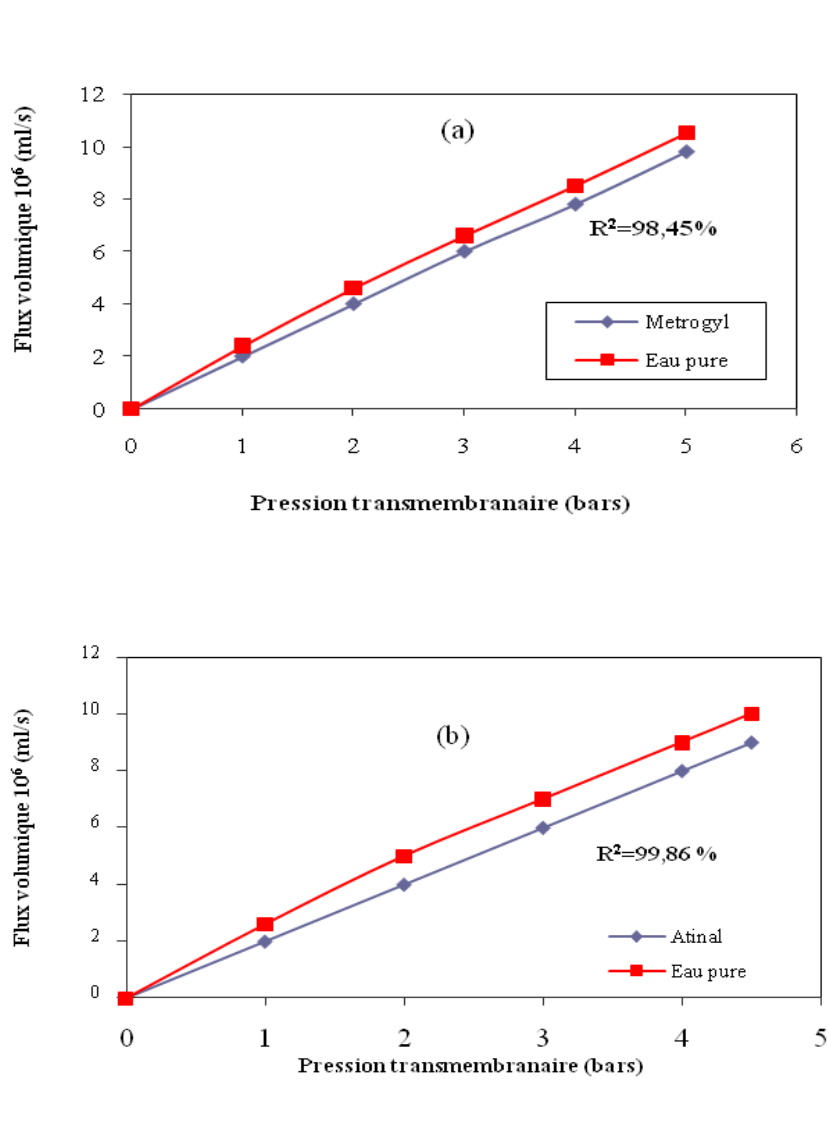
D'après (3) la loi de **Darcy** nous permet d'avoir :  $J_v = L_p \Delta P$

$$L_p = 0.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pascal}^{-1}$$

la perméabilité est de  $1.08 \cdot 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pascal}^{-1}$ , la surface de la membrane est de  $0.37 \text{ m}^2$

### III.4. Solutions de l'effluent

L'évolution du flux volumique en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes solutions étudiées est présentée sur les figures suivantes : avec un temps de filtration de 60 min

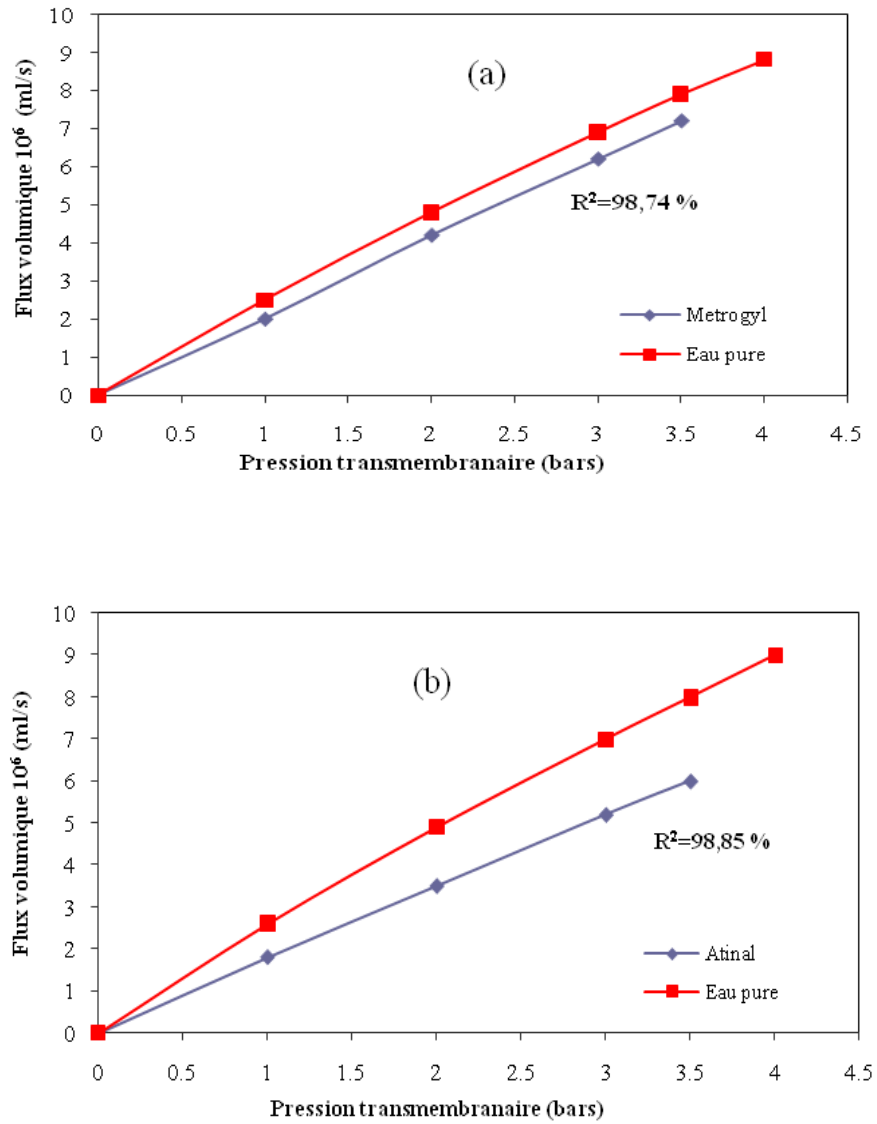


**Fig.III.7.** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour dilution

1/10

(a) Metrogyl

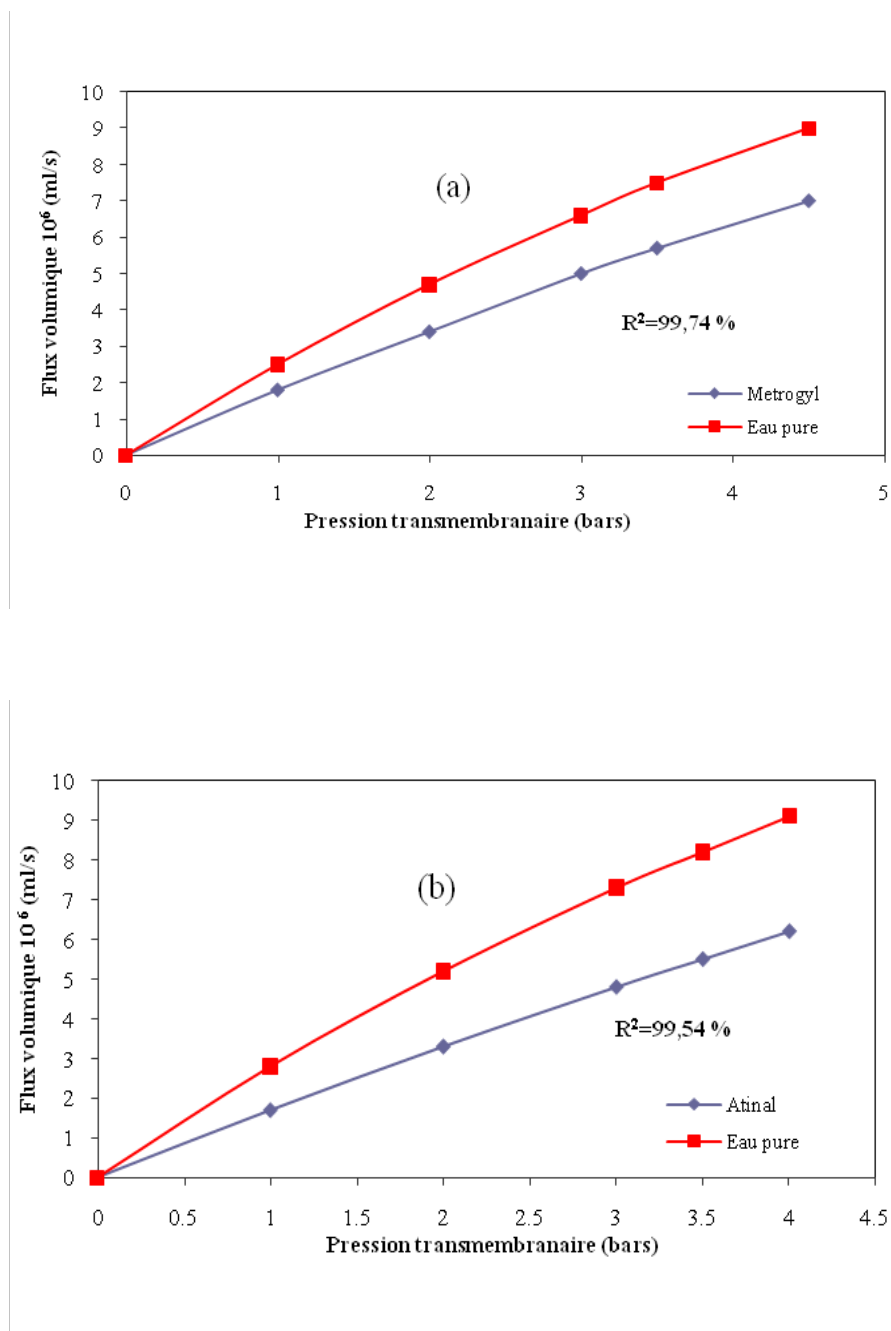
(b) Atinal



**Fig.III.8.** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour dilution 4/10

(a) Metrogyl

(b) Atinal



**Fig.III.9.** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour dilution 8/10

(a) Metrogyl

(b) Atinal

Ces résultats montrent une croissance linéaire du flux perméat en fonction de pression transmembranaire. En effet, l'équation (3) vérifiée expérimentalement dans le cas de l'eau pure quelle que soit la valeur de  $\Delta P$ . Par contre, dans le cas des différentes solutions, la linéarité n'est vérifiée que dans la gamme de faibles différences de pression. A partir d'une certaine valeur de pression variant selon le produit traité et les conditions de travail, la courbe s'infléchit à tel point que le flux devient indépendant de la pression comme le montre l'équation de Kedem et Katchalsky

$$J_v = L_{fp}(\Delta P - \sigma_i \Delta \Pi_i) \quad (4)$$

Ce phénomène est attribué à l'effet de polarisation de concentration qui est d'autant plus marqué que le flux de perméat est plus élevé. Une augmentation de  $\Delta P$  entraînant une augmentation de flux.

Dans la littérature l'existence de non linéarité signifie la présence d'une couche de polarisation.

### III.5. Influence des paramètres opératoires sur la rétention

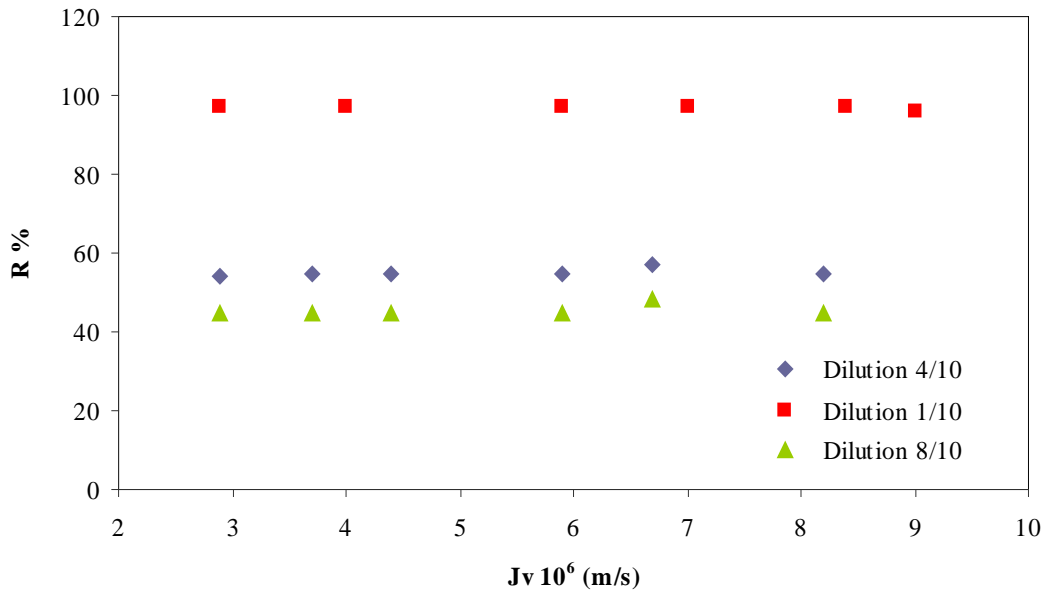
L'objectif de ce travail c'est d'étudier l'influence de la concentration, la pression transmembranaire et le temps de filtration sur la rétention de la membrane en termes des trois principaux paramètres : la conductivité, la turbidité et la DCO.

#### III.5.1. Influence de la concentration

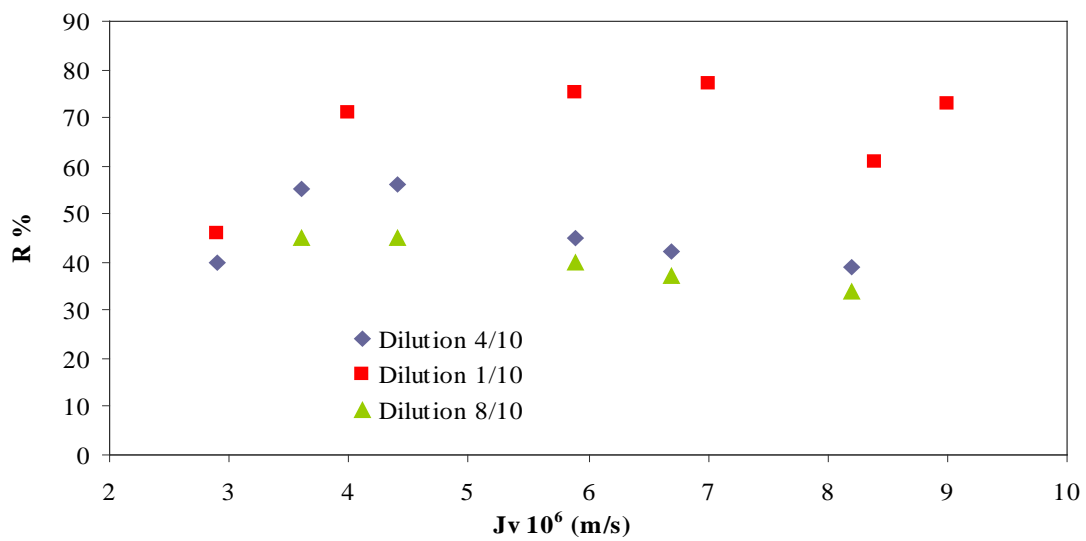
Lors de la filtration des effluents, la variation de la teneur d'espèces dans le retentât varie et peut donc conduire à une augmentation de sa concentration. Pour mettre en évidence cette variation, plusieurs solutions ont été filtrées en faisant varier la pression transmembranaire de 1 à 5 bars à un PH et une température bien déterminés pour une concentration donnée de la solution à filtrer.

##### III.5.1.1. Cas des solutions de Metrogyl

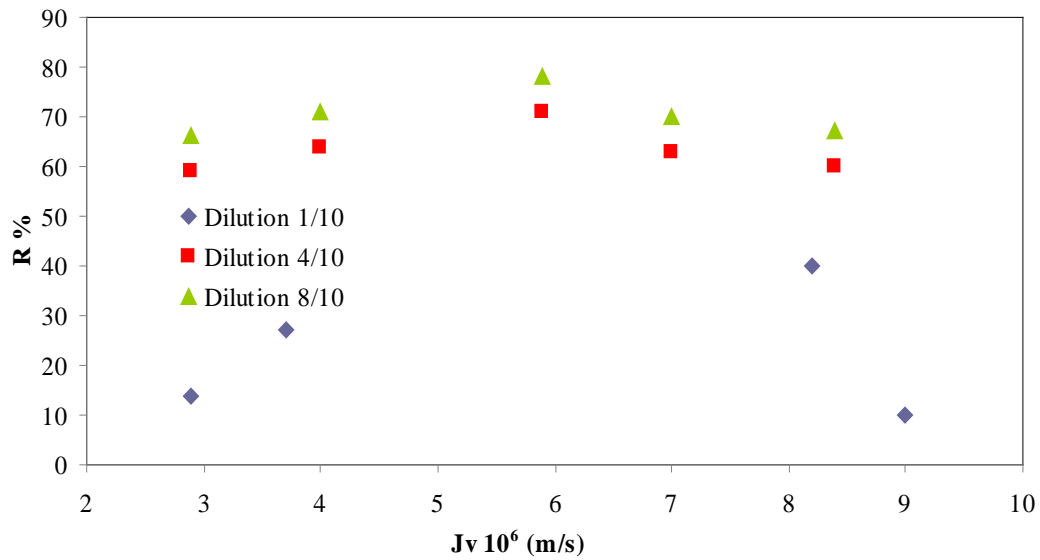
L'influence de la concentration est représentée par les figures ci-dessous donnant la variation des paramètres physico-chimiques en fonction de flux volumique ( $J_v$ ) pour les solutions diluées suivant 1/10, 4/10, 8/10



**Fig.III.10.** Evolution de la rétention en terme de conductivité en fonction du flux de perméat pour effluent Metrogyl



**Fig.III.11.** Evolution de la rétention en terme de turbidité en fonction du flux perméat pour effluent Metrogyl

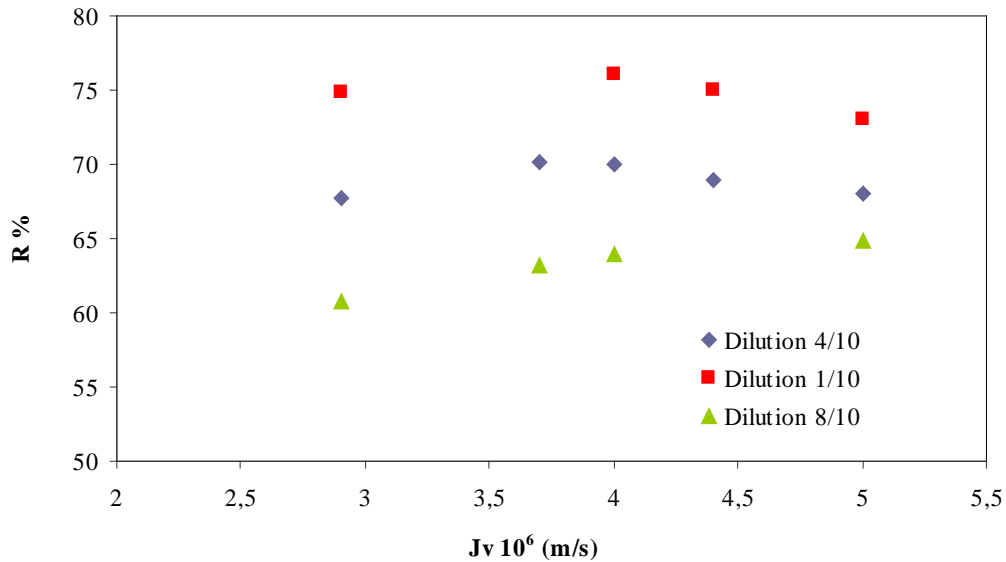


**Fig.III.12.** Evolution de la rétention en terme de DCO en fonction du flux de perméat pour effluent Metrogyl

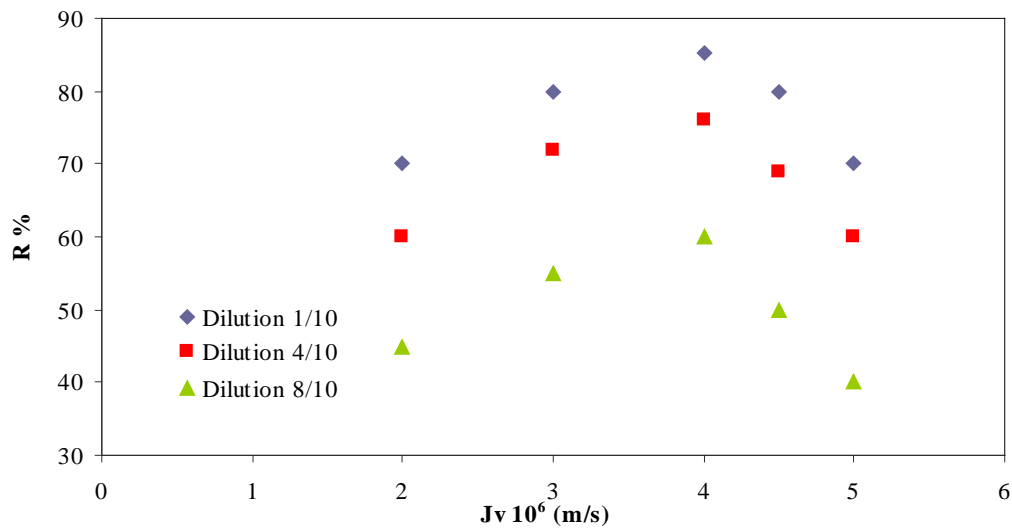
D'après les figures III.10, III.11, III.12. Nous remarquons une certaine dépendance entre le flux de perméat et la rétention des polluants traités jusqu'à une valeur de flux comprise entre  $3,5 \cdot 10^{-6}$  et  $6 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s. A partir de cette valeur, la rétention diminue légèrement. Ceci est attribué au phénomène de polarisation de concentration qui est d'autant plus important pour les solutions concentrées en polluants. Nous dénotons également que la rétention de la solution diluée est nettement plus importante que celle des solutions concentrées.

### III.5.1.2. Cas des solutions d'Atinal

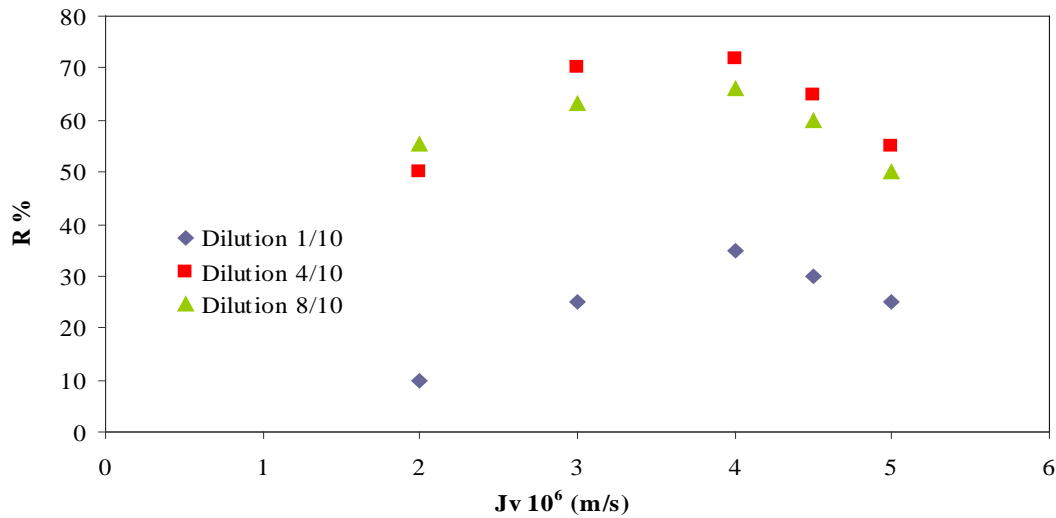
Les taux de rétentions évalués pour les différents paramètres des concentrations (1/10, 4/10, 8/10) sont rassemblés dans les figures suivantes :



**Fig.III.13.** Evolution de la rétention en terme de conductivité en fonction du flux de perméat pour effluent Atinal



**Fig.III.14.** Evolution de la rétention en terme de turbidité en fonction du flux perméat pour effluent Atinal



**Fig.III.15.** Evolution de la rétention en terme de DCO en fonction du flux de perméat pour effluent Atinal

Le même comportement a été observé pour les solutions d'Atinal, la rétention augmente graduellement en fonction du flux puis décline légèrement et ce malgré l'accroissement de la pression transmembranaire. L'établissement d'une couche de polarisation est à l'origine de cette diminution. Par ailleurs, nous remarquons que la rétention en terme de turbidité et de DCO des solutions concentrées en rejet Atinal est plus significative par rapport à la solution diluée.

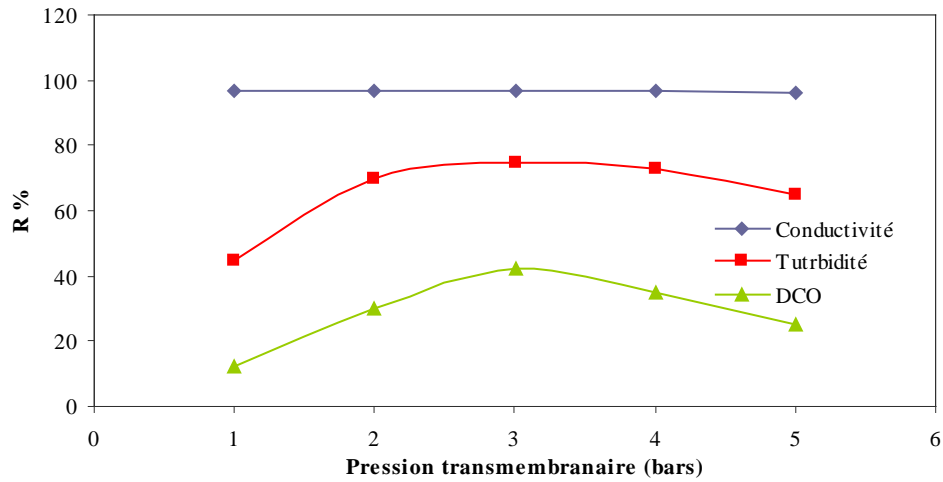
Inversement, la rétention en terme de conductivité de la solution diluée est plus importante par rapport aux solutions concentrées.

### III.5.2. Influence de la pression transmembranaire

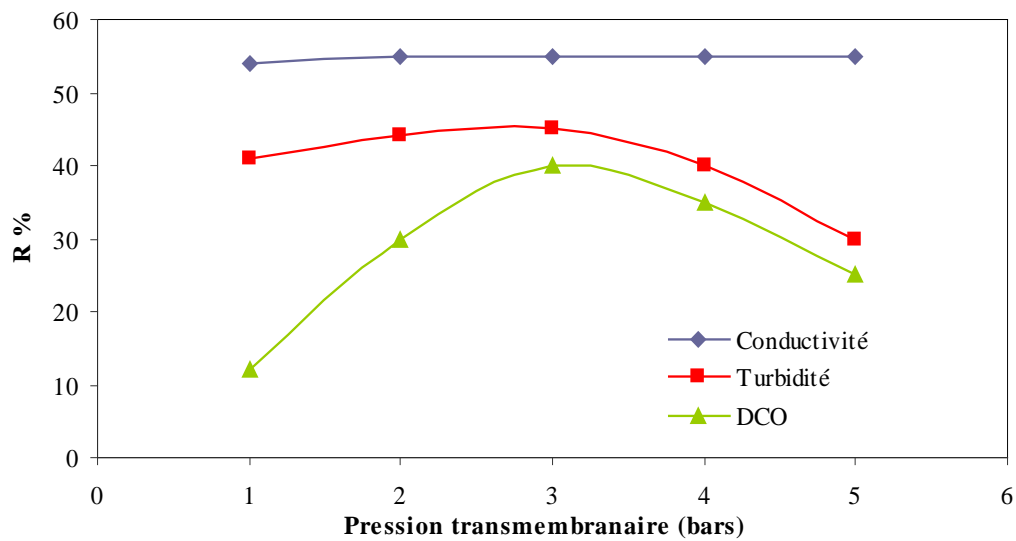
Pour mettre en évidence l'influence de la pression sur la rétention des polluants Metrogyl et Atinal, plusieurs solutions ont été filtrées à des pressions variant de 1 jusqu'à 5 bars.

#### III.5.2.1. Cas des solutions de Metrogyl

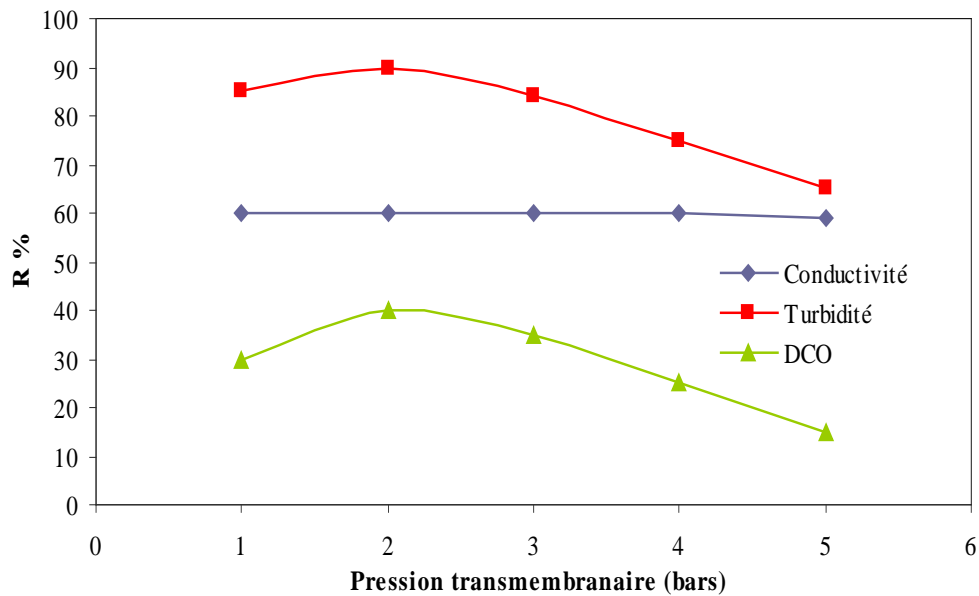
L'évolution des taux de rejet en fonction des pressions transmembranaire est illustrée par les figures ci-dessous. Le taux de rejet est calculé en terme de conductivité, turbidité et enfin de DCO.



**Fig.III.16.** Evolution de la rétention en fonction de la pression transmembranaire pour effluent Metrogyl (Dilution 1/10)



**Fig.III.17.** Evolution de la rétention en fonction de la pression transmembranaire pour effluent Metrogyl (Dilution 4/10)

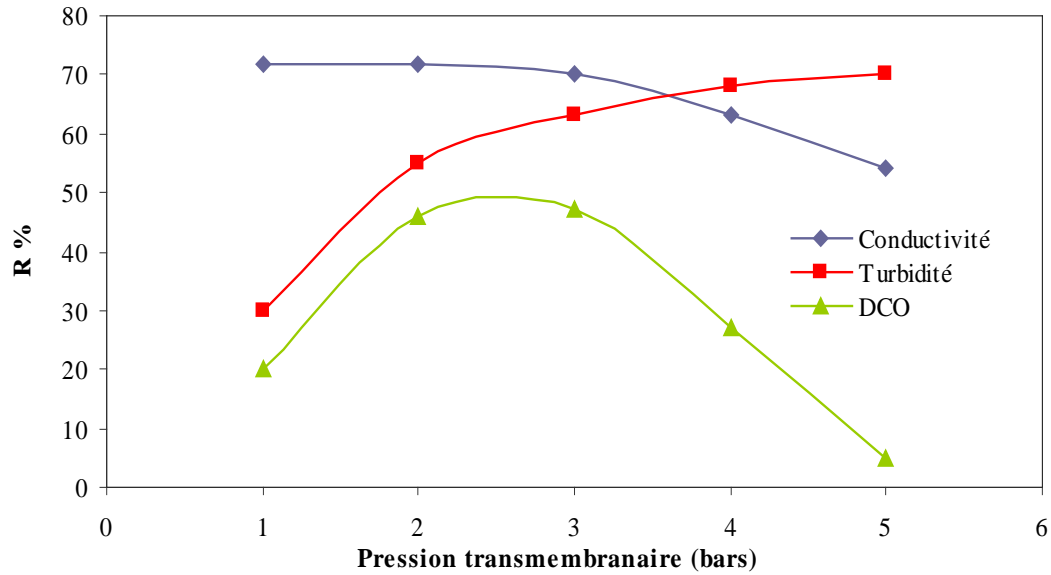


**Fig.III.18.** Evolution de la rétention en fonction de la pression transmembranaire pour effluent Metrogyl (Dilution 8/10)

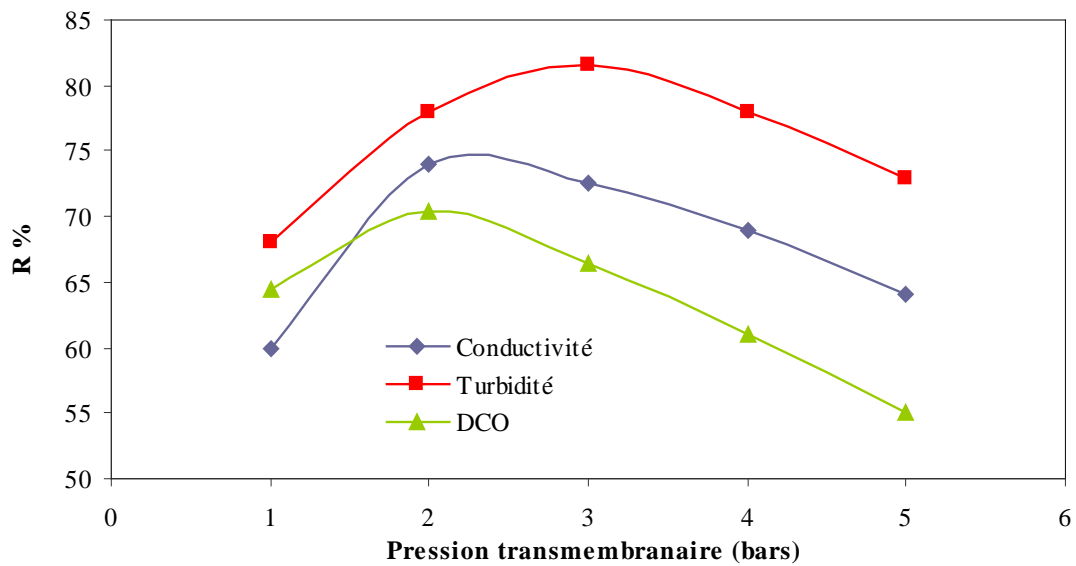
Ces courbes montrent clairement la dépendance du taux de rejet de la pression de travail dans une plage de faibles pressions. Au-delà d'une pression 2 bars pour les dilution 1/10 et 8/10 et 1.5 bars pour la dilution 4/10 le taux de rejet évolue dans le sens inverse, c'est-à-dire en diminuant lorsque la pression augmente. En effet, lors du processus de filtration, la rétention augmente avec l'accroissement de la pression, puis se stabilise et finit par diminuer. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'à faible pression transmembranaire, la vitesse d'écoulement à travers le matériau est faible et les forces d'entraînements des substances polluantes sont plus élevées. Au fur et à mesure que la pression augmente, le flux de solvant croît et les forces d'entraînements deviennent le facteur dominant. Ces forces ont tendances à diminuer la couche de polarisation, ce qui favorise le passage des ions et les substances organiques, entraînant une augmentation du flux de soluté et une diminution du taux de rejet.

### III.5.2.2. Cas des solutions d'Atinal

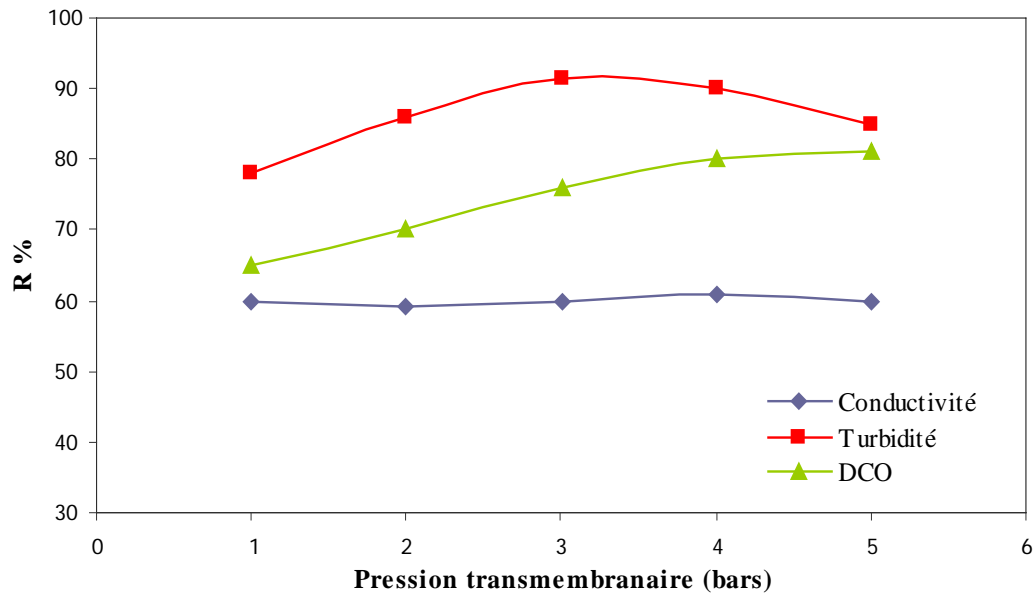
Les résultats relatifs à la filtration des solutions du rejet Atinal sont résumés dans les figures suivantes :



**Fig.III.19.** Evolution de la rétention en fonction de la pression transmembranaire pour effluent Atinal (Dilution 1/10)



**Fig.III.20.** Evolution de la rétention en fonction de la pression transmembranaire pour effluent Atinal (Dilution 4/10)

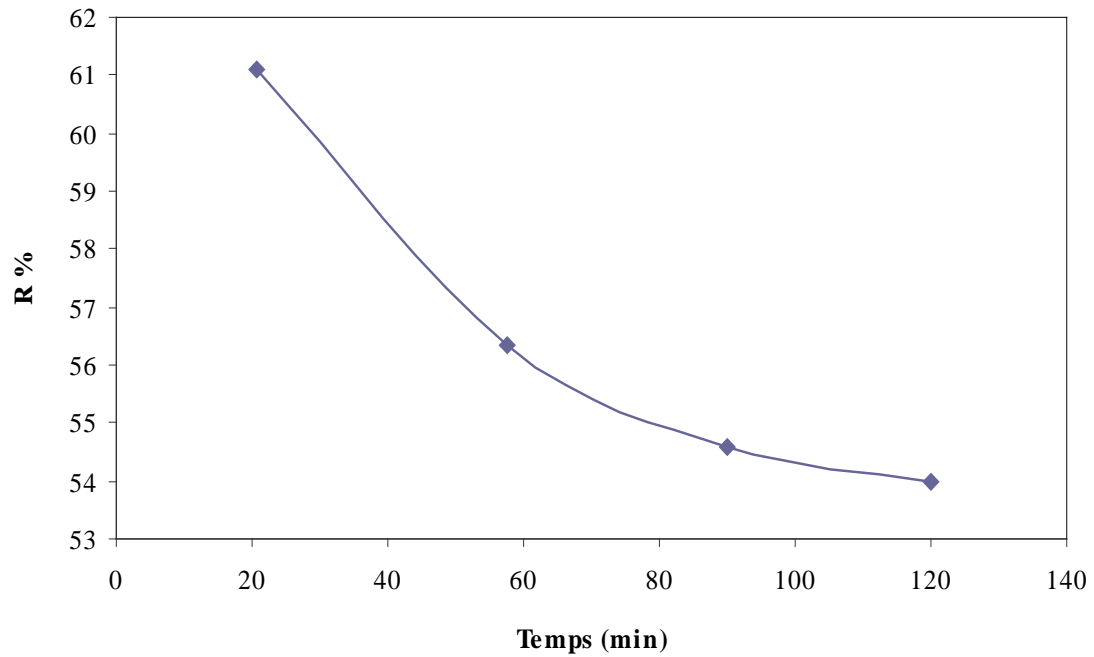


**Fig.III.21.** Evolution de la rétention en fonction de la pression transmembranaire pour effluent Atinal (Dilution 8/10)

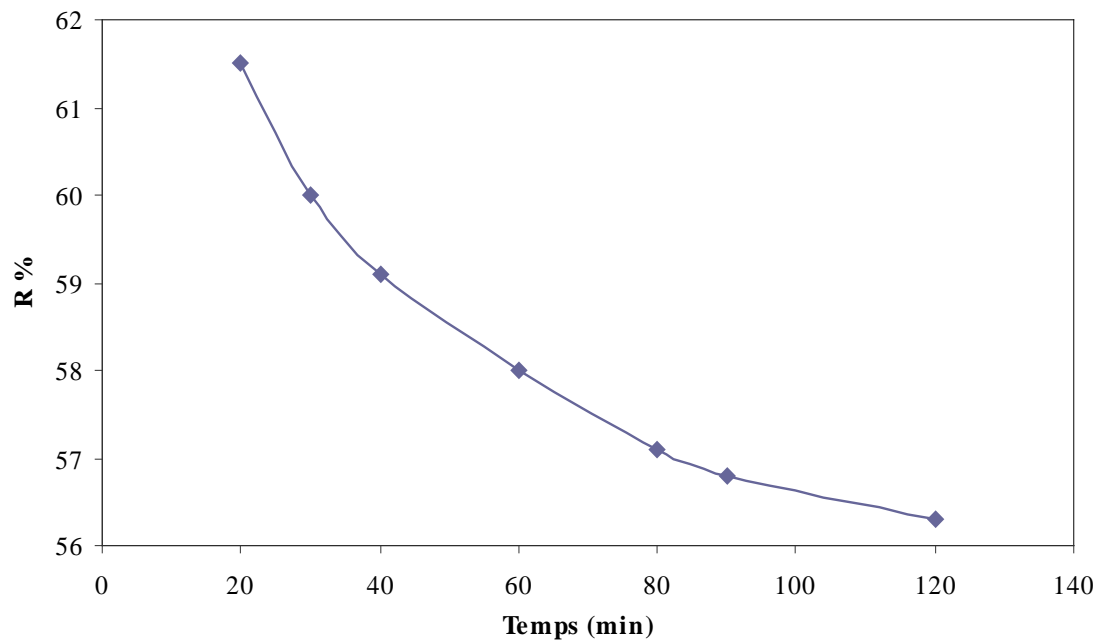
La conséquence apparente de la pression sur la sélectivité est une augmentation de sa valeur. Plus la pression augmente plus le taux de rejet s'améliore ; ceci est valable dans une plage de pression variant de 1 à 2.5 bars.

### III.5.3. Influence du temps de filtration sur la rétention

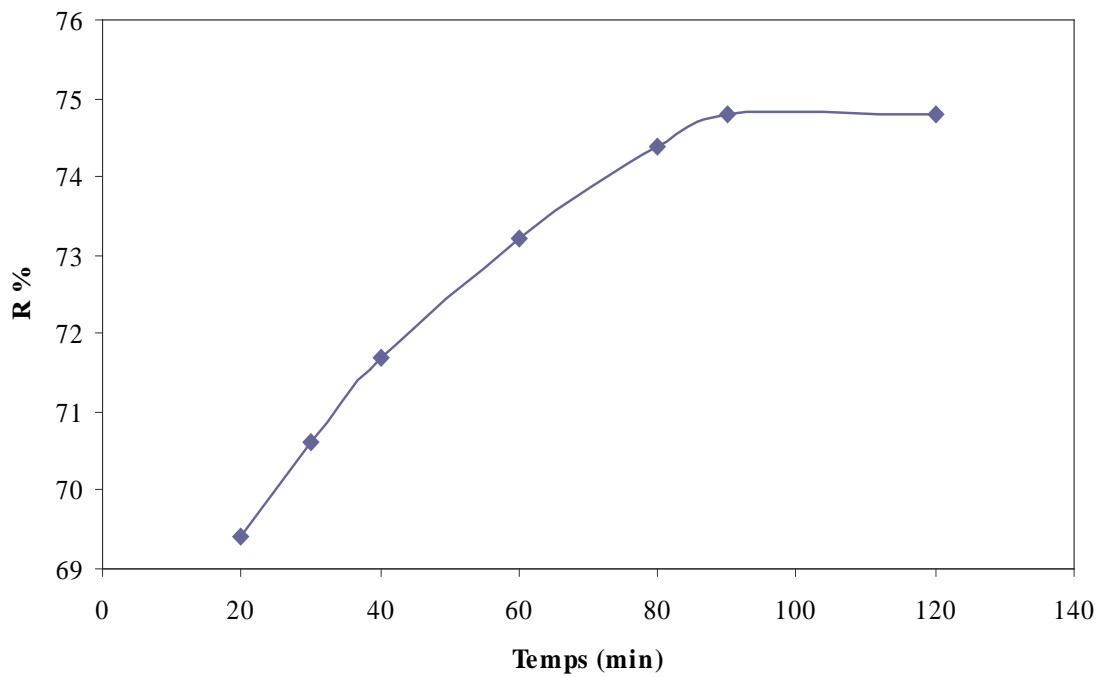
L'étude de l'influence du temps de filtration sur la rétention des deux rejets a été étudiée en gardant constant la pression de travail qui est de l'ordre 2.5 bars. Les résultats obtenus sont portés sur les graphes suivants :



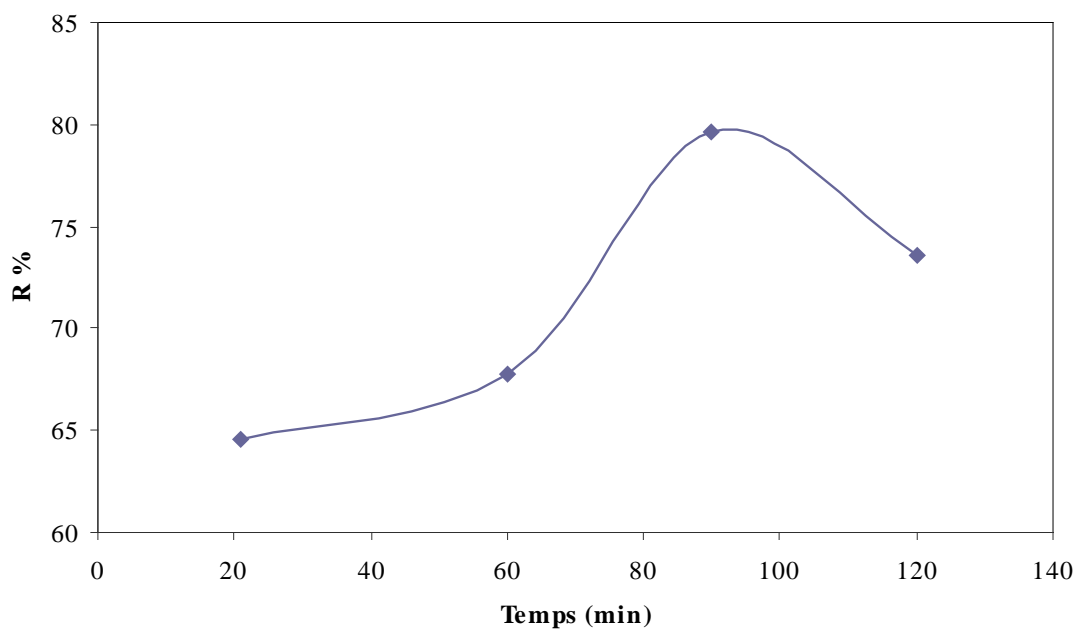
**Fig.III.22.** Evolution de la rétention en terme de conductivité de l'effluent Atinal en fonction du temps de filtration.



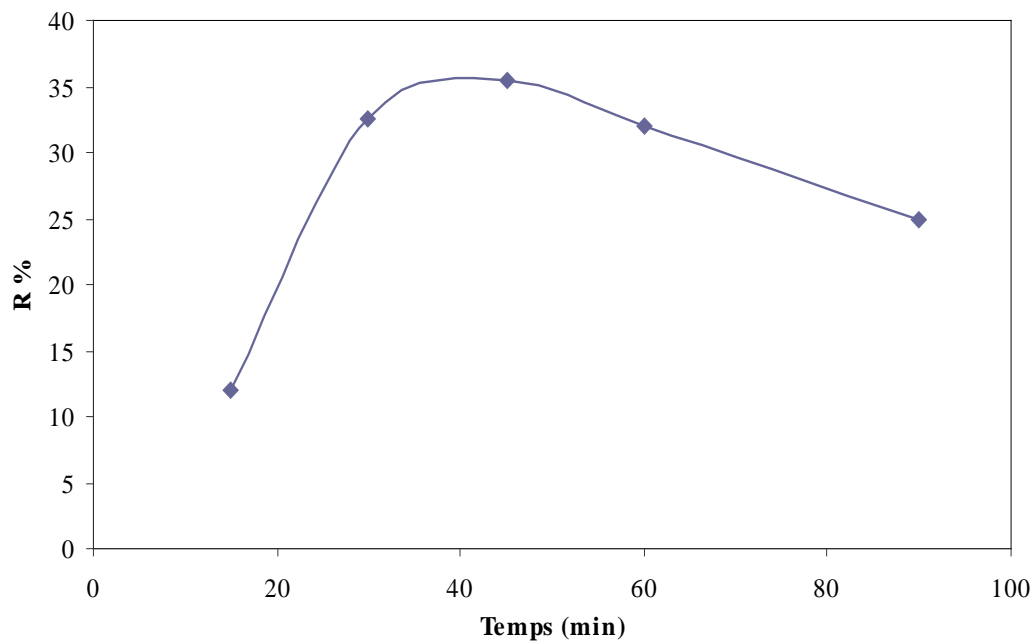
**Fig.III.23.** Evolution de la rétention en terme de conductivité de l'effluent Metrogyl en fonction du temps de filtration.



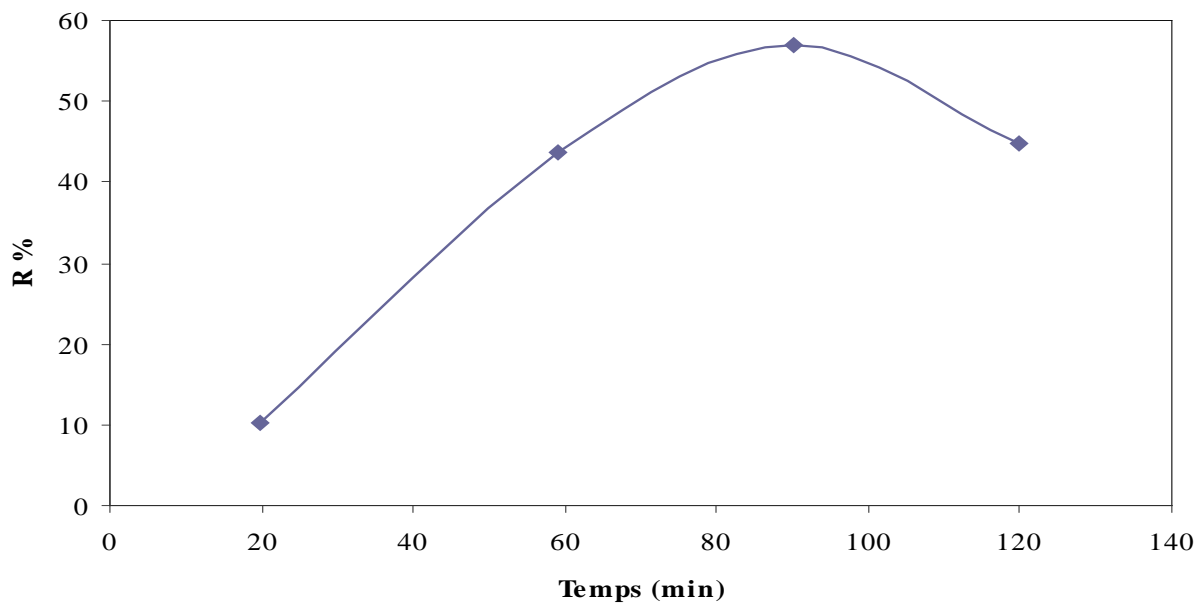
**Fig.III.24.** Evolution de la rétention en terme de turbidité de l'effluent Metrogyl en fonction du temps filtration.



**Fig.III.25.** Evolution de la rétention en terme de turbidité de l'effluent Atinal en fonction du temps filtration.



**Fig.III.26.** Evolution de la rétention en terme de DCO de l'effluent Metrogyl en fonction du temps de filtration



**Fig.III.27.** Evolution de la rétention en terme de DCO de l'effluent Atinal en fonction du temps de filtration.

D'après les résultats présentés ci-dessus, nous remarquons que le taux de rejet évalué en terme de turbidité et de DCO croit au cours du temps jusqu'à un temps de filtration optimal variant entre 40 et 90 min. au-delà de cette période, nous dénotons une diminution de la rétention. Cette décroissance est tributaire de l'établissement d'une couche de polarisation. En revanche, une diminution considérable du taux de rejet en terme de conductivité a été observée au cours du temps et ce pour les deux effluents.

### **III.6.Conclusion**

Au terme de ce travail, nous pouvons conclure que l'étude de l'influence de la concentration des solutions traitées, la pression transmembranaire et le temps de filtration sur les paramètres physico-chimiques et sur le flux de perméat nous a permis de caractériser l'efficacité de la membrane de NF pour le traitement des rejets pharmaceutiques.

Des minima et des maxima de rétention en terme des différents paramètres ont été obtenus lors du traitement des rejets de Metrogyl et d'Atinal. Ces dernières sont exposées comme suit :

- De 53% à 97% pour la conductivité,
- De 39% à 93% pour la turbidité,
- De 13% à 72% pour la DCO,

Actuellement et à l'avenir, le système de filtration membranaire occupera une plus grande place dans le traitement des effluents industriels et deviendra incontournable pour de nombreux types d'industries dans tous les domaines.

## **Chapitre IV :**

**Proposition d'un schéma de traitement de rejets pharmaceutiques et évaluation technico-économique de traitement des eaux usées.**

### IV.1. Proposition d'un schéma de traitement des eaux usées

Le dimensionnement d'une unité de traitement des eaux usées se pose sur le critère des matières en suspension DBO<sub>5</sub>/DCO. Ce rapport permet d'évaluer le caractère biodégradable des matière en suspension et aussi il détermine le type d'effluent, la quantité de matière oxydable :  $MO = (2 DBO_5 + DCO) / 3$ . [31]

Si  $DBO_5/DCO < 0.1$  c'est un effluent industriel peu dégradable.

Si  $DBO_5/DCO < 0.3$  c'est un effluent inorganique toxique.

Si  $DBO_5/DCO > 0.3$  c'est un effluent agroalimentaire et domestique.

#### IV.1.1. Calcul du rapport DBO<sub>5</sub>/DCO et du MO

	DBO <sub>5</sub> mg/l	DCO mg/l	DBO <sub>5</sub> /DCO	MO
Rejet comprimé (Metrogyl 250mg)	745	6212	0.12	2567.33
Rejet comprimé (Atinal 100mg)	460	3396	0.13	1438.67
Rejet pommade (Mycocide)	180	1728	0.1	696
Rejet pommade (Ketoskin 2%)	2000	9120	0.22	4373.33

### IV.2. Les types de pollution

Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Il existe différentes natures de pollution :

- La pollution physique, présence de matières en suspension.
- La pollution chimique, présence de substances dissoutes.
- La pollution biologique, présence de bactéries, virus et autres champignons.
- La pollution thermique, augmentation de la température.

Les pollutions sont également classées en fonction de leur caractère récurrent ou exceptionnel (chroniques ou accidentelles) et de leur étendue (locales ou diffuses).

Les polluants sont émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux usées ou répandus sur les sols, sous forme de gaz, de substances dissoutes ou de particules.

### **IV.3. Instrumentation de la station**

La station est équipée de toute l'instrumentation nécessaire pour une exploitation normale :

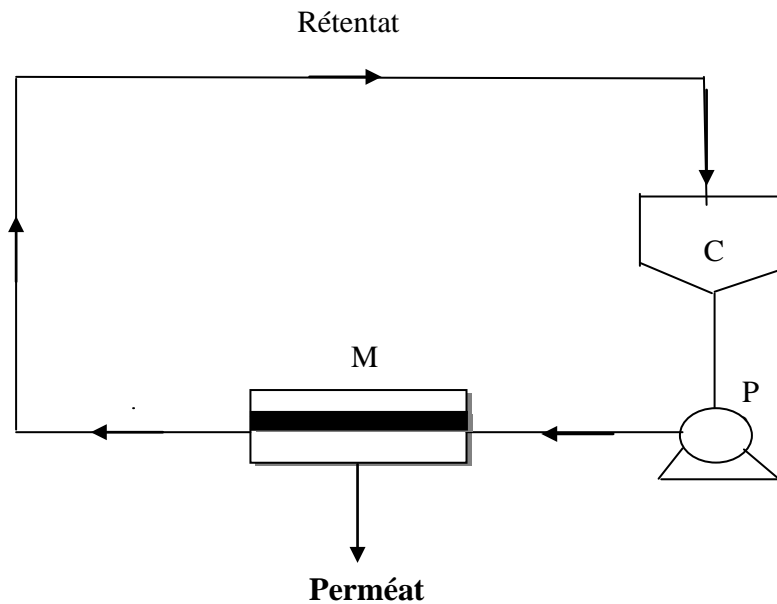
- Oximètres dans les bassins d'aérations.
- Débitmètre à la sortie.
- Débitmètre à l'arrivée et à la sortie de l'épaississeur.
- Débitmètres pour les boues en excès.
- Sonde de température dans les digesteurs.
- Doseur et compteur pour la solution du poly-électrolyte.

#### **IV.3.1. Matériel de laboratoire**

- DBO-mètre (dosage volumétrique).
- DCO-mètre.
- Index des boues.

Instruments supplémentaires pour une exploitation optimale :

- Sonde de PH à l'arrivée.
- Deuxième oximètre dans le bassin d'aération.
- Compteur pour le gaz produits dans les digesteurs.
- Sonde de PH dans les digesteurs.
- Appareil de dosage du CO<sub>2</sub> dans les digesteurs.
- Enregistreurs de débit dans la salle de contrôle.



**C : cuve d'alimentation**

**M : module de nanofiltration**

**P : Pompe**

**Fig. IV.1. Schéma de traitement des eaux usées de l'industrie pharmaceutique**

D'après la Fig. IV.1 l'eau usée de l'industrie pharmaceutique doit être dans un bac de stockage pour éviter la pollution de l'environnement, puis être traité par coagulation-floculation ensuite traverse un module de nanofiltration, l'eau traitée est recycler pour le refroidissement et le nettoyage.

#### **IV.4. Evaluation technico-économique de traitement des eaux usées**

L'analyse économique porte sur la valeur des fonds investis pour la construction et l'exploitation d'un projet de recyclage des eaux usées, mesurée en termes financiers et calculée sur la base actuelle du prix. Seul le coût marginal du recyclage des eaux usées.

La fig. IV.2. montre les éléments constitutifs du coût total de recyclage des eaux usées. Sont compris les coûts de collecte de l'effluent, de traitement supplémentaire et du stockage, du réseau de distribution et de tous les raccords. La répartition entre les coûts d'investissement et les coûts d'exploitation et maintenance varie d'un projet à l'autre et dépend des procédés de traitement mis en œuvre.

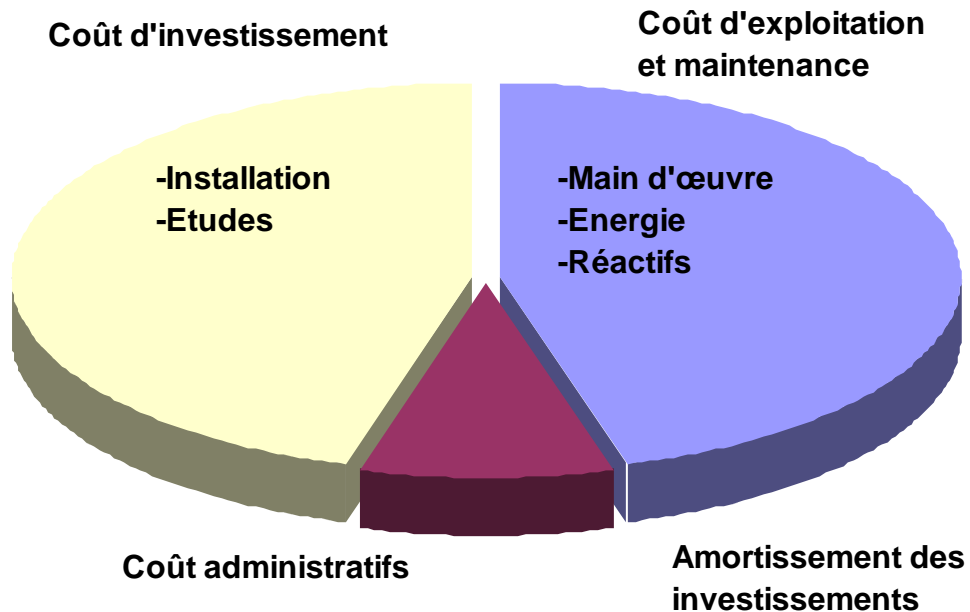


Fig.IV.2. distribution des coûts des filières de réutilisation [32]

Les coûts sont également fortement influencé par les contraintes locales : prix du site de construction, distance entre le site de production et les consommateurs, nécessité de doubler ou d'aménager le réseau [33]. Les deux dernières contraintes sont primordiales car dans de nombreux projets l'investissement principal est dû au réseau de distribution à mettre en place. Plus l'installation produit d'eau potable, plus les coûts d'investissement des post-traitements sont élevés. A noter que la mise en pratique de la réglementation est la plus onéreuse. L'investissement pour un traitement coagulation-floculation ne dépasse pas 30 à 40% de l'investissement exigé pour le traitement secondaire (Fig.IV.3). Des dépenses nettement supérieures sont nécessaires si l'on utilise l'osmose inverse ou la nanofiltration.

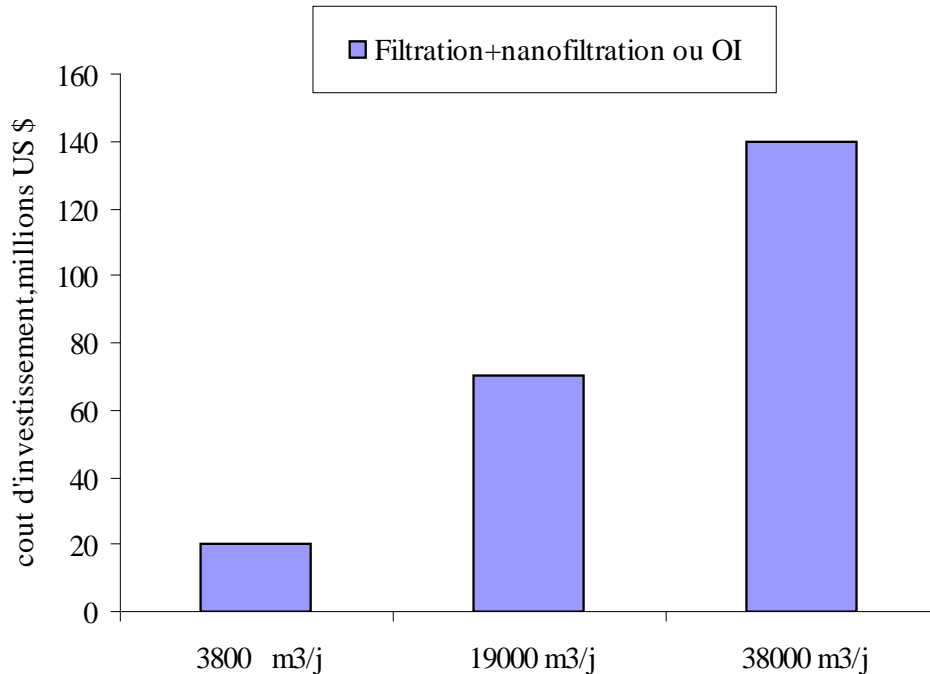


Fig.IV.3.investissement estimé pour les installations de traitements d'eaux usées recyclées, en \$ (1996) [32]

Sur la base de l'expérience réalisée par l'industrie pharmaceutique (Fig.IV.4), le coût total annualisé du traitement d'eaux résiduaires brutes jusqu'à la production d'une eau recyclable en industrie pharmaceutique varie de 0.43 à 1,10 \$/m<sup>3</sup>. La part des coûts d'exploitation et maintenance, comparée à l'amortissement du capital dans le coût total, dépend de la technologie de traitement. Elle est plus forte pour les procédés haute technologie (filtration et nanofiltration). D'importantes économies d'échelle peuvent être réalisées pour les grandes installations de recyclage : le coût total pourrait être réduit de moitié lorsque le débit de l'installation passe de 4 000 à 20 000 m<sup>3</sup>/j de 50 000 à 200 000 m<sup>3</sup>/j.

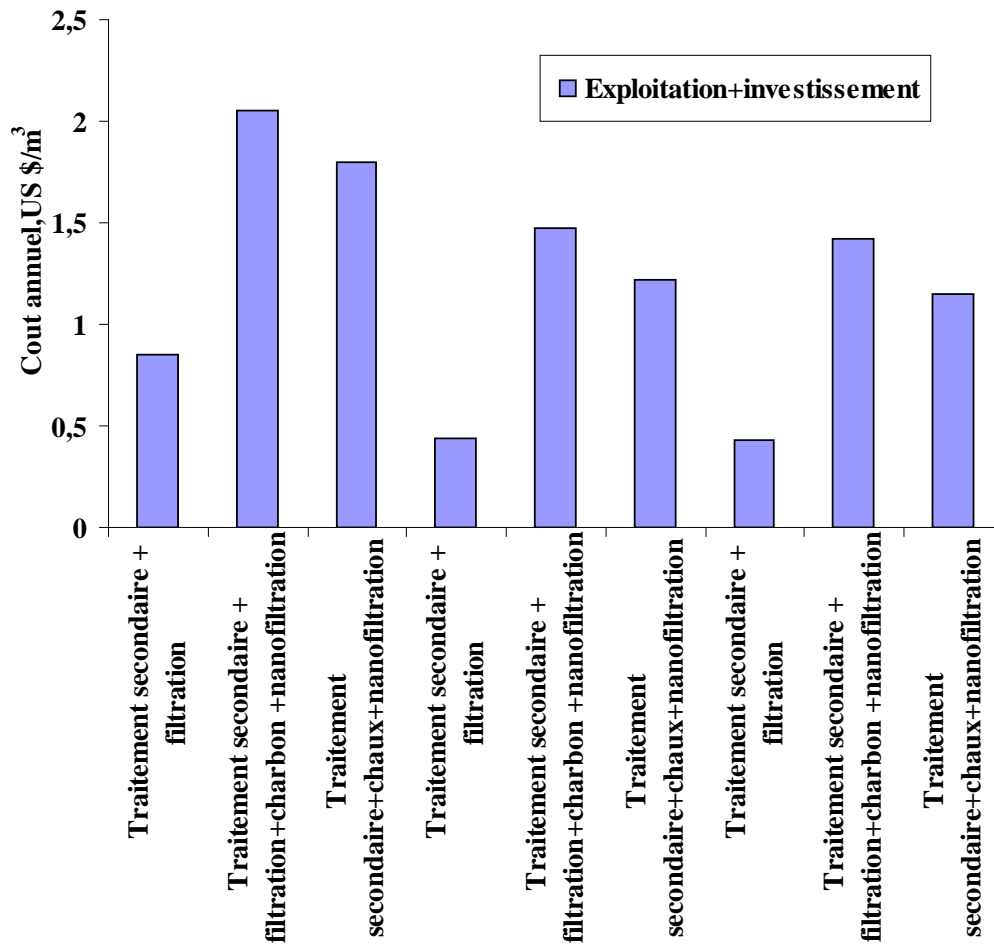


Fig.IV.4. estimation du coût d'exploitation et maintenance d'installations de recyclage d'eaux usées, en \$ (1996) : amortissement sur 20 ans à un taux d'intérêt de 10 % [32]

Il faut souligner que le coût unitaire d'une eau usée recyclée dépend non seulement du débit de l'installation et de la chaîne de traitement, mais aussi de la composition de l'eau usée, des exigences de qualité finale et d'autres conditions locales (coûts de l'énergie, de la main d'œuvre, etc.) [32].

Le coût du réseau de distribution reste un élément important du coût de l'eau recyclée. Il peut atteindre 70 % du coût total en fonction des conditions spécifiques du site.

#### **IV.5.Conclusion**

La réutilisation des eaux usées est une technique en pleine expansion, principalement associée à l'industrie pharmaceutique. De nombreuses solutions techniques permettent de répondre aux normes de réutilisation existantes, en particulier aux directives de l'OMS.

Le recyclage des eaux usées semble être la technique alternative la plus abordable, tant au niveau financier (les traitements extensifs sont les plus adaptés) qu'au niveau technique pour la réutilisation industrielle.

Seul doit être considéré le coût marginal de recyclage des eaux usées, à l'exclusion du coût du traitement des eaux usées. Ainsi, le coût supplémentaire pour la réutilisation d'eaux usées recyclées pour le refroidissement et lavage, par exemple, ne représente qu'une faible partie - environ 30 % - du coût total du traitement classique avec rejet des eaux usées dans l'industrie pharmaceutique.

Pour dimensionner une unité de traitement des eaux usées de l'industrie pharmaceutique il faut avoir le débit de l'eau à traiter et les paramètres chimiques DCO, DBO5 pour calculer le rapport DBO5/DCO, la matière oxydable et décrire le type de pollution. Ce type de pollution permet d'avoir une idée sur le coût de l'installation.

D'après le calcul du rapport DBO5/DCO on peut conclure que le type d'effluent est inorganique toxique donc c'est une pollution chimique.



**Conclusion**

- De nombreux processus industriels nécessitent l'utilisation d'eau refroidie ou bien chaude. En recyclant les eaux de l'industrie pharmaceutique, l'approvisionnement en énergie est moindre, et des économies importantes d'argent peuvent être réalisées.
- Lors du traitement de l'eau, certains éléments sont enlevés, afin d'augmenter les performances du système, alors que d'autres sont ajoutés, afin d'améliorer la qualité de l'eau et d'augmenter l'efficacité du procédé. Si cette eau est réutilisée, elle est déjà débarrassée des éléments non souhaités, et contient ceux qui sont requis par l'industrie pharmaceutique. D'où une baisse des coûts...
- Des exigences de plus en plus strictes sont faites en matière de qualité des eaux de l'industrie pharmaceutique. De plus, l'utilisation de systèmes de désinfection préservant l'environnement est hautement recommandée.
- Dans notre sujet on a essayé d'améliorer le rendement de la qualité des eaux usées par un traitement physico-chimiques et un traitement par membrane (la nanofiltration) afin de les recycler pour le refroidissement et le nettoyage.
- Le dimensionnement d'une unité de traitement des eaux usées de l'industrie pharmaceutique dépend du débit de l'eau à traiter et les paramètres chimiques DCO, DBO<sub>5</sub>.

A graphic of a scroll with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing the word "Annexe" in a bold, dark green, sans-serif font. The scroll has a small gray circle at the top right corner, indicating it is rolled up, and a small gray circle at the top left corner, indicating it is unrolled.

**Annexe**

## **I. Paramètres physico-chimiques**

### **I.1. Mesure électrométrique du pH avec l'électrode de verre**

#### **I.1.1.Principe**

Le pH est en relation avec la concentration des ions hydrogène  $[H^+]$  présent dans l'eau ou les solutions.

La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (Calomel - KCl saturé). Plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du PH de celle-ci. Le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions  $H^+$ .

#### **I.1.2.Appareil : PH Mètre**

##### **I.1.2.1.Electrode : Electrode de PH combinée**

##### **I.1.2.2.Réactifs : Tampon PH = 9**

Tampon PH = 7

Tampon PH = 4

#### **I.1.3.Mode opératoire**

##### **I.1.3.1.Etalonnage de l'appareil**

- Allumer le PH Mètre.
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée.
- Prendre dans un petit bêcher, la solution tampon PH = 7
- Régler l'agitation à faible vitesse.
- Tremper l'électrode de PH dans la solution tampon PH = 7
- Laisser stabiliser un moment jusqu'à affichage du standard 2.
- Enlever l'électrode et la rincer abondamment avec l'eau distillée.
- Ré étalonner de la même manière avec les solutions tampon PH = 9 où PH = 4.
- Puis rincer abondamment l'électrode avec l'eau distillée.

### I.1.3.2. Dosage de l'échantillon

- Prendre environ  $\approx 100$  ml d'eau à analyser.
- Mettre un agitateur avec une faible agitation.
- Tremper l'électrode dans le bêcher.
- Laisser stabiliser un moment avec une faible vitesse d'agitation.
- Puis noter le PH.

## I.2. Mesure de la conductivité électrique

### I.2.1. Définition

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de  $1 \text{ cm}^2$  de surface et séparées l'une de l'autre de  $1 \text{ cm}$ . Elle est l'inverse de la résistivité électrique. L'unité de conductivité est le Siemens par mètre (S/m). La conductivité électrique d'une eau s'exprime généralement en microsiemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). La relation entre la résistivité et la conductivité est la suivante:

$$\text{Résistivité}(\Omega.\text{cm}) = \frac{1000000}{\text{conductivité}(\mu\text{S}/\text{cm})}$$

### I.2.2. Principe

Mesure de la conductance électrique d'une colonne d'eau délimitée par deux électrodes de platine (Pt) (ou couvertes de noir de platine) maintenues parallèles.

Si  $R$  est la résistance de la colonne d'eau en ohms.

$S$  sa section en  $\text{cm}^2$  et  $l$  sa longueur en  $\text{cm}$ .

La résistivité électrique en ohms-cm est

$$P = R \frac{S}{l}$$

La conductivité électrique en S/cm est :

$$V = \frac{1}{P} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

$\frac{1}{S}$  est appelé constante de l'élément de mesure

### **I.2.3.Matériel**

Conductimètre.

### **I.2.4.Mode opératoire**

D'une façon générale, opérer de la verrerie rigoureusement propre et rincée, avant usage, avec de l'eau distillée. Rincer plusieurs fois la cellule à conductivité, d'abord avec de l'eau distillée puis en la plongeant dans un récipient contenant de l'eau à examiner; faire la mesure dans un deuxième récipient en prenant soin que les électrodes de platine soient complètement immergées. Agiter le liquide (barreau magnétique) afin que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle du liquide ambiant. Cette agitation permet aussi d'éliminer les bulles d'air sur les électrodes.

### **I.2.5.Expression des résultats**

Le résultat est donné directement en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

## **I.3.Turbidité**

### **I.3.1.Définition**

Réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matière non dissoute.

### **I.3.2.Principe**

Comparaison de la lumière diffusée et la lumière transmise par l'échantillon d'eau et par une gamme étalon constituée de solutions de formazine.

La mesure de la lumière diffusée est significative pour les eaux de faible turbidité non visible à l'œil nu (par exemple les eaux de boisson).

La mesure de la lumière transmise est significative pour les eaux de turbidité visible à l'œil nu (par exemple les eaux polluées) et pour les eaux de faible turbidité contenant des substances qui ne diffusent pas.

Pour tout échantillon d'eau, la mesure de la lumière diffusée et de la lumière transmise permet la détection de matières non dissoutes, absorbant mais diffusant mal, qui passeraient inaperçues par la seule mesure de la lumière diffusée.

### **I.3.3.Appareillage**

HACH 2100N

- Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm. de diamètre.

### **I.3.4.Mode opératoire**

Remplir une cuvette de mesure propre et bien essuyer avec du papier hygiénique avec l'échantillon à analyser bien homogénéisé et effectuer rapidement la mesure, il est nécessaire de vérifier l'absence de bulle d'air avant la mesure.

### **I.3.5.Expression des résultats**

La mesure est obtenue directement en NTU.

## **II. Paramètres de pollution**

### **II.1.Détermination de la DCO**

#### **II.1.1.Principe**

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure.

L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de Fer et d'ammonium

#### **II.1.2.Réactifs**

- Sulfate de mercure cristallisé : 0.5 g.
- Solution de sulfate de fer et d'ammonium 0.25 N.  
Sulfate de Fer et d' $\text{NH}_4$  ..... 98 g.  
Acide sulfurique (d=1.84) ..... 20 ml.  
 $\text{H}_2\text{O}_d$  ..... 1000 ml.

Le titre de cette solution doit être vérifié tout les jours.

- Solution de dichromate de potassium 0.25 N.

Dichromate de potassium (séché deux heures à 110°C) ..... 12.2588 g  
 $H_2O_d$  ..... 1000 ml.

➤ Solution de Ferroïne

1.10 phénanthroline ..... 1.485 g.  
 Sulfate de Fer ..... 0.695 g.  
 $H_2O_d$  ..... 100 ml.

➤ Etalon à 500 mg/l DCO.

Hydrogenophthalate de K  $HC_8H_5O_4$  séché pendant 2 h.00 à 105°.

Peser 0,4251 g séché → 1000 ml → 0,1062 g/250 ml.

Faire une dilution 5 ml/20

**Vérification du titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.**

Dans un bécher mettre 10 ml de solution de dichromate de potassium 0.25 N et compléter à 150 ml par de l'eau distillée. Ajouter 30 ml d'acide mélangé ( $H_gSO_4 + H_2SO_4$ ).

Laisser refroidir. Ajouter quelques gouttes de solution de Ferroïne puis doser avec le sulfate de fer et de  $NH_4$ .

$$T = \frac{\text{ml } K_2Cr_2O_7 \times 0.25(N)}{\text{ml } Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2}$$

**II.1.3.Mode opératoire**

Prendre 20 ml d'échantillon débarrassé de matières décantables. Ajouter 10 ml de  $K_2Cr_2O_7$  puis une pincée de  $HgSO_4$  (0.55). Ajouter 30 ml d'  $H_2SO_4$  avec  $Ag_2SO_4$ .

Laisser refroidir dans un bain de glace ou à défaut dans de l'eau.

Ensuite chauffer pendant 2 heures à une température de 170°C.

Laisser refroidir puis compléter à 150 ml avec de l'eau distillée dans un bécher.

Doser avec le  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  en utilisant la Ferroïne.

#### II.1.4.Expression des résultats

$$\text{DCO} = \left( \frac{V_B - V_E}{\text{P.E}} \right) * 8000 * T = 800 * T * (V_B - V_E)$$

$V_E$  : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage ( ml ).

$V_B$  : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

T : Titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

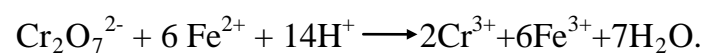
P.E : Volume de la prise d'essai.

En solution acide  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  exerce un effet oxydant.

La détermination est toujours effectuée avec un excédent en  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , une partie du dichromate étant réduite en ions de chrome III.



L'excédent en ions de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  est retiré avec une  $\text{Fe}(\text{II})$  en employant la Ferroïne comme indicateur d'oxydo-réduction.



## **II.2.Détermination de la DBO<sub>5</sub>**

### **II.2.1 Définition**

La demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) est la masse d'oxygène moléculaire dissoute nécessaire aux micro-organismes pour la dégradation par oxydation ( mais aussi pour la transformation ) des matières organiques contenus dans l'eau, dans des conditions définies et dans un espace de temps donné.

### **II.2.2. Principe**

L'échantillon d'eau introduit dans une enceinte thermostatée est mis à incuber en présence d'air. Les micro - organismes présent consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par l'oxygène en provenance du volume d'air situé au dessus de l'échantillon.L'anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>) formé est piégé par l'hydroxyde de potassium.

Cette détermination en oxygène crée une dépression qui est enregistrée par une élévation du niveau de mercure.

### **II.2.3.Méthodes instrumentales**

#### **II.2.3.1. Mode opératoire**

Prise d'essai dépend de la charge de l'échantillon , celle-ci dépend de l'origine de l'échantillon industrielle ou urbain, de la couleur, de l'odeur et de la charge en matières en suspension.

Voici le volume de l'échantillon d'après la DBO présumée

la charge	DBO présumée (mg/l)	Prise d'essai	Facteur
très faible	0 - 40	432	1
faible	0 - 80	365	2
moyenne	0 - 200	250	5
plus que la moyenne	0 - 400	164	10
un peu chargée	0 - 800	97	20
chargé	0 - 2000	43.5	50
très chargé	0 - 4000	22.7	100

la charge	DBO présumée	Prise d'essai	Facteur
très faible	0 - 35	428	0.1
faible	0 - 70	360	0.2
moyenne	0 - 175	244	0.5
plus que la moyenne	0 - 350	157	1.0
chargée	0 - 700	94	2.0
très chargée	0 - 1400	56	4.0

### II.3.Détermination des matières en suspension (MES) « la méthode par filtration »

#### II.3.1.Principe

Vaporisation de l'échantillon à une température de 150° pendant 2 heures, détermination des matières en suspension par pesée différentielle.

- Des eaux non chargées en MES : on utilise des filtres pour la filtration.
- Les eaux chargées en matière en suspension, on utilise directement les échantillons dans des capsules.

Appareil : Etuve.

Température : 150 °C.

Matériels : Fioles, capsules, filtres, rampe de filtration, balance, dessiccateur.

### II.3.2.Mode opératoire

- Dans des eaux d'une faible concentration en MES, on utilise des filtres.
- Mouiller le filtre avec de l'eau distillée.
- Mettre dans l'étuve pendant quelques minutes.
- Sortir le filtre, puis le mettre dans le dessiccateur pour le refroidissement.
- Puis peser le filtre sur la balance jusqu'à obtention d'un poids stable.
- Prendre une fiole de 100 ml, laver abondamment avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau distillée.
- Prendre une prise d'essai de 100 ml, placer le filtre dans la rampe de filtration.
- Verser le volume d'eau (100 ml) jusqu'à filtration complète.
- Récupérer le filtre et le mettre à l'étuve à 150°C pendant 2 heures.
- Mettre le filtre dans le dessiccateur pendant 15 minutes jusqu'à refroidissement total.
- Peser le filtre.

### II.3.3.Expression des résultats

$$\text{mg/IM.E.S} = \frac{P_p - P_v}{100} * 100000 = (P_p - P_v) * 10000$$

### **III.1.Précipitation et coagulation floculation par la méthode de Jar-test**

#### **III.1.1.La coagulation**

Dans un premier temps, la coagulation, par un ajout de sels métalliques (généralement de fer ou d'aluminium), permet de supprimer les répulsions intercolloïdales : les cations métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) se lient aux colloïdes et les neutralisent. Les particules colloïdales peuvent désormais se rencontrer.

#### **III.1.2.La floculation**

Dans un second temps, la floculation permet de s'attaquer au problème de faible diamètre des colloïdes. Le véritable souci est en fait la masse, qui ne permet pas une sédimentation naturelle et exploitable dans le cadre d'un traitement. La solution exploitée par la floculation est de provoquer, grâce à l'ajout de floculant, une agglomération des particules colloïdales. Par la suite, cet agglomérat de colloïdes appelé floc dispose d'une masse suffisante pour pouvoir se décanter. Le floculant ajouté est généralement un polymère, qu'il soit organique ou naturel, qui va jouer le rôle de colle entre les colloïdales.

#### **III.1.3.Mise en œuvre**

Du point de vue de la mise en œuvre de la coagulation-floculation, deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation-floculation : les quantités de réactifs à ajouter et les vitesses d'agitation du milieu réactionnel.

Ces quatre valeurs (une quantité de réactif et sa vitesse d'agitation associée pour la coagulation puis une quantité de réactif et sa vitesse d'agitation associée pour la floculation) sont à déterminer en fonction de l'eau à traiter. Et dans ce domaine, il n'existe pas de règle ou de formule de dimensionnement : ces valeurs ne peuvent être déterminées que de façon empirique, par tâtonnements et par des essais sur échantillons en laboratoire.

### III.1.4. Jar test

La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par ce qu'on appelle le *jar test*. Il consiste en une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse [9]. Les différents béchers ont reçus une dose différente de réactifs et à la fin de l'expérimentation, on détermine quel sont les couples quantités de réactifs / vitesse et temps d'agitation qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide, les floccs les plus gros et les mieux décantés. Concernant les vitesses d'agitation, la seule certitude est que la coagulation nécessite une vitesse d'agitation plutôt rapide et que la floculation - quant à elle – nécessite une vitesse relativement lente...



**Fig.1. Appareil de Jar-test**

#### **III.1.4.1.Essai de Jar-test**

Le Jar-test c'est un test servant à déterminer les quantités optimales des réactifs à rajouter Dans l'eau usées.

#### **III.1.4.2.Mode opératoire**

L'essai consiste à mettre dans six béchers d'un litre contenant la même solution, des doses croissantes de coagulant (sulfate d'alumine) et de floculant (poly-électrolyte) et faire les étapes suivantes :

#### **III.1.4.3.Pour la coagulation**

Une agitation rapide pendant 2 minutes à une vitesse de 180 tr/mn, en suite une agitation lente 18 minutes à la vitesse de 40 tr/mn. C'est ce qui permet le contact entre les particules colloïdales et les agglomérer en flocc [10].

On laisse les béchers décanter pendant 45 minutes. Après en fait un prélèvement par siphonage et déterminer le PH, la conductivité, et la turbidité pour chaque béchers.

On va déterminer la dose optimale de sulfate d'alumine en traçant la courbe la turbidité en fonction de la concentration du coagulant ( $Tur=f(c)$ ).

### **III.2.Traitement par nanofiltration**

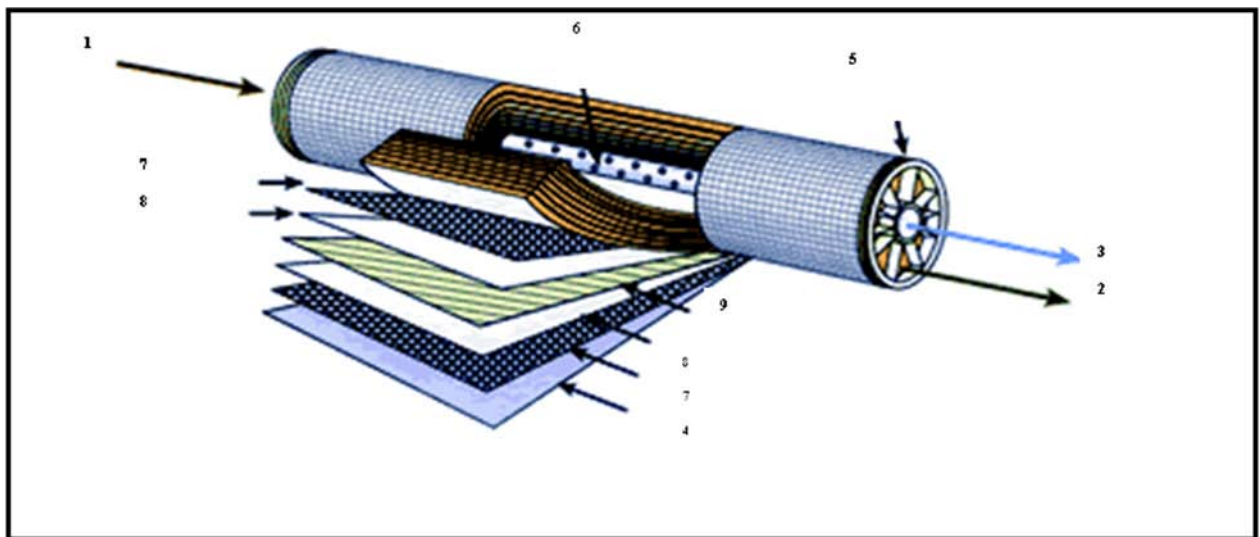
#### **III.2.1.Matériels et méthodes**

##### **III.2.1.1.Description du pilote**

Le pilote (figure 1 ci-après) utilisé est de Millipore Proscale. Il est équipé d'une pompe volumétrique de marque Ax Flow (Pression Maximale de 100 bars, Température maximale de 40 °C, 1500 tr/mn), d'un bac d'alimentation d'une capacité de 12l, de deux vannes pour évacuer les solutions après nanofiltration, de deux capteurs de pression permettant d'obtenir la pression transmembranaire moyenne dont la valeur est ajustée manuellement à l'aide des deux vannes de régulation de pression, d'un module de filtration qui peut accueillir des membranes spiralés.

### III.2.1.2.Membrane

La membrane utilisée est du type organique (composite) Nanomax50, commercialisée par la société Millipore. Elle présente une surface filtrante de  $0.37\text{m}^2$  et un seuil de coupure de 300 Daltons et diamètre de pore d'environ  $1\text{nm}$ , les charges négatives de la membrane proviennent de l'hydrolyse partielle du polyamide aromatique constitutif du matériau.



**Fig.2.Représentation simplifiée d'un module spirale**

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| (1) entrée de l'eau                              | (2) sortie du perméat      |
| (3) sortie du retentât                           | (4) matériau de protection |
| (5) joint d'étanchéité entre module et enveloppe |                            |
| (6) tube central Perforations                    | (7) espaceur               |
| (8) membrane                                     | (9) collecteur de perméat  |

**a. Perméabilité de la membrane**

Elle associée à la valeur du flux volumique de perméat pouvant traverser une surface unitaire de membrane dans les conditions imposées.

Pour un solvant pur la perméabilité s'exprime selon la loi de Darcy :

$$J_v = L_p \cdot \Delta P$$

Ou  $J_v$  : Flux de solvant ( $m^3/m^2 \cdot s$ ) ;

$L_p$  : Coefficient de perméabilité hydraulique ( $m^3/m^2 \cdot s \cdot bars$ ) ;

$\Delta P$  : Pression transmembranaire (bars).

**b. Taux de rétention « sélectivité »**

La sélectivité du milieu filtrant, celui qui assure la qualité de l'eau traité, doit toujours conduire à une clarification parfaite, mais à une désinfection poussée. Cette sélectivité repose sur une différence de taille entre l'ouverture des pores de la membrane et la taille des composés à traiter. Pour un soluté donné dont la concentration dans le fluide est  $C_0$  et la concentration dans le perméat est  $C_p$ , on définit le taux de rejet par :

$$R_{obs} = \frac{C_0 - C_p}{C_0}$$

**Avec :**

$R_{obs}$  : taux de rejet observé.

$C_0$  : la concentration dans le fluide (mg/l).

$C_p$  : la concentration dans le perméat (mg/l).

### c. Phénomènes limitant

- **Phénomènes de polarisation**

Les membranes utilisées ayant les propriétés d'effectuer des séparation à l'échelle moléculaire ou particulaire, il va y avoir accumulation progressive des espèces (molécules ou particules) arrêtées à la surface de la membrane. C'est le phénomène de polarisation de concentration. Si l'on appelle  $C_m$  la concentration du soluté arrêté près de la membrane et  $C_0$  la concentration moyenne du soluté dans la solution, le facteur de polarisation est défini par la relation :

$$\gamma = C_m / C_0$$

**Avec :**

$\gamma$  : le facteur de polarisation

$C_m$  : la concentration du soluté arrêté près de la membrane (mg/l)

$C_0$  : la concentration moyenne du soluté dans la solution (mg/l)

- **Phénomènes de colmatage**

Le colmatage est un des problèmes les plus importants que l'on rencontre lors de la mise en œuvre des techniques à membranes, il peut être défini comme une diminution du débit de perméat au cours du temps, qui est associée en général à une variation de la sélectivité.

Les dépôts que l'on rencontre peuvent être de nature très diverse :

- Sels minéraux (carbonate de calcium, sulfate de calcium, sulfate de magnésium, ...);
- Hydroxydes (hydroxydes de fer, ...);
- Matières organiques (protéines, gels divers, ...).

L'origine de ces dépôts peut être variée : concentration trop élevée ; présence de matière en suspension qui se dépose sur les membranes par suite de conditions hydrodynamiques favorables (vitesse faible).



**Bibliographie**

- [1]: Technique de l'ingénieur  
Volume G<sub>1</sub> « génie des procédés » page [G1100-1, 3, 4], 2007.
- [2]: **L'analyse de l'eau**, Jean Rodier et coll. 7<sup>e</sup> édition, 1996.
- [3] : Perso.orange.fr/aquatechnique/Techniques/page\_%20condu.htm.
- [4] : A. MAUREL. Techniques séparatives à membrane : Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration tangentielle, Considérations théoriques. Technique d'Ingénieurs, J2790, 1997.
- [5] : S. VELIKOVA, V. MAVROV, 1993. Characterization of the reverse osmosis membranes CA80 and CA95 by transport coefficient, Desalination, 91, 293-306.
- [6] : J. CADOTTE, R. FORESTIER, M. R. PETERSEN, T. STOCKER. 1998.  
Nanofiltration membranes broaden the of membrane separation technology Desalination, 70, 77-88.
- [7] : P. ERRIKSSON, 1988. Nanofiltration extends the range of membrane filtration. Environmental progress, (7), (1), 58-62.
- [8] : J. MALLEVIALLE, P. E. ODENDAAL, 1996 water treatment membrane processes, (Ed.) Mc Graw-Hill.
- [9] : Y. HIRATA., Y. YAMAMOTO, M. DATE, KIMIZUKA, 1989. Electrokinetic phenomena in amphoteric membranes, Journal of Membrane Science, 41, 177-193.
- [10] : Les traitements de l'eau, Claude CARDOT. Edition 1999 «génie de l'environnement »
- [11] : T. CHAABANE, 2000. Modélisation du phénomène de transfert des ions à travers une membrane de nanofiltration. Thèse de Magister USTHB Algérie.
- [12] : M. Y. JAFFRIN, 1989. Innovative process for membrane plasma separation. Journal of membrane science, 44, 115-129.
- [13] : B. RIESMEIER, K. H. KRONER, M. R. KULA, 1990. Harvest of microbial suspensions by microfiltration, desalination, 77, 219.
- [14] : B. CASTELAS, M. RUMEAU, Potabilisation d'eaux polluées par ultrafiltration stérilisante, l'Eau, l'industrie, les Nuisances. 85 (1984) 49.
- [15] : LE MONITEUR, 1998. Cahier de l'Environnement, n° 4935.
- [16] : J. C. LOZIER et M. CARLSON, 1991 : Organic removal from eastern U.S. surface water using ultra-low pressure membranes : Proc, AWWA membrane processes conference membrane technologies in the water industry, Orlando-USA.

- 
- [17] : N. TANGHE, V.KOPP, S. DARD et M. FAIVRE, 1992. Application of nanofiltration to obtain drinking water, Récents progrès en génie des procédés, 6, 67-72.
- [18] : S. SARRADE, G. M. RIOS et CARLES, 1994. Dynamic characterization and transport mechanisms of two inorganic membranes for nanofiltration, Journal of membrane science, 97, 155-166.
- [19] : J. M. K. TIMMER, H. C. v.d. HORST et ROBBERTSSEN, 1993. Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, Journal of membrane science, 85, 205-216.
- [20] : M. MIETTON-PEUCHOT, 1995. Filtration : Nanofiltration d'effluent industriels : Rev Eau, Industrie, Nuissance n°201, I.F.T.S., Thierry Courtois, GEPS 26-30.
- [21] : M. T. YAHYA, CB. CLUFF et C. P. GERBA, 1993. Virus removal by slow sand filtration and nanofiltration, Wat. Sci. Tech, 27, 445-448.
- [22] : D. BHATTACHARYYA, D. SCHAAF et R. B. GRIEVES, 1976. Charged membrane ultrafiltration of heavy metal salt : Application to metal recovery and water reuse, The Canadian journal of chemical engineering, 54, 185-189.
- [23] : A. G. FANE, A. R. AWANG, M. BOI. KO. R. MACOUN, R. SCHOFIELD, Y.R. SHEN et F. ZHA, 1992. Metal recovery from wastewater using membranes, Wat. Sci. Tech., 25, 5-18.
- [24] : J. P. BRUN, 1988. Procédés de séparation par membrane : Transport techniques membranaires applications, Masson.Paris
- [25] : K. MEHYGUENE, Y. GARBA, S. TAHA, N. GONDREXON, G. DORANGE, 1999. Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration : Experimental results and modelling, Separation and purification technology 15, 181-187.
- [26] : T. TSURU, T. SHUTO, S. I. NAKAO et S. KIMURA, 1994. Peptide and amino acid separation with nanofiltration membrane, Separation science & technology, 29, 971-984.
- [27] : BHATTACHARYYA, R. ADAMS et M. WILLIAMS, 1989. Separation of selected organic and inorganic solutes by low pressure reverse osmosis membranes. Progress in chemical and biological research, 112, 153-167.
- [28] : Y. GARBA, S. TAHA, N. GONDERXON and G. DORANGE, 1998. Cadmium transport through a nanofiltration membrane : Experimental result and model predictions, Wat. Sci. Tech. Vol. 38, n°4-5, pp. 529-535. IAWQ.

[29] : BHATTACHRYYA et R. ADAMS, 1991. Separation of heavy metals and phenol by nanofiltration membrane, Press (Ed.), Handbook on removal of heavy metals from industrial Wastewaters.

[30] : W DEEN, 1987. Hindered transport of larges molecules in liquid-filled pores, AICHE journal, 33, 1409-1425

[31] : <http://www.scifa.univ-metz.fr/cours/dazy/Seance-5.pdf>.

[32] : V. Lazarova (CIRSEE - Lyonnaise des Eaux), « Rôle de réutilisation des eaux usées pour la gestion des ressources: coûts, bénéfices et défits technologiques » ; « L'eau, l'industrie, les nuisances », n°227, pp.47-57, Août 1999.

[33] : M. Aussoleil, « La réutilisation des eaux usées comme élément de planification des eaux - La technique de l'eau et de l'assainissement », 1983.