

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



Thèse DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur

EN : GENIE DES PROCEDES

SPÉCIALITÉ : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

Par: **KHELLOUF Meryem**

OPTIMISATION D'UN PROCEDE HYBRIDE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES. APPLICATION AUX HYDROCARBURES ET COLORANTS.

Soutenue publiquement le 23 / 06 /2020, devant un jury composé de :

M. BERRAMA Tarek	Professeur, USTHB Alger	Président
M ^{me} . CHEMINI Rachida	Professeur, USTHB Alger	Directrice de Thèse
M ^{me} . SALEM Zineb	Professeur, USTHB Alger	Co-Directrice de Thèse
M ^{me} . KAOUAH Farida	Professeur, USTHB Alger	Examinatrice
M. BOURAS Omar	Professeur, USD Blida	Examineur
M.NACEUR Wahib	Professeur, USD Blida	Examineur
M. KHODJA Mohamed	Directeur de Recherche, SONATRACH	Invité
M. ZERIRI Djamel	Directeur AUI, SONATRACH	Invité

Dédicace

A mes très chers parents

A mes frères et sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail !

Meryem

Remerciements

Je remercie Dieu le tous miséricordieux pour m'avoir donné la santé, l'énergie et la volonté pour pouvoir terminer cet édifice.

Ce travail de thèse a été entamé en Janvier 2017 au sein du Laboratoire Sciences du Génie des Procédés Industriels (LSGPI), à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), conjointement avec le Laboratoire du service analyse au département Environnement de la division laboratoire (D-Lab) du groupe Sonatrach sous la tutelle de la Direction Centrale Recherche et Développement (DCRD) à Boumerdès. Cet travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide et le soutien des personnes auxquelles j'aimerais exprimer ma gratitude.

Je témoigne ma reconnaissance envers ma directrice de thèse, Professeur CHEMINI Rachida. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour sa confiance, sa disponibilité, ses orientations et son aide scientifique et logistique. Je la remercie également de me laisser une grande marge de liberté dans l'organisation des travaux de recherche tout en veillant à maintenir les objectifs. J'ai pu apprécier pendant ma thèse ses grandes qualités scientifiques et humaines.

Ma reconnaissance va également au Professeur SALEM Zineb, enseignant-chercheur au sein du laboratoire LSGPI et co-directrice de thèse.

Je remercie aussi les membres de Jury : le Professeur BERRAMA Tarek de l'USTHB qui a bien voulu accepter de participer à ce jury en qualité de Président. Il en est de même pour Professeur KAOUAH Farida de l'USTHB, Professeur BOURAS Omar et Professeur NACEUR Wahib de l'université de Saad Dahlab de Blida pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les examinateurs.

Mes vifs remerciements s'adressent également au Dr KHODJA Mohamed Directeur Central Recherche et Développement et Mr ZERIRI Djamel, Directeur Assistance aux Unités Industrielles du groupe Sonatrach, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et de m'avoir accompagné et aidé durant les trois ans de travail pratique en me facilitant l'accès aux différents services d'analyse. Je les remercie également pour leur présence en qualité d'invité dans ce jury.

Quand l'heure des bilans arrive, des pensées particulières s'adressent aux personnes qui m'ont soutenu et contribué à ce travail. Je rends hommage au Professeur METINA Faouzi de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour ses encouragements et son aide précieuse. Je remercie également Professeur BENAMAR Radja, de m'avoir accueilli dans son laboratoire à la Faculté des Sciences de Sfax en Tunisie, sans oublier ses doctorantes ALLOULOU Walaa, ALLOULOU Hajer.

Mes remerciements vont aussi aux doctorants de l'USTHB, je cite IBADIOUNE Sara, KERRAOUI Imen et HAIDER Soumaya pour les moments de discussions scientifiques.

Remerciements

Je remercie mes collègues du D-LAB et de la DCRD de Sonatrach pour leur présence et disponibilité durant mes manipulations au laboratoire et pour la bonne ambiance de travail partagée quotidiennement. Il en est ainsi de mes collègues MOURAI Amina, OGAB Ibtissem, SAIDI Nabila, SADI Leila, HASSAN Meriem Wafa, IGHILAHIRIZ Kahina et BENCHOUK Amina.

Un grand merci aux membres de ma famille, qui m'ont à chaque fois aidé à surmonter les moments difficiles. Je cite en particulier mes parents et mes deux sœurs, j'ai pu trouver auprès d'eux le soutien moral et matériel et jamais je ne saurais les remercier assez.

Enfin, j'associe à ces remerciements toute personne qui a contribué de près de ou loin à bien mener ce travail. Je remercie également mes enseignants pour tous ce qu'ils m'ont appris et pour avoir contribué à compléter ma formation pédagogique et scientifique.

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Table des matières.....	iv
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xi
Introduction générale.....	1

Partie théorique

Chapitre I

1. Introduction.....	5
2. Situation globale et locale de l'eau.....	5
3. Industrie textile et pollution de l'eau.....	6
4. Contribution de l'industrie des hydrocarbures dans la pollution aquatique.....	10
5. Procédés de traitement des effluents aqueux industriels.....	13
5.1. Procédés de traitement physico-chimique.....	14
5.2. Procédés de traitement par oxydation.....	15
5.3. Procédés de traitement biologique.....	15
6. Conclusion.....	16
7. Références.....	

Chapitre II

1. Introduction.....	20
2. Procédé de coagulation-floculation.....	20
2.1. Propriétés du système colloïdal.....	22
2.2. Déstabilisation du système colloïdal.....	22
2.3. Coagulants et floculants.....	23
3. Procédé d'adsorption sur charbon actif.....	25
3.1. Généralités sur le charbon actif.....	26
3.3. Types d'adsorption.....	28
4. Technologie membranaire.....	28
4.1. Technique de filtration membranaire.....	30
4.1.1. Microfiltration.....	31

4.1.2.	Ultrafiltration	31
4.1.3.	Nanofiltration	31
4.1.4.	Osmose inverse	32
4.2.	Performances et principe de fonctionnement de la filtration membranaire	32
4.2.1.	Principe de fonctionnement.....	32
4.2.2.	Performance et propriétés techniques de la filtration membranaire	34
4.3.	Techniques d'élaboration des membranes céramiques de filtration	37
4.3.1.	Préparation du support macroporeux	37
4.4.	Procédés de dépôt de la couche active	39
5.	Conclusion	41
6.	Références.....	

Partie expérimentale

Chapitre III

1.	Introduction.....	47
2.	Matières premières et additifs utilisés.....	47
2.1.	Effluent aqueux textile	47
2.2.	Effluent aqueux pétrolier	48
2.3.	Colorants utilisés dans l'adsorption	48
2.4.	Précurseur	48
2.5.	Matière première de la patte céramique	49
2.6.	Additifs et agents chimiques	49
3.	Optimisation de la coagulation-floculation	50
4.	Synthèse du charbon actif à partir des cyprès	50
5.	Etude de l'adsorption sur le charbon actif optimal	51
5.1.	Etude de l'adsorption batch des colorants textiles	51
5.2.	Etude de l'adsorption de l'effluent textile réel sur charbon actif.....	52
5.3.	Optimisation des paramètres opératoires d'adsorption par le plan d'expérience.....	53
6.	Synthèse des membranes en céramique	53
6.1.	Optimisation de la synthèse des supports céramiques.....	54
6.1.1.	Tests préliminaires	54
6.1.2.	Optimisation de la composition de la pâte des supports par le plan des mélanges Error! Bookmark not defined.	54

6.2.	Préparation de la barbotine et dépôt de la couche de filtration	57
6.3.	Caractérisation de la membrane optimale	58
6.4.	Application de la membrane de filtration dans le traitement de l'effluent textile	58
7.	Traitement des effluents textile et pétrolier par le procédé hybride optimisé	59
8.	Conclusion	59
9.	Références.....	

Chapitre IV

1.	Introduction.....	62
2.	Caractérisation et analyses des effluents et matières premières	62
2.1.	Analyse des effluents industriels.....	62
2.2.	Analyse du précurseur du charbon actif.....	63
3.	Optimisation du traitement par coagulation floculation (C/F)	64
3.1.	Effet du pH initial	64
3.2.	Effet de la dose en coagulant	65
3.3.	Effet du temps d'agitation.....	66
3.4.	Essai de la coagulation dans les conditions optimales	66
4.	Optimisation de la synthèse et caractérisation du charbon actif.....	67
4.1.	Optimisation de la synthèse du charbon actif.....	67
4.2.	Caractérisation du charbon actif optimal	71
4.2.1.	Composition élémentaire	71
4.2.2.	pH au point de charge nul	71
4.2.3.	Taux de cendre	72
4.2.4.	Analyse FTIR.....	73
4.2.5.	Analyse morphologique et structurale.....	74
5.	Etude de l'adsorption des molécules de colorants modèles	76
5.1.	Effet du temps de contact.....	76
5.2.	Effet de la concentration initiale	77
5.3.	Effet de la température	78
5.4.	Effet du pH.....	79
6.	Etude de la réduction de la DCO de l'effluent industriel textile	80
6.1.	Etude paramétrique de l'adsorption	80
6.1.1.	Effet du temps de contact.....	80
6.1.2.	Effet de la température	81

6.1.3.	Effet du pH.....	82
6.1.4.	Effet de la quantité d'adsorbant ajouté.....	83
6.1.5.	Effet de la vitesse d'agitation.....	83
6.2.	Optimisation d'adsorption par le plan d'expérience	84
6.2.1.	Modélisation de la DCO en fonction des paramètres opératoires	84
6.2.2.	Optimisation des paramètres d'adsorption.....	87
6.3.	Traitement optimal par adsorption sur charbon actif	88
7.	Traitement par filtration membranaire	89
7.1.	Caractérisation de la matière première de la pâte des supports.....	89
7.1.1.	Cadre géographique et géologique de l'argile.....	89
7.1.2.	Analyse chimique et minéralogique de l'argile et du sable.....	90
7.2.	Synthèse des supports tubulaires.....	93
7.2.1.	Tests préliminaires	93
7.2.2.	Optimisation de la synthèse des supports.....	93
7.3.	Caractérisation des supports céramiques optimaux	97
7.3.1.	La résistance mécanique et chimique.....	97
7.3.2.	Perméabilité à l'eau pure.....	98
7.4.	Caractérisation de la membrane céramique	98
7.4.1.	Perméabilité à l'eau pure et résistance hydraulique	99
7.4.2.	Analyse morphologique	99
7.5.	Application de la filtration aux effluents textile et pétrolier	100
8.	Traitement des effluents textile et pétrolier par le procédé hybride optimisé	101
9.	Conclusions.....	104
	Références.....	
	Conclusion générale	110
	Annexes	113
	Résumé	

Liste des figures

Figure I. 1 Procédé global de fabrication dans l'industrie textile.....	7
Figure II. 1 Phénomène de coagulation/ floculation.	21
Figure II. 2 Structure chimique du charbon actif	26
Figure II. 3 Classification des procédés de filtration membranaire.....	31
Figure II. 4 Schéma de filtration sur des membranes neutres	32
Figure II. 5 Modes de filtration.....	33
Figure II. 6 Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM.....	35
Figure II. 7 Organigramme de préparation des supports céramiques par extrusion.....	38
Figure II. 8 Technique slip-casting de dépôt d'une couche par coulage de barbotine	40
Figure II. 9 Mécanisme du dépôt de la couche par slip-casting	41
Photo III. 1 Effluents industriels (A) textile, (B) pétrolier	47
Figure III. 2 Cônes de Cyprès mûres.....	49
Figure III. 3 Programme de frittage des supports céramiques	55
Photo III. 4 Extrudeuse verticale pneumatique des tubes creux.....	56
Figure III. 5 Installation pilote de filtration tangentielle et recueil du perméat.....	56
Figure III. 6 Dépôt de la membrane	58
Figure III. 7 Programme de chauffage	58
Figure IV. 1 Spectre FT-IR du précurseur	64
Figure IV. 2 Effet du pH initial de l'effluent textile dans les conditions de	65
Figure IV. 3 Effet de la dose en coagulant sur le traitement de l'effluent textile dans les conditions	65
Figure IV. 4 Effet du temps d'agitation sur le traitement de l'effluent textile dans les conditions	66
Figure IV. 5 Distribution des valeurs expérimentales et prédites du modèle de synthèse du charbon actif	69
Figure IV. 6 Distribution des résidus en fonction des valeurs prédites de synthèse du charbon actif.....	70
Figure IV. 7 Profileur de prédiction à désirabilité maximale du modèle de synthèse du charbon actif	70
Figure IV. 8 pH au point de charge nulle du charbon actif	72
Figure IV. 9 Spectre de l'analyse FTIR du charbon actif optimal et du précurseur.....	73
Figure IV. 10 Spectre d'analyse DR-X du charbon actif	74
Figure IV. 11 Images MEB (1/5000 mag.) du précurseur (A) et du charbon actif (B)	75
Figure IV. 12 Isotherme d'adsorption d'azote.	76
Figure IV. 13 Distribution de la taille des pores du charbon actif.....	76
Figure IV. 14 Influence du temps de contact sur l'adsorption des colorants	77
Figure IV. 15 Effet de la concentration initiale dans l'adsorption des colorants	78

Figure IV. 16 Effet de la température opératoire sur l'adsorption des colorants	79
Figure IV. 17 Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants	80
Figure IV. 18 Effet du temps de contact sur la DCO	81
Figure IV. 19 Effet de la température sur la DCO	81
Figure IV. 20 Effet du pH sur la DCO	82
Figure IV. 21 Effet de la quantité d'adsorbant sur la DCO.....	83
Figure IV. 22 Effet de la vitesse d'agitation sur la DCO	84
Figure IV. 23 Valeurs expérimentales en fonction de valeurs prédites de la DCO.....	86
Figure IV. 24 Surfaces de réponse et contours des interactions.....	87
Figure IV. 25 Profileur de prédiction de la DCO	88
Figure IV. 26 Caractéristiques lithologiques des dépôts du bassin de Mila endroit d'échantillonnage d'argile	90
Figure IV. 27 Spectre DRX de l'argile brute	91
Figure IV. 28 Analyse thermogravimétrique et différentielle de l'argile.....	92
Figure IV. 29 Valeurs réelles en fonction des valeurs prédites des deux modèles, porosité et force de flexion	95
Figure IV. 30 Profileur d'optimisation des teneurs optimaux en constituants du mélange.....	96
Figure IV. 31 Programme de frittage des supports optimaux	97
Figure IV. 32 Variation du flux de perméat avec la PTM du support.....	98
Figure IV. 33 Variation du flux de perméat avec la PTM sur la membrane A40TiO ₂	99
Figure IV. 34 Coupe transversale de la membrane UF A40TiO ₂	100
Figure IV. 35 Stabilisation du flux de perméat des deux effluents industriels à PTM=1,5 bars.....	100
Figure IV. 36 Effluent textile avant traitement	103
Figure IV. 37 Effluent pétrolier avant traitement.....	103
Figure IV. 38 Effluent textile après traitement hybride	103
Figure IV. 39 Effluent pétrolier après traitement hybride.....	103

Liste des tableaux

Tableau I. 1 Classification des polluants selon leur dimension.....	6
Tableau I. 2 Types de fibres et colorants utilisés	8
Tableau I. 3 Quantité et propriétés d’effluent liquide généré par kg de fibre teintée.....	9
Tableau I. 4 Normes nationale et internationale relatives aux rejets industriels	10
Tableau I. 5 Norme Algérienne sur les valeurs limites des rejets industriels des raffineries	13
Tableau II. 1 Classification des tailles de pores des charbons actifs.....	26
Tableau II. 2 Composition chimique élémentaire des charbons actifs à partir des différents précurseurs.....	27
Tableau II. 3 Caractéristiques générales des membranes minérales et organiques	29
Tableau II. 4 Procédés membranaires avec différentes forces motrices.....	30
Tableau II. 5 Exemples des additifs organiques utilisés en milieu aqueux	38
Tableau III. 1 Caractéristiques des colorants de référence dans l’étude d’adsorption	48
Tableau III. 2 Limites des paramètres opératoires dans le plan de surface de réponse	53
Tableau III. 3 Composition préliminaire de la pâte des supports.....	54
Tableau III. 4 Limites hautes et basses en fraction massiques des constituants du mélange	55
Tableau III. 5 Composition massique de la barbotine en fonction des tailles des particules	57
Tableau IV. 1 Caractéristiques physicochimiques des effluents.....	63
Tableau IV. 2 Teneur en métaux lourds des effluents.....	63
Tableau IV. 3 Paramètres opératoires optimaux du traitement par C/F.....	67
Tableau IV. 4 Analyse physicochimique après traitement par C/F.....	67
Tableau IV. 5 Matrice du plan factoriel complet de la synthèse du charbon actif	68
Tableau IV. 6 Analyse ANOVA du modèle mathématique de synthèse du charbon actif.....	69
Tableau IV. 7 Conditions optimales de préparation du charbon actif.....	71
Tableau IV. 8 Composition élémentaire du charbon actif et du précurseur	71
Tableau IV. 9 Matrice du plan de Doehlert des tests expérimentaux d’adsorption sur charbon actif.....	85
Tableau IV. 10 Analyse ANOVA du modèle DCO	86
Tableau IV. 11 Analyse statistique des coefficients du modèle DCO	86
Tableau IV. 12 Paramètres opératoires optimaux d’adsorption sur charbon actif	87
Tableau IV. 13 Caractéristiques physico-chimiques de l’effluent textile traité	88
Tableau IV. 14 Caractéristiques physico-chimiques de l’effluent pétrolier traité.....	89
Tableau IV. 15 Composition minéralogique de l’argile, sable et mélange analysés par FX.....	91
Tableau IV. 16 Perméabilité et pression maximale de fracturation des supports à différentes températures	93

Tableau IV. 17 Matrice du plan des mélanges	94
Tableau IV. 18 Expressions mathématiques des deux modèles	95
Tableau IV. 19 Analyse ANOVA des deux modèles porosité et force de flexion	95
Tableau IV. 20 Analyse de signifiante statistique des coefficients des constituants dans les modèles	96
Tableau IV. 21 Composition optimale de la pâte des supports membranaires	97
Tableau IV. 22 Résultats d'analyse d'eau après traitement par Ultrafiltration	101
Tableau IV. 23 Efficacité de traitement du procédé optimisé	102

Introduction générale

Introduction générale

La problématique de la crise mondiale de l'eau a un aspect multidimensionnel. Les ressources en eau se subdivisent en eau saline avec 98% et eau douce avec une quantité ne dépassant pas les 2% de la totalité. La qualité de l'eau ne cesse de se dégrader et parfois d'une manière irréversible, d'où l'enclenchement de l'alarme sur la pénurie des eaux de consommation humaine (Howard 2006). Une démographie croissante et un développement socio-économique rapide ont accentué la demande en eau, associée à une production importante des eaux usées. Les industries consommatrices d'eau fraîche, génèrent de grandes quantités d'effluent fortement chargés en polluants non ou difficilement biodégradables telles que l'industrie textile, papeterie, alimentaire et la production d'énergie conventionnelle et non conventionnelle. Les rejets liquides et les déchets solides ont suscité beaucoup d'attention pour les gouvernements qui ont imposé des législations de plus en plus strictes pour la protection de l'environnement, la santé et la sécurité des citoyens dans le monde entier (P. Senthil Kumar 2017). Face à cette crise d'eau, la seule alternative possible est le traitement des quantités d'eau polluées et leurs réutilisations par les industriels (Rao 2010).

En Algérie, le secteur industriel consomme 400 millions m³/an d'eau, selon les statistiques du ministère des ressources en eau en 2018. L'activité industrielle génère d'énorme quantité d'eau polluée rejetée soit dans les réseaux d'assainissement vers des stations d'épuration municipales ou directement dans les eaux de surface, avec une qualité non conforme aux normes des rejets industriels.

Les divers polluants existants dans les effluents dépendent de l'activité industrielle « agroalimentaire, textile, pharmaceutique, nucléaire, hydrocarbure, pesticides... etc. ». L'application des procédés physico-chimiques, biologiques, électriques et photo-catalytiques donne une bonne efficacité de traitement, mais sans atteindre les limites exigées par les normes. La combinaison entre les différents procédés est fortement recommandée dans les procédés pour traiter l'eau à recycler dans le procédé industriel ou réutiliser dans l'irrigation (A. Amirtharajah 1999).

Face à cette situation préoccupante, les chercheurs se sont récemment lancés vers la valorisation des déchets solides et des matériaux bruts abondants dans la nature, pour développer des matériaux innovants, durables, écologiques et économiquement efficaces pour les procédés de traitement des eaux.

L'adsorption sur charbon actif est classée parmi les procédés les plus efficaces du traitement des eaux polluées, et a suscité une grande attention au courant des trois dernières décennies pour sa simplicité et sa rentabilité économique (Gupta 2009). La préparation de charbons actifs à partir de différents précurseurs, basée sur des déchets agricoles permet d'améliorer le traitement par adsorption et un cycle de vie le plus long possible, ainsi qu'une possibilité de régénération de l'adsorbant.

Les procédés de séparation membranaire, dits innovants, ont aussi connu un essor considérable dans le traitement des eaux. La filtration membranaire, qui est un procédé baromembranaire, a commencé depuis

Introduction générale

les années 1970 dans le domaine de gestion de la pollution (Brun 1988). Plusieurs membranes ont été développées par différentes matières premières organiques ou inorganiques. Des études plus récentes vont vers la valorisation des matériaux minéraux naturels tels que les argiles au lieu des oxydes des métaux purs coûteux (alumine, zircone...etc.), pour le développement des membranes céramiques efficaces dans le domaine de traitement des eaux polluées (Zhao 2020).

Le manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la qualité de l'eau et la pollution générée par les effluents aqueux industriels textile et pétrolier.

Le deuxième chapitre concerne les principes théoriques des procédés de traitement des eaux polluées et les méthodes de préparation des matériaux de traitement.

Le troisième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour la préparation du charbon actif et des membranes céramiques, ainsi que les méthodes d'analyses des matériaux élaborés. L'optimisation de la séquence du procédé hybride est aussi donnée.

Le quatrième chapitre est dédié à la présentation des résultats et discussion sur l'efficacité du procédé hybride optimisé et appliqué au traitement des effluents textile et pétrolier.

Références

A. Amirtharajah, C. R. O. M. (1999). in Water Quality and Treatment AWWA. Denver, CO, American Water Works Association.

Brun, J. P. (1988). Procédés de séparation par membrane : transport, techniques membranaires, applications. Paris, Elsevier Masson.

Gupta, V. K. S. (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review." Journal of Environmental Management **90**: 2313–2342.

Howard, G., Bartram, J., Pedley, S., Schmoll, O., Chorus, I. & Berger, P. (2006). "Groundwater and public health. In: Protecting groundwater for health." World Health Organization, Cornwall, UK.

P. Senthil Kumar, A. S. N. a. A. D. (2017). Nanochemicals and Effluent Treatment in Textile Industries. Textiles and Clothing Sustainability, Textile Science and Clothing Technology. S. S. Muthu. Singapore Springer Science+Business Media.

Rao, D. G. (2010). Introduction to Biochemical Engineering, New Delhi Tata McGraw Hill Education Pvt. Ltd.

Zhao, Y. X., Li, P., Li, R. H., & Li, X. Y. (2020). "Characterization and mitigation of the fouling of flat-sheet ceramic membranes for direct filtration of the coagulated domestic wastewater." Journal of Hazardous Materials **385**: 121557.



Chapitre I

Qualité de l'eau des effluents aqueux industriels



1. Introduction

Ce chapitre donne un aperçu sur la situation mondiale actuelle et future des ressources en eau ainsi que la qualité. La pollution des eaux engendrée par deux effluents industriels textile et pétrolier est aussi présentée, avec leur impact environnemental. Une brève description des procédés de traitement des eaux usées, les plus appliqués, est exposée.

2. Situation globale et locale de l'eau

Depuis quelques décennies, il existe une crise mondiale d'eau par déficit. Elle est réellement une crise de gestion des ressources en eau. Actuellement la pénurie de l'eau cause le grand souci dans notre société ; le problème croissant de manque d'eau dans des secteurs arides et semi arides mène inévitablement à une gestion plus efficace des ressources en eau conventionnelles.

Selon l'émergence de la population à l'échelle mondiale, basée sur les prévisions moyennes de la population publiées par l'ONU de 2007 ; plus de 2,8 milliards de personnes dans 48 pays principalement situés en Asie occidentale, en Afrique du Nord et en Afrique subdésertique, font face à une crise d'eau, en termes de pénurie et de détérioration de la qualité d'eau. Le nombre de pays touché par la pénurie de l'eau pourrait atteindre 54 pays d'ici 2045 avec une population de 6 milliards de personnes qui compte 2/3 de la population globale correspondante à 9,4 milliards ((UNEP) 2008).

En plus de la crise mondiale de pénurie d'eau s'ajoute la pollution de l'eau, qui est le phénomène d'introduction des substances chimiques et des énergies considérées comme contaminants ; pour la santé humaine, les espèces vivantes, l'équilibre de l'écosystème, ou l'interférence avec l'usage légitime de l'environnement ; une fois que leurs concentrations dépassent les valeurs admissibles (Holdgate 1979). La pollution est fortement liée à l'activité humaine par la décharge des déchets domestiques, industriels et agricoles ; les fuites des matières radioactives et l'émission des gaz (Goel 2006). Dans les années passées la notion d'une eau pure se résumait en une eau claire incolore, inodore et sans goût ; mais maintenant le concept de pollution d'eau a entièrement changé avec les types de polluants et leur phase en présence dans le milieu aquatique ; une eau claire est donc susceptible d'être chargée en polluants dissouts. Les polluants introduits dans le milieu aqueux peuvent être classés selon leur nature physique, chimique ou biologique en polluants organiques et inorganiques (Bassompierre 2007) ou selon leurs dimensions (Bouafia 2010) comme illustré dans le Tableau I.1.

Tableau I. 1 Classification des polluants selon leur dimension

Classe des polluants	Dimension de la particule (μm)
Solubles	$\leq 0,08$
Colloïdales	0,08-1
Supra-colloïdales	1-100
Particules	≥ 100

La croissance qu'a connue l'Algérie durant ces dernières années, a entraîné des effets négatifs sur l'environnement et particulièrement sur la ressource hydrique du fait d'une prise en charge insuffisante. En effet, la pollution risque de constituer la cause essentielle de la pénurie d'eau dans un pays semi-aride, d'où la nécessité d'une protection plus accrue de la ressource hydrique, particulièrement sur la préservation des ressources existantes, la valorisation des eaux usées épurées. Depuis 2016 ; l'Algérie dispose de **177 stations d'épuration** en fonctionnement avec une capacité installée de **805 millions m³/an** situés dans les villes côtières les plus importantes, pour répondre aux objectifs de la Convention de Barcelone ratifiée par l'Algérie, qui consiste à arrêter les rejets d'eaux usées dans les eaux de surface. En plus de l'important parc déjà mis en service, le secteur des ressources en eau compte 69 systèmes épuratoires en cours de réalisation avec une capacité installée estimée à environ 244 millions m³/an. Une fois ce programme achevé (horizon 2020), le parc des stations d'épuration atteindra plus de 270 unités avec une capacité installée de près de 1300 millions de m³/an. En tant que ressource non conventionnelle, la valorisation des eaux épurées dans le secteur d'irrigation est estimée à un volume de 387 700 m³/an pour 6774 ha de superficie irriguée à la fin de l'année 2015 (MRE 2019).

3. Industrie textile et pollution de l'eau

L'industrie textile est considérée comme l'une des plus grandes menaces pour l'environnement. Divers processus, suivis dans les industries de textile, produisent de grandes quantités de gaz, de liquide et de déchets solides (Moustafa 2008). Le processus global dans l'industrie textile schématisé sur la Figure I.1 montre les étapes à forte génération des rejets liquides (Babu 2007).

Le prétraitement est une étape de nettoyage et préparation de la fibre. Cette étape est constituée de plusieurs séquences, ce qui explique la grande quantité d'eau requise. La teinture est l'étape de migration d'un colorant choisi, en suspension dans l'eau, vers la fibre voulue. L'impression, quant à elle, se fait en appliquant des colorants sous forme de pâte épaisse. Après la teinture et l'impression, il est nécessaire pour le tissu final de passer par la phase de finissage. Assurée par les agents de finissage, cette étape finale donne au tissu des propriétés spécifiques comme la durabilité, la douceur, l'imperméabilité, la souplesse et l'hydro-fugacité (Benbekhma 2008). Ce sont les étapes de la partie ennoblissement (teinture et impression)

qui sont les plus concernées par la consommation d'eau et donc produisant des effluents aqueux chargés de produits chimiques (Senthil 2017).

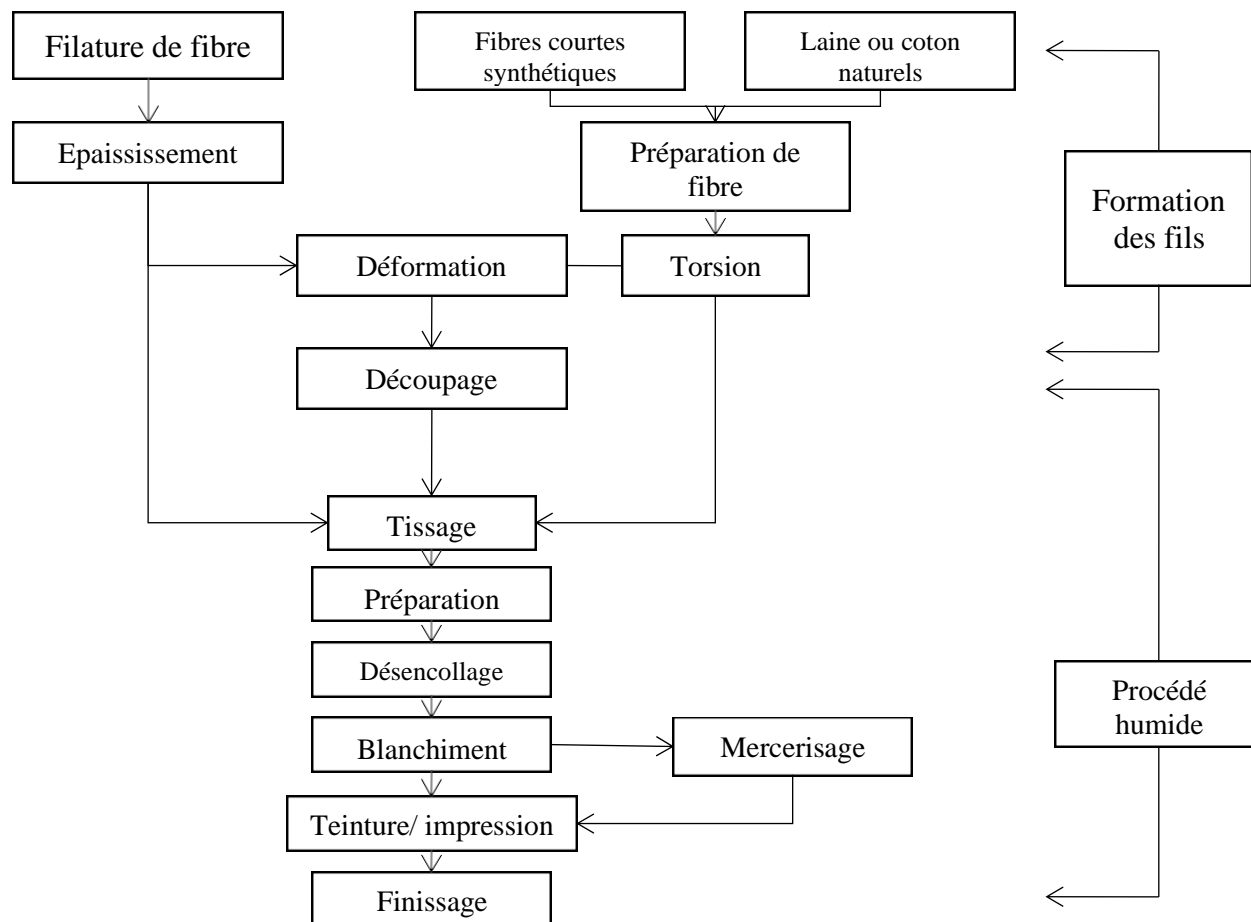


Figure I. 1 Procédé global de fabrication dans l'industrie textile (Babu 2007; Chandrakant 2016)

Les principaux polluants sont les matières organiques, issues du prétraitement des pulpes et des gommages de coton, la cellulose, l'hémicellulose, ainsi que les additifs et les colorants utilisés dans les bains de teinture, d'impression et de finissage. L'effluent aqueux du prétraitement compte environ 45% du total des polluants, alors que celui du procédé de teinture/impression est constitué de 50 à 55% (Wang 2011).

Les colorants utilisés dans l'industrie textile sont principalement des bases synthétiques de coproduits de charbon et des dérivés de pétrole commercialisés sous forme de poudre, de grains, de pâtes ou de suspensions liquides. Une large panoplie est offerte sur les marchés mondiaux pour répondre aux spécificités des différentes fibres textiles à colorer. Les colorants textiles sont classés selon leur groupement fonctionnels et leurs propriétés chimiques en réactif, acide, basique, de dispersion, de cuve, sulfurique, azoïque, directe, solvant et pigment (El-Nemr 2012). Le Tableau I.2 montre la concordance entre chaque

type de fibre et les groupes des colorants susceptibles d'être utilisés dans le procédé de teinture ou d'impression.

Tableau I. 2 Types de fibres et colorants utilisés (Wang 2011)

Type de fibre	Groupe de colorant
Fibre de cellulose	Direct, réactif, de cuve, sulfurique, azoïque
Laine	Acide
Soie	Direct, acide
Polyester	Azoïque, de dispersion
Polyester + coton	Dispersion, de cuve
Poly acrylonitrile	Cationique, de dispersion
Poly acrylonitrile + laine	Cationique, acide
Vinylon	Direct, de cuve, sulfurique, acide

Quel que soit le type du colorant utilisé, son taux de fixation sur les fibres est toujours inférieur à 100%. Par exemple pour les colorants réactifs le taux de fixation est de l'ordre de 20-50% sur le coton et la viscose. Une grande partie d'eau polluée du procédé textile vient de la partie de teinture, tel est le cas de la coloration du coton par les colorants réactifs ayant le taux de fixation le plus bas (Mughal 2013).

L'impact environnemental de l'industrie textile se manifeste dans la forte consommation des ressources naturelles et de l'énergie telles que l'eau, le fuel et l'électricité ; en plus de l'utilisation excessive des produits chimiques (additifs et colorants), principalement dans les séquences teinture et impression. A tous cela s'ajoute la consommation d'eau fraîche et l'émission de grandes quantités d'effluent aqueux trop chargé en polluants non biodégradables ce qui nécessite un traitement avant de les rejeter dans les réseaux d'assainissement (Alkaya 2014).

Le Tableau I.3 donne un aperçu sur l'impact environnemental des unités du textile notamment la quantité et la charge des effluents aqueux issus des différentes sections de traitement.

Tableau I. 3 Quantité et propriétés d'effluent liquide généré par kg de fibre teintée(Chandrakant 2016)

Unité du procédé	Volume d'eau consommée par kg de fibre (l)	Caractéristiques de l'effluent généré
Prétraitement (Préparation, filature, découpage, tissage, désencollage, mercerisage, blanchiment)	20	DCO, DBO et pH élevés NaOH, H ₂ O ₂ , détergents, solvants, lubrifiants, surfactants.
Teinture/ Impression	20	DCO, DBO élevées Colorants, surfactants, sels, métaux, forte alcalinité/acidité, mousse, matières en suspension.
Finissage	10	Surfactants, sels

Les normes nationales et internationales relatives au rejet des effluents aqueux textiles dans les milieux aquatiques sont fondées sur des limites maximales admissibles de quelques paramètres de pollution. Selon le milieu de décharge qui va recevoir ces eaux, il peut être des retenues d'eau de surface via un rejet direct ou les canalisations des réseaux d'assainissement vers des stations d'épuration via un rejet indirect. Les normes locales et mondiales, émises respectivement par le gouvernement Algérien (JORA 2009) et l'OMS (Pescod 1992) sont listées dans le Tableau I.4 en comparaison avec une composition typique d'un rejet industriel textile. Les paramètres de pollution comme la DCO et la DBO₅, en plus des matières en suspension doivent être réduites jusqu'à presque 90% chacun avant de rejeter ces eaux, d'où la nécessité d'installer un procédé de traitement adéquat à la sortie de l'unité de production textile.

Le rejet des eaux de l'industrie textile dans le milieu naturel malgré les législations sévères qui le gouvernement, à l'échelle nationale et mondiale, reste une source de pollution potentielle du milieu aquatique, notamment pour leur teneur en sels, détergents, acides organiques et les HAPs (Ning 2014). Pour remédier à une telle catastrophe écologique, les procédés de l'industrie textile sont appelés à développer des techniques de traitement des fibres, de façon à minimiser l'utilisation des additifs chimiques et augmenter l'efficacité de fixation des colorants. En attendant que les industriels trouvent des solutions, le seul recours pour les écologistes demeure le traitement de ces eaux par des procédés écoenvironnementaux.

Tableau I. 4 Normes nationale et internationale relatives aux rejets industriels

Paramètre	Rejet textile industriel type (Ghaly 2014)	Valeurs maximales admissibles sur les rejets industriels		
		Norme Algérienne 'rejet direct' (JORA 2009)	Norme internationale (Pescod 1992)	
			Rejet direct	Rejet indirect
pH	6-10	6,5-8,5	6-9	6-9
DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	150-12000	1000	100	200
DBO ₅ (mg O ₂ .l ⁻¹)	80-6000	500	25	40
MES (mg.l ⁻¹)	15-8000	600	60	100
Chlore (mg.l ⁻¹)	1000-6000	3	0,5	0,5
Azote global (mg.l ⁻¹)	10-80	150	20	30

4. Contribution de l'industrie des hydrocarbures dans la pollution aquatique

Les hydrocarbures font partie des contaminants les plus importants de l'eau généralement désignée par l'eau huileuse. Cette dernière peut être générée par plusieurs sources par exemple le transport des carburants et des lubrifiants, ainsi que l'industrie de production et du raffinage du pétrole (Tri 2008).

Les eaux huileuses sont considérées comme extrêmement dangereuses pour l'environnement et pour la santé humaine, car elles contiennent le plus souvent des substances toxiques comme les HAPs qui sont classées comme cancérigènes et mutagènes (Tri 2008). De plus, à cause de leurs stabilités très importantes, ces eaux sont rarement dégradées par des procédés biologiques (Miles 2001). La biodégradabilité des composés hydrocarbonés a été largement étudiée dans les deux matrices aqueuse et solide (sol). Les résultats rapportés affirment que les hydrocarbures et les HAPs ont une faible solubilité dans l'eau et une forte sorption dans le sol (Bogan 2003; Eriksson 2003; Jacques 2008; Zhu 2010). Contrairement aux HAPs, les aromatiques monocycliques possèdent une solubilité plus importante dans l'eau mais restent au même niveau de toxicité (El-Naas 2014). Les BTEX (Benzène, Toluène, éthyle-benzène et le xylène) sont les composés aromatiques les plus rencontrés dans les produits pétroliers. Les hydrocarbures existent dans les effluents sous différentes formes : film à la surface de l'eau, solubles dans l'eau, émulsion sans et avec surfactants.

Ces formes peuvent exister séparément ou en même temps dans un effluent en fonction des caractéristiques de l'eau polluée.

- **Film à la surface de l'eau** : en vue de la différence de densité entre l'eau et l'huile, cette dernière tend à flotter et former un film à la surface, qui peut perturber le transfert de lumière et d'oxygène dans l'eau. Une petite quantité d'huile peut former une couche mince couvrant une large superficie. Elle est facilement détectée par la réflexion de la lumière en une bande de couleurs à la surface ; cette forme est la plus facile à gérer grâce à la séparation préalable des deux phases.
- **Solutions dans l'eau** : la solubilité des hydrocarbures dans l'eau est fonction de leurs propriétés, à savoir la polarité des molécules et leur masse moléculaire. La solubilité augmente avec la non-saturation des molécules comme le cas du benzène dans l'eau et diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire. Cette forme des eaux huileuses est la plus distincte car l'huile n'est pas visuellement détectée et présente une grande toxicité car les huiles solubles dans l'eau contiennent le plus souvent des composés HAPs. La méthode la plus utilisée dans ce cas est l'oxydation et la minéralisation des hydrocarbures en hydrogène et carbone.
- **Emulsion sans surfactants** : les eaux huileuses de l'industrie sont typiquement sous forme d'émulsion induite par la turbulence issue des dispositifs de soufflement (pompes, vanne, joints ...etc.). Les émulsions sont formées par l'agitation ou le phénomène de condensation diphasique. Cette catégorie se subdivise en deux types d'émulsion avec différents procédés de traitement envisagés.
 - a) Emulsion primaire avec la taille des gouttelettes dépassant les 100 μ m, ce type est transparent avec des gouttes d'huile visuellement apparentes.
 - b) Emulsion secondaire dont le diamètre moyen des gouttelettes d'huile n'excède pas les 20 μ m, souvent ayant une apparence lactée.
- **Emulsion avec surfactants** : Les eaux rejetées des industries contiennent des surfactants qui font que l'eau huileuse produite forme des émulsions stables. Comme les surfactants ont une double fonction hydrophobe et hydrophile, ils peuvent intervenir au niveau de la zone interfaciale entre l'eau et l'huile en formant des émulsions stabilisées par la diminution de la tension interfaciale même à de très faibles concentrations. Les gouttelettes ainsi formées ont un diamètre inférieur à 5 μ m et une densité négligeable. De plus, les charges à la surface des gouttelettes affectent les collisions entre elles et rendent la coalescence-impossible. Parfois, ces émulsions peuvent contenir des co-surfactants donnant plus de stabilité aux gouttelettes de taille inférieure à 1 μ m. Ce type de rejet nécessite un traitement spécifique.

Cette dernière catégorie également appelée émulsion stable est la plus détectée. Les surfactants sont souvent utilisés pour le nettoyage des huiles et/ou hydrocarbures. Ce type est le plus difficile à gérer, car l'eau

contient une petite quantité d'huile sous forme de gouttelettes stables et difficiles à séparer (Chawaloeshonsiya 2015).

Les eaux huileuses des unités de traitement des hydrocarbures rejetées dans des bourbiers, s'évaporent partiellement et la partie qui reste s'infiltré dans le sol et cause une pollution potentielle des sols et des eaux souterraines. La possibilité de biodégradation aérobie des hydrocarbures est affectée par plusieurs facteurs à la fois, le type des hydrocarbures, la proportion de saturation (sol/hydrocarbure), le pH, la température et la quantité d'eau et d'oxygène (Lanzon 2013). Lorsqu'une concentration élevée d'hydrocarbures est présente dans l'eau, une couche d'huile se forme et inhibe la biodégradation par limitation de nutriments et/ou d'oxygène pour les microorganismes (Karhu 2015).

Afin de traiter ce type d'eaux usées, les procédés de séparations-physiques sont fortement recommandés comme traitement primaire, car ils offrent une grande efficacité à faible coût d'investissement et la quantité d'huile récupérée peut être utilisée comme combustible. Plusieurs techniques sont proposées telles que la décantation, la coalescence et la flottation. En effet, les procédés physiques sont couplés à des procédés chimiques (coagulation-floculation, DAF conventionnel) pour améliorer leur efficacité (Chawaloeshonsiya 2015). Toutefois même les procédés de traitement conventionnels sont limités devant la stabilité des émulsions eau/huile. Ce qui nécessite le développement de procédés avancés, rentables tout en respectant l'aspect environnemental, pour répondre à la fois à la variété des effluents aqueux huileux et aux exigences réglementaires qui deviennent de plus en plus strictes.

En Algérie, l'industrie de l'énergie est l'acteur le plus actif en termes de génération des eaux huileuses et plus précisément l'industrie de raffinage et pétrochimie à travers les unités d'exploration, de séparation et de transformation des hydrocarbures. La quantité annuelle des rejets est estimée environ à 9999 m³ par an (MRE 2019). La plus grande partie est rejetée dans le milieu environnemental voisinant l'activité aquatique pour l'activité aval ou désertique pour l'activité amont.

Le décret exécutif n° 06-141 d'Avril 2006 relatif aux effluents liquides, fixe les valeurs limites des indicateurs de pollution des rejets provenant des activités industrielles y compris le secteur du raffinage et pétrochimie (Tableau I.5) (JORA 2006).

Tableau I. 5 Norme Algérienne sur les valeurs limites des rejets industriels des raffineries

Paramètre	Unité	Valeur limite	Tolérance sur la valeur limite
Débit d'eau	m ³ .t ⁻¹	1	1,2
Température	°C	30	35
pH	-	5,5-8,5	5,5-8,5
DBO ₅	mg O ₂ .l ⁻¹	25	30
DCO	mg O ₂ .l ⁻¹	100	120
MES	mg.l ⁻¹	25	30
Azote total	mg.l ⁻¹	20	25
Huile et graisse	mg.l ⁻¹	15	20
Phénol	mg.l ⁻¹	0,25	0,5
Hydrocarbures	mg.l ⁻¹	5	10
Plomb	mg.l ⁻¹	0,5	1
Chrome ³⁺	mg.l ⁻¹	0,05	0,3
Chrom ⁶⁺	mg.l ⁻¹	0,1	0,5

5. Procédés de traitement des effluents aqueux industriels

La présence de polluant dans l'eau est connue d'immense menace pour la santé de l'être humain. C'est pour cela que les méthodes de traitement jouent un rôle vital dans la dégradation ou le confinement des polluants et la restauration de l'environnement pollué. L'avancement technologique dans le domaine de traitement des eaux, a permis l'apparition de nouveaux procédés biologiques, physicochimiques, et d'oxydations avancées souvent modifiés ou couplés à des nanomatériaux pour améliorer leurs performances de traitement, en plus des techniques membranaires visant à enlever des molécules polluantes difficiles à séparer via les bioréacteurs membranaires, la filtration et l'osmose inverse. Les procédés de traitement sont classés selon la nature du processus impliqué pour la dégradation ou la séparation des polluants en trois catégories principales : les procédés physiques, les procédés d'oxydation et les procédés biologiques. Le choix de l'approche de remédiation pour n'importe quel contaminant, est spécifique au site contaminé et aux paramètres associés à la nature et la composition du polluant ainsi que les conditions physicochimiques et biologiques du site en plus du coût et la durée de traitement.

Les procédés de traitement des effluents aqueux industriels se subdivisent selon le processus impliqué en trois catégories principales.

5.1. Procédés de traitement physico-chimique

Parmi tous les procédés physiques de traitement des eaux, trois uniquement sont largement appliqués dans le domaine de traitement des effluents, la coagulation-floculation, l'adsorption et les techniques membranaires. Les méthodes basées sur la coagulation-floculation sont utilisées pour la séparation des colorants dispersés. Ces techniques sont limitées dans le traitement des eaux chargées en colorants réactives et colorants de cuve, à cause des quantités énormes des boues qu'elles génèrent dans ces cas. Les coagulants les plus utilisés sont FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , et la chaux (Verma2012).

L'adsorption est une approche considérée comme économiquement favorable, et techniquement faisable nettement pour le traitement des polluants dissous. Ce procédé a attiré une attention particulière dû à son efficacité d'enlèvement de tout type de colorants. Durant la sélection de l'adsorbant, nombreux sont les critères à prendre en considération par exemple, l'affinité vis-à-vis du polluant et la possibilité de régénération à la fin du traitement. Le charbon actif commercial est l'adsorbant le plus utilisé. Compte tenu de son coût élevé, le développement d'un adsorbant alternatif à faible coût a fait l'objet de nombreuses recherches (Rossner 2009). Au cours des deux dernières décennies, les adsorbants issus des déchets agricoles ont été utilisés, soit comme bio-adsorbant après traitement par différents procédés physiques ou chimiques pour améliorer leur capacité d'adsorption, soit sous forme de précurseurs pour la production de charbons actifs (Ahmar uzzaman 2008).

Les techniques de filtration comme l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO) ont été utilisées pour éliminer les polluants des eaux usées, malgré que ces méthodes nécessitent une énergie très élevée car une haute pression est requise (Anand 2018). Dans l'industrie textile, l'application des procédés membranaires offre un potentiel pour le recyclage des colorants réactifs hydrolysés et des auxiliaires utilisés pendant la teinture ou l'impression en diminuant simultanément la demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur de l'effluent textile. Le principal inconvénient du procédé à membrane est le coût du premier investissement et l'encrassement fréquent des membranes (Watters 1991; Al-Malack 1997; Abdel-Fatah 2018).

La méthode de traitement par rayonnement ionisant est également un traitement physique des eaux usées. Elle peut être définie comme l'application d'énergie de rayonnement ionisant pour produire un changement utile dans un matériau, comme la désinfection. L'application de l'irradiation dans le traitement des eaux usées nécessite l'application d'une dose suffisante absorbée uniformément à un débit donné et un rendement économique ((IAEA) 1975; (IAEA) 1992; (IAEA). 1999). Il existe de nombreux types de rayonnements tels que les rayons gamma, bêta, alpha, rayons X et UV. Cependant, le type de rayonnement principalement utilisé dans le traitement des eaux usées est le rayonnement UV. Cette méthode est efficace pour éliminer

les contaminations, y compris une variété de micro-organismes sans provoquer d'effets résiduels. Elle est également efficace pour éliminer la turbidité, la matière en suspension et les solides totaux dissous dans l'eau. Elle est facile à utiliser et nécessite un temps de contact plus court. Son principal inconvénient réside dans son effet nocif sur la vie humaine et aquatique une fois appliquée de façon excessive. Son efficacité est limitée dans l'élimination de certains colorants et pigments (Al-Ani 2006).

5.2. Procédés de traitement par oxydation

Ceux sont les techniques les plus utilisées pour la dégradation des molécules colorantes par choix chimique grâce à son application facile et maîtrisée. Les technologies d'oxydation sont classées en procédés d'oxydation avancée et procédés d'oxydation chimique. Ces procédés ont l'aptitude de dégrader les polluants toxiques et leurs coproduits, partiellement ou totalement sous conditions ambiantes. Les procédés d'oxydation peuvent être utilisés individuellement ou en synergie. Cette dernière est aussi appelée hybridation ou procédés d'oxydation avancée (Qi 2019). Les radicaux hydroxyles sont des agents oxydants très forts qui sont ajoutés en doses adéquates. Ces agents ont un potentiel d'oxydation égal à 2,33 Volts et un taux élevé de la réaction d'oxydation, par rapport aux oxydants conventionnels tels que le peroxyde d'hydrogène ou le permanganate de potassium. Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plus-part des colorants, des complexes organiques ou inorganiques avec des vitesses de réaction considérablement élevées. A la fin de cette réaction les doubles liaisons du colorant chromophore ainsi que d'autres groupements fonctionnels tels que les complexes aromatiques cycliques, sont effectivement cassés. Par conséquent, des entités non-chromophores sont formées permettant la diminution de la couleur d'eau traitée. La catégorie de traitement par oxydation englobe plusieurs procédés en l'occurrence, l'oxydation photo-catalytique, le photo-fenton, et le fenton chimique (Sunita 2013).

5.3. Procédés de traitement biologique

Le traitement biologique élimine uniquement la matière dissoute présente dans les effluents aqueux textiles. L'efficacité d'élimination est influencée par le rapport charge organique/colorant et la charge en micro-organisme, la température et la concentration en oxygène dans le système. Compte tenu du besoin en oxygène, les méthodes biologiques peuvent être classées en aérobie, anaérobie et anoxie ou une combinaison de celles-ci (Mustafa 2006). Cette dernière option est généralement mise en œuvre dans la pratique, qui utilise un processus anaérobie suivi par un traitement de polissage aérobie pour traiter les eaux usées textiles et obtenir une faible Demande Chimique en Oxygène (DCO). L'efficacité des méthodes biologiques pour la dégradation des polluants dépend de l'adaptation des micro-organismes sélectionnés et de l'activité des enzymes. Un large éventail de micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues sont capables de dégrader une grande variété de colorants présents dans les eaux usées textiles.

L'avantage du traitement biologique est la dégradation complète du polluant, mais cela prend beaucoup de temps (Sekomo 2014).

6. Conclusion

La pénurie des eaux douces pour la consommation humaine est aggravée par la consommation excessive des unités de production industrielle et la pollution qu'elles engendrent dans le milieu aquatique. L'Algérie qui est un pays semi-aride n'échappe pas à cette règle, notamment avec le développement industriel dans le secteur des textiles et des hydrocarbures. Le déversement non contrôlé des effluents aqueux industriels, chargés en polluants non biodégradables, dans les retenues et les cours d'eau de surface déstabilise l'écosystème et menace la sécurité et la santé humaine. Deux raisons sont à évoquer, d'une part, la réglementation nationale s'accroît pour le traitement des effluents industriels avant leur rejet dans le milieu naturel, et d'autre part les résultats des recherches écologiques recommandent fortement la valorisation des eaux usées traitées pour faire face à la crise d'eau dans les régions arides et semi-arides. L'industrie du textile et des hydrocarbures provoquent une déstabilisation de l'environnement, par les quantités énormes d'eau polluée rejetées. Malgré la nature différente des polluants dans les deux effluents, le traitement et la valorisation sont indispensables.

7. Références

- (IAEA), I. A. E. A. (1975). Radiation for a clean environment. Vienna.
- (IAEA), I. A. E. A. (1992). Application of isotopes and radiation in conservation of environment. Vienna.
- (IAEA), I. A. E. A. (1999). The Annual Report for 1999, Vienna.
- (UNEP), U. n. e. p. (2008). An overview of the state of the world's fresh and marine waters.
- Abdel-Fatah, M. A. (2018). "Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article." *Ain Shams Engineering Journal* **9**: 3077-3092.
- Ahmar uzzaman, M. (2008). "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review." *Advances in Colloid and Interface Science* **143**: 48-67.
- Al-Ani, M. Y. a. F. R. A.-K. (2006). "Use of Ionizing Radiation Technology for Treating Municipal Wastewater." *International Journal of Environment Resources and Public Health* **3**(4): 360-368.
- Al-Malack, M. H., & Anderson, G. K. (1997). "Use of crossflow microfiltration in wastewater treatment." *Water Research* **31**(12): 3064-3072.
- Alkaya, E., Demirer GN (2014). "Sustainable textile production: a case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey." *Journal of Clean Production*(65): 595-603.
- Anand, A. B. U., Ju-Yi Mao, Han-Jia Lina, Chih-Ching Huang (2018). "Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review." *Desalination* **429**: 119-133.
- Babu, B. R., Parande A. K., Raghu S. (2007). "Cotton textile processing: Waste generation and effluent treatment." *Journal of cotton science* **11**: 141–153.
- Bassompierre, C. (2007). *Procédé à boue activée pour le traitement des effluents papetiers* Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble.
- Benbekhma, A. (2008). *Influence d'ennoblissement des articles coton sur le dégagement du formaldéhyde*. Doctorat Université M'hammed bougara.
- Bogan, B. W. S. (2003). "Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil." *Chemosphere* **52**: 1717–1726.
- Bouafia, S. (2010). *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction du fenton* Doctorat, Université Saad Dahleb.
- Chandrakant, R. H., Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari, Naresh M. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit (2016). "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches." *Journal of Environmental Management*(182).
- Chawaloeshonsiya, N. (2015). *Séparation d'émulsion par flottation et coalescence pour le traitement des eaux usées*. Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
- El-Naas, M. J. A., A. El Telib (2014). "Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and prospects." *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**: 1104–1122.
- El-Nemr, A. (2012). *Non-Conventional Textile Waste Water Treatment*. New York-USA, Nova Publishers.
- Eriksson, M. E. S., Z. Yu ,G. Dalhammar, WW. Mohn (2003). "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from northern soils." *Applied and Environmental Microbiology* **69**: 275–284.
- Ghaly, A., Ananthashankar R, Alhattab M, Ramakrishnan V (2014). "Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review." *J Chem Eng Proc Technol* **5**: 1–18.
- Goel, P. K. (2006). "Water pollution effect and controle." *new age international; New Delhi*.
- Holdgate, M. W. (1979). "A perspective of environmental pollution." *Cambridge University Press*.
- Jacques, R. B. O., FM. Bento, AS. Teixeira, MCR. Peralba, FAO. Camargo (2008). "Microbial consortium bioaugmentation of a polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil." *Bioresource Technology* **99**: 2637–2643.

- JORA (2006). "Décret exécutif 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels."
- JORA (2009). Décret exécutif n°09-209 du 17 jourmada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.
- Karhu, M. (2015). Treatment and characterisation of oily wastewater Doctorat, University of Oulu.
- Lanzon, J. D. B. (2013). "Partitioning of phenanthrene into surfactant hemi-micelles on the bacterial cell surface and implications for surfactant-enhanced biodegradation." Water Research **47**: 4612–4620.
- Miles, R. W. D. (2001). "Assessing the aerobic biodegradability of 14 hydrocarbons in two soils using a simple microcosm/respiration method." Chemosphere **45**: 1085–1090.
- Moustafa, S. (2008). " Environmental Impacts of Textile Industries. Process Analysis of textile Manufacturing." UNESCO-IHE, Delft, Netherlands.
- MRE (2019). "assainissement d'eau." Site officiel du ministère Algérien des ressources en eau.
- Mughal, M. R. S., M. Naeem, AM. Ahmed, A. Yasmien, Q. Siddiqui, M. Iqbal (2013). "Dye fixation and decolourization of vinyl sulphone reactive dyes by using dicyanidamide fixer in the presence of ferric chloride." Journal of Saudi Chemical Society **17**: 23–28.
- Mustafa, I. D. S. (2006). "Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system." Enzyme Microbial Technology **38**: 887-892.
- Ning, X.-A. M.-Q. L., Ling-Zhi Shen, Jian-Hao Zhang, Jing-Yu Wang, Yu-Jie, Wang, Zuo-Yi Yang, Jing-Yong Liu (2014). "Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants." Environmental Research **132**: 112–118.
- Pescod, M. B. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture - FAO irrigation and drainage paper 47. Rome, F.A.A.O.O.T.U. NATIONS.
- Qi, Y. Y. M. F. C. F. Y. J. S. S. W. K. Y. L. H. X. L. D. W. (2019). "Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water." Chemical Engineering Journal **378**: 122-149.
- Rossner, A. S., S.A.; Knappe, D.R.U. (2009). "Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents." Water Research **43**(15): 3787-3796.
- Sekomo, C., Rousseau DPL, Saleh AS, Lens PNL (2014). "Heavy metal removal in duckweed and algae ponds as a polishing step for textile wastewater treatment." Ecological Engineering **44**: 102-110.
- Senthil, K. P. A. S. N. a. A. D. (2017). Nanochemicals and Effluent Treatment in Textile Industries. Textiles and Clothing Sustainability, Textile Science and Clothing Technology. S. S. Muthu. Singapore Springer Science+Business Media.
- Sunita, R.-J. V. K. S. D. V. P. D. R. S. S. H. S. A. B. P. (2013). "Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs)." Journal of Environmental Chemical Engineering **1**: 850-857.
- Tri, M. N. M.-m. (2008). "Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface methode " Journal of Hazardous Material **158**: 107-115.
- Verma, A., Dash RR, Bhunia P (2012). " A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. ." Journal of Environmental Management **93**: 154-168.
- Wang, Z. p. M. X. K. H. Z. L., ed Prof. Peter Hauser (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. Advances in Treating Textile Effluent.
- Watters, J. C., Biagtan, E., & Senler, O. (1991). "Ultrafiltration of a textile plant effluent." Separation Science and Technology **26**: 10-11.
- Zhu, H. M. A. (2010). "Surfactant-enhanced desorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil." Environmental Science and Technology **44**: 7260–7265.

Chapitre II

Théorie des procédés de traitement des eaux

1. Introduction

Les technologies de traitement des eaux usées polluées se subdivise en trois larges catégories ; à savoir ; le traitement physique, le traitement chimique et le traitement biologique. Les méthodes de traitement chimique se basent sur les interactions entre les polluants et les produits chimiques ajoutés soit pour les détruire ou neutraliser leurs effets nocifs. Les méthodes de traitement physique incluent la sédimentation, la flottation, la filtration, l'échange d'ions, l'adsorption et bien d'autres procédés, qui éliminent les contaminants solubles et insolubles dans l'eau sans avoir recours à la modification de leur structure chimique (Parimal 2017). Les méthodes de traitement biologique impliquent des organismes vivants en utilisant des nutriments organiques ou même parfois inorganiques qui changent complètement leurs caractéristiques physico-chimiques (Ngo 2020). Les trois catégories peuvent être combinées dans un procédé de traitement des eaux en fonction des types des polluants à éliminer et des objectifs à atteindre après traitement. Le choix des méthodes à combiner dépend d'un certain nombre de facteurs comme :

- La qualité d'eau traitée à la sortie du procédé
- La qualité et la quantité des eaux à traiter
- Le type des polluants présents dans les eaux résiduaires
- Les propriétés physicochimiques du déchet solide que va générer le procédé ainsi que sa quantité
- Le coût de traitement y compris le traitement d'eau et du déchet solide généré.

Ce chapitre de la revue bibliographique et consacré aux bases théoriques des trois méthodes de traitement présélectionnées, qui constituent les séquences du procédé hybride qui va être optimisé pour traiter les effluents industriels textiles et pétroliers afin de les réutiliser dans l'irrigation.

2. Procédé de coagulation-floculation

Le procédé de coagulation/floculation constitue la colonne vertébrale de la plupart des procédés de traitement des eaux et les unités développées de traitement des eaux usées. Son objectif consiste à améliorer la séparation des espèces des particules dans la suite des procédés de traitement tels que la sédimentation et la filtration. Les molécules colloïdales et les fines particules sont rassemblées en agglomérats et forment des particules de taille plus grande facilement décantables (Sawyer 1994). L'utilité traditionnelle de la coagulation floculation est d'abaisser la turbidité des eaux potables. Cependant, récemment, ce procédé a montré une efficacité considérable dans l'élimination de plein d'autre contaminants qui peuvent être adsorbés par les colloïdes comme les métaux, les matières organiques, les virus et les radionucléides. La coagulation se fait par l'ajout des coagulants inorganiques comme les sels de métaux (d'aluminium ou de fer) et/ou des polymères organiques synthétiques communément connus sous le nom de poly électrolytes.

Le processus de coagulation se divise en trois étapes séquentielles distinctes (Figure II. 1).

1. La formation du complexe coagulant- colloïde.
2. La déstabilisation des colloïdes.
3. La collision inter-particules.

Les deux premières étapes sont les plus rapides et ont lieu dans une cuve à forte vitesse d'agitation. Alors que la dernière étape est la plus lente et donne formation aux agglomérats des colloïdes déstabilisés et se déroule à faible vitesse d'agitation (Amirtharajah 1999).

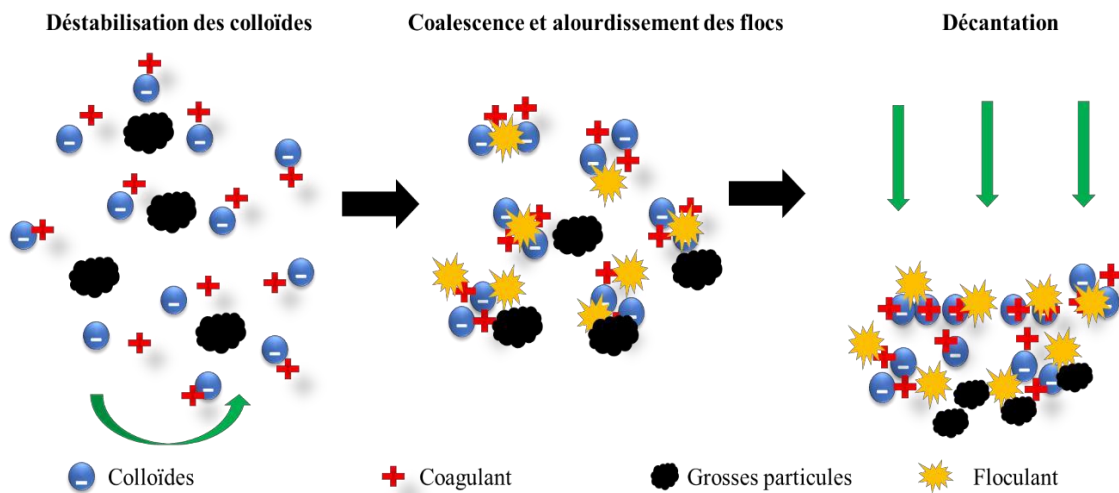


Figure II. 1 Phénomène de coagulation/ floculation.

La coagulation peut être appliquée, selon l'origine d'eau à traiter, pour un prétraitement pour l'élimination de polluant. (Michaels 1954). D'une façon générale la coagulation est appliquée dans le traitement des eaux chargées afin d'augmenter l'efficacité des procédés adjacents en éliminant la turbidité et contrôlant l'odeur et la couleur. Appliquée au traitement des eaux municipales, ce procédé traite les effluents secondaires afin d'éliminer les bactéries et virus, ainsi que la matière organique naturelle et les acides humiques. Il vise également le conditionnement des bio-solides avant séchage. Le procédé de coagulation est largement appliqué pour le traitement des effluents industriels, notamment pour l'enlèvement des métaux lourds et la réduction de la couleur. Ce traitement permet le respect des exigences environnementales, imposées aux effluents aqueux industriels, à coût bas. Il est également appliqué dans le traitement des eaux d'inondation combinées d'égout et permet la réduction de la demande chimique en oxygène et la charge en particules fines. Le traitement par coagulation floculation est aussi recommandé pour le prétraitement des effluent huileux issus des activités pétrolières et pétrochimiques (Daud 2015)

2.1. Propriétés du système colloïdal

Les colloïdes sont des particules d'une grande surface et de très petite taille comprise entre la taille des atomes et celle des particules allant de 0,01 à 1 μm , une taille suffisamment petite pour passer par les filtres ordinaires (à papier et filtre à sable). L'effet de la gravité sur ces particules est négligeable et les phénomènes de surface sont dominants. Cependant les colloïdes sont facilement éliminés par ultrafiltration. Ces particules sont généralement invisibles (Bineeta 2020).

La grande surface permet l'adsorption des différents ions, qui donnent des charges électrostatiques relatives au milieu environnant. Les forces de répulsion électrostatiques ainsi développées empêchent les colloïdes de s'agglomérer et participent dans la stabilité de la suspension (Reynolds 1982). Le signe et la magnitude de la charge finale de la particule colloïdale sont fonctions du pH et de la composition ionique du milieu.

Les molécules d'eau peuvent également être adsorbées à la surface des particules colloïdales en plus ou à la place des ions, par le phénomène d'hydratation qui dépend de l'affinité des colloïdes par rapport à l'eau. Du point de vue mécanique, les colloïdes exhibent un mouvement aléatoire continu causé du bombardement par les molécules d'eau du milieu de dispersion. Ce mouvement appelé Brownien délivre une énergie cinétique à la molécule, qui tend à augmenter la fréquence des collisions et promouvoir la coagulation. Le mouvement brownien croît avec l'énergie cinétique qui résulte de l'augmentation de la grande viscosité suite à l'élévation de la température du système.

L'apparence turbide du système colloïdal est expliquée par l'effet de Tyndall qui résulte de l'interférence entre la lumière qui passe par le système et la réflexion des particules ayant un indice de réfraction différent de l'eau. Les particules colloïdales hydrophiles sont entourées d'un film d'eau qui diminue la différence entre la particule et le milieu aqueux environnant en termes d'indice de réfraction.

2.2. Déstabilisation du système colloïdal

La déstabilisation des colloïdes se fait par coagulation en ajoutant des électrolytes d'hydrolyse tels que les sels métalliques et polymères organiques synthétiques, dont le comportement dans l'eau est très complexe, qui commence par la dissolution et la formation du complexe métallique hydrolysé du coagulant fortement chargé, suivi de l'assemblage des particules sous forme de blocs. Les polymères organiques synthétiques agissent d'une façon différente soit par la formation de liaison entre particules soit par déstabilisation et agglomération des complexes qui en résultent.

La déstabilisation passe par quatre mécanismes de coagulation (Stumm 1962; Cornelissen 1997):

- **La compression double-films**

Pendant l'introduction d'une concentration élevée d'électrolyte dans une dispersion colloïdale stable, les ions pénètrent dans le double film diffus qui entoure la particule le rendant plus dense et par conséquent plus mince et plus petit en volume. L'ajout d'ions bivalents et trivalents donne des gradients de potentiel électrostatique plus importants et une diminution plus rapide des charges. L'énergie répulsive nette deviendrait plus petite ou même serait complètement éliminée, permettant aux particules de s'approcher et s'agglomérer.

- **L'adsorption et la neutralisation des charges**

Les complexes polyvalents possédants une grande charge positive et facilement attirés par les charges négatives sont adsorbés à la surface de la particule. Ils neutralisent sa charge, diminuent son énergie répulsive et déstabilisent le colloïde. Un dosage élevé des charges du coagulant inverse la charge et au lieu de déstabiliser le colloïde, il donne lieu à un système colloïdal positivement chargé.

- **L'occlusion des particules en précipitât**

Quand les sels de métaux coagulants sont ajoutés avec des concentrations suffisamment grandes, les ions polyvalents réagissent avec l'ion hydroxyde (OH⁻) pour former un précipitât d'hydroxyde de métal. Les particules colloïdales sont occultées dans le précipitât.

- **L'adsorption et la liaison entre particules.**

Les polymères déstabilisent les particules colloïdales par la formation de ponts prolongés et ont des groupes réactifs qui se fixent sur la surface des particules colloïdales (Michaels 1954). Si aucune particule n'est disponible ou si la quantité de polymère est excessive, les parties prolongées libres de la molécule de polymère s'enroulent autour de la même particule originale, qui pourrait efficacement provoquer une stabilisation à signe inversé du colloïde. La re-stabilisation peut également se produire dans le cas d'un mélange agressif ou d'une agitation prolongée, qui peut casser les liaisons inter-particules.

2.3. Coagulants et floculants

Les coagulants sont des entités chimiques ajoutées à l'eau pour achever la coagulation des colloïdes existantes. Les coagulants doivent avoir trois propriétés principales (Mackenzie 1985) :

- Etre des cations de métal trivalents dont l'efficacité comme coagulants est confirmée.

- Non-toxiques et sans effets nocifs pour la physiologie et la santé humaine.
- Insolubles dans l'eau pour l'intervalle du pH communément appliqué dans le domaine de traitement des eaux, indispensable pour avoir un minimum de produits chimiques résiduels dans l'eau traitée.

Les coagulants utilisés dans le traitement des eaux et des effluents aqueux se regroupent en deux grandes catégories (Bratby 2016):

- **Les coagulants métalliques** : cette catégorie inclut deux principaux groupes : ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer. Parmi les coagulants à base d'aluminium on trouve à titre d'exemple le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, l'aluminate de sodium, le chlorhydrate d'aluminium, le chlorure de polyaluminium, le chlorure de sulfate de polyaluminium, le silicate de polyaluminium chlorure et des formes de chlorure de polyaluminium avec des polymères organiques. Dans les coagulants à base de fer on peut trouver le sulfate ferrique, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, le sulfate de chlorure ferrique, le sulfate poly ferrique et les sels ferriques avec des polymères organiques.

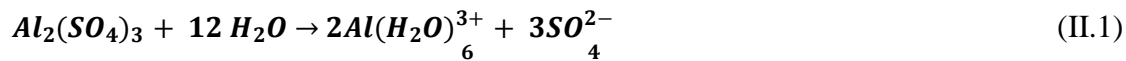
- **Les polymères** : Les polymères désignent une grande variété de composés macromoléculaires naturels ou synthétiques, solubles dans l'eau, qui ont la capacité de déstabiliser ou d'améliorer la floculation. Les polyélectrolytes sont des classes spéciales de polymères contenant certains groupements fonctionnels le long du squelette du polymère qui peuvent être ionisables. Quand les groupes ionisables se dissocient, les molécules de polymère se chargent soit positivement ou négativement, selon les groupes fonctionnels spécifiques présents, et sont ainsi appelés polyélectrolytes cationiques ou anioniques, respectivement. Les polyélectrolytes sont des colloïdes hydrophiles classés comme suit :

- La Silice activée qui était le premier polyélectrolytes utilisé dans la clarification des eaux,
- Les polyélectrolytes naturels (Graines de l'arbre moringa oleifera, Amidons, Gommages de guar, Tanins, Chitosane et l'alginate de sodium)
- Les polymères synthétiques tel que le polyéthyléminine (PEI), chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDADMAC), les polymères de polyéthylène polyamine ; polymères mélamine / formaldéhyde ; polymères poly-diméthylaminoéthyle et autre.

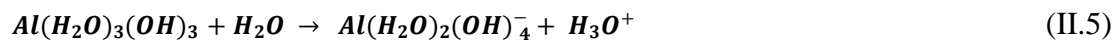
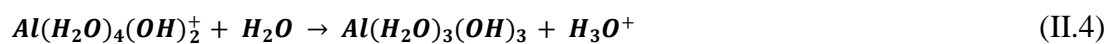
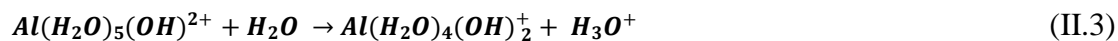
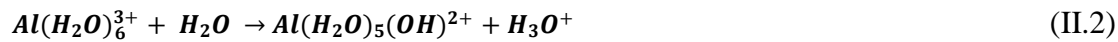
Il ne s'agit pas d'une liste complète, mais simplement une présentation générale des types de polyélectrolytes actuellement utilisés.

La popularité des coagulants en aluminium et en fer ne tient pas seulement à leur efficacité en tant que coagulants, mais aussi de leur disponibilité immédiate et de leur à bas prix. La chimie des sels métalliques est complexe à cause des réactions de dissolution d'hydrolyse et de polymérisation (O'Melia 1972; Mackenzie 1985; McGhee 1991).

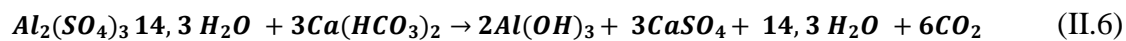
Dissolution : tous les ions du métal sont présents dans l'eau sous forme hydratée. La réaction de dissolution du sulfate d'aluminium dans l'eau est comme suit :



Hydrolyse : l'ion métallique hydraté formé est un acide ou donneur de proton. Le mécanisme réactionnel d'hydrolyse est donné par une série de réactions élémentaires.



Polymérisation : les hydroxy-complexes se combinent pour former une variété de polymères hydroxy-métalliques comme le $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ et $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$. La dissolution des oxydes de métal dans un milieu aqueux est la formation d'une large variété de complexes positivement chargés et insoluble dans l'eau en plus de la génération des ions hydrogène H^+ . La dissolution du sel d'aluminium est favorisée à concentration élevée en ions H^+ qui favorise soit la baisse de pH ou la consommation de l'alcalinité du milieu.



Quand l'alcalinité naturelle de l'eau est suffisante dans le milieu, la tendance de l'aluminium à baisser le pH ne pose pas de problème pour la coagulation, mais dans le cas d'un déficit en alcalinité l'ajout de la chaux est souvent recommandé pour son moindre coût. L'ion d'aluminium comme coagulant est plus efficace sur l'intervalle de pH de 5 à 8 (Wang 2006).

3. Procédé d'adsorption sur charbon actif

L'adsorption est une méthode avancée de traitement des effluents aqueux industriels pour son efficacité de séparation et de purification des mélanges. En 2001, l'agence Américaine de protection de l'environnement a qualifié l'adsorption sur charbon actif comme la meilleure technologie valable en termes de contrôle, et qui est largement utilisée pour le traitement des eaux polluées. Néanmoins, son application est toujours limitée par le coût du charbon actif commercial qui varie entre 700 et 5000\$ par tonne en fonction de sa qualité (Saygili 2015), à cause des matières premières coûteuses et non renouvelables (Fernandez 2010). Dans le but de diminuer le coût de traitement, élargir l'application dans le secteur de traitement des effluents aqueux et la valorisation économique des déchets, des recherches pour le développement de nouveaux charbons actifs à partir des déchets organiques, ont été lancées à

travers le monde. Une large gamme de matières premières peut être utilisée pour la production du charbon actif telles que le bois, le charbon bitumineux et su-bitumineux qui sont les substances prédominantes (Rietveld 2008).

3.1. Généralités sur le charbon actif

Le charbon actif est un matériau préparé principalement à partir de matière première amorphe pour avoir une porosité très élevée à grande surface inter-particulaire (Sheridan 2002). Le charbon actif est également connu pour être un adsorbant très efficace grâce à ses propriétés morphologiques et structurales.

La structure du charbon actif est très hétérogène et poreuse, ce qui permet d'améliorer la capacité d'adsorption des polluants et des particules de différentes tailles et formes.

La classification des tailles de pores établie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est illustrée dans le Tableau II. 1 (Mariya 2017)

Tableau II. 1 Classification des tailles de pores des charbons actifs

	Diamètre (nm)	Volume (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Macropores	≥ 50	0,2- 0,8	0,5- 2
Mésopores	2-50	0,02	20-70
Micropores	≤ 2	0,1	600- 1900

Les charbons actifs sont parfois appelés solides éponges à cause de leur surface interne qui leur permet une haute capacité d'adsorption des gaz et des liquides. La surface spécifique des charbons actifs commercialisés varie entre 800 et 1500 m². g⁻¹.

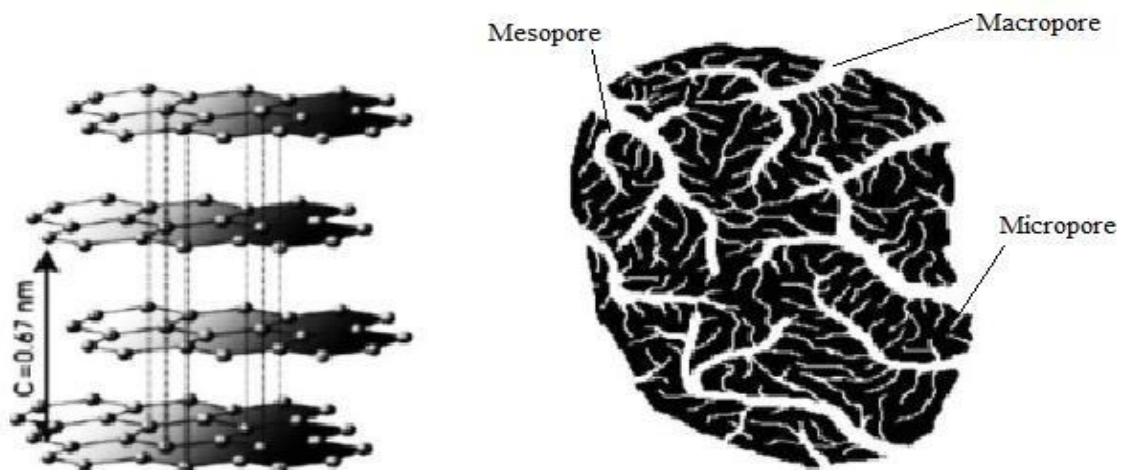


Figure II. 2 Structure chimique du charbon actif (Heryan 1998)

La matrice carbonée contient également des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, et les sulfures présents dans des groupements fonctionnels de surface. Ces derniers agissent non seulement sur le caractère acido-basique de la surface du charbon actif, mais aussi sur son affinité vis-à-vis du

milieu aqueux (Xie 2016). Le pourcentage de présence des hétéro éléments varie selon le précurseur utilisé comme matière première ainsi que la méthode et les conditions de préparation. Les compositions chimiques élémentaires de quelques exemples des charbons actifs préparés à partir de différents précurseurs sont données dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2 Composition chimique élémentaire des charbons actifs à partir des différents précurseurs

Précurseur	%C	%H	%O	%Cendre	Références
Déchets du raisin	49,46	5,56	43,53	2,14	(Saygili 2015)
Noyaux d'abricot	89,50	2,40	6,40	1,96	(Maubois 1975)
Eucalyptus uruguayen	47,20	6,00	46,70	0,30	(Uzal 2009)
Figue de barbarie	36,42	5,78	57,74	-	(Pelaez-Cid 2016)

3.2. Précurseurs et élaboration du charbon actif

Le charbon actif peut être activé soit par voie physique ou par voie chimique.

a. Activation physique : Elle se déroule en deux étapes : la carbonisation suivie de l'activation. L'étape de calcination se fait sous atmosphère inerte durant 5 à 6 heures à une température allant de 400 à 850°C et peut atteindre les 1000°C. L'objectif est d'éliminer les composés organiques (CO, H₂, CH₄ et certains hydrocarbures) pour produire un résidu solide à forte teneur en carbone. La surface spécifique initiale est de l'ordre de 10 m². g⁻¹ et sera augmentée dans l'étape d'activation à haute température en présence de vapeur, de dioxyde de carbone, d'air ou du mélange des gaz pour une durée de 24 à 72 heures. Une perte de masse du précurseur est observée suite à la formation des oxydes de carbone (Bouchelta 2008; Nabais 2013).

b. Activation chimique : Cette méthode se fait en une seule étape de calcination, le précurseur doit être activé en ajoutant un agent dans la structure interne avant calcination. Le rôle de l'agent d'activation est d'augmenter la surface spécifique, en réagissant avec les produits de la dégradation thermique du précurseur, et de réduire la quantité de cendre et de matières volatiles produits. Les agents d'activation les plus utilisés sont les acides sulfuriques, les acides ortho phosphoriques, l'hydroxyde de potassium et le chlorure de zinc. L'utilisation d'acide ortho phosphorique reste préférable face aux effets de corrosion et les problèmes environnementaux associés à l'utilisation du chlorure de zinc (Cui 2010).

L'avantage de l'activation chimique réside dans la faible consommation d'énergie, mais elle génère de la pollution secondaire à cause de l'utilisation des additifs chimiques et l'impact environnemental de ses rejets.

Les charbons actifs commercialisés sont dérivés de matières premières naturelles tels que le bois, les écorces de noix de coco, le charbon minier et tout matériau carbonaté peut être utilisé comme précurseur de charbon actif. Le charbon minier grâce à son abondance et son coût moindre reste le précurseur le

plus utilisé. Les coproduits de l'agriculture et du bois offrent également une source additionnelle des précurseur pas très chers et renouvelable à la fois, dont la conversion en charbon actifs est d'une valeur économique importante pour baisser le coût de gestion des déchets (Schaep 1998). Pendant les deux dernières décennies, une large variété de charbons actifs a été préparée et testée par des chercheurs dans le monde pour son efficacité de traitement des eaux polluées et de séparation des mélanges tels que l'écale de riz, l'épi de maïs, le bois de pin et de palmier, les feuilles de thé, le marc de café, l'écorce de fruits telle la peau de banane, la coque d'amande et des noix de coco ainsi que les noix de fruits comme l'abricot, l'olive et les pêches (Muthanna 2016).

3.3. Types d'adsorption

L'adsorption à la surface est principalement le résultat des forces de liaison entre atomes, molécules, et ions de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Reis 2007). En fonction de la nature des liaisons formées, l'adsorption est conventionnellement divisée en deux types.

a) Adsorption physique

La physisorption est un procédé non spécifique et réversible, où aucun échange d'électron n'est observé entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorbat est fixé à la surface par des liaisons physiques non spécifiques de type Van der Waals et hydrogène qui se forment en multicouches à des chaleurs d'adsorption approximativement de l'ordre de quelques Kcal.mol^{-1} .

b) Adsorption chimique

La chimisorption consiste au partage et transfert d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant en monocouche. Le complexe résultant est souvent plus fort que celui formé par adsorption physique avec une chaleur d'adsorption de l'ordre de dizaines de kcal.mol^{-1} , et par conséquent plus stable à haute température.

4. Technologie membranaire

Dans un procédé membranaire, le flux qui traverse la membrane est dit perméat alors que le retentât est le flux rejeté. Les membranes ont un large domaine d'application dans la concentration des composés ou la séparation des mélanges tels que la biotechnologie, les industries agroalimentaires et pharmaceutiques, la chimie et la pétrochimie. Elles sont souvent compétitives sur le plan économique par rapport aux procédés traditionnels et peuvent contribuer à l'amélioration d'autres techniques de séparation par couplage de procédés.

La membrane est une barrière sélective séparant deux écoulements fondés sur les critères d'affinités physico-chimiques du matériau membranaire vis-à-vis de chacun des constituants à séparer (la

dimension, la forme, la nature chimique, l'état physique, la charge électrique, etc.) et aussi sur les conditions hydrodynamiques.

La première étude sur l'utilisation de membrane est la découverte du phénomène d'osmose au milieu du 18^{ème} siècle, lorsque Nollet (L'abbé 1748) a remarqué que l'éthanol traverse préférentiellement la vessie de porc quand la vessie est mise au contact avec le mélange eau- éthanol d'un côté et de l'eau pure de l'autre côté. Toutefois, le développement de la technologie membranaire et son utilisation à grande échelle est relativement récente qui date des années 1960.

Les membranes les plus utilisées se basent sur le gradient de pression entre l'alimentation et le perméat de la membrane. Ces techniques incluent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Les molécules sont séparées selon leur taille par un effet de tamisage dans la microfiltration et l'ultrafiltration. De plus en nanofiltration et l'osmose inverse, les interactions entre la charge de membrane et les ions présents dans le milieu ont un rôle primordial dans la séparation. Les autres forces motrices sont de nature chimique, électrochimique, thermique avec un gradient concentration/pression de vapeur qui peut intervenir.

Différents matériaux sont utilisés pour l'élaboration des membranes à base de polymères tels que le polyamide, l'acétate de cellulose et le polyéther sulfone, ou des matériaux céramiques comme les oxydes d'aluminium, de zirconium et de silicone. Les membranes organiques polymères sont les plus utilisées à cause de leur bas prix. Une comparaison basée sur les caractéristiques physico-chimiques des membranes est représentée dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3 Caractéristiques générales des membranes minérales et organiques

Paramètres physicochimiques	Membranes minérales	Membranes organiques
pH	0-14	1,5-11
Température (°C)	300	80
Pression (bar)	100	60
Stockage	Sec ou humide	Humide et acide à pH de 2,5
Efficacité	Décolmatage à contre pression possible	Décolmatage difficile/ impossible

Les procédés membranaires se distinguent par la nature des forces motrices de transfert et les interactions mises en jeu au cours de la séparation. Un procédé membranaire fait intervenir à la fois :

- La membrane : nature physique et chimique, composition, taille des pores.
- La force motrice : la pression, la concentration ou le potentiel chimique.
- Le milieu : la forme, la dimension et la nature chimique des particules en solution.

En milieu liquide, les différentes techniques membranaires, peuvent être classées selon la force motrice, le mécanisme de séparation et la nature et la taille des espèces à séparer (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 Procédés membranaires avec différentes forces motrices (Xie 2016)

Force motrice	Procédé membranaire	Mécanisme de séparation	Applications
Gradient de pression	Microfiltration	Tamisage	Solide en suspension
	Ultrafiltration	Tamisage	Particules colloïdales
	Nanofiltration	Tamisage, interaction électrostatique, solubilité/ diffusion	Les ions multivalents et les molécules chargées
	Osmose inverse	Différence de solubilité et du taux de diffusion entre soluté et solution.	Ions monovalents
Gradient de température et de pression de vapeur	Distillation membranaire	Evaporation, transport dans les pores et condensation	Séparation des composés volatiles des non-volatiles.
Gradient électrochimique	Electrodialyse	Différence de taille d'ions, la charge et la densité de charge des ions, exclusion Donnan	Dessalement d'eau ou d'aliments, acides aminés.
Gradient de concentration/ pression de vapeur.	Pérvaporation	Mécanisme solution/diffusion	Déshydratation des solvants organiques. Elimination des composés organiques dans l'eau.
	Membranes liquides	Affinité	Elimination des ions et liquides organiques
Gradient de concentration	Osmose	Diffusion, pression osmotique	Concentration des flux, les boues activées et les boues de traitement anaérobique.
	Dialyse	Différence du taux de diffusion	Hémodialyse, réduction d'alcool dans la bière.

4.1. Technique de filtration membranaire

La particularité des techniques membranaires réside dans l'utilisation de la filtration tangentielle, où le fluide circule parallèlement à la membrane pour éviter la formation de couches de colmatage. Les procédés membranaires sont classés en quatre (04) familles selon la taille des particules (Figure II. 3) :

la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ces techniques membranaires de séparation en milieu liquide agissent sous l'effet d'un gradient de pression (Heryan 1998).

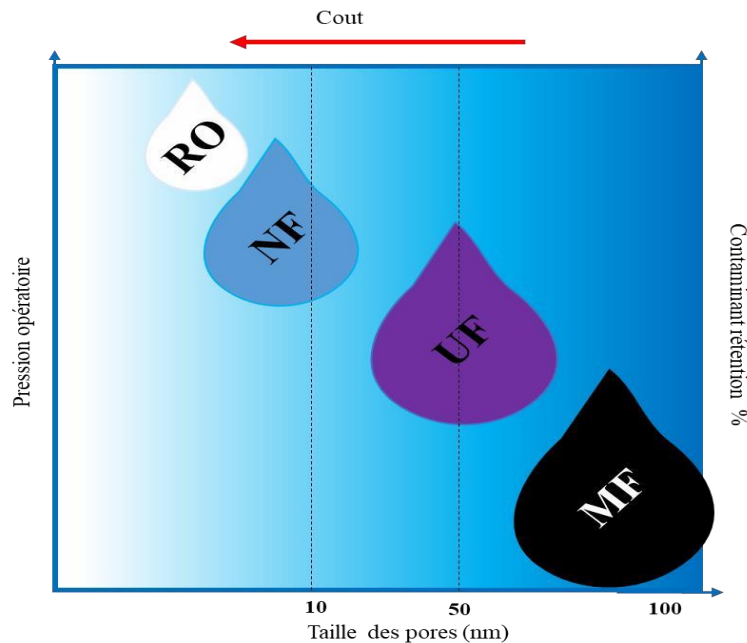


Figure II. 3 Classification des procédés de filtration membranaire (Xin 2019)

4.1.1. Microfiltration

La microfiltration est une technique qui permet de retenir les bactéries et les matières en suspension de l'ordre du micron, sous une pression de travail de 0,2 à 2 bars. Elle s'applique au traitement des émulsions huile/eau, à la purification des eaux de process, à la filtration de boisson ou de jus de fruits et à la débactérisation du lait (Uzal 2009).

4.1.2. Ultrafiltration

Elle permet de retenir les macromolécules de taille comprise entre $0,01\mu\text{m}$ et $0,1\mu\text{m}$, sous une pression de travail de 3 à 10 bars. Les ultrafiltres sont caractérisés par un coefficient de perméabilité à l'eau à différentes pressions et par un seuil de coupure déterminé par la plus petite masse moléculaire de soluté retenue à 95%. L'ultrafiltration est la plus utilisée dans l'industrie (Maubois 1975).

4.1.3. Nanofiltration

La NF est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice dont sa capacité de séparation se situe entre l'UF et l'osmose inverse (OI). Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ $200 - 250 \text{ g.mol}^{-1}$ ne sont pas totalement retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus (Cui 2010). Les membranes de nanofiltration présentent des mécanismes de sélectivité mixtes basés à la fois sur la charge et sur la taille des molécules. Ce

phénomène est appelé effet Donnan, il s'agit d'une différence de potentiel créée à l'interface membrane-solution pour compenser la différence de charge entre les deux faces de la membrane. Cette technique est apparue sur le marché en 1984 (Bouchelta 2008). La nanofiltration est utilisée pour la déminéralisation des lactosérums et pour le perméat de moût de fermentation, car elle permet la concentration dans le retentat des matières organiques valorisables et la baisse de la Demande chimique en Oxygène (DCO) dans le perméat (Schaep 1998; Cui 2010).

4.1.4. Osmose inverse

La membrane d'osmose inverse fait intervenir des membranes denses. Elle permet de séparer le soluté du solvant bien qu'ils aient des dimensions moléculaires très voisines. Elle retient les molécules de quelques angströms et les sels monovalents sous une pression qui peut atteindre 80 bars. L'osmose inverse s'applique principalement pour le dessalement de l'eau, au traitement des eaux de chasse et de rinçage ainsi qu'au traitement du sérum de laiteries et de fromageries. La séparation entre les deux espèces se base sur un mécanisme de solubilisation-diffusion (Cui 2010). Pour obtenir l'osmose inverse, la pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée par la solution filtrée (Tao 1993).

4.2. Performances et principe de fonctionnement de la filtration membranaire

4.2.1. Principe de fonctionnement

Différentes théories ont été mises au point pour modéliser le transport de solutions à travers une membrane et calculer le taux de rétention des solutés en solution à partir des caractéristiques intrinsèques de la membrane. Pour les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration, le mécanisme de séparation est conditionné par la taille de la particule à filtrer (Figure II. 4). Alors qu'en nanofiltration d'autres facteurs entrent dans le contrôle du mécanisme. En fonction de l'état de la charge de surface de la membrane deux catégories se distinguent.

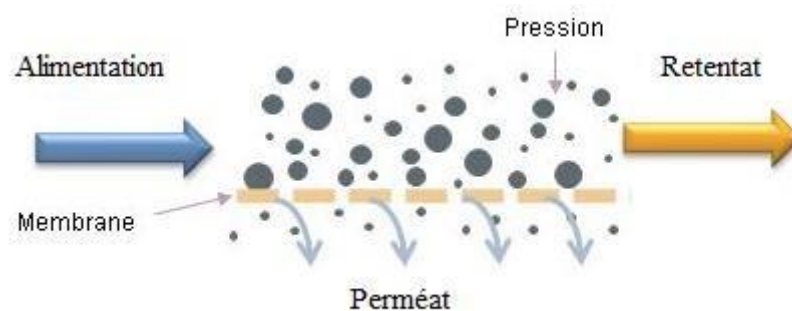


Figure II. 4 Schéma de filtration sur des membranes neutres

a) **Les membranes neutres** : quand la filtration est conditionnée par la taille de l'espèce filtrée par rapport au diamètre des pores, uniquement les particules dont la taille est supérieure au diamètre des pores sont retenues. Le processus de filtration est limité par le phénomène de diffusion qui ralentit les

particules de même taille que les pores de la membrane, ce qui augmente considérablement la consommation énergétique pour maintenir le flux de filtrat. Ce phénomène est rarement rencontré dans les membranes de petite taille des pores.

b) Les membranes chargées : Parmi les membranes répertoriées, certaines sont constituées de matériaux possédant des groupements fonctionnels en surface qui, lorsqu'ils sont mis au contact avec une solution aqueuse, vont présenter une charge de surface. Cette caractéristique est importante lorsque des solutions ioniques sont filtrées ; contrairement aux membranes neutres, les membranes chargées ont la propriété de retenir des solutés dont la taille est très inférieure au diamètre des pores de la membrane. On peut distinguer les membranes échangeuses d'ions classiques (denses) qui présentent une charge très élevée compensée par un contre ion mobile et les membranes minérales ou organiques présentant une charge de surface résiduelle.

Il existe deux types de filtration : la filtration frontale et la filtration tangentielle (Reis 2007) (Figure II. 5).

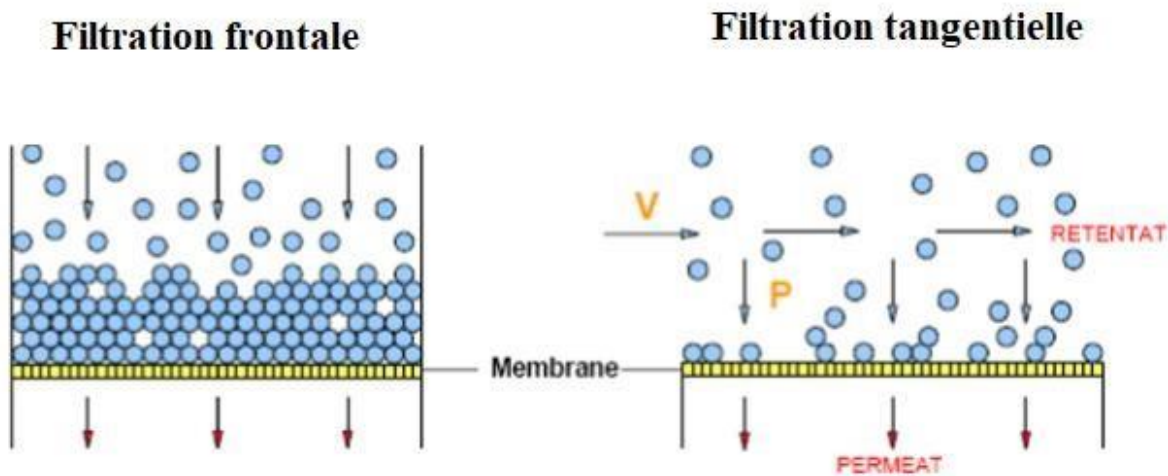


Figure II. 5 Modes de filtration

Filtration à flux tangentiel (Cross-flow filtration) : le fluide passe tangentiellement à travers la membrane pour limiter l'accumulation de matière à la surface. Ce mode de filtration nécessite de dépenser de l'énergie pour assurer l'écoulement et vaincre les pertes de charges. Il assure une grande productivité mais à des coûts élevés en termes d'investissement (pompe supplémentaire) et de fonctionnement (énergie de circulation). Il est surtout réservé à la production à grande échelle en utilisant des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal (Belfort 1994). Une filtration tangentielle peut s'opérer de plusieurs manières :

- En mode discontinu.
- En mode continu avec alimentation-extraction
- En mode diafiltration : avec l'injection en continu d'un solvant pur.

Filtration frontale (Dead-end filtration) : le passage du fluide à traiter s'effectue perpendiculairement au milieu filtrant. Les espèces retenues s'accumulent dans le compartiment d'alimentation qui peut entraîner la formation d'un dépôt à la surface de la membrane et par conséquent une diminution rapide du flux de perméation au cours du temps. Pour cette raison, cette technologie n'est pas adaptée au traitement de solutés colmatants ou à des solutions à forte concentration en solide. Elle est souvent utilisée en mode discontinu avec de courtes phases de filtration tangentielle (Dumay 2006; Reis 2007). Les principaux avantages de cette filtration sont la simplicité de mise en œuvre (Belfort 1994) et son faible coût énergétique de fonctionnement.

4.2.2. Performance et propriétés techniques de la filtration membranaire

Une membrane de filtration est caractérisée par sa perméabilité et le taux de rejet d'une catégorie de solutés ou de particules contenus dans ce fluide. Ces caractéristiques dépendent de la taille des pores et l'épaisseur de la couche filtrante.

La filtration est un procédé baromembranaire qui s'applique principalement aux milieux aqueux. La perméabilité d'une membrane (L_w) est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. Pratiquement, la perméabilité est définie comme étant le rapport entre la densité de flux d'eau (J_w) traversant la membrane et la pression transmembranaire ($PTM = \Delta P$) (Brun 1988). Dans le cas d'un solvant pur, elle peut être déterminée à partir de la loi de Darcy qui montre que le flux d'eau est proportionnel à ΔP donné par l'équation (II. 8).

$$J_w = \frac{\Delta P}{\eta R_m} = L_w \Delta P \quad \text{Equation II. 8}$$

$$\Delta P = \frac{P_e + P_s}{2} - P_{p'} \quad \text{Equation II. 9}$$

Où R_m (m^{-1}) est la résistance intrinsèque de la membrane et η (Pa.s) la viscosité dynamique du fluide traversant la membrane. P_e et P_s sont les pressions d'entrée et sortie de la membrane. $P_{p'}$ est la pression du côté perméat qui est généralement égale la pression atmosphérique.

Le flux est aussi calculé par l'équation (II. 18) en fonction du volume du perméat (V), du temps de filtration (t) et la surface de la membrane (A') (Juholin 2016).

$$J_w = \frac{V}{A' t} \quad \text{Equation II. 10}$$

L'eau est le solvant de référence pour déterminer la perméabilité hydraulique d'une membrane. La mesure périodique de la perméabilité avant et après filtration des effluents et/ou nettoyage de la

membrane permet d’apprécier l’état de la membrane, la nécessité d’un lavage et son efficacité (Brun 1988).

L’efficacité d’une membrane est caractérisée par sa capacité à retenir une espèce présente en solution. La sélectivité est exprimée par une grandeur appelée taux de rejet noté R et qui représente le pourcentage d’espèces retenues par la membrane. Ce paramètre peut être défini en fonction de la concentration de l’espèce dans la solution d’alimentation ($C_{i,0}$) ou au niveau de la surface de la membrane ($C_{i,p}$) (Juholin 2016) calculé par l’équation (II. 19).

$$R = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{i0}} \quad \text{Equation II. 1}$$

Lors du colmatage de la membrane, la densité de flux relative du perméat (J_{rel}) est déterminée par la relation suivante :

$$J_{rel} = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \quad \text{Equation II. 12}$$

Avec R_t est la résistance hydraulique exprimée instantanément. Lors de la phase de stabilisation du flux de filtration, la résistance hydraulique R_t peut être exprimée par

$$R_t = R_m + R_{irr} + R_{rév} \quad \text{Equation II. 33}$$

R_m , R_{irr} et $R_{rév}$ sont respectivement les résistances dues à la membrane, au colmatage irréversible et à la polarisation de concentration (Juholin 2016; Tahri Bouri 2017).

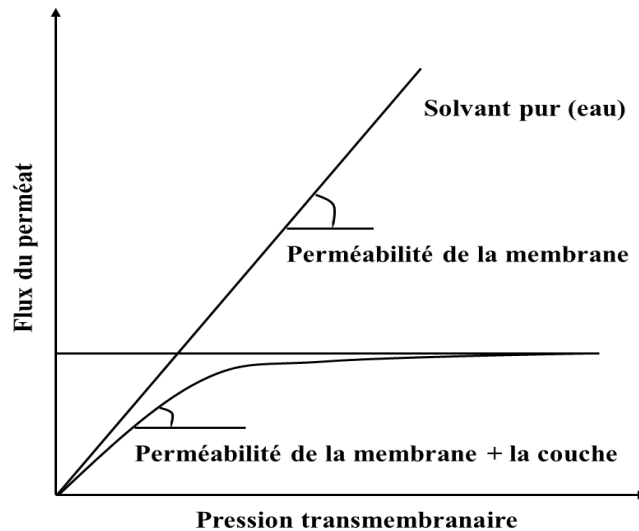


Figure II. 6 Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM(Lodge 2004)

Pour un solvant pur, la résistance de la membrane est constante et le flux évolue proportionnellement avec la pression transmembranaire (Figure II. 6). Dans le cas d’un effluent contenant des solutés dissous, la membrane est encrassée par des mécanismes physico-chimiques (Ognier 2002; Lodge 2004). En effet,

lors du transfert convectif du fluide, les solutés dissous retenus par la membrane s'accumulent à la surface en provoquant une résistance supplémentaire. Par conséquent, le flux de perméation résultant atteint une valeur limite maximale en particulier dans le cas de l'ultrafiltration. Le gain du flux supplémentaire est minimal par rapport à la quantité d'énergie dépensée pour augmenter la pression. Le flux de perméation est affecté négativement par des phénomènes liés aux forces motrices du transfert (convection et diffusion) et aux interactions entre le fluide et la membrane. Ces phénomènes qui provoquent une modification de l'efficacité des opérations de filtration sont la polarisation de concentration et le colmatage des membranes (Meng 2006).

La polarisation est basée sur la théorie de l'accumulation des solutés totalement ou partiellement retenus à la surface en amont de la membrane (Aptel 2002). En effet, la concentration en soluté à proximité de la surface de la membrane est généralement plus élevée que la concentration au cœur de la solution, en raison de la rétention des solutés par la membrane. Le gradient de concentration au voisinage de la surface de la membrane conduit à une rétrodiffusion des molécules de soluté vers le cœur de la solution. Lorsque la rétrodiffusion s'équilibre avec le transport convectif des solutés vers la membrane, un profil de concentration de polarisation constant est établi (Fane 2011). Il y a un équilibre entre l'apport de matière par le transport convectif des particules vers la surface de la membrane et la rétrodiffusion vers la solution. Il en résulte la formation d'une couche de faible épaisseur δ (m), appelée épaisseur du film ou couche limite (Landau 1994). Ce phénomène inhérent au transport transmembranaire, appelé «polarisation de concentration» (Brun 1988), est réversible et disparaît dès que la force motrice du transport et la PTM sont annulées. Dans la couche limite, la concentration initiale C_0 (concentration de l'alimentation) augmente jusqu'à une valeur C_m (concentration au voisinage de la membrane). Au-delà d'une certaine PTM, la concentration en solutés au niveau de la membrane (C_m) peut atteindre la limite de solubilité des solutés, en formant un gel comparable à un gâteau de filtration de concentration C_g . Dans ce cas, le flux de perméat n'est plus proportionnel à la pression appliquée et atteint un palier correspondant à un flux limite.

Le colmatage des membranes est causé essentiellement par des composants inorganiques ou organiques dissous, des colloïdes, et des bactéries ou des matières en suspension. Il diminue le flux de filtration et/ou de la sélectivité en fonction du temps, dans les conditions expérimentales fixées (pH, température, concentration, débit d'alimentation) (Bouchoux 2004). Cette chute des performances de la membrane est liée à l'augmentation de la résistance hydraulique due au dépôt en surface ou/et à l'intérieur des pores de la membrane. Le débit de perméat atteint généralement un palier au-delà d'une certaine pression. Une augmentation supplémentaire de pression ne fera qu'accroître l'épaisseur de la couche de dépôt qui forme une nouvelle résistance au transfert. La résistance totale de la membrane est la somme des résistances dues à la membrane R_m , au colmatage irréversible R_{irr} et à la polarisation de concentration $R_{rév}$ (Juholin 2016).

4.3. Techniques d'élaboration des membranes céramiques de filtration

Une membrane inorganique est décrite comme une céramique poreuse asymétrique composée d'un support macroporeux résistant mécaniquement, sur lequel sont superposées successivement plusieurs couches fines. Les membranes inorganiques poreuses à base de zéolithe, silice, alumine et carbone sont des matériaux prometteurs pour faire face aux défis et la concurrence dans les technologies de séparation à base de membranes avec une excellente capacité de séparation pour une large gamme d'applications (Khemakhem 2005)

4.3.1. Préparation du support macroporeux

Les supports en céramique sont préparés par la mise en forme d'une poudre ou pâte inorganique suivie d'une consolidation thermique par frittage. La mise en forme est possible si la pâte formée possède des propriétés rhéologiques voisines de celles d'une argile, ce qui nécessite l'utilisation des additifs organiques. En plus de la nature, la composition et les propriétés des composés inorganiques utilisés, plusieurs paramètres sont à contrôler pour la préparation d'une pâte céramique. La mise en forme de la membrane doit tenir en compte l'application et les conditions dans lesquelles la membrane sera utilisée. Dans le cas des supports tubulaires, monocanaux et multicanaux, l'extrusion est la technique employée. Par contre pour des supports plans, le calandrage est le plus adapté (Akhondi 2014).

La préparation d'une pâte céramique adéquate nécessite le choix de la matière première, des additifs organiques et du solvant :

- a) **La poudre minérale** : la taille et la forme des particules ainsi que la composition chimique influent directement sur la porosité et la taille des pores du support final ainsi que la résistance mécanique.
- b) **Les additifs organiques** : ils sont importants pour la mise en forme du support. Ils permettent d'obtenir en présence d'eau, une pâte plastique avec des caractéristiques bien déterminées (Tableau II. 5). Les additifs organiques sont totalement éliminés pendant le frittage des supports.
- c) **Le solvant** : est choisi en fonction de la compatibilité des additifs organiques vis-à-vis le milieu aqueux. L'eau est le solvant le plus utilisé pour rendre le système temporairement plus fluide lors de la mise en forme. Le solvant s'évapore pendant le frittage.

Tableau II. 5 Exemples des additifs organiques utilisés en milieu aqueux

Fonction	Rôle	Exemples
Dispersant	Limite l'agglomération des particules. Conservation du mélange poudre/solvant de viscosité modérée.	Polyacrylates NH ₄
Liant	Tenue mécanique de la pièce a cru. Tenue mécanique au début du Frittage	Amidon ou dérivés d'amidon Méthyle cellulose Hydroxy éthyle cellulose.
Plastifiant	Capacité de déformation de la pâte. Limitation de la fragilité a cru	Ethylène glycol ; Glycérine Polyéthylène glycol
Lubrifiant	Aide à la mise en forme	Emulsions de cire ; Stéarate d'ammonium
Additifs spécifiques	Agent de porosité	Amidon.

Le procédé de préparation des supports céramiques passe par huit (08) étapes comme montré dans la Figure (II. 7).

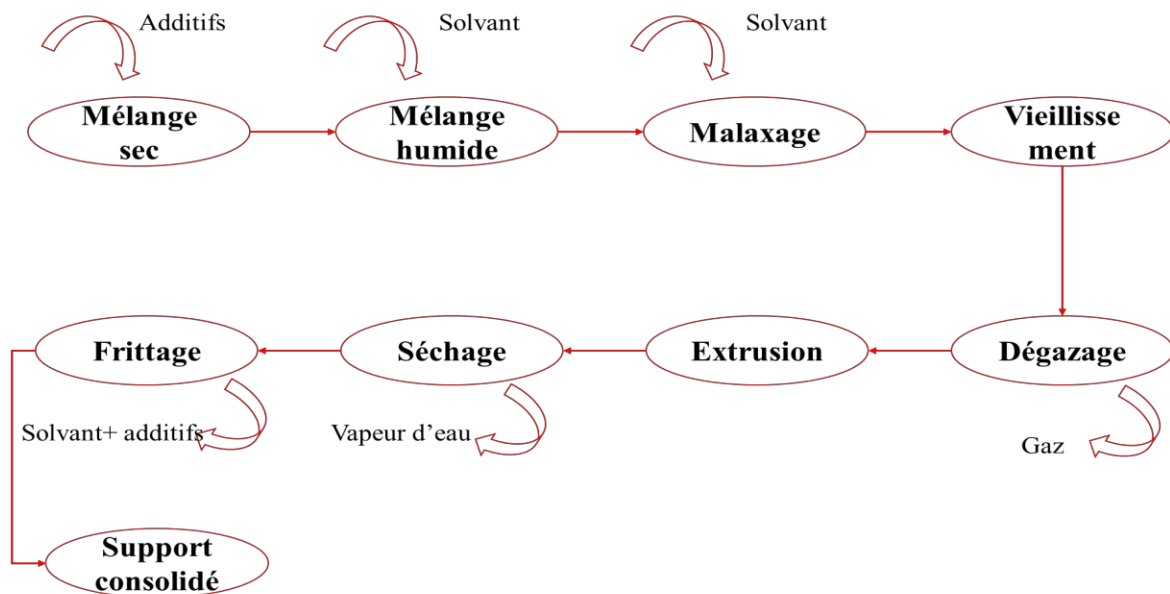


Figure II. 7 Organigramme de préparation des supports céramiques par extrusion

Etape 1 : Mélange sec pour mettre en suspension uniforme la poudre minérale et les additifs organiques.

Etape 2 : Mélange humide pour avoir la distribution uniforme du solvant dans la poudre sèche.

Etape 3 : Malaxage qui complète la phase de mélange humide pendant un temps suffisamment long. La pâte obtenue est sous forme d'un seul bloc avec la formation d'un film mince du solvant autour de la surface externe de chaque particule.

Etape 4 : Repos ou vieillissement sous une atmosphère humide en absence d'air, pour donner plus d'homogénéité à la pâte céramique.

Etape 5 : Dégazage pour éviter la formation des bulles d'air dans la pièce céramique, qui peuvent engendrer des défauts de forme.

Etape 6 : Extrusion est la technique de mise en forme des supports tubulaires monocanaux ou multicanaux et des pièces à section régulière constante. Deux types d'extrudeuses mono-vis ou bi-vis sont utilisés sous vide. La confection des pièces homogènes est directement liée à la composition et l'aspect de la pâte qui doit être parfaitement travaillée.

Etape 7 : Séchage après extrusion les pièces élaborées n'ont qu'une faible tenue mécanique, elles sont donc maintenues sur des rouleaux pour séchage afin d'éliminer une partie de la phase liquide pendant un temps et une vitesse de séchage optimisés.

Etape 8 : Frittage est un traitement thermique pour la combustion des additifs organiques et la consolidation par densification et la croissance des grains. Le programme de traitement est établi sur la base d'une étude thermique, afin de déterminer la température d'élimination de l'eau, des composés organiques et éventuellement la température des transitions allotropiques (Broussous 1999). Il doit ensuite être adapté aux produits utilisés, afin d'éviter la destruction de la géométrie de la pièce ou la formation de fissures.

4.4. Procédés de dépôt de la couche active

Il existe plusieurs procédés de dépôts de la couche de filtration sur les supports céramiques tels que le slip-casting et le deep-coating. Le procédé utilisé dans cette étude est le slip-casting pour concevoir des formes complexes et même irrégulières. Il consiste au coulage d'une solution appelée barbotine à l'intérieur du support consolidé. Il s'agit de déposer sur la paroi céramique du support poreux une couche fine (quelques microns). La concentration en matière minérale dans la barbotine est considérablement réduite par rapport au procédé usuel. De plus, la cohésion entre la masse céramique du support et celle de la membrane est indispensable, ce qui n'est pas recherché dans l'industrie céramique classique (Khemakhem 2005).

Les différentes étapes du procédé sont schématisées dans la Figure (II. 8).

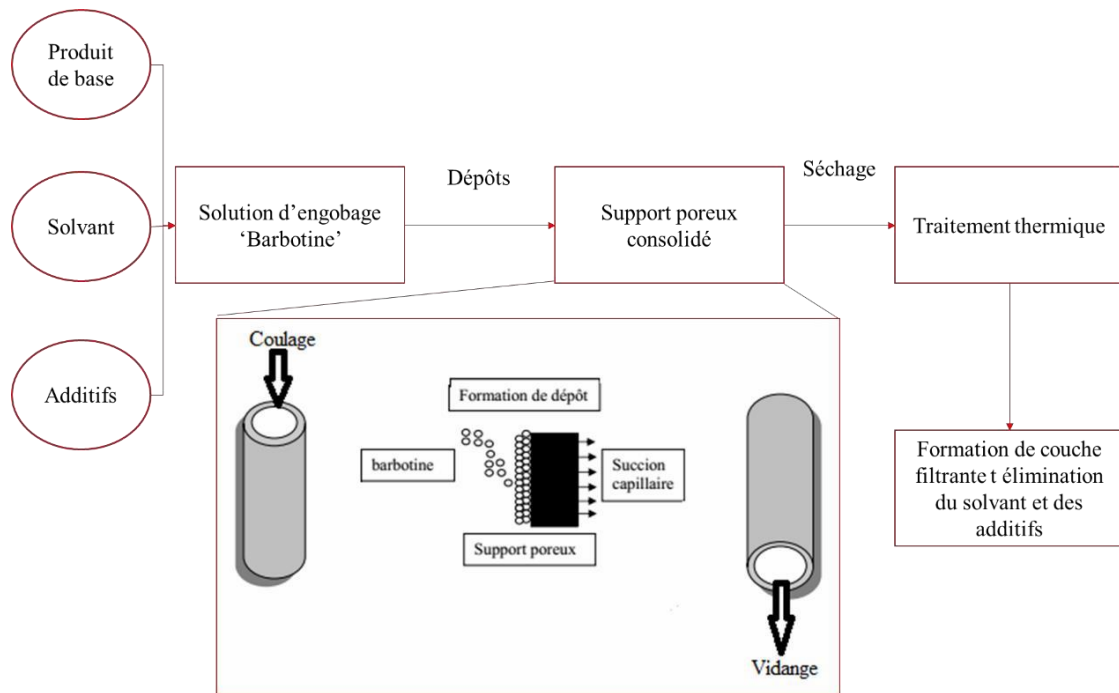


Figure II. 8 Technique slip-casting de dépôt d'une couche par coulage de barbotine

Un tensio-actif peut être ajouté à la suspension afin de modifier les interactions électrostatiques et éviter la floculation. La stabilité est améliorée en ajoutant un polymère qui va agir par encombrement stérique. Les additifs organiques ajustent la viscosité qui permet d'obtenir une couche homogène en épaisseur. Ils doivent être filmogènes et leur combustion ne laisse ni cendres ni goudrons.

Dès que la suspension entre en contact avec le support poreux, il se produit un processus de diffusion contrôlée. La pression capillaire exercée pousse le liquide à s'écouler dans la masse du support conduisant à une accumulation des particules à la surface. Par conséquent, une couche d'une teneur en particules solides très supérieure à la concentration de la suspension initiale est formée. Son épaisseur augmente durant le temps de coulage (Figure II. 9) (Bonekamp 1996).

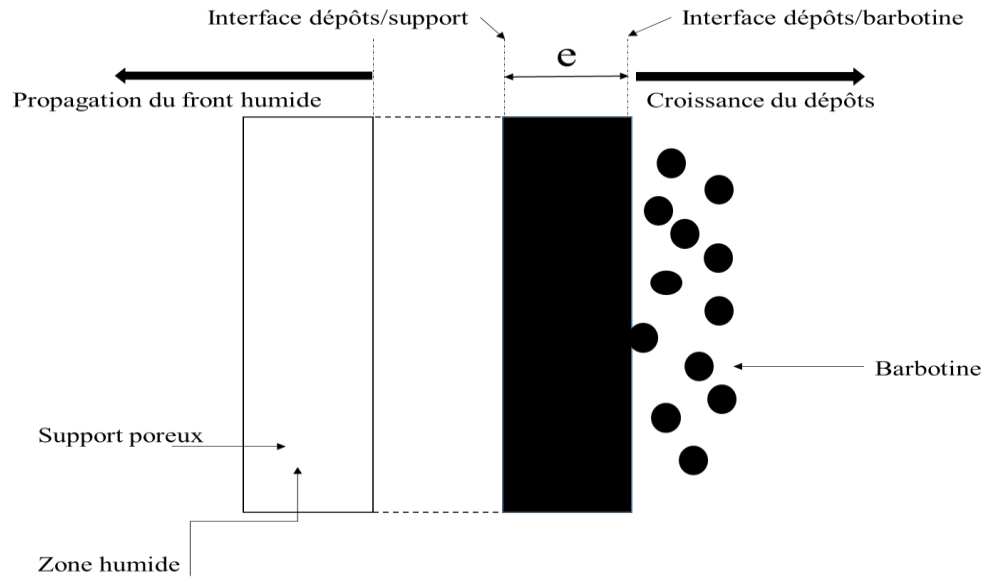


Figure II. 9 Mécanisme du dépôt de la couche par slip-casting

L'épaisseur de la couche "e" est proportionnelle au temps de dépôt "t":

$$e = k \cdot t^{1/2} \quad \text{Equation II. 4}$$

Où k est une constante qui dépend de la viscosité de la barbotine et la structure poreuse du support. Si la viscosité est trop élevée, l'épaisseur de la couche est irrégulière le long du tube. Par contre si elle est très faible, l'engobe sera absorbé par le support.

5. Conclusion

Les préoccupations environnementales et sanitaires conduisent à s'orienter vers des technologies innovantes et efficaces, pour le traitement des effluents industriels avant de les rejeter dans les cours d'eau de surface.

Le développement des procédés hybrides par le couplage de plusieurs techniques de traitement offre une alternative aux procédés conventionnels, qui sont limités en efficacité de traitement des polluants de différentes natures. Les procédés de traitement membranaire sont techniquement très efficaces dans l'élimination des polluants de toutes tailles et charges, par contre, ils présentent un énorme problème de colmatage fréquent qui pèse sur l'efficacité économique de ces procédés. Pour réduire l'impact du colmatage, les procédés membranaires sont souvent couplés avec d'autres techniques en amont du traitement.

6. Références

Akhondi, E. F. W., A.G. Fane (2014). "Evaluation of fouling deposition, fouling reversibility and energy consumption of submerged hollow fiber membrane systems with periodic backwash." Journal of Membrane Science **452**: 319-331.

Amirtharajah, A., C. R. O'Melia (1999). in Water Quality and Treatment AWWA. Denver, CO, American Water Works Association.

Aptel, P. P. M., F. Quemeneur (2002). Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitements des eaux et effluents. Lavoisier, Paris, Club Français des membranes.

Belfort, G. R. H. D., A.L. Zydney (1994). "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration." Journal of Membrane Science **96**(1-58).

Bineeta, S. P., K. (2020). "Pre-treatment of petroleum refinery wastewater by coagulation and flocculation using mixed coagulant: Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM)." Journal of Water Process Engineering **36**: 101-317.

Bonekamp, B. C. (1996). Fundamentals in Inorganic Membrane Science and Technology. Amsterdam, Elsevier Science.

Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., Bellat, J. P. (2008). "Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **82**(1): 70-77.

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

Bratby, J. (2016). Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing.

Broussous, L. (1999). Elaboration de nouvelles geometries tubulaires de membranes ceramiques : application a la reduction du colmatage. FRANCE, These de l'Universite de Montpellier II.

Brun, J. P. (1988). Procédés de séparation par membrane : transport, techniques membranaires, applications. Paris, Elsevier Masson.

Cornelissen, A. e. a. (1997). "The structure of hydrous flocs prepared by batch and continuous flow water treatment systems and obtained by optical, electron and atomic force microscopy." Water Science and Technology **36**(41).

Cui, Z. F. Y. J., R. W. (2010). Field, Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing. Butterworth-Heinemann UK, Elsevier.

Cui, Z. F. Y. J., R. W. Field (2010). Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Membrane echnology: . UK, Elsevier.

Daud, Z. H. A., A.A.A. Latif, N. Nasir, M.B. Ridzuan, Z. Ahmad (2015). "Color Suspended Solid, COD and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes." Procedia - Social and Behavioral Sciences **195**: 2407-2411.

Dumay, J. (2006). Extraction de lipides en voie aqueuse par bioréacteur enzymatique combine à l'ultrafiltration : Application à la valorisation de coproduits de poisson (Sardina pilchardus),. France Université de Nantes. **Thèse doctorale en Génie des procédés.**

Fane, A. G. C. T., R. Wang (2011). Membrane technology for water : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. Treatise on Water Science, Elsevier Science. **4**: 301-335.

Fernandez , M. E. G. V. N., P.R. Bonelli , A.L. Cukierman. (2010). "Effectiveness of Cupressus sempervirens cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes." Bioresource Technology(101): 9500-9507.

Heryan, M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration handbook, Based: Technomic Publishing.

Juholin, P. (2016). Hybrid membrane processes in industrial water treatment, separation and recovery of inorganic compounds. Linnanmaa, University of Oulu graduate school. **Doctorat**

Khemakhem, S. (2005). Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en ceramique a base d'argile tunisienne, Universite de Montpellier II. **Doctorat.**

L'abbé, N. (1748). Recherches sur les causes du bouillonnement des liquides. Mathématique et Physique, Académie Royale des Sciences: 57-104.

Landau, L. E. L. (1994). Physique théorique - Mécanique des fluides. Moscou, Russe, MirEllipses.

Lodge, B. S. J. J., A.J. Smith (2004). "Characterization of dead-end ultrafiltration of biotreated domestic wastewater." Journal of Membrane Science **231**: 91-98.

Mackenzie, L. D. D. A. C. (1985). Introduction to Environmental Engineering. Boston, MA, PWS.

Mariya, N. K., Craig A. Styan, Lazaros G. Papageorgiou (2017). "Optimisation approaches for the synthesis of water treatment plants." Computers and Chemical Engineering **106**: 849–871.

Maubois, J. G. M. (1975). "Application of Membrane Ultrafiltration to Preparation of Various Types of Cheese." Journal of Dairy Science **58**: 1001-1007.

McGhee, T. J. (1991). Water Supply and Sewerage. New York, NY.

Meng, F. H. Z., F. Yang, Y. Li, J. Xiao, X. Zhang (2006). "Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor." Journal of Membrane Science **272**: 261-268.

Michaels, A. S. (1954). "Aggregation of suspensions by polyelectrolytes." Industrial Engineering Chemistry **46**: 1485-1490.

Muthanna, J. A. (2016). "Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption. ." Journal of Environmental Chemical Engineering (4).

Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Carrott, M.M.L.R., Carrott, P.J.M., Amoros, J.E.C., Gisbert, A.V.N. (2013). "Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass

" Applied Surface Science (265): 919-924.

Ngo, H. H., Cheng, D., Guo, W., Pandey, A., Lee, D. J., & Deng, L (2020). Biotransformation of organic micro-pollutants in biological wastewater. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Elsevier.: 185-204.

O'Melia, C. R. (1972). in Physicochemical Processes for water Quality Control. W. J. Webber. New York, NY, Wiley-Interscience.

Ognier, S. C. W., A. Grasmick (2002). "Characterization and modelling of fouling in membrane bioreactors." Desalination **146**: 141-147.

Parimal, P. (2017). Industrial Water Treatment Process Technology, Elsevier Inc. .

Pelaez-Cid, A.-A., Ana-María Herrera-Gonzalez, Martín Salazar-Villanueva, Alejandro Bautista-Hernandez. (2016). "Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. ." Journal of Environmental Management (181).

Reis, R. V. A. Z. (2007). "Bioprocess membrane technology." Journal of Membrane Science **297**: 16-50.

Reynolds, T. D. (1982). Unit Operations and Processes in Environmental Engineering. Monterey, CA, Brooks/Cole Engineering Division.

Rietveld, L. A. W. C. V. D. H., K.M. Van Schagen, R. Van Der Aa, J.C. Van Dijk (2008). "Integrated simulation of drinking water treatment." Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA **57**(133–141).

Sawyer, C. N. P. L. M., G. E. Parkin (1994). Chemistry for Environmental Engineering. New York, NY, McGraw-Hill.

Saygili, H., FuatGüzel, YunusOnal (2015). "Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption,." Journal of Cleaner Production(93): 84-93.

Schaep, J. B. V. B., C. Vandecasteele, D. Wilms (1998). "Influence of ion size and charge in nanofiltration." Separation, Purification, Technology **14**: 155-162.

Sheridan, T. B. (2002). Humans and Automation. Santa Monica, John Wiley & sons, Inc.

Stumm, W., J. J. Morgan (1962). "Chemical aspects of coagulation." J. American Water Works Association **54**(971).

Tahri Bouri, N. (2017). Fabrication de membranes en carbone à porosité contrôlée pour application dans les domaines de la microfiltration, l'ultrafiltration et de le nanofiltration. département de chimie, Faculté des sciences. Tunisie Université de Sfax. **Doctorat**

Tao, F. T., Curtice, S., Hobbs, R. D., Sides, J. L., Wieser, J. D., Dyke, C. A., Pilger, P. F. (1993). "Reverse osmosis process successfully converts oil field brine into freshwater." Oil and Gas Journal **91**(38): 293-306.

Uzal, N. L. Y., U. Yetis (2009). "Microfiltration/ Ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing water of indigo dyeing." desalination **240**: 198-208.

Wang, L. K. Y.-T. H., Nazih K. Shammass (2006). Physicochemical Treatment Processes. Totowa, New Jersey, Humana Press Inc.

Xie , M. H. S., SR. Gray, M. Elimelech (2016). "Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction." Water Research **89**: 210-221.

Xin, L., Molelekwa G.F., Khellouf M., Van der Bruggen B. (2019). Nanostructured Membranes for Water Purification. Nanostructured Materials for Treating Aquatic Pollution. Engineering Materials. M. P. Gonçalves G., Springer.

Chapitre III

Techniques et méthodes expérimentales

1. Introduction

Ce chapitre présente les différents matériels et méthodes utilisés dans les étapes du procédé hybride, principalement la synthèse du charbon actif à partir d'un déchet botanique pour l'adsorption ainsi que l'argile et le sable utilisés pour la synthèse des supports des membranes inorganiques pour la filtration. Les techniques d'analyses utilisées dans la caractérisation des effluents industriels et des matériaux sont décrites.

L'étude paramétrique d'adsorption est réalisée sur deux colorants modèles, le Bleu de Méthylène et le jaune S2RFL (colorant industriel).

Le processus d'optimisation des conditions opératoires de chaque séquence de traitement du procédé hybride est mené pour l'effluent industriel aqueux textile et le traitement optimal est appliqué pour l'effluent aqueux pétrolier.

2. Matières premières et additifs utilisés

L'eau polluée utilisée dans cette étude est principalement issue des effluents aqueux industriels textile (Photo III. 1 A) et pétrolier (Photo III. 1 B).

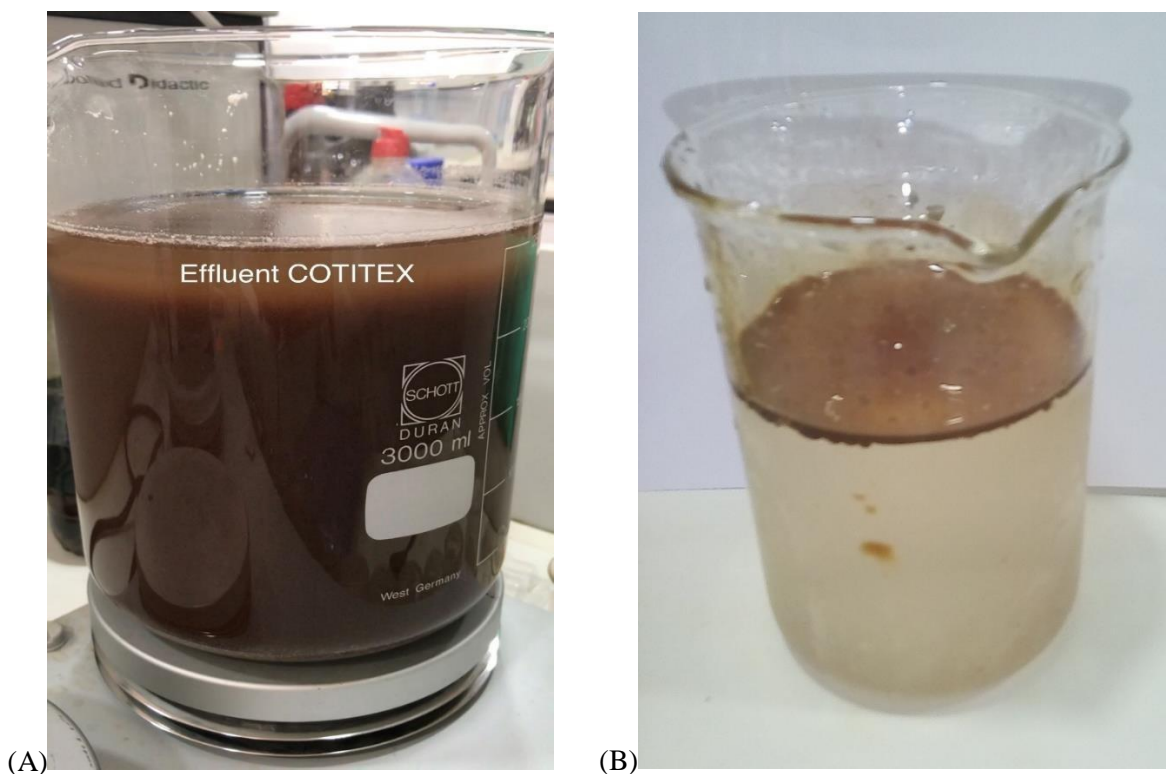


Photo III. 1 Effluents industriels (A) textile, (B) pétrolier

2.1. Effluent aqueux textile

L'eau est récupérée à la sortie de l'unité de teinture et impression de l'usine Algérienne de textile COTITEX – Batna située à environ 500 km à l'Est de la capitale. L'usine est une unité étatique de

production de textile principalement les tenues militaires de l'armée Algérienne. Lors de l'échantillonnage le pH est mesuré in-situ. L'eau est conservée à température de 4°C après ajout des agents conservateurs adéquats pour chaque analyse comme indiqué dans les normes dédiées (Rodier 2005). Une caractérisation approfondie de l'effluent a été effectuée par la mesure des indicateurs de pollution tels que le pH, DCO, DBO₅, COT, couleur, turbidité et MES selon les techniques d'analyses détaillées dans l'Annexe A.

2.2. Effluent aqueux pétrolier

L'eau est récupérée à la sortie de la station de déshuilage de la zone industrielle de Tin Fouyé Tabankort (TFT) de Hassi R'mel avant l'évacuation vers le bourbier. L'analyse routinière est effectuée sur place (mesure de pH, conductivité électrique et température), et la conservation par acidification l'est aussi (EPA 2013). Une analyse plus complète de l'effluent est élaborée. Les analyses effectuées sont pH, DCO, DBO₅, COT, couleur, turbidité, MES ainsi que l'indice d'hydrocarbure (Annexe A).

2.3. Colorants utilisés dans l'adsorption

Deux colorants textiles sont testés pour étudier l'adsorption sur le charbon actif optimal synthétisé. Il s'agit du bleu de méthylène de grade analytique (C.I.52015; Bleu Basic 9) qui est un colorant cationique basique dont la longueur d'onde d'absorption maximale est 664 nm ; et du jaune S2RFL qui est un colorant mono-azoïque non-ionique dispersé de grade industrielle et dont la longueur d'onde d'absorption maximale est de 680 nm.

Le bleu de méthylène fourni par Panreac permet de préparer une solution aqueuse de concentration mère de 1g.l⁻¹, qui est utilisée dans le processus d'optimisation de la synthèse du charbon actif et la modélisation du phénomène d'adsorption.

Le jaune S2RFL fourni par le groupe CHT est employé par l'unité COTITEX dans leur bain de teinture. Une solution aqueuse de concentration 1g.l⁻¹ est préparée.

Les caractéristiques physicochimiques des deux colorants sont données dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 Caractéristiques des colorants de référence dans l'étude d'adsorption (NIH 2019)

Colorant	Classe IC	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Formule chimique	Longueur d'onde d'absorption maximale λ (nm)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g.l ⁻¹)	pKa
Bleu de Méthylène	52015	319,85	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	664	40	3,14
Jaune S2RFL	Commercial	462,4	C ₁₉ H ₂₉ Cl ₂ N ₅ O ₄	680	Peu soluble	-

2.4. Précurseur

Le précurseur choisi dans la synthèse du charbon actif est un déchet botanique non-valorisé. Il s'agit des pommes de cyprès mûres (Photo III. 2), dont le nom scientifique est (*Cupressus sempervirens*) de la

famille des cupressacées (Cupressaceae). Il est collecté sec dans la région de Mila pendant la saison estivale. Le précurseur est nettoyé à l'eau puis séché à 105°C pendant 24h. Il est découpé en morceaux de taille 5 mm et stocké dans une boîte fermée.



Figure III. 2 Cônes de Cyprès mûres

2.5. Matière première de la patte céramique

La pâte céramique utilisée dans la synthèse des supports des filtres, est principalement constituée de deux matières minérales, l'argile brute et le sable.

L'argile est récupérée à une profondeur de 7 m au bassin de Mila situé à l'Est de l'Algérie. Après séchage et broyage, l'argile est tamisée à différents calibres (100, 63 et 40 μ m) puis stockée séparément dans des bocaux hermétiques fermés.

Les analyses minéralogique DR-X, chimique FX et thermogravimétrie (ATG, DTG, DSC) sont effectuées pour caractériser cette argile.

Le sable est récupéré du littoral Algérien de la région Boumerdès à 4 m de la mer. Il est lavé à plusieurs reprises, séché et trié pour enlever les matières organiques (plantes sèches, cadavres de créatures aquatiques mortes) et les caillots grossiers. Le sable est broyé dans un broyeur mécanique en agate, tamisé au calibre 100 μ m puis stocké pour utilisation après avoir effectué l'analyse chimique par FX.

2.6. Additifs et agents chimiques

Procédé de coagulation floculation : le coagulant est la poudre de sulfate d'aluminium issue de l'unité de prétraitement installée à Batna à la sortie de l'usine textile Cotitex. Le floculant utilisé est la chaux.

Procédé d'adsorption : l'agent d'activation, l'acide ortho-phosphorique à 85% de pureté, est fourni par (CARLO ERBA reagents).

Procédé filtration : les additifs organiques : plastifiants Carboxy-Méthyle Cellulose (CMC), liant (méthyle cellulose) et l'amidon comme agent de porosité pour la préparation de la pâte céramique. L'alcool Polyvinylique (APV) est un liant pour la préparation de la solution d'engobage dans le dépôt de la couche de filtration.

3. Optimisation de la coagulation-floculation

Le site industriel COTITEX renferme une unité de prétraitement par coagulation-floculation installée à la sortie de l'unité de production, pour dégrader les polluants présents dans les effluents aqueux. Une optimisation du procédé de coagulation-floculation est effectuée au laboratoire, en utilisant les mêmes agents chimiques que l'industrie.

Le coagulant est préparé par la dissolution de la poudre de sulfate d'aluminium dans l'eau avant de l'utiliser, puisque sa forme hydratée augmente son efficacité de coagulation (Achour 2005; Konieczny 2006). L'agent de floculation est la chaux utilisée directement sous forme solide pulvérisée ajouté avec une dose constante de 4 g.l^{-1} pour tous les essais.

Les tests de coagulation-floculation sont effectués dans des béchers de 100 ml contenant 50 ml d'eau polluée chacun sous agitation de 200 tr.min^{-1} à température ambiante de 23°C . L'étude est réalisée par la variation des paramètres opératoires qui sont :

- La quantité de coagulant ajoutée (1 à 4 g.l^{-1} d'eau à traiter) pour 1 min d'agitation à pH libre.
- Le pH initial de 2 à 12 pour 1 min d'agitation avec une dose en coagulant de 1 g.l^{-1} .
- Le temps d'agitation ($1, 2, 3$ et 4 min) à pH libre et une dose en coagulant de 1 g.l^{-1} .

Après agitation, les suspensions sont décantées pendant 40 min , le surnageant est récupéré et analysé en mesurant la turbidité, la couleur et la demande chimique en oxygène.

4. Synthèse du charbon actif à partir des cyprès

La méthode d'activation utilisée est l'activation chimique acide selon le protocole Picard suivi dans le laboratoire des Sciences en génie de procédés industriels (Kaouah 2013; Khellouf 2018). Le précurseur est imprégné dans une solution d'acide ortho-phosphorique à un taux d'imprégnation massique « r », pendant un temps « t_{act} ». L'activation s'est déroulée à une température constante de 100°C sous agitation et à l'abri de lumière. Le précurseur activé est séché puis carbonisé à une température « T » pour une période « t_{car} ». Le charbon actif ainsi produit est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH de la solution de lavage, séché et conservé. Les paramètres de synthèse sont optimisés par l'application d'un plan d'expérience suivant une matrice de plan factoriel complet (PFC) **Annexe B**, en considérant le taux d'adsorption, du bleu de méthylène d'une solution de 50 mg.l^{-1} , du charbon actif

produit dans chaque essai comme réponse à maximiser. Les paramètres de synthèse sélectionnés sont les suivants :

- (A) Le taux d'imprégnation massique (1:1 et 1:5) du précurseur dans l'agent d'activation qui est l'acide ortho phosphorique.
- (B) La période d'imprégnation entre 2 et 5 h à une température d'équilibre de 80°C sous agitation constante de 300 tr.min⁻¹ sur un montage d'activation élaboré au laboratoire. (Annexes)
- (C) La température de carbonisation entre 400°C et 600°C à une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹ dans un four à moufle.
- (D) Le temps de carbonisation maintenue à la température finale, le temps de carbonisation du précurseur activé est varié entre 1 et 4 h.

Le modèle généré est analysé pour déterminer les valeurs optimales des conditions dans lesquelles la synthèse donne un charbon actif avec une adsorption maximale du bleu de méthylène.

5. Etude de l'adsorption sur le charbon actif optimal

Le charbon actif produit est caractérisé par la détermination de la composition élémentaire et le taux de cendre à 1000°C (Ahmed 2012). L'analyse FTIR est utilisée pour connaître les fonctions de surface, ainsi que l'analyse morphologique par DRX et l'analyse structurale par microscopie électronique à balayage MEB. La surface spécifique BET et la distribution de taille des pores sont aussi évaluées, de même, le point de charge nulle est mesuré selon la méthode décrite par Parahas et al (Prahaz 2008). (Annexe A)

Le charbon actif optimal est ensuite utilisé pour réaliser le traitement par adsorption en batch de deux colorants textiles, dans différentes conditions opératoires par une étude paramétrique.

5.1. Etude de l'adsorption batch des colorants textiles

Une solution mère de concentration de 1 g.l⁻¹ est préparée pour chacun des deux colorants, Bleu de Méthylène et le jaune S2FLR. Les paramètres ayant un effet sur le phénomène d'adsorption tels que le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale du colorant, et la température sont étudiés.

L'effet du temps de contact : les conditions opératoires constantes (pH = 8, C_{colorant} = 50mg.l⁻¹, C_{adsorbant} = 1 g.l⁻¹, T=25°C) pour un temps de contact allant de 5 à 300 min.

L'effet de la concentration initiale du colorant : la concentration est variée entre 50 et 900 mg.l⁻¹ en fixant les paramètres opératoires (t_{contact} = 2 h, pH = 8, C_{adsorbant} = 1 g.l⁻¹, T = 25°C).

L'effet de la température : l'intervalle balayé est de 20 à 50°C dans les conditions constantes qui sont (t_{contact} = 2 h, pH = 8, C_{adsorbant} = 1 g.l⁻¹, C_{colorant} = 50 mg.l⁻¹).

L'effet du pH : en ajustant le pH initial de la solution entre 2,2 et 12 par l'ajout de solution NaOH ou HCl de concentration de 0,1M dans les conditions opératoires constantes ($t_{\text{contact}} = 2 \text{ h}$, $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$, $C_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).

L'influence de ces paramètres est quantifiée par la mesure de la quantité de colorant adsorbé à la fin du traitement. La solution traitée est passée dans une centrifugeuse (UNIVERSAL centrifuge 320R) pendant 20 min à une vitesse de 400 tr.min^{-1} . Le surnageant est récupéré puis analysé par spectroscope UV-Vis à double fuseau (UV/Vis SAFAS MONACO SP 2000) à une longueur d'onde constante égale à la longueur d'onde d'absorption maximale des deux colorants, pour déterminer la concentration résiduelle. Le taux d'adsorption et la quantité adsorbée sont calculés respectivement par les équations (III. 1 et III. 2).

$$\% \text{colorant éliminé} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad \text{Equation III. 1}$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Equation III. 2}$$

Où

C_0 est la concentration initiale du colorant en (mg.l^{-1}), C_e est la concentration du colorant à l'équilibre en (mg.l^{-1}), Q_e est la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant en (mg.g^{-1}), V est le volume de la solution (l) et m est la quantité d'adsorbant initialement ajoutée en (g)

5.2. Etude de l'adsorption de l'effluent textile réel sur charbon actif

Une analyse approfondie de l'adsorption sur charbon actif a été réalisée sur l'effluent textile de l'unité COTITEX Batna. L'étude paramétrique a permis de trouver les conditions opératoires les plus influents sur la baisse de la DCO après traitement de l'effluent. En plus du temps de contact, les paramètres dont l'effet est étudié au cours du temps sont le pH initial de l'effluent, la quantité d'adsorbant ajoutée, la température et la vitesse d'agitation ainsi que l'effet de la dilution de l'effluent brut sur la baisse de la DCO après adsorption.

L'effet de la masse d'adsorbant : des quantités variables d'adsorbant ajoutés allant de 1 jusqu'à 3 grammes par litre d'effluent à traiter, cependant les autres paramètres sont maintenus constants (température de 25°C , vitesse d'agitation de 300 tr.min^{-1} et à pH libre = 10,7).

Effet du pH de l'effluent : est ajusté aux niveaux désirés de 3 à 11 en utilisant des solutions d'acide sulfurique ou le dioxyde de sodium (0,01M). Les autres conditions opératoires sont maintenues constantes (température de 25°C , vitesse d'agitation de 300 tr.min^{-1} et quantité d'adsorbant de 1 g.l^{-1}).

Effet de la température : à pH libre de l'effluent brut, vitesse d'agitation de 300 tr.min^{-1} et quantité d'adsorbant de 1 g.l^{-1} , les températures sont de (20, 30 et 50°C).

Effet de la vitesse d'agitation : varie à (200, 300 et 400 tr.min⁻¹) en fixant les autres conditions opératoires à (Température de 25°C, pH =10,7, Dose en adsorbant=1g.l⁻¹).

Effet de la concentration de l'effluent en polluants : est un facteur déterminant dans l'efficacité du traitement. L'effluent brut est dilué 2, 5 et 10 fois. La DCO est suivie dans le temps pour chaque dilution dans les mêmes conditions (température 25°C, pH libre, vitesse d'agitation 300 tr.min⁻¹, quantité d'adsorbant ajoutée 1 g.l⁻¹).

5.3. Optimisation des paramètres opératoires d'adsorption par le plan d'expérience

Après avoir déterminé les paramètres opératoires les plus influents sur l'efficacité d'adsorption appliquée à l'effluent industriel, un plan d'optimisation par la méthode des plans d'expérience a été établi en prenant en compte les paramètres suivants :

- (A) le pH initial de l'effluent
- (B) la quantité d'adsorbant par litre d'effluent traité
- (C) la température opérationnelle.

La réponse à considérer est de minimiser la DCO de l'eau après traitement. La matrice de Doehlert (Annexe B) avec une analyse des surfaces de réponse est constituée de 13 tests uniformément distribués dans le domaine d'étude donné dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 Limites des paramètres opératoires dans le plan de surface de réponse

Facteurs	pH initial (A)	Quantité d'adsorbant (B)	Température (C)
Unité	-	g.l ⁻¹ d'eau	K
Limite supérieure (+1)	12	3	323
Limite inférieure (-1)	2	1	293
Centre (0)	7	2	308
Pas	2,5	0,288	13

L'effet des paramètres opératoires sur l'élimination de la DCO de l'eau après traitement est représenté par un modèle mathématique validé par l'analyse ANOVA. Le logiciel JMP 11.0.0 est utilisé pour le traitement des données et l'analyse des résultats ainsi que la représentation graphique des surfaces de réponse en trois dimensions (SAS 2018).

6. Synthèse des membranes en céramique

L'étude de la filtration membranaire passe par trois (03) étapes principales, à savoir : l'élaboration des supports en céramique, le dépôt de la couche filtrante, et les tests de performance de la membrane dans le traitement de deux effluents industriels, textile et pétrolier.

6.1. Optimisation de la synthèse des supports céramiques

6.1.1. Tests préliminaires

Les tests préliminaires de synthèse des supports céramiques à partir de l'argile brute en utilisant l'amidon comme agent de porosité, le plastifiant l'amidon pré-gélifié et le liant méthyl-cellulose. Deux pâtes en céramique sont préparées avec et sans amidon avec des proportions massiques données dans le Tableau III. 3. Après vieillissement, Les pâtes céramiques sont extrudées pour donner des supports tubulaires creux.

Tableau III. 3 Composition préliminaire de la pâte des supports

	Solide pulvérisé (Fractions massiques)				Solvant
	Argile brut	Amidon	Amijel	Methocel	Eau
Pâte 1	0,68	0,16	0,08	0,08	350 ml.kg ⁻¹
Pâte 2	0,84	0	0,08	0,08	

Les supports synthétisés à partir des deux pâtes sont frittés à différentes températures allant de 750°C à 1200°C. La perméabilité à l'eau et la résistance mécanique de flexion à trois points sont mesurées.

L'optimisation de la composition de la pâte et la température de frittage est réalisée, en appliquant un plan de mélange sur les proportions massiques des différents constituants de la pâte. Le sable récupéré de la plage de Boumerdès, est utilisé pour augmenter la perméabilité des supports céramiques (Aloulou 2017).

6.1.2. Optimisation de la composition de la pâte des supports par le plan des mélanges

L'optimisation de la composition initiale de la pâte céramique est obtenue par la méthode du plan des mélanges suivant la matrice d'un plan D-Optimal à cinq (05) constituants de mélange. Les réponses à maximiser sont la résistance mécanique et la porosité des supports élaborés. Les limites hautes et basses des constituants du mélange sont définies pour respecter les deux règles de mélanges décrites par les équations (III. 3 et III. 4)(Goupy 2001)

$$U_i - L_i \leq \sum U_i - 1 \quad \text{Equation III. 3}$$

$$U_i - L_i \leq 1 - \sum L_i \quad \text{Equation III. 4}$$

Où :

U_i et L_i sont respectivement la limite haute est la limite basse de la composition du constituant.

Les limites des compositions pour les différents constituants dans le mélange de la pâte céramique sont illustrées dans le Tableau (III. 4).

Les pièces céramiques élaborées, en formes d'éprouvettes rectangulaires planes (épaisseur=4mm, largeur =20mm, Longueur=70mm), sont frittées à une température finale optimisée en se basant sur

l'analyse thermogravimétrique ainsi que les tests préliminaires de l'effet de la température sur la perméabilité à l'eau. Le traitement thermique est réalisé suivant un programme de chauffe à une température finale de 950°C (Figure III. 3).

Tableau III. 4 Limites hautes et basses en fraction massiques des constituants du mélange

Constituant du mélange	Limite basse L_i	Limite haute U_i
Argile	0,3	0,76
Sable	0,2	0,66
Amidon pré-gélinifié	0,02	0,08
Méthyle cellulose	0,02	0,08
Amidon	0	0,16

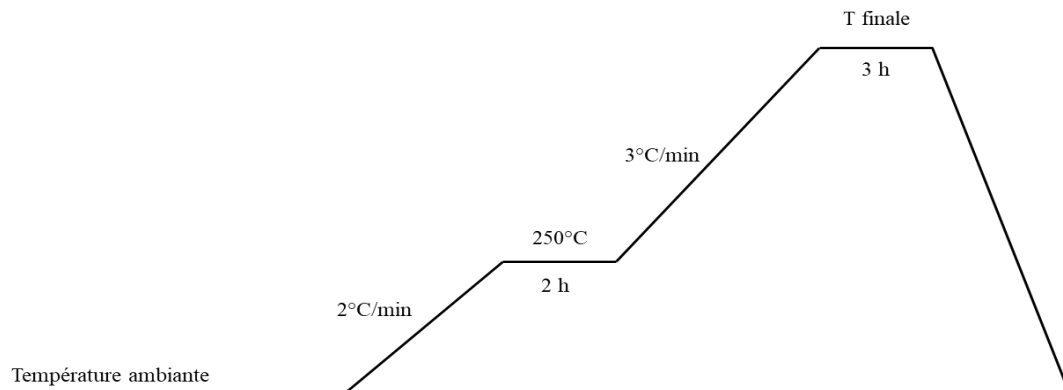


Figure III. 3 Programme de frittage des supports céramiques

Les pièces sont caractérisées par la mesure de la porosité et de la résistance de flexion. Les résultats sont injectés dans la matrice du plan de mélange (D-Optimal) et sont mathématiquement modélisés en fonction de la composition de la pâte, qui est optimisée de façon à avoir des pièces céramiques poreuses et résistantes. Dans les conditions de composition optimales, une pâte céramique a été préparée et extrudée sous forme tubulaire après 24h de vieillissement (Photo III. 4).



Photo III. 4 Extrudeuse verticale pneumatique des tubes creux

Les supports ont subi un test de perméabilité à l'eau propre sur une installation pilote de filtration tangentielle en continue Figure III. 5. La variation du flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire appliquée est aussi mesurée.



Figure III. 5 Installation pilote de filtration tangentielle et recueil du perméat

La pression transmembranaire appliquée est variée à l'aide d'un compresseur à air de 0 à 4 bars. Une durée de 15 min est prise pour la stabilité d'écoulement avant de mesurer le débit du perméat récupéré à chaque pression. Les valeurs des débits sont utilisées pour le calcul de la perméabilité moyenne à l'eau pure du support suivant la formule :

$$Pr = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{J_i}{TPM_i}}{\frac{\sum_{i=1}^n TPM_i}{n}}$$

Equation III. 5

Où :

P_r est la perméabilité exprimée en $\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. P_{TM} est la pression transmembranaire en bar, et J_i le flux de perméat à la $P_{TM} i$, exprimé en $\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

6.2. Préparation de la barbotine et dépôt de la couche de filtration

La composition de l'engobe (la barbotine) contient principalement la base (argile) le solvant (eau) et l'additif organique (Alcool Polyvinylique APV ALCOTEX 88/8) qui joue le rôle de colle et d'épaississant. L'APV est ajouté sous forme de solution aqueuse à 15% en masse. L'argile est initialement dissoute dans une quantité d'eau agitée à faible vitesse de 200 rpm, ensuite la solution d'APV est ajoutée à une vitesse d'agitation de 400 rpm pendant 20min. La solution préparée est introduite dans un bain d'ultrason pendant 20min pour assurer l'homogénéité et la défloculation de la poudre dans la solution aqueuse.

La composition de la barbotine n'est pas constante, elle varie avec les proportions des constituants dans le mélange de base selon la taille des particules d'argile. Deux calibres de taille des particules de l'argile 63 et 40 μm ont été testés, pour évaluer l'effet de ce paramètre sur la qualité du dépôt de la couche et les performances du filtre élaboré. Ces filtres sont analysés par microscopie électronique. Le Tableau III. 5 donne la composition de référence de la barbotine suivant la taille des particules.

Tableau III. 5 Composition massique de la barbotine en fonction des tailles des particules

Taille des particules	Argile (%masse)	APV Solution aqueuse à 15% en masse (%masse)	Eau (%masse)
63 μm	6	30	64
40 μm	4		66
40 μm +TiO ₂ nanoparticules (NP)	4 dont 50% TiO ₂ NP		

La peau de la membrane est déposée à l'intérieur du support par la méthode slip-casting, suivant la technique de dépôts couche par couche (Layer by Layer «LbL»). Le support, disposé verticalement et bouché de l'extrémité inférieure, est rempli de la partie supérieure (Figure III. 6). Une fois le temps d'engobage d'une minute est écoulé, la vidange est effectuée par la partie inférieure. Cette opération est répétée quatre (04) fois avec séchage intermittent à l'air libre.

Les membranes sont traitées thermiquement suivant le programme de chauffage à une température maximale de 750°C (Figure III. 7).



Figure III. 6 Dépôt de la membrane

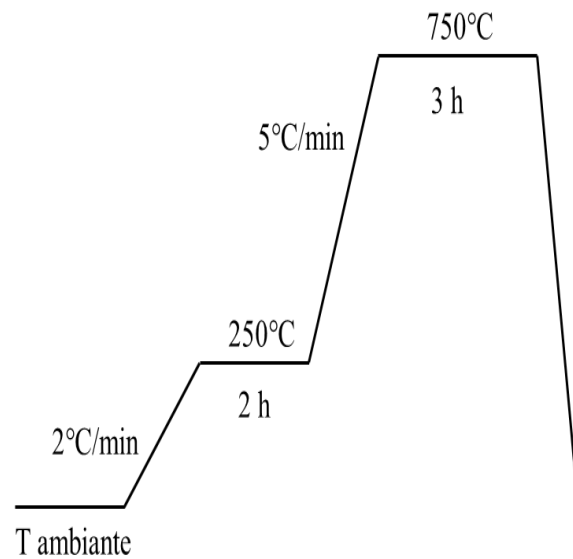


Figure III. 7 Programme de chauffage

6.3. Caractérisation de la membrane optimale

Les tests de perméabilité à l'eau du filtre sont effectués pour déterminer le flux de perméat correspondant à chaque pression transmembranaire et déterminer aussi le domaine de filtration.

Le taux de rétention R d'une molécule de référence est calculé à partir de la mesure de la concentration initiale C_0 et celle du perméat C_p à partir de l'équation (III. 6).

$$\%R = 100 * \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \quad \text{Equation III. 6}$$

R_m (m^{-1}) la résistance hydraulique intrinsèque de la membrane est estimée par l'équation III. 7 en fonction de la pression transmembranaire (PTM), la viscosité dynamique de l'eau (μ) en (Pa.s) et le flux du perméat récupéré (J_w).

$$R_m = \frac{PTM}{\mu J_w} \quad \text{Equation III. 7}$$

Pour étudier la stabilité chimique de la membrane, deux pièces céramiques de masse connue sont immergées dans deux solutions de NaOH à 15% en masse et HCl à 30% en masse, et la variation de masse de chacune des pièces céramiques est suivie durant 72h.

6.4. Application de la membrane de filtration dans le traitement de l'effluent textile

La membrane optimisée a été utilisée pour le traitement de l'effluent réel textile. Les performances de filtration ont été étudiées à la température ambiante avec une vitesse d'écoulement constante. Les tests de filtration ont été réalisés à des pressions transmembranaires (PTM) inférieures à 3 bars. Le choix des pressions opératoires est limité par la force maximale de rupture des supports céramiques.

En plus de la mesure du flux de perméation, les performances de la membrane sont contrôlées en mesurant le taux de rétention des différents polluants, en termes de turbidité, DCO, et couleur.

7. Traitement des effluents textile et pétrolier par le procédé hybride optimisé

Après avoir déterminé les conditions optimales de traitement dans chaque séquence du procédé, un test de traitement est lancé pour les deux effluents industriels (l'effluent textile de l'unité de COTITEX Batna et l'effluent de l'unité de déshuilage de TFT Sonatrach). Les paramètres indicateurs de pollution dans les deux cas sont mesurés avant et après traitement.

8. Conclusion

Deux rejets industriels sont choisis à savoir le rejet textile de COTITEX Batna et le rejet pétrolier de TFT de Sonatrach. Pour le rejet textile, les conditions de prétraitement coagulation-floculation déjà existant à COTITEX sont optimisées.

La synthèse du charbon actif à base de déchets botaniques (pommes de cypress) est réalisée suivant la méthode chimique d'activation. Les niveaux de chaque paramètre sont indispensables à la construction du plan factoriel à appliquer pour trouver les conditions optimales de synthèse du charbon actif. Ce dernier est caractérisé par les différentes techniques d'analyses des matériaux.

La méthode des surfaces de réponses selon le plan de Doehlert a permis de délimiter les conditions optimales de l'adsorption sur charbon actif optimal réalisée sur les deux effluents industriels.

Des supports membranaires sont élaborés à base d'un mélange d'argile brute et de sable Algérien. Des tests préliminaires ont conduit à la sélection des intervalles des teneurs de chaque constituant dans le mélange pour construire le plan D-optimal. Les supports optimaux sont caractérisés pour identifier leur résistance mécanique et la perméabilité. La peau de la membrane d'ultrafiltration, qui est un mélange d'oxyde de titane et d'argile, est engobée à l'intérieur des supports par la technique couche par couche « LbL », caractérisée par MEB, perméabilité à l'eau et la résistance hydraulique intrinsèque.

9. Références

Achour, S. G., N (2005). "Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques." LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828(4).

Ahmed, M. J. S. K. D. (2012). "Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons." Fluid Phase Equilibria **317**: 9-14.

Aloulou, H. H. B., Raja Ben Amar, Sabeur Khemakhem (2017). "New ceramic microfiltration membrane from Tunisian natural sand: application for tangential wastewater treatment." Desalination and Water Treatment(78): 41-48.

EPA, U. E. P. A. (2013). wastewater sampling, operating procedure.

Goupy, J. (2001). Plans d'expériences : les mélanges.

Kaouah, F. S. B., T. Berrama, M. Trari, Z. Bendjama. (2013). "Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. ." Journal of Cleaner Production (54).

Khellouf, M. R. C., Z.Salem, M. Khodja, D. Zeriri. (2018). "Optimization of preparation and application of activated carbon derived from cypress cones. ." Algerian J. Env. Sc. Technology **2(1)**: 01-13.

Konieczna, K. D. S., Michał Bodzek (2006). "Efficiency of the hybrid coagulation–ultrafiltration water treatment process with the use of immersed hollow-fiber membranes." Desalination **198**: 102-110.

NIH, N. L. o. M. (2019). "PUBChem, National Center for Biotechnology Information."

Prahas, D. Y. K., N. Indraswati, S. Ismadji, (2008). "Activated carbon from jack fruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization." Chemical Engineering Journal (140).

Rodier, J. e. c. (2005). L'analyse de l'eau. Paris, DUNOD.

SAS, I. (2018). "https://www.imp.com/fr_fr/software.html."

Chapitre IV

Résultats et discussions

1. Introduction

Des quantités importantes d'eau polluée sont rejetées par les unités de production textile et les activités pétrolières en Algérie, nécessitant une contribution pour le traitement et la valorisation locale de ces eaux. On propose un traitement hybride couplant la coagulation floculation à l'adsorption sur charbon actif et la filtration membranaire sur des filtres en céramique, dont les étapes de synthèse et de caractérisation des matériaux, ainsi que les conditions opératoires ont été optimisées. Ce chapitre est consacré à la présentation, la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux.

2. Caractérisation et analyses des effluents et matières premières

2.1. Analyse des effluents industriels

L'effluent de l'unité de production des textile COTITEX de Batna est récupéré à la sortie de l'unité au niveau du bassin d'homogénéisation des effluents. Cette eau contient en plus des colorants textiles de teinture et d'impression, des surfactants et des additifs de finissage de nature basique et acide.

L'effluent de l'activité pétrolière de l'unité de déshuilage de la région TFT d'Illizi est récupéré avant l'entrée au borbier des rejets aqueux.

Les analyses des paramètres de pollution pour les deux effluents sont menées selon les méthodes décrites dans l'annexe A, dont les résultats sont présentés dans le Tableau IV.1. L'effluent textile est très basique ($\text{pH} = 10,7$) alors que l'effluent pétrolier est légèrement acide ($\text{pH} = 6,5$). L'effluent textile est très concentré en chlorures résultant des quantités de sels ajoutées durant l'étape de mercerisage dans le procédé de fabrication des files textiles. On constate également que les paramètres DCO, COT et conductivité électrique sont trop élevés dans l'effluent pétrolier à cause de l'existence des traces d'hydrocarbures, qui sont des molécules principalement organiques et oxydables.

Les teneurs en métaux lourds dans les deux effluents sont données dans le Tableau IV. 2, où les teneurs dans l'effluent textile sont faibles à non-dosables. L'unité COTITEX utilise deux types de colorants synthétiques de type Bezathren de cuve et Bemacron dispersé, fournis par CHT BEZEMA qui déclare une teneur nulle en métaux lourds dans la gamme des colorants. Dans l'effluent pétrolier, la teneur en fer et manganèse est élevée causée probablement par la corrosion des conduites de transport.

Tableau IV. 1 Caractéristiques physicochimiques des effluents

Paramètre	Effluent textile à la sortie de l'unité	Effluent pétrolier à la sortie de la station de déshuilage	Norme Algérienne des rejets (JORA 2006)
pH	10,7	6,5	6,5-8,5
Couleur (PtCo unit)	441	-	-
COT (mg.l ⁻¹)	345,5	1299	-
CE (mS.cm ⁻¹)	4,96	95,3	3
DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	919	5650	120-130
DBO ₅ (mgO ₂ .l ⁻¹)	141	56,5	35-40
MES (mg.l ⁻¹)	122	1648	35-40
Turbidité (FAU)	167	1863	-
Chlore (mg.l ⁻¹)	1529,6	9	5-7

Tableau IV. 2 Teneur en métaux lourds des effluents

Métaux lourds (µg/l)	Effluent textile	Effluent pétrolier	Norme Algérienne des rejets industriels (JORA 2006)
Cd	1,199	0,4768	200-250
Cr	1,409	0,358	500-750
Cu	1,909	0,9478	500-1000
Mn	0,057	75820	1000-1500
Zn	8,178	1	3000-5000
Ni	4,210	0,0075	500-750
Pb	Sous le seuil de détection	4,844	500-750
Fe		2458	3000-5000

2.2. Analyse du précurseur du charbon actif

Les résultats de la composition élémentaire ont montrés une forte teneur en carbone 52,46%, Une composition respective en hydrogène et oxygène de 7,33 et 37,58. Une faibles teneur en cendres mesurées à 2,63% cette composition est comparable aux matériaux lignocellulosiques (Ozhan 2014. ; Pezoti 2014.) cela fait des cônes de cyprès un bon précurseur pour charbon actif (Saygili 2015).

Le spectre d'analyse FTIR est donné dans la Figure IV.1, qui montre plusieurs pics d'absorption à différentes longueurs d'ondes, par exemple les pics localisés à 3009, 2850 et 1890 cm^{-1} correspondants respectivement aux groupements aromatiques, aliphatiques et structures esters. On note aussi deux pics localisés à 1516 cm^{-1} et 1167 cm^{-1} reliés par ordre à la vibration C=C et l'élongation C-O-H. La présence de ces pics d'adsorption est expliquée par la forte teneur en produits organiques volatils.

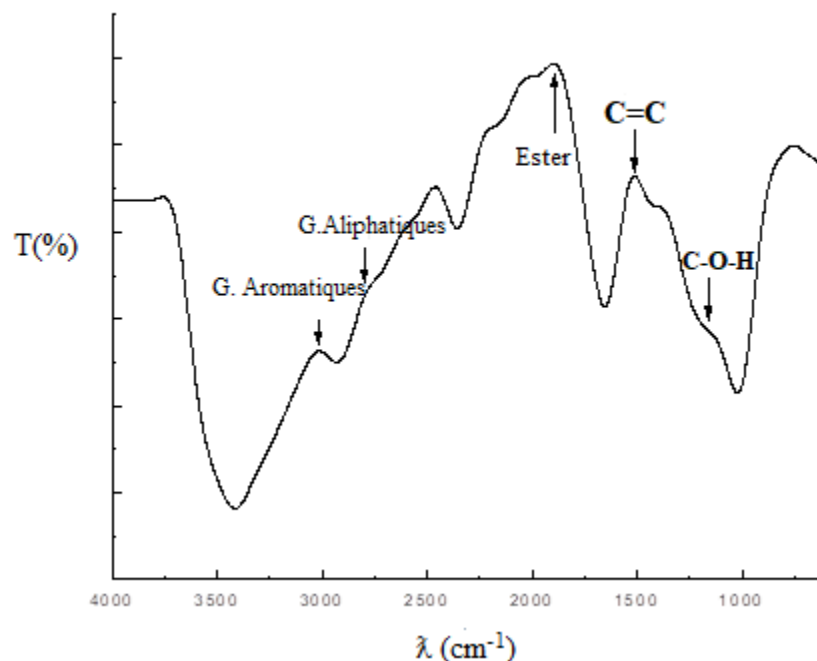


Figure IV. 1 Spectre FT-IR du précurseur

3. Optimisation du traitement par coagulation floculation (C/F)

3.1. Effet du pH initial

L'effet du pH initial d'eau polluée est suivi par la mesure de la DCO, turbidité et couleur de l'eau traitée. D'après les résultats de la Figure IV. 2, on note une forte diminution des trois paramètres mesurés pour un pH initial basique. Des résultats de travaux ultérieures (Zhou 2008) ont montré que l'efficacité de la coagulation par le sel d'aluminium devient plus importante à des pH supérieurs à 7. Nos résultats donnent des pH plus importants de l'ordre de 10 à 12, cela est expliqué par la présence d'autres phénomènes de complexation et de précipitation au cours du processus de coagulation surtout qu'un précipité s'est formé avec l'ajout du NaOH durant la phase d'ajustement de pH.

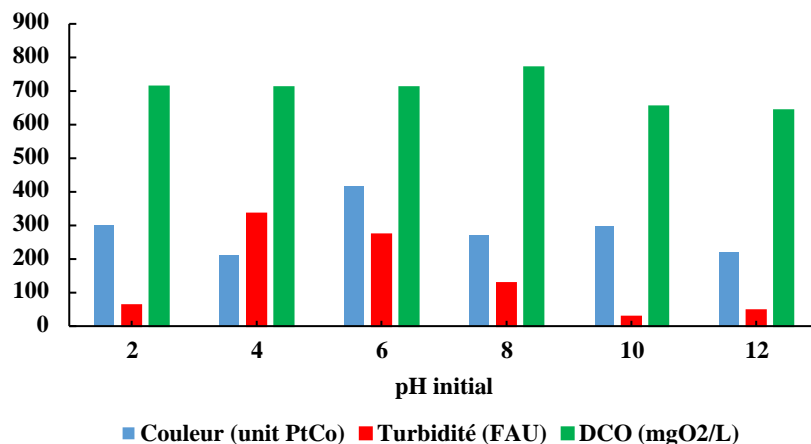


Figure IV. 2 Effet du pH initial de l'effluent textile dans les conditions de : (Température = 23°C, $V_{agitation}=200 \text{ tr.min}^{-1}$, $t = 1\text{min}$, Dose en coagulant= 1 g.l⁻¹)

3.2. Effet de la dose en coagulant

Plusieurs recherches ont été publiées sur l'effet de la dose en coagulant notamment le sulfate d'aluminium (Naceradska 2019). La conclusion principale de leurs travaux est que la dose en coagulant ne doit pas dépasser une certaine valeur pour ne pas inverser le signe de la charge des colloïdes. L'effet de la concentration en coagulant à ajouter à l'effluent textile est étudiée en suivant la variation de la turbidité et la couleur de l'eau traitée. La dose en coagulant de 1 à 4 g.l⁻¹ augmente la turbidité, par contre la couleur ne suit pas une tendance particulière (Figure IV.3) (Meltem 2010). A partir de ces résultats il est donc recommandé de travailler avec une dose en coagulant égale à 1g.l⁻¹ pour avoir la meilleure dépollution sans inverser les charges de colloïdes présents dans cet effluent.

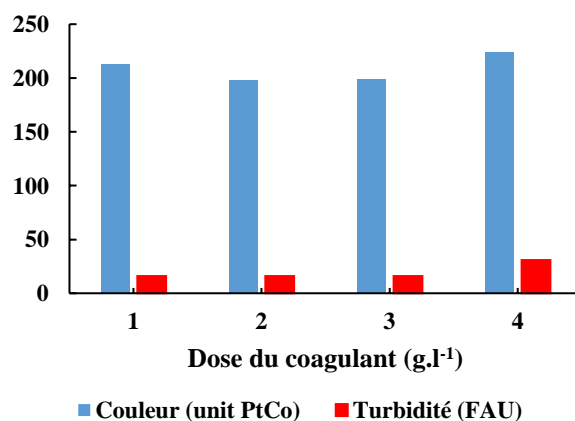


Figure IV. 3 Effet de la dose en coagulant sur le traitement de l'effluent textile dans les conditions : (Température = 23°C, $V_{agitation}=200 \text{ tpm.min}^{-1}$, $t = 1\text{min}$, pH = 10,7)

3.3. Effet du temps d'agitation

Le temps d'agitation dans un procédé de coagulation-floculation est l'un des paramètres clés à optimiser pour ne pas détruire les floccs formés, et permettre le processus de neutralisation de charge. Un intervalle allant d'une à quatre minutes d'agitation est balayé pour enregistrer l'effet de ce paramètre sur la variation de la couleur et la turbidité d'eau traitée (Figure IV.4). Le niveau le plus bas en turbidité est obtenu à une minute d'agitation (Naceradska 2019).

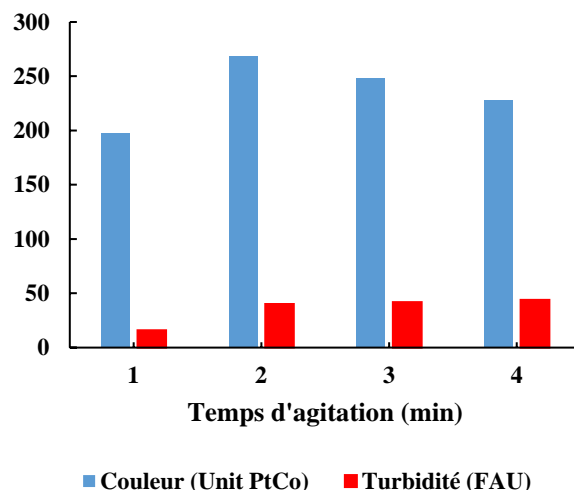


Figure IV. 4 Effet du temps d'agitation sur le traitement de l'effluent textile dans les conditions : (Température = 23°C, $V_{agitation}=200 \text{ tr.min}^{-1}$, Dose en coagulant= 1 g.l⁻¹, pH = 10,7)

3.4. Essai de la coagulation dans les conditions optimales

Un test de traitement par Coagulation-Floculation des effluents textile et pétrolier a été effectué dans les conditions opératoires optimales indiquées dans le Tableau IV. 3. Après traitement, les valeurs des indicateurs de pollutions des deux effluents sont regroupées dans le Tableau IV.4. Pour l'effluent textile, une décoloration partielle est clairement remarquée avec une efficacité de plus de 55%. Il est à noter également la baisse de turbidité et des matières en suspension ainsi que la conductivité électrique avec une efficacité respective de 90%, 82% et 83%. Les autres paramètres ont maintenu leurs valeurs initiales tels que la DCO, COT, cations Ca²⁺ et anions Cl⁻.

On constate une forte amélioration dans les indicateurs de pollution après traitement de l'effluent pétrolier par Coagulation-Floculation, notamment la DCO qui diminue de 1/3, le COT dont la valeur est cinq (05) fois inférieure à la valeur initiale, avec une concentration en chlorure qui atteint 1 mg.l⁻¹.

Tableau IV. 3 Paramètres opératoires optimaux du traitement par C/F

Concentration en coagulant $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L d'eau)	1000
pH Initial	12
Temps d'agitation (min)	1

Tableau IV. 4 Analyse physicochimique après traitement par C/F

Paramètre	Effluent textile		Effluent pétrolier	
	Avant C/F	Après C/F	Avant C/F	Après C/F
pH	10,7	12	6,5	12
Couleur (PtCo)	441	198	-	-
COT (mg.l ⁻¹)	345,5	280,6	1299	237,5
CE (mS.cm ⁻¹)	4,96	0,835	95,3	0,058
DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	919	762	5650	3980
MES (mg.l ⁻¹)	122	22	1648	158
Turbidité (FAU)	167	16	1863	179
Cl ⁻ (mg.l ⁻¹)	1529,6	1344.53	9	1

4. Optimisation de la synthèse et caractérisation du charbon actif

4.1. Optimisation de la synthèse du charbon actif

Le plan d'expérience suivant un plan factoriel complet de quatre (04) facteurs à deux (02) niveaux est appliqué pour optimiser les différents paramètres de synthèse du charbon actif. Le Tableau IV.5 donne la matrice qui comporte seize (16) essais doublés plus un (01) essai central de vérification.

(A) représente le taux d'imprégnation du précurseur dans l'agent d'activation (R)

(B) est la période d'imprégnation (t_a)

(C) la température de carbonisation (T)

(D) le temps de carbonisation (t_{car}).

Un nombre de 34 charbons actifs ont été préparés dans les conditions opératoires délimitées dans chaque essai de la matrice. La réponse (Y) correspond au taux d'élimination du Blue de Méthylène (MB) en milieu aqueux.

Tableau IV. 5 Matrice du plan factoriel complet de la synthèse du charbon actif

Essai	Conditions codées	(A) R	(B) t_a (heure)	(C) T(K)	(D) t_{car} (heure)	Taux d'élimination MB %
1	----	1	2	673	1	70,27
2	----	1	2	673	1	70,50
3	----+	1	2	673	4	77,79
4	----+	1	2	673	4	76,73
5	---+-	1	2	873	1	84,25
6	---+-	1	2	873	1	87,07
7	---++	1	2	873	4	94,00
8	---++	1	2	873	4	97,53
9	--+-	1	5	673	1	77,79
10	--+-	1	5	673	1	84,48
11	--++	1	5	673	4	96,12
12	--++	1	5	673	4	98,35
13	-++-	1	5	873	1	88,24
14	-++-	1	5	873	1	91,06
15	-+++	1	5	873	4	97,17
16	-+++	1	5	873	4	97,29
17	+----	5	2	673	1	93,77
18	+----	5	2	673	1	95,06
19	+---+	5	2	673	4	77,20
20	+---+	5	2	673	4	80,49
21	+--+	5	2	873	1	73,91
22	+--+	5	2	873	1	74,61
23	+---+	5	2	873	4	87,30
24	+---+	5	2	873	4	85,89
25	++--	5	5	673	1	92,94
26	++--	5	5	673	1	89,42
27	+++	5	5	673	4	90,59
28	+++	5	5	673	4	93,77
29	+++-	5	5	873	1	94,59
30	+++-	5	5	873	1	82,72
31	++++	5	5	873	4	79,43
32	++++	5	5	873	4	70,27
Points centraux	0000	3	3,5	773	2,5	94,47
	0000	3	3,5	773	2,5	93,88

Le traitement des données de la matrice par le logiciel JMP8 a permis de déduire le modèle mathématique des résultats expérimentaux du taux d'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif (Equation IV.1).

$$y = 85.961 - 0.833A + 3.058B + 0.627C + 1.538D - 1.465AB - 4.659AC - 2.045BC - 3.543AD - 0.179BD + 0.488CD$$

Equation IV. 1

L'analyse statistique de la robustesse et la fiabilité du modèle mathématique est effectuée en premier lieu par l'examen de la Figure IV.5 qui donne les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0,69, qui n'est pas suffisamment élevé pour juger de la validité de ce modèle. Le deuxième aspect statistique est l'analyse ANOVA (Tableau IV.6). Les valeurs des carrés moyens relatifs au modèle et aux erreurs expérimentales ne sont pas du même ordre de grandeur, ce qui indique une bonne signifiante statistique du modèle. En plus, la valeur de la probabilité de Fisher estimée à 0,0015 est nettement inférieure à 0,01, confirme que les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales sont d'origine statistique et non un hasard d'expérience. La Figure IV.6 représente les erreurs résiduelles en fonction des valeurs générées par le modèle qui ont une distribution aléatoire. Les résidus n'ont pas une tendance donc leur variance est constante, ce qui confère au modèle une forte signifiante statistique.

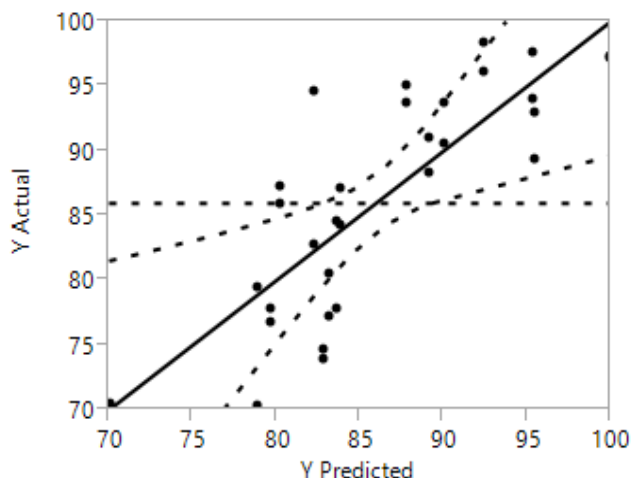


Figure IV. 5 Distribution des valeurs expérimentales et prédites du modèle de synthèse du charbon actif

Tableau IV. 6 Analyse ANOVA du modèle mathématique de synthèse du charbon actif

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport de Fisher
Modèle	10	1717,9908	171,799	4,6462
Erreur	21	776,5096	36,977	Prob F
C. Totale	31	2494,5004		0,0015*

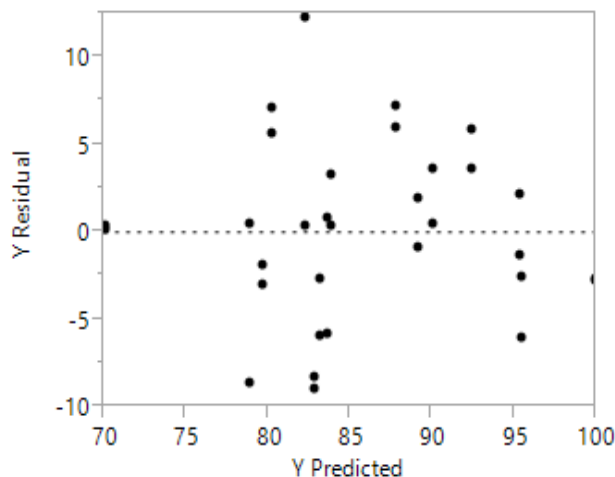


Figure IV. 6 Distribution des résidus en fonction des valeurs prédites de synthèse du charbon actif

L'analyse de l'influence de chaque paramètre de synthèse du charbon actif sur la réponse modélisée du taux d'élimination du bleu de méthylène est effectuée à travers la valeur de la probabilité «P-value».

Les paramètres les plus significatifs et qui ont la plus faible «P-value» sont la durée d'imprégnation (B), l'interaction entre la durée d'imprégnation (A) et la température de carbonisation (C) et la période de la carbonisation (D) avec des «P-value» de 0,0097, 0,0003 et 0,003 respectivement.

L'optimisation numérique de la fonction de désirabilité donne les conditions optimales de préparation du charbon actif pour un pourcentage maximum d'élimination du colorant (Tableau IV.7 et Figure IV.7). L'activation conventionnelle avec l'acide ortho-phosphorique H_3PO_4 a donné les valeurs du taux d'imprégnation et la température de carbonisation en accord avec les résultats rapportés dans la littérature pour différents précurseurs (Altenor 2009; Liu 2010), mais pour une période d'activation plus importante comparée à notre étude.

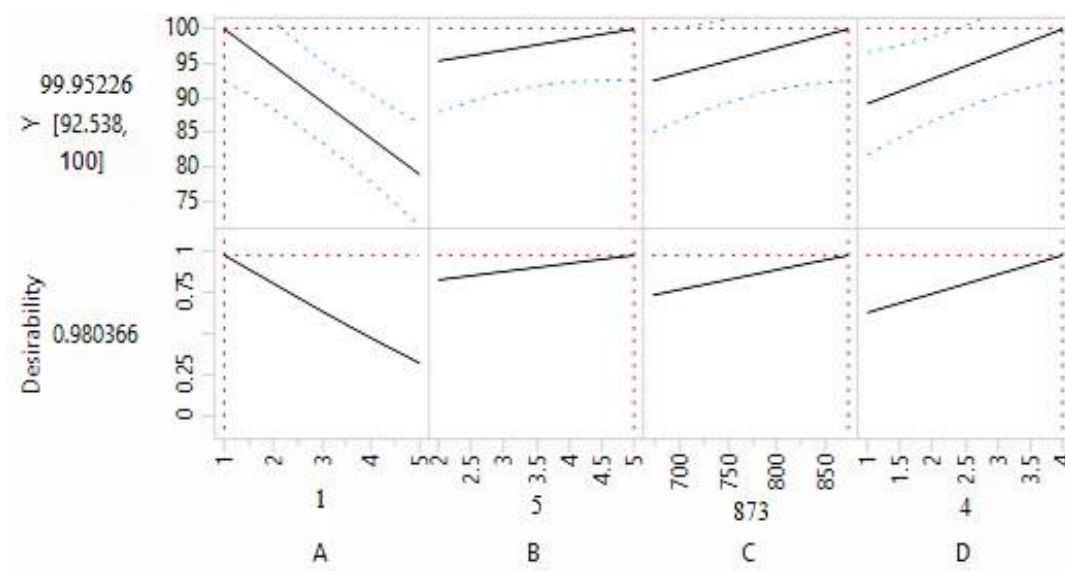


Figure IV. 7 Profil de prédiction à désirabilité maximale du modèle de synthèse du charbon actif

Un test de synthèses de charbon actif dans ces conditions optimales est effectué pour la confirmation de la justesse du modèle. Le pourcentage d'enlèvement du BM par le matériau obtenu est de 96,24%. Cette valeur est comprise dans l'intervalle de confiance du modèle généré.

Tableau IV. 7 Conditions optimales de préparation du charbon actif

Paramètre	Valeur optimale
Taux d'imprégnation (A)	1
Durée d'imprégnation (B)	5 heures
Température de carbonisation (C)	873K
Durée de carbonisation (D)	4 heures

4.2. Caractérisation du charbon actif optimal

Le charbon actif synthétisé dans les conditions optimales, est caractérisé par différentes méthodes physicochimiques.

4.2.1. Composition élémentaire

Le Tableau IV.8 donne l'analyse des compositions élémentaires du charbon actif en comparaison avec le précurseur brut « pommes de cyprès ». La forte teneur en carbone signifie que le degré de graphitisation est élevé. Les teneurs en hydrogène et oxygène ont diminué de 50% dans le charbon actif, ce qui montre la disparition des groupements fonctionnels existants dans le précurseur pendant le processus de carbonisation. La teneur en oxygène est aussi importante due à la présence des groupements acides et donc une surface polaire acide confirmée par les analyses de surface FTIR et le pH du point de charge nulle. Il est à noter que la composition du charbon actif est similaire à celle qui sont synthétisés à partir du Caroube (Güzel 2015) et des peaux des figes de barbarie (Pelaez-Cid 2016).

Tableau IV. 8 Composition élémentaire du charbon actif et du précurseur

	%C	%H	%N	%O	Réf.
Précurseur	52,46	7,33	2,63	37,58	Ce travail
Charbon actif	86,03	2,65	0,53	10,79	
Écorce de fige de Barbarie	36,42	5,78	0,06	57,74	(Pelaez-Cid 2016)
CA à base d'Écorce de fige de Barbarie	72,29	2,11	0,39	25,21	
Déchet industriel du caroube	45,92	5,08	0,96	47,91	(Güzel 2015)
CA à base du déchet industriel du caroube	67,48	3,26	1,82	27,28	

4.2.2. pH au point de charge nul

Le pH au point de charge zéro ou nulle «pH_{pzc}», correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle (Wibowo 2007). Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. A partir des

résultats de la Figure IV.8, le pH au point de charge nulle du charbon actif est fortement acide et égal à 3,81, attribué au traitement avec H_3PO_4 avant carbonisation et confirmé par la forte teneur en oxygène et l'existence des groupements acides, trouvée par l'analyse élémentaire. Un pH_{PZC} similaire a été trouvé pour un charbon actif traité avec HNO_3 (Faria 2004). De même, des charbons actifs à base de l'écorce et les fibres de noix de coco et traités au H_3PO_4 ont des pH_{PZC} acides (Phan 2006).

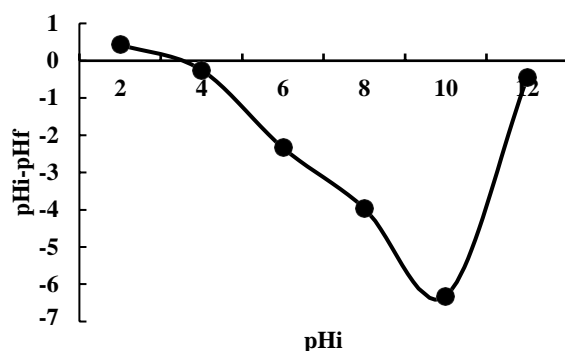


Figure IV. 8 pH au point de charge nulle du charbon actif

4.2.3. Taux de cendre

Le taux de cendre représente la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif synthétisé.

La méthode consiste à prendre un échantillon de 0,5g de charbon actif, à sécher dans une étuve à $100^{\circ}C$ pendant 24 heures, puis le mettre dans un creuset en céramique. Ce dernier est introduit dans un four à $1000^{\circ}C$ pendant 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, le creuset est pesé (Ahmed 2012).

Le taux de cendre (% C) est calculé par l'expression comme suit :

$$\%C = ((m_2 - m_3)/m_1) * 100 \quad \text{Equation IV. 2}$$

Où : m_1 est la masse initiale du CA utilisée en (g), m_2 la masse du creuset avant carbonisation en (g) et m_3 est la masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

Le taux de cendre du charbon actif optimal est de 5,7% relativement élevé par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature, qui varient de 0,37% à 3,7% avec des précurseurs différents dans les conditions de synthèse similaires (Pelaez-Cid 2016). Cette forte teneur en cendre est due à la nature de l'atmosphère non-inerte pendant le processus de carbonisation.

4.2.4. Analyse FTIR

Le spectre FTIR renseigne sur le type et la nature des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant et souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbé. La Figure IV.9 donne le spectre FTIR du charbon actif optimal, où la bande à 680 cm^{-1} indique l'existence des groupes aromatiques de C-H dans la structure. Le pic situé à 1055 cm^{-1} est assignée aux vibrations des cycles cyclohexane, et celui à 1650 cm^{-1} est reliée aux vibrations d'élongation de la double liaison C=C de la structure oléfinique (Tzong-Horng 2010). Le pic à 1865 cm^{-1} est attribué aux lactones d'anhydrides à deux bouts droits carbonyles (symétriques et asymétriques). Les bandes observées à 2400 cm^{-1} et 2934 cm^{-1} correspondent respectivement à O-C-O et à la vibration d'élongation du méthylène C-H dans les composés aliphatiques. La large bande d'absorption apparue à 3450 cm^{-1} 3600 et 3200 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction O-H présente dans les composés phénoliques, carboxyliques, alcools et l'eau adsorbée. La vibration d'élongation O-H est aussi caractéristique de la cellulose, pectine et lignine (Djilani 2012).

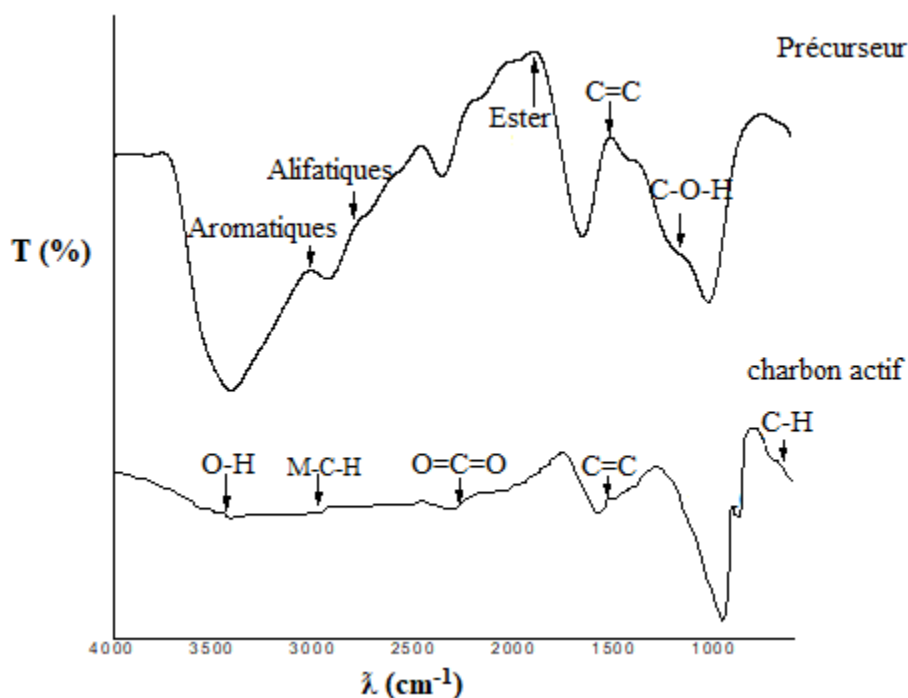


Figure IV. 9 Spectre de l'analyse FTIR du charbon actif optimal et du précurseur

4.2.5. Analyse morphologique et structurale

Le spectre de DRX du charbon actif illustré dans la Figure IV.10 permet d'analyser la nature cristalline du matériau. Deux larges pics apparaissent à des intensités différentes, l'un à un angle 2θ Thêta de 25 degrés représente le pic caractéristique et le second à 42 degrés. La largeur à mi-hauteur du pic préférentiel

($FWHM = 27,266$) est mesurée à partir du spectre DRX, pour calculer le diamètre moyen des particules du charbon actif (d) déterminé par l'équation IV.3,

$$d = 0,9 \times \lambda / [(FWHM) \times \cos \theta] \quad \text{Equation IV. 3}$$

Qualitativement, les pics larges dans le spectre suggèrent une nature amorphe du matériau confirmée par la valeur basse du diamètre moyen des particules de 0,976 nm. La structure amorphe de l'adsorbant est due au précurseur dérivé du déchet botanique (Saygili 2015).

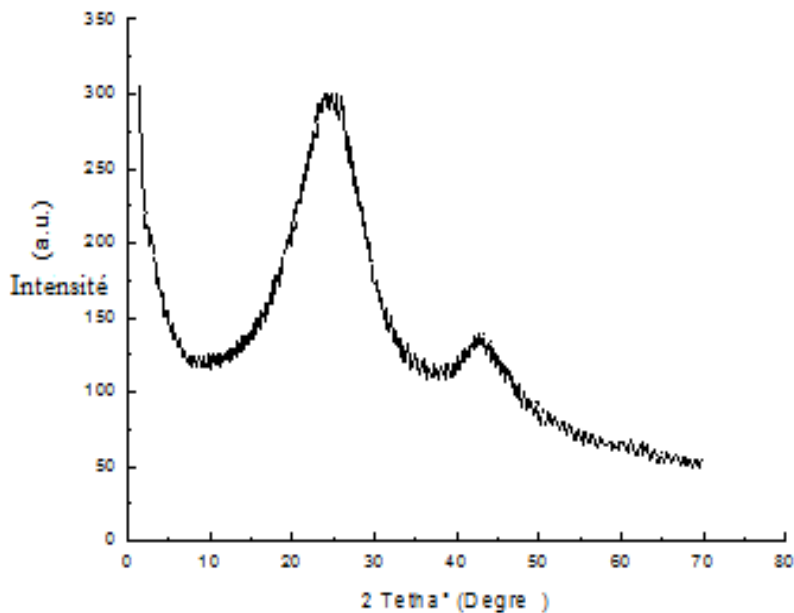


Figure IV. 10 Spectre d'analyse DR-X du charbon actif

La Figure IV.11 montre les images prises par microscopie électronique à balayage MEB du précurseur et du charbon actif. L'image du charbon actif révèle la formation des cavités de forme irrégulière et de dimension non-uniforme, comparée à celle du précurseur avant activation et calcination. Les pores sont formés pendant le traitement thermique, lors du départ des particules d' H_3PO_4 déposées à la surface du précurseur pendant l'activation chimique. La surface du charbon actif est rugueuse avec une surface spécifique importante.

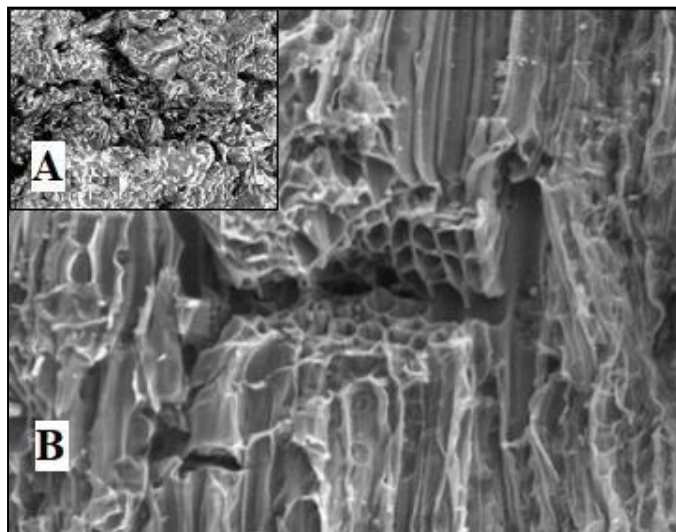


Figure IV. 11 Images MEB (1/5000 mag.) du précurseur (A) et du charbon actif (B)

La Figure IV.12 représente l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote N_2 sur le charbon actif, obtenue suivant la procédure expérimentale décrite dans l'Annexe A. Selon la classification de l'IUPAC, la forme de l'isotherme d'adsorption est de type I (Sing 1985). Elle est caractéristique des matériaux microporeux où le remplissage primaire se produit à une pression relative P/P_0 très faible (Jagtoyen 1998). Ce comportement est identique à celui des autres matériaux cellulosiques activés à l'acide orthophosphorique (Tzong-Horng 2010).

La surface spécifique et le volume poreux du charbon actif optimal sont déterminés par le modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller), selon la procédure expérimentale donnée dans l'Annexe A. La surface spécifique S_{BET} du charbon actif synthétisé est égale à $379,5117 \pm 2,3509 \text{ m}^2/\text{g}$ (W Qu 2019). La Figure IV.13 illustre la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. Le volume poreux total est estimé à $0,203 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une distribution de taille des pores étroite autour de 2,2 nm, cela indique que le matériau ne contient pas de micropores (Lynch 2001). Ces derniers sont des canaux pour la diffusion des molécules à l'intérieur des particules de l'adsorbant, donc le charbon actif est mesoporeux (Qu 2019).

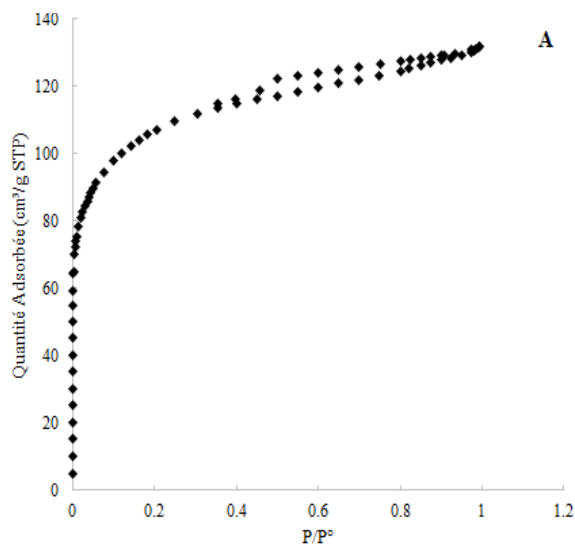


Figure IV. 12 Isotherme d'adsorption d'azote.

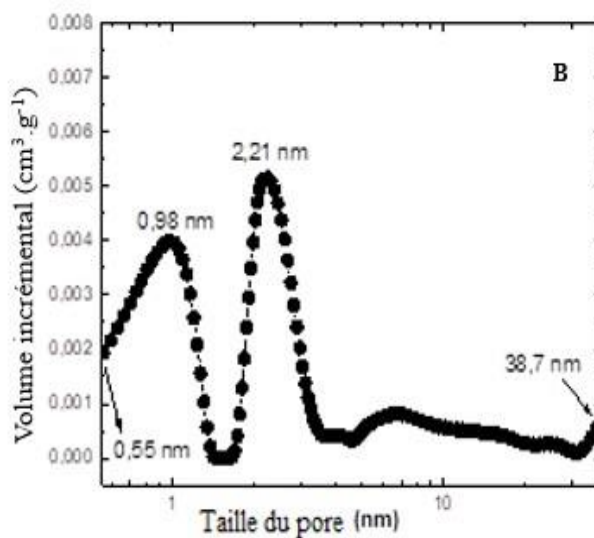


Figure IV. 13 Distribution de la taille des pores du charbon actif

5. Etude de l'adsorption des molécules de colorants modèles

Le charbon actif synthétisé est utilisé pour la dépollution des eaux usées. Avant de l'impliquer dans l'étape d'adsorption de l'effluent réel, il a été testé pour l'adsorption de deux colorants modèles à savoir le Bleu de Méthylène (BM) et le jaune S2RFL Bezathren (JB) présent dans la préparation des bains de teinture dans l'unité de production textile COTITEX et dans l'effluent textile à traiter.

L'influence des paramètres opératoires de l'adsorption en batch sur le charbon actif optimal des deux colorants en solution est expérimentalement examinée.

5.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact adsorbant/adsorbat est l'un des paramètres les plus influents dans le processus d'adsorption, mesuré pour chaque colorant adsorbé (Figure IV.14). Pour la solution du Bleu de Méthylène, l'équilibre est rapidement atteint après 20 min de contact et pendant une heure d'agitation la totalité du colorant est fixée par le charbon actif. Ces résultats sont aussi observés pour différents charbons actifs (Berrios 2012; Foo 2012) expliquant que l'adsorption implique des forces de valence avec partage d'électrons entre adsorbant et adsorbat. Le profil du pourcentage d'élimination du colorant avec le temps est pratiquement constant et suggère la formation possible d'une monocouche assurant la fixation des molécules du colorant sur la surface externe du charbon actif. Le même comportement a été noté pour l'adsorption du jaune S2RFL Bezathren, sauf que l'équilibre est plutôt long et est atteint après deux heures d'agitation. Une durée d'équilibre étendue expliquée par la nature dispersée du colorant Jaune S2RFL et

dont les particules colloïdales ont tendance à s'accumuler sur la surface des particules de l'adsorbant et se décanter par la suite (Gupta 2009).

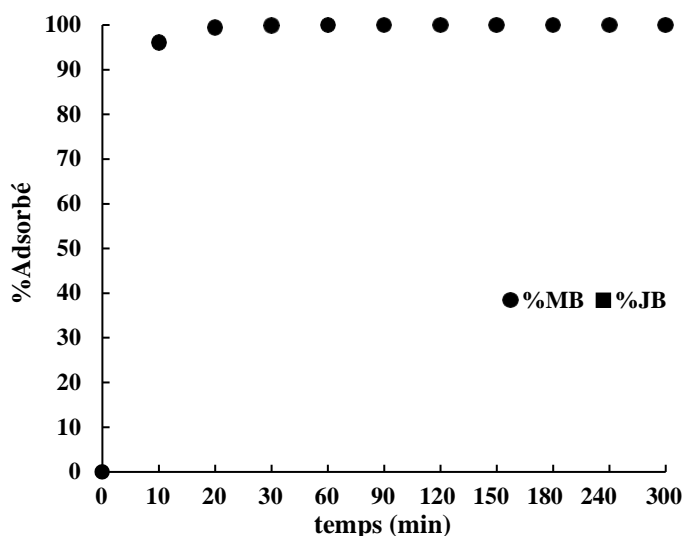


Figure IV. 14 Influence du temps de contact sur l'adsorption des colorants (pH = 8, $C_{\text{colorant}} = 50\text{mg.L}^{-1}$, $C_{\text{adsorbant}} = 1\text{g.L}^{-1}$, $T=25^{\circ}\text{C}$)

5.2. Effet de la concentration initiale

Des concentrations initiales des solutions des deux colorants étudiés de 50mg.L^{-1} à 900mg.L^{-1} sont testées et les résultats sont représentés dans la Figure IV.15. L'efficacité d'élimination des deux colorants diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. En effet, on note que la quantité adsorbée du Bleu de Méthylène (BM) est passée de 81mg.g^{-1} à 171mg.g^{-1} quand la concentration initiale en BM augmente de 50mg.L^{-1} à 200mg.L^{-1} , ce résultat est similaire à celui de l'adsorption du BM sur un matériaux mesoporeux dérivé des écorces du riz (Lin 2013). Au-delà de la concentration de 200mg.L^{-1} , On constate une nette diminution de la quantité de colorant adsorbé par gramme de charbon actif ajouté. Elle est dû à la saturation rapide des sites de la surface de l'adsorbant et l'augmentation des interactions entre les molécules du colorant par rapport aux interactions adsorbant/colorant et la création d'un encombrement stérique dans la solution aqueuse. Le même comportement est constaté pour l'adsorption du Jaune Bezathren (JB) à partir de la concentration initiale de 300mg.L^{-1} avec un pourcentage d'élimination moins important.

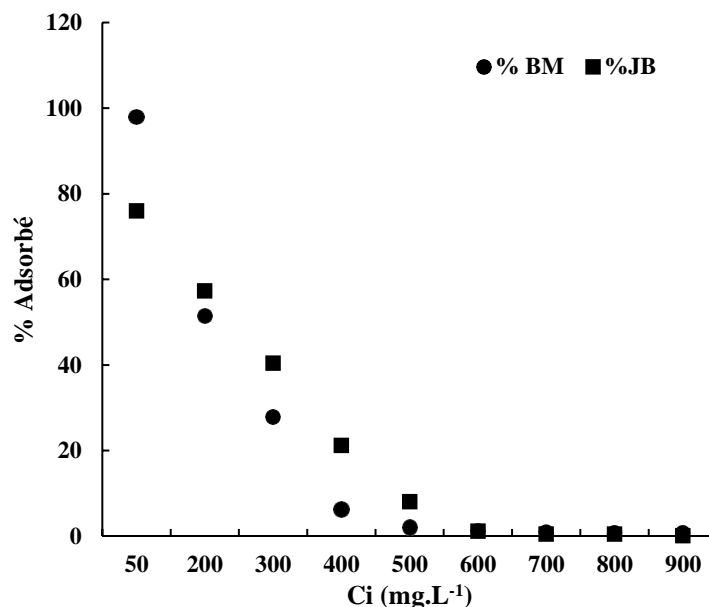


Figure IV. 15 Effet de la concentration initiale dans l'adsorption des colorants
($t_{\text{contact}} = 2\text{h}$, $\text{pH} = 8$, $C_{\text{adsorbant}} = 1\text{ g.l}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).

5.3. Effet de la température

L'augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite vers la surface externe et les pores internes de l'adsorbant résulte de la diminution de la viscosité causée par l'accroissement de la température du milieu. L'effet de la température sur l'adsorption des deux colorants sur le charbon actif est représenté dans la Figure IV.16. L'évolution du pourcentage d'adsorption des colorants à 50 mg.l^{-1} est proportionnelle à la température, qui est plus prononcée pour le JB que le BM. L'adsorption est endothermique à basse concentration et à des températures élevées pour permettre la mobilité des molécules des colorants (Salleh 2011). Des résultats identiques sont rapportés pour l'adsorption du BM à différentes températures sur le charbon actif dérivé des noyaux de dattes (Ahmed 2012).

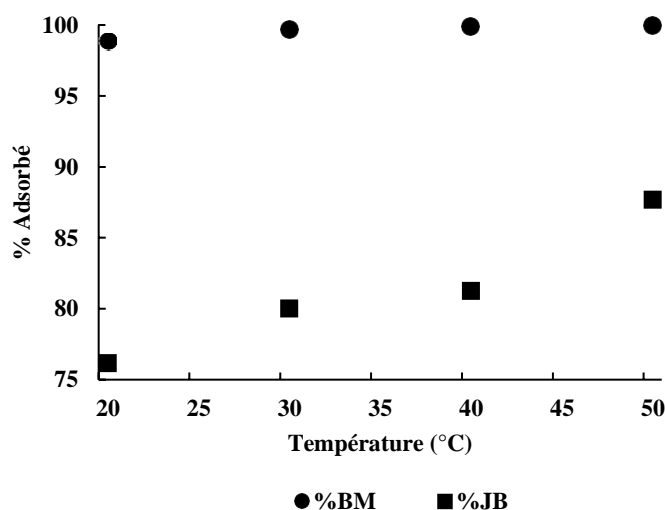


Figure IV. 16 Effet de la température opératoire sur l'adsorption des colorants
($t_{\text{contact}} = 2\text{h}$, $\text{pH} = 8$, $C_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

5.4. Effet du pH

Le pH initial, des solutions colorées, a un effet sur la quantité du colorant adsorbée, et peut agir sur :

- 1) La charge de la surface de l'adsorbant
- 2) Le degré d'ionisation de l'adsorbant
- 3) Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (Liu 2017).

La variation du pourcentage d'adsorption des deux colorants en fonction du pH initial de la solution est donnée dans la Figure IV.17. Le pourcentage d'adsorption du BM à des pH acides inférieurs à pH_{PCZ} est moins important que celui des pH supérieurs au pH_{PCZ} . En effet, à des pH inférieurs au pH_{PCZ} la surface de l'adsorbant est entourée d'ions H^+ , ce qui diminue les interactions avec le colorant cationique BM, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et les particules du colorant pour les sites d'adsorption (Mira 2016). Mais le colorant dispersé, Disperse Yellow Brown S-2RFL, qui est un non ionique, est souvent de structures anthraquinone et sulfure avec de nombreux groupes aromatiques C-O, —N-H (Kim 2004). Il s'agit donc d'un colorant non ionique sensiblement insoluble dans l'eau et existe généralement sous forme de particules colloïdales en solution de charge négative ayant par leur nature hydrophobe une affinité pour la surface de l'adsorbant qui est positive à des pH supérieurs à son pH_{PCN} que pour l'eau (Isa 2007)

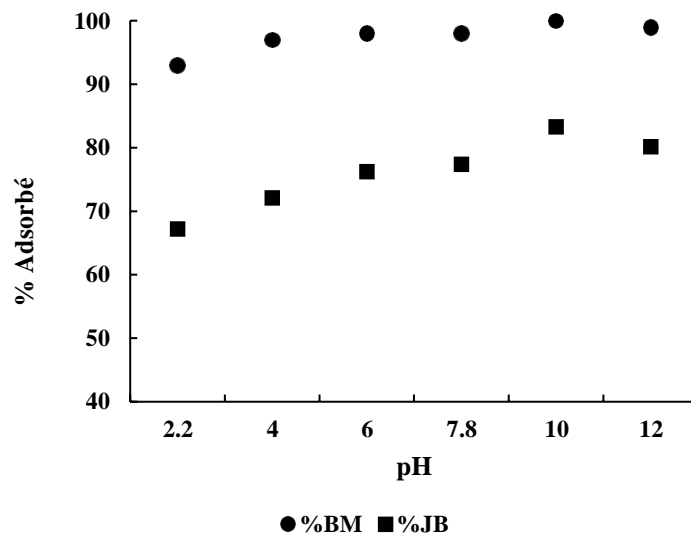


Figure IV. 17 Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants
($t_{\text{contact}} = 2\text{h}$, $C_{\text{colorant}} = 50\text{mg.l}^{-1}$, $C_{\text{adsorbant}} = 1\text{g.l}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).

6. Etude de la réduction de la DCO de l'effluent industriel textile

6.1. Etude paramétrique de l'adsorption

L'effet de cinq (05) paramètres opératoires sur la diminution de la DCO de l'effluent textile industriel est étudié.

6.1.1. Effet du temps de contact

La variation de la DCO des eaux traitées en fonction du temps de contact est représentée dans la Figure IV.18. Une diminution rapide de la DCO est enregistrée durant les 60 premières minutes, où sa valeur est passée de 860mg.l^{-1} à 770mg.l^{-1} , pour atteindre ensuite un équilibre de 750mg.l^{-1} à 120 minutes d'agitation. Cela est due à la faible résistance au transfert interne et externe des polluants dans les pores de l'adsorbant et l'importante vitesse d'agitation appliquée lors du traitement (Galán 2013).

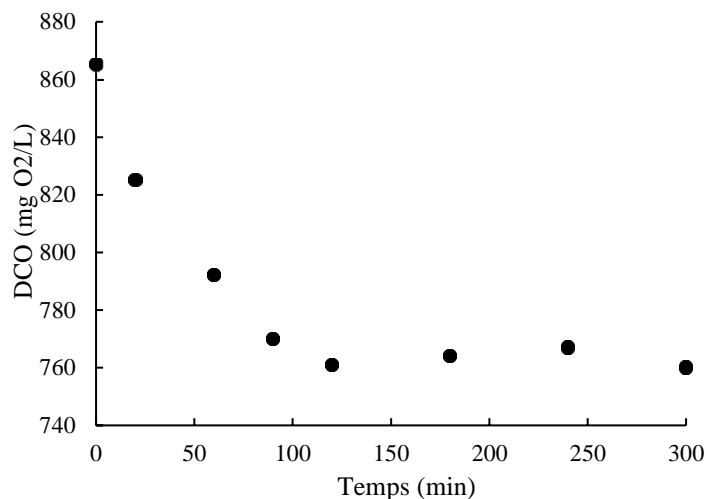


Figure IV. 18 Effet du temps de contact sur la DCO
(Température de 25°C, $V_{\text{agitation}}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $\text{pH}=10,7$, Dose en adsorbant= 1g.L^{-1})

6.1.2. Effet de la température

La Figure IV.19 montre que la plus basse valeur de la DCO est enregistrée après 30 min d'agitation à la température de 50°C, par contre à 20 et 30°C la DCO est plus élevée d'où l'endothermicité de l'adsorption sur charbon actif en accord avec une recherche récente (Chowdhury 2011; WangYing 2018). Après 30 min d'agitation, une augmentation significative de la DCO est observée à 30°C et 50°C due au processus de désorption. Le complexe adsorbant-adsorbant ainsi formé est sensible thermiquement et l'équilibre est trop court avant que la désorption s'installe. Une température opératoire comprise entre 30 et 50°C est donc recommandée pour avoir une meilleure diminution de la DCO finale.

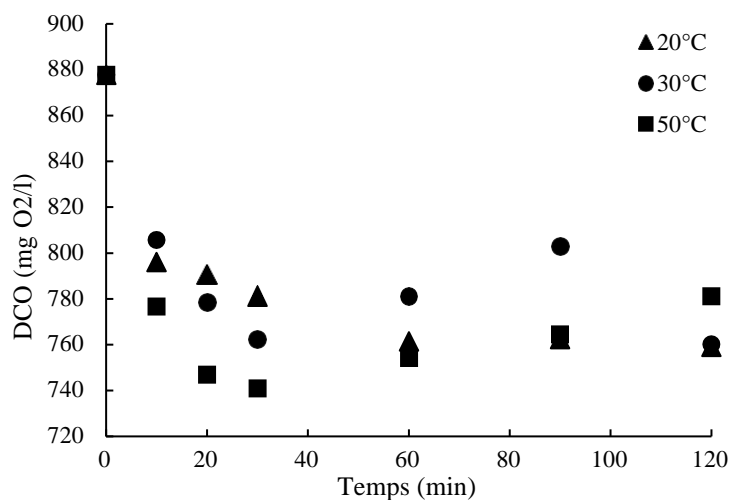


Figure IV. 19 Effet de la température sur la DCO
($V_{\text{agitation}}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $\text{pH}=10,7$, Dose en adsorbant= 1g.L^{-1})

6.1.3. Effet du pH

L'évolution de DCO de l'effluent traité au cours du temps en fonction du pH du milieu est illustrée dans la Figure IV.20. Le pH de la solution est l'un des paramètres les plus intéressants dans le traitement car il contrôle le degré de dissociation des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant, ce qui influe son potentiel surfacique. De plus il a un grand impact sur la forme et la solubilité des différentes espèces présentes dans la solution. En vue de la complexité de l'effluent textile de cette étude, l'ajustement du pH a eu un effet clairement remarquable sur la DCO avant et pendant le traitement. Pour des valeurs de pH ajusté en milieu acide de 3 et 5, la valeur de la DCO est plus grande que sa valeur initiale, mais pour des valeurs de pH basique cette variation était beaucoup moins remarquable. Les données dans la Figure IV.20 montrent que pendant les 20 premières minutes du traitement et pour toutes les valeurs du pH, une forte diminution de la valeur du DCO a été notée, des résultats identiques sont rapportés par Jianjun Chen (Chen 2015). L'équilibre est atteint à environ 60 min d'agitation, dans l'intervalle acide à neutre du pH le processus de désorption est par la suite rapidement enclenché avec une augmentation de la DCO. Mais pour la valeur de pH de 9 la valeur de la DCO est stabilisée à 740 mg.L^{-1} et à pH de 11 l'équilibre a pris plus longtemps pour s'établir à une valeur de DCO plus faible de 709 mg.L^{-1} après 90 min d'agitation. Quand la solution était trop acide à pH inférieur à 5 l'adsorption n'était pas favorisée ceci est peut-être due à la coexistence et l'adsorption compétitive des ions H^+ . Avec l'augmentation vers l'intervalle du pH basique l'adsorption compétitive diminue et la DCO de l'effluent diminue.

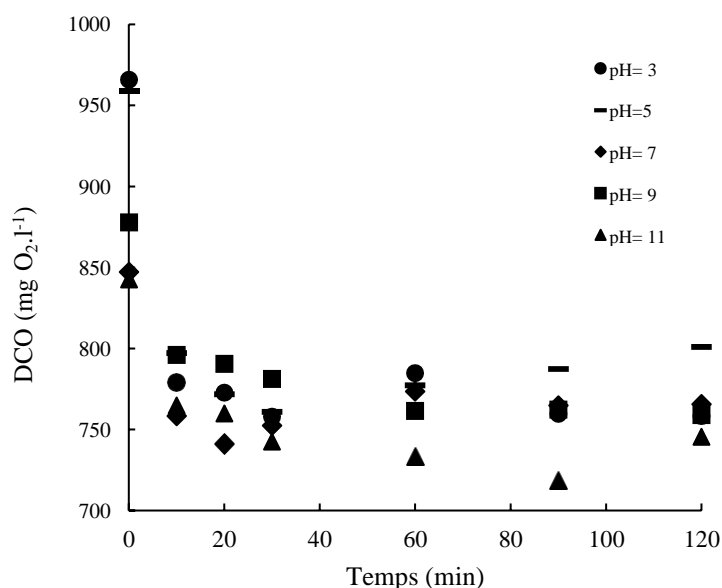


Figure IV. 20 Effet du pH sur la DCO
(Température de 25°C, V_{agitation}=300 tpm, Dose en adsorbant=1g.L⁻¹)

6.1.4. Effet de la quantité d'adsorbant ajouté

La DCO de l'effluent traité est inversement proportionnelle à la quantité du charbon actif ajouté de 1 g.L^{-1} à 3 g.L^{-1} (Figure IV.21). Une concentration de 3 g.L^{-1} ne favorise pas la diminution de la DCO, à cause des interactions entre les particules adsorbant-adsorbant qui encombrant la solution et diminuent les interactions adsorbant-adsorbat, en plus du phénomène de précipitation de la matière organique colloïdale qui peut se produire. La dose d'adsorbant favorable ne doit pas dépasser 2 g.L^{-1} .

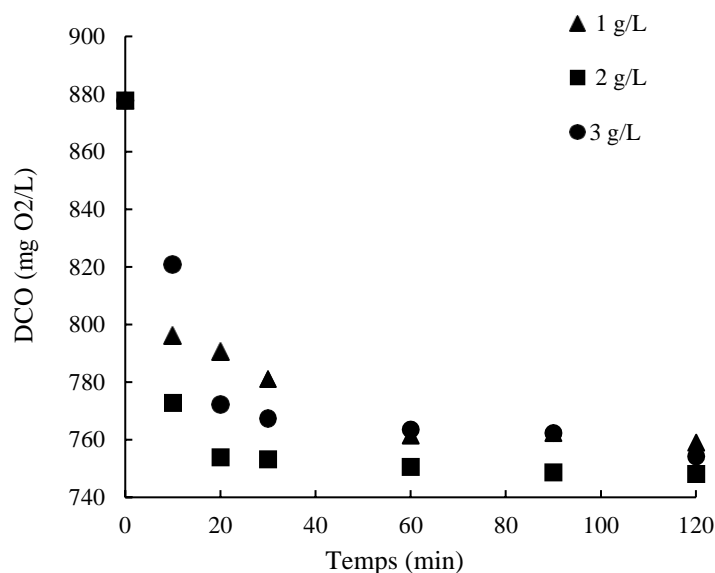


Figure IV. 21 Effet de la quantité d'adsorbant sur la DCO
(Température de 25°C , $V_{\text{agitation}}=300\text{ tpm}$, $\text{pH}=10,7$)

6.1.5. Effet de la vitesse d'agitation

La Figure IV.22 montre que l'effet de la vitesse d'agitation n'est pas très prononcé à l'exception de l'équilibre rapidement atteint à la vitesse de 400 tr.min^{-1} . L'équilibre prend plus de temps pour la vitesse de 300 tr.min^{-1} et qui se stabilise à une DCO plus basse de $748\text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$. Afin d'assurer l'homogénéité requise pour l'adsorption il est préférable de travailler à vitesse d'agitation de 300 tpm .

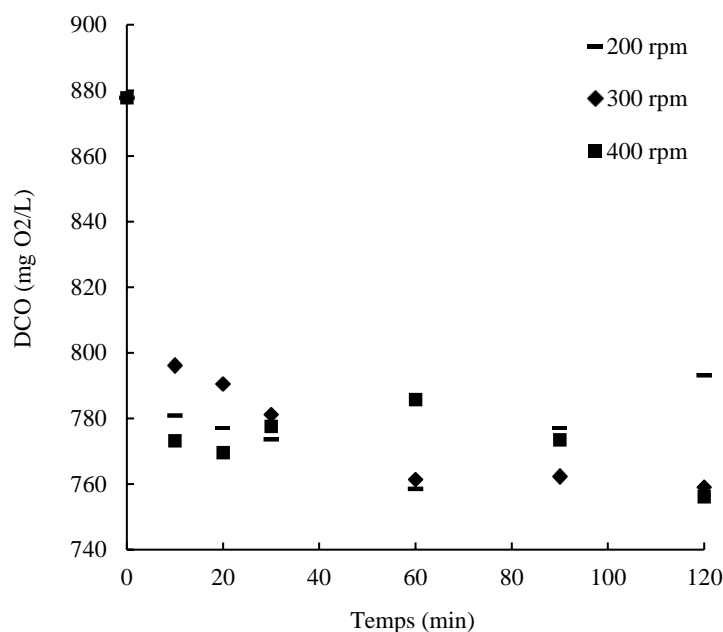


Figure IV. 22 Effet de la vitesse d'agitation sur la DCO (Température de 25°C, pH =10,7, Dose en adsorbant=1g.l⁻¹)

6.2. Optimisation d'adsorption par le plan d'expérience

6.2.1. Modélisation de la DCO en fonction des paramètres opératoires

Le Tableau IV.9 donne le plan d'expérience suivant la matrice de Doehlert qui est utilisée pour générer le modèle polynomial de l'équation IV.4. Les différents facteurs du plan sont :

- (A) Le pH initial de l'effluent
- (B) La quantité d'adsorbant par litre d'effluent traité (g.l⁻¹)
- (C) La température opérationnelle (K)

Les résultats expérimentaux et prédits par le modèle pour la Demande chimique en Oxygène (DCO) de l'eau après traitement sont aussi présentés.

$$COD = 809,78 - 10,56A + 28,29B - 6,22C - 41,35A^2 - 15,13B^2 + 25,19C^2 + 1,98AB - 20,55AC + 13,05BC$$

Equation IV. 4

L'analyse des coefficients de chaque facteur du modèle montre que la quantité d'adsorbant (B), le carré de la température (C²) et les interactions de la quantité d'adsorbant avec le pH initial et la température ont un impact positif sur la réduction de la DCO. La signifiante statistique du modèle est exprimée par deux critères :

Tableau IV. 9 Matrice du plan de Doehlert des tests expérimentaux d'adsorption sur charbon actif

Essai	A	B	C	DCO expérimentale (mgO ₂ .l ⁻¹)	DCO prédite (mgO ₂ .l ⁻¹)
1	0	0	0	810,78	809,78
2	1	0	0	766,21	757,86
3	0,5	0,866	0	806,68	808,17
4	-0,5	0,866	0	826,20	817,01
5	-1	0	0	768,13	778,98
6	-0,5	-0,866	0	770,06	769,73
7	0,5	-0,866	0	752,96	757,46
8	0,5	0,289	0,816	798,73	807,74
9	-0,5	0,289	0,816	835,83	834,50
10	0	-0,577	0,816	801,14	793,96
11	0,5	-0,289	-0,816	813,91	817,75
12	-0,5	-0,289	-0,816	821,62	812,11
13	0	0,577	-0,816	829,09	836,76
14	0	0	0	808,78	809,78
15	1	0	0	769,21	757,86
16	0,5	0,866	0	812	808,17
17	-0,5	0,866	0	818,84	817,01
18	-1	0	0	770,13	778,98
19	-0,5	-0,866	0	767,06	769,73
20	0,5	-0,866	0	750,96	757,46
21	0,5	0,289	0,816	794,73	807,74
22	-0,5	0,289	0,816	841,83	834,50
23	0	-0,577	0,816	800,14	793,96
24	0,5	-0,289	-0,816	812,91	817,75
25	-0,5	-0,289	-0,816	824,62	812,11
26	0	0,577	-0,816	831,09	836,76

- Le premier critère est la distribution des valeurs réelles en fonction des valeurs estimées par le modèle dont le coefficient de corrélation R² est de 93% (Figure IV.23).
- Le deuxième critère est l'analyse ANOVA dont les résultats figurent dans le Tableau IV.10. La somme des carrés moyennes des écarts expérimentales (1342,528) et celle liée au modèle (16987,533) ne sont pas du même ordre de grandeur, ce qui montre la validité statistique du modèle. Ce résultat est aussi confirmé par la probabilité Fisher (Prob de F) inférieure à 0,0001 indiquant que les termes du modèle sont statistiquement significants et la DCO correspond à la variation des paramètres opératoires (Khellouf 2019).

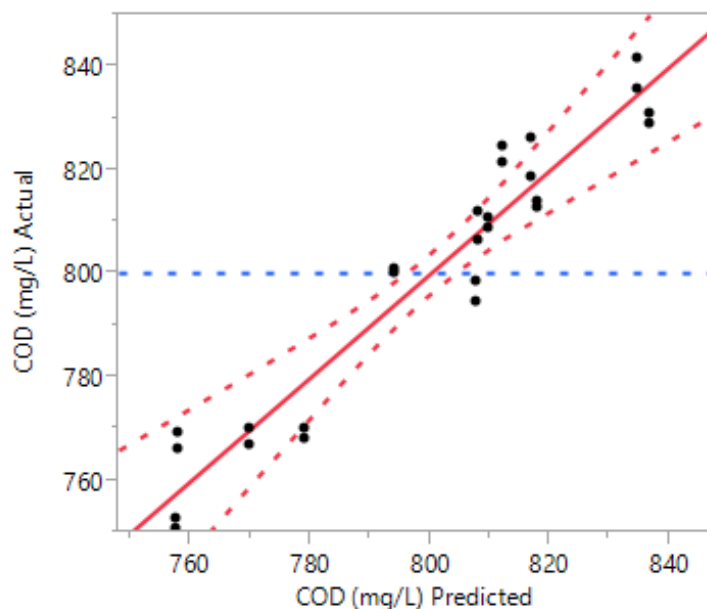


Figure IV. 23 Valeurs expérimentales en fonction de valeurs prédites de la DCO

Tableau IV. 10 Analyse ANOVA du modèle DCO

Source	Degré de Liberté	Somme des carrés moyennes	carrés moyennes	Rapport de Fisher
Modèle	9	16987,533	1887,50	22,4949
Erreur	16	1342,528	83,91	Prob de F
Total	25	18330,061		<,0001*

L'estimation de l'erreur de chaque coefficient du modèle, ainsi que la probabilité sur le rapport de Student (t) ($\text{Prob} > |t|$) sont regroupés dans le Tableau IV.11. Les termes (B, A², C² et A) les plus significants ont une probabilité inférieure à 0,005, qui contribuent fortement à la variation de la DCO d'eau traitée.

Tableau IV. 11 Analyse statistique des coefficients du modèle DCO

Terme	Coefficient Estimé	Erreur	Rapport de Student t	Prob > t
B	28,286471	3,23869	8,73	<,0001*
A*A	-41,35652	7,932905	-5,21	<,0001*
C*C	25,185153	7,718786	3,26	0,0049*
A	-10,55605	3,238595	-3,26	0,0049*
A*C	-20,54917	8,368072	-2,46	0,0259*
C	-6,222829	3,240566	-1,92	0,0728
B*B	-15,12761	7,933371	-1,91	0,0747
B*C	13,054983	8,366387	1,56	0,1382
A*B	1,9792494	7,479434	0,26	0,7947

La représentation des surfaces de réponse est basée sur la régression du modèle mathématique de la DCO (Equation IV.4). Les graphes des surfaces de réponse en 3D et les contours correspondants aux interactions sont associés à la DCO de l’effluent textile après traitement (Figure IV.24 (a, b, c)).

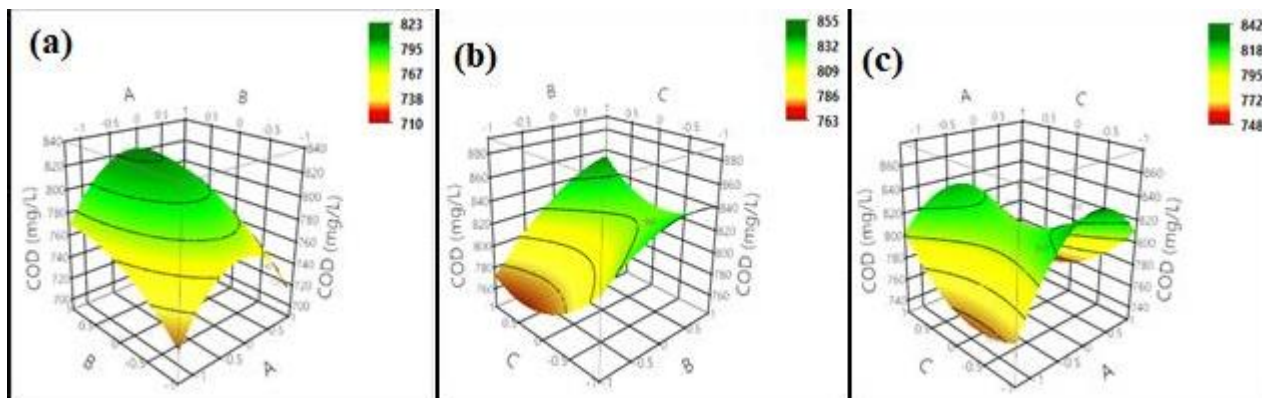


Figure IV. 24 Surfaces de réponse et contours des interactions
(a) dose d’adsorbant et pH initial (b) pH initial et température (c) Température et dose d’adsorbant.

L’augmentation du pH initial de l’effluent à faible dose d’adsorbant diminue fortement la DCO en fin de traitement. La Figure IV.25.b confirme l’importance d’opérer à pH basique. Cependant, pour des températures supérieures à 308K dans un milieu acide, la valeur de la DCO décroît. Une décroissance progressive de la DCO est observée à des doses d’adsorbant inférieures à 2 g.l⁻¹ suite à l’existence de plus de sites actifs disponibles pour l’adsorption. Au-delà d’une dose de 2 g.l⁻¹, la DCO réaugmente à cause d’un chevauchement partiel des particules du charbon actif, entraînant ainsi la saturation des sites actifs et la diminution de la surface disponible pour l’adsorption (Khellouf 2019).

6.2.2. Optimisation des paramètres d’adsorption

La Figure IV. 25 donne le profileur de prédiction de l’évolution de la DCO avec la variation de chaque paramètre opératoire. Les valeurs optimales de pH, dose de l’adsorbant et température correspondants à la plus basse valeur de la DCO pour une désirabilité maximale de 0,999, sont illustrées dans le Tableau IV.12.

Tableau IV. 12 Paramètres opératoires optimaux d’adsorption sur charbon actif

pH (A)		Dose d’adsorbant (B)		Température (C)		DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)			Désirabilité
Codé	Réel	Codé	Réel	Codé	Réel	Moyen	Inférieur	Supérieur	
1	12	-0,866	1,144g.L ⁻¹	0,756	319K	705,921	671,74	740,101	0,999

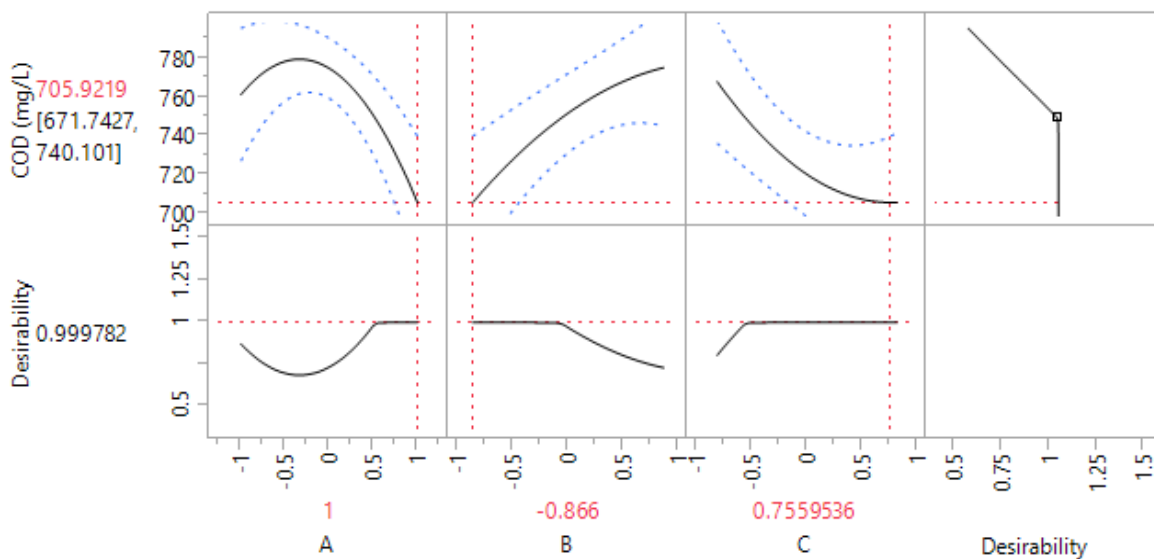


Figure IV. 25 Profileur de prédiction de la DCO

6.3. Traitement optimal par adsorption sur charbon actif

Un test d’adsorption sur le charbon actif en discontinu est réalisé pour l’effluent textile dans les conditions optimales de pH initial, dose d’adsorbant et température (Tableau IV.12). Les indicateurs de pollution avant et après adsorption sont représentés dans le Tableau IV.13. L’adsorption est efficace pour l’élimination de la couleur à un taux de 80,4%, suivi de la turbidité à 67,1%. Néanmoins, une faible efficacité est observée pour la DCO qui atteint uniquement les 19% due à sa valeur initiale relativement très élevée.

Tableau IV. 13 Caractéristiques physico-chimiques de l’effluent textile traité

Paramètre	Avant traitement	Après traitement
pH	10,7	12
DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	865	700
Turbidité (FAU)	234	77
MES (mg.l ⁻¹)	122	35
Couleur (PtCo Unit)	500	98

De même, un test d’adsorption en batch sur le charbon actif dans les conditions optimales est aussi expérimenté sur un effluent pétrolier industriel de l’unité de déshuilage de la région TFT Sonatrach. La caractérisation physico-chimique de cet effluent avant et après traitement est présentée dans le Tableau IV.14. L’efficacité de la DCO est nettement améliorée avec une valeur de 44%.

Tableau IV. 14 Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent pétrolier traité

Paramètre	Avant traitement	Après traitement
pH	6,5	12
DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	5650	3219
Turbidité (FAU)	1863	147
MES (mg.l ⁻¹)	1648	139

7. Traitement par filtration membranaire

7.1. Caractérisation de la matière première de la pâte des supports

La connaissance du comportement thermique des minéraux destinés à l'élaboration des supports céramiques macroporeux, est très importante pour le choix des conditions de préparation. Les techniques de caractérisation des poudres d'argile et du sable sont les suivantes :

- Analyse de composition chimique par fluorescence RX
- Analyse par diffraction RX
- Analyse thermogravimétrique (ATG- DSC).

7.1.1. Cadre géographique et géologique de l'argile

Le bassin de Mila se situe au Nord-Est de l'Algérie à moins de 50 Kilomètre de Constantine, souvent connu sous le nom du bassin Mila-Constantine, c'est une vaste dépression de quelques quarantaines de kilomètre de largeur et cent vingt kilomètres de longueur. Les caractéristiques lithologiques des dépôts néogènes à Pilo-Quaternaires couvrant le bassin étaient l'objet d'étude menée par Coiffait en 1992.(Coiffait 1992). La Figure IV. 26 est une présentation synthétique des caractéristiques lithologiques des dépôts analysés des différents sites. L'endroit d'échantillonnage de l'argile est choisi par rapport à la formation Elkherba pour ses niveaux argileux importants.

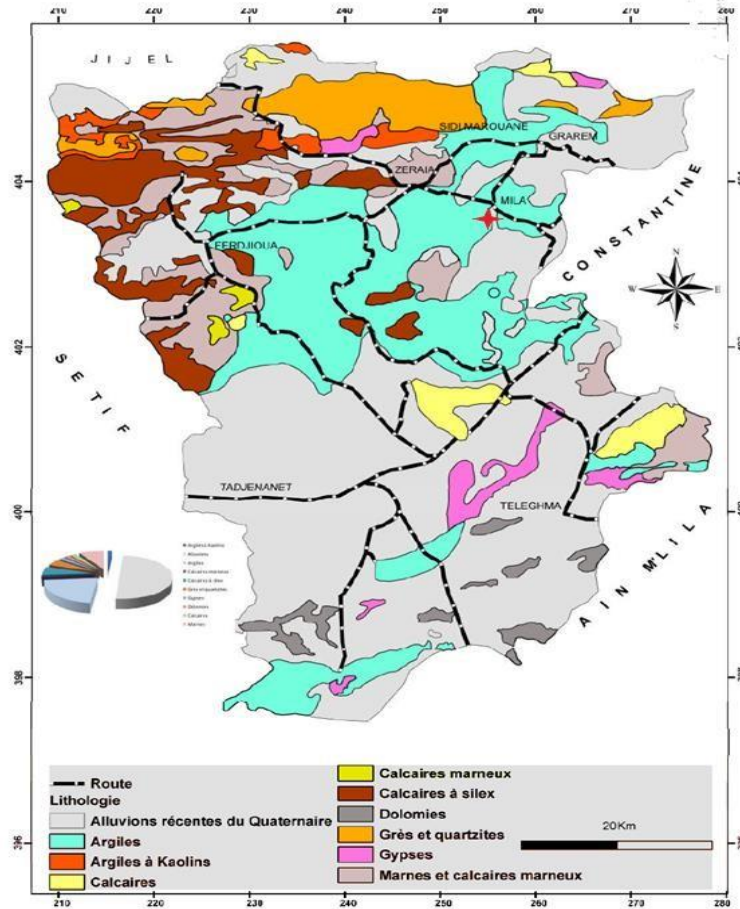


Figure IV. 26 Caractéristiques lithologiques des dépôts du bassin de Mila endroit d'échantillonnage d'argile

7.1.2. Analyse chimique et minéralogique de l'argile et du sable

Le mélange d'argile brute et le sable est un excellent choix pour les matériaux constituant les supports céramiques de filtration. Ces matériaux sont de moindre coût comparé aux oxydes des métaux commercialisés et ont des températures de frittage inférieures à 1200°C.

Le Tableau IV.15 donne la composition chimique des deux matériaux utilisés. Il en résulte que l'argile est essentiellement constituée de silice, alumine et oxyde de calcium. L'analyse minéralogique du sable révèle une composition majoritaire en Quartz et des traces d'oxydes de métaux avec des proportions sous la limite de détection (SLD). Le mélange sable et argile optimisé augmente la proportion en silicate au détriment du reste des minéraux.

Tableau IV. 15 Composition minéralogique de l'argile, sable et mélange analysés par FX

Elément (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₆	MnO	CaCO ₃	Perte au feu
Argile	39,43	14,09	12,41	3,97	1,5	3,24	1,58	0,76	0,67	0,18	0,06	8,54	13,21
Sable	92,51	3,35	1,54	0,62	0,3	0,22	0,71	0,02	0,32	SLD			2,14
Mélange optimal	56,59	9,74	7,99	3,15	1,17	2,23	1,05	0,44	0,66	0,18	0,06	6,13	8,84

L'analyse D-RX de l'argile brute est présentée dans le diffractogramme de la Figure IV. 27, qui révèle une structure cristalline contenant principalement :

- Le Quartz (SiO₂) à 3,347Å et 4,36Å
- La Calcite (CaCO₃) à 3,03Å
- L'Argile avec des pics moins développés, notamment la kaolinite (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄) à 7,15Å, l'hallowysite (Si₂O₅Al₂(OH)₄nH₂O) à 3,58Å et l'illite (K(Al₄Si₂O₉(OH)₃) à 2,56Å. En plus du Clinocllore ((Mg,Fe)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈), de la Montmorillonite (AlSi₂O₆(OH)₂ et de la vermiculite ((Mg,Fe)₃[(Al,Si)₄O₁₀](OH)₂·4H₂O), selon le schéma international de classification des argiles (Mackenzie 1959).

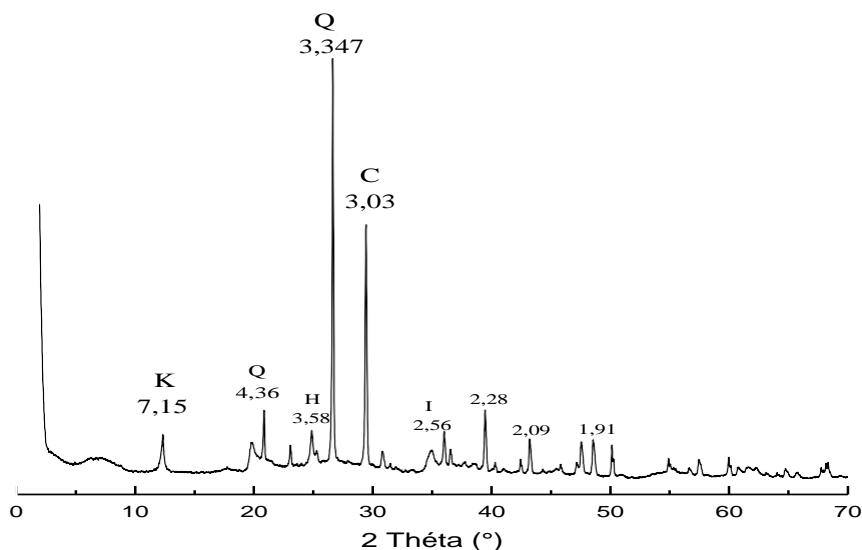


Figure IV. 27 Spectre DRX de l'argile brute

L'analyse thermogravimétrique permet d'identifier les différentes étapes de transformation du matériau. Elle mesure les variations de sa masse dues aux phénomènes de décomposition ou de déshydratation en

fonction de la température (Broido 1969). Cette analyse est importante dans la caractérisation de l'argile pour l'étape de traitement thermique dans le processus d'élaboration des supports. Les analyses de thermogravimétrie (ATG) et de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont réalisées à une vitesse de chauffage $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1000°C . Les résultats sont représentés dans la Figure IV.28, où une perte de masse de 4,06% du poids initial a été enregistrée aux alentours de 70°C . Elle correspond au départ de l'humidité retenue par attraction résiduelle à la surface de l'argile et de l'eau zéolitique présente entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline. L'analyse DSC montre un pic endothermique peu intense dont le maximum apparaît vers la température 355°C , accompagné d'une perte de masse égale à 1,2% du poids initial, attribué au départ de l'eau de constitution résultant de la libération des hydroxyles appartenant aux réseaux cristallins des minéraux argileux telle que la Kaolinite (Brigatti 2006). Un autre pic moins intense est apparu vers la température 558°C accompagné d'une perte de masse de 3,8% correspondant à une réaction de déhydroxylation des éléments OH-Fe et OH-Al de l'illite et du chlorite respectivement (Jouenne 1990). Un pic endothermique minime apparu vers 791°C , peut correspondre simultanément à la libération des hydroxyles appartenant aux réseaux cristallins des fractions d'argile et à la libération d'eau combinée piégée dans la structure du sable perlite. Cette dernière se ramollie à partir de 760°C avec une perte de masse égale à 5,29% du poids initial (Keatch 1993).

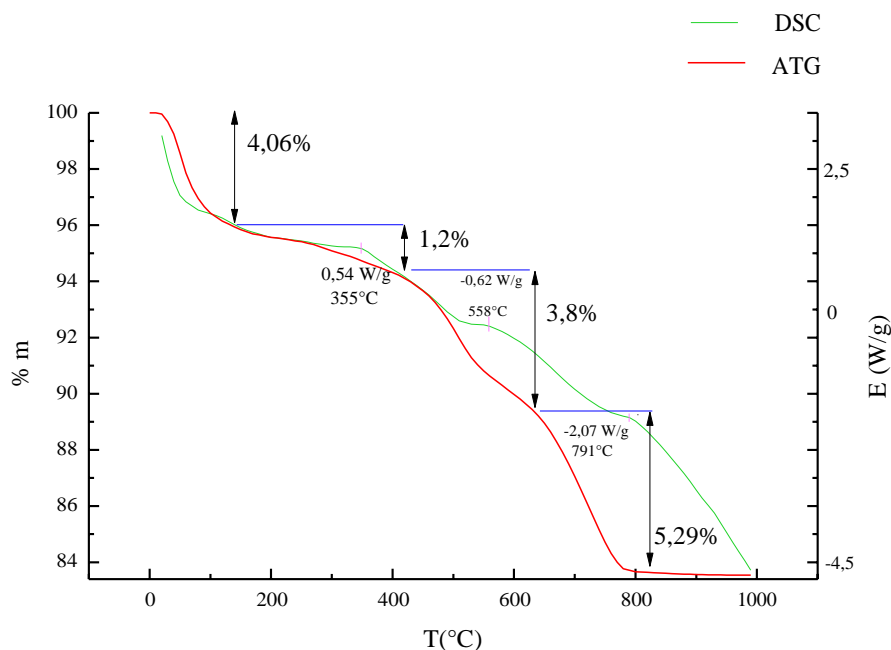


Figure IV. 28 Analyse thermogravimétrique et différentielle de l'argile

7.2. Synthèse des supports tubulaires

7.2.1. Tests préliminaires

Les tubes préparés à partir de la pâte céramique composée d'argile, des additifs organiques et de l'eau, sont frittés à différentes températures. Le flux de perméat est mesuré par filtration tangentielle en continu à différentes pressions transmembranaires (Tableau IV.16). Les supports tubulaires frittés à la température maximale de 800 °C et contenant de l'amidon comme agent de porosité, donnent un flux de perméat instable en goutte à goutte lors de la filtration à l'eau pure à partir de 5 bars. Ces supports se cassent à la pression de 7 bars. Par contre à la même température de frittage des supports sans amidon, le débit de perméat s'est stabilisé après 30 secondes pour les différentes pressions. La perméabilité des supports est d'environ 1,009 L.m⁻².h⁻¹ et leur fracture a eu lieu à une pression transmembranaire de 5 bars.

Tableau IV. 16 Perméabilité et pression maximale de fracturation des supports à différentes températures

Température maximale (°C)	Avec amidon					Sans amidon			
	750	800	900	1000	1120	700	800	1000	1120
Perméabilité (l.m ⁻² .h ⁻¹ .bar)	Flux instable			Aucun flux		Flux instable	1,003	2,732	Flux instable
Pression de rupture (bar)	5	7				5	Résiste à 7 bars		

Les tests préliminaires de synthèse des supports sont insuffisants pour une application dans le traitement des effluents. Il est nécessaire d'optimiser la granulométrie et la composition de la pâte céramique initiale, pour améliorer la perméabilité et la résistance mécanique des supports.

7.2.2. Optimisation de la synthèse des supports

La granulométrie des deux minéraux l'argile et le sable est choisie sur la base des tests de granulométrie. Les supports céramiques avec une granulométrie des minéraux comprise entre 200 et 300µm, sont friables et ne tiennent pas leurs formes après le traitement thermique par contre, une granulométrie des minéraux de 0 à 250µm donne des supports denses et ne présente aucune porosité apparente. La granulométrie des minéraux choisie est dans l'intervalle 100 à 250µm. La technique des plans des mélanges est appliquée pour étudier l'influence de la composition des différents constituants sur la porosité et la résistance à la flexion des supports céramiques élaborées. Le Tableau IV.17 représente la matrice du plan de mélange constituée de 13 essais, dont trois (03) correspondent aux points centraux et le nombre de répétition varie entre 2 à 4 pour chaque test. Les deux modèles de porosité (P) et de force de flexion (F) ont des coefficients de corrélation R² de 0,82 et 0,99 respectivement (Tableau IV.18).

La répartition des valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites est parfaitement corrélée pour le modèle de la force de flexion (Figure IV.29).

Tableau IV. 17 Matrice du plan des mélanges

Essai	Argile (X ₁)	Sable (X ₂)	Methocel (X ₃)	CMC (X ₄)	Amidon (X ₅)	Expérimental		Prédit	
						P(%)	F(N)	P(%)	F(N)
1	0,4	0,5	0,02	0,06	0,02	43,002	0,47	43,980	0,608
2	0,4	0,5	0,02	0,06	0,02	43,001	0,46	43,980	0,608
3	0,4	0,5	0,06	0,02	0,02	49,383	0,43	51,830	0,338
4	0,4	0,48	0,06	0,06	0	54,064	0,41	51,890	-0,082
5	0,47	0,33	0,06	0,06	0,08	42,223	0,49	46,755	0,946
6	0,524	0,436	0,02	0,02	0	48,451	4,41	49,436	5,083
7	0,62	0,3	0,02	0,06	0	49,492	7,45	49,667	7,174
8	0,4	0,48	0,02	0,02	0,08	41,843	0,71	40,704	0,538
9	0,62	0,3	0,06	0,02	0	58,06	6,93	57,518	6,904
10	0,58	0,3	0,02	0,02	0,08	44,72	6,17	44,042	5,710
11	0,524	0,436	0,02	0,02	0	48,462	4,43	49,436	5,083
12	0,4	0,48	0,06	0,06	0	54,064	0,39	51,890	-0,082
13	0,58	0,3	0,02	0,02	0,08	44,7	6,09	44,042	5,710
14	0,4	0,48	0,02	0,02	0,08	41,832	0,72	40,704	0,538
15	0,46	0,34	0,06	0,06	0,08	51,439	0,47	46,570	0,658
16	0,524	0,436	0,02	0,02	0	48,451	4,39	49,436	5,083
17	0,62	0,3	0,06	0,02	0	58,09	6,92	57,518	6,904
18	0,58	0,3	0,02	0,02	0,08	44,89	6,1	44,042	5,710
19	0,529	0,431	0,02	0,02	0	49,383	4,47	49,537	5,240
20	0,62	0,3	0,02	0,06	0	49,482	7,24	49,667	7,174
21	0,62	0,3	0,06	0,02	0	58,063	6,91	57,518	6,904
22	0,4	0,5	0,06	0,02	0,02	49,386	0,44	51,830	0,338
23	0,46	0,34	0,06	0,06	0,08	51,432	0,473	46,570	0,658
24	0,62	0,3	0,02	0,06	0	49,512	7,37	49,667	7,174
25	0,62	0,3	0,06	0,02	0	58,103	6,95	57,518	6,904
26	0,531	0,429	0,02	0,02	0	49,962	4,57	49,558	5,272
27	0,47	0,33	0,06	0,06	0,08	42,213	0,5	46,755	0,946
28	0,4	0,48	0,06	0,06	0	54,074	0,38	51,890	-0,082
29	0,4	0,48	0,02	0,02	0,08	41,848	0,69	40,704	0,538
30	0,47	0,33	0,06	0,06	0,08	42,219	0,51	46,755	0,946

31	0,62	0,3	0,02	0,06	0	49,493	7,21	49,667	7,174
32	0,473	0,371	0,05	0,05	0,055	49,701	0,51	47,728	1,741

Tableau IV. 18 Expressions mathématiques des deux modèles

	Modèles mathématiques	R ²
P(%) =	$[51,958(X1-0,4) + 47,136(X2-0,3) + 88,099(X3-0,02) + 37,071(X4-0,02) + 26,231(X5)] / 0,26$	0,82
F(N)=	$[8,991(X1-0,4) + 1,521(X2-0,3) - 4,568(X3-0,02) - 2,813(X4-0,02) - 1,672(X5)]/0,26$	0,99

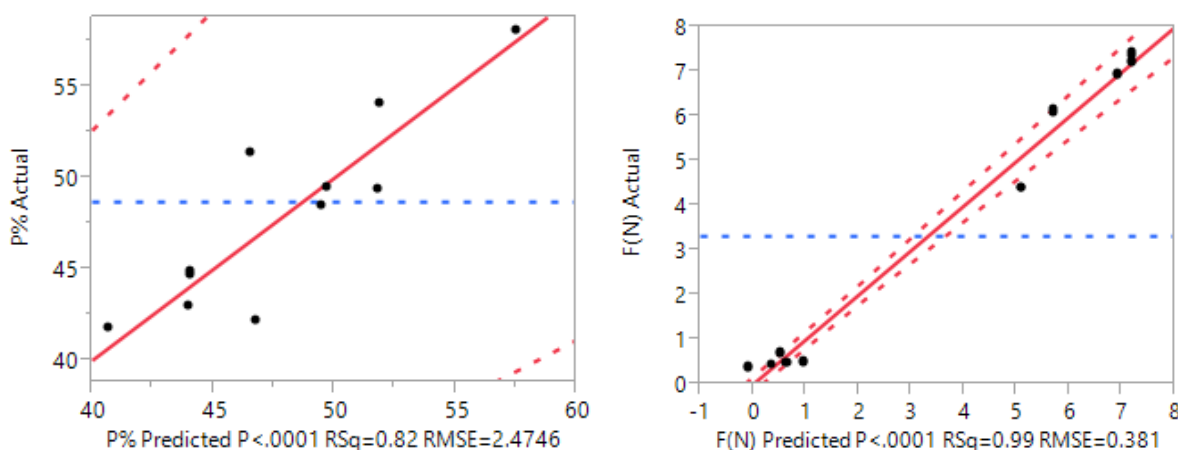


Figure IV. 29 Valeurs réelles en fonction des valeurs prédites des deux modèles, porosité et force de flexion

L'analyse statistique ANOVA des deux modèles, porosité et force de flexion est résumée dans le Tableau IV.19, qui montre que la probabilité de Fisher est inférieure à 0,0001 ce qui confirme la validité des modèles.

Tableau IV. 19 Analyse ANOVA des deux modèles porosité et force de flexion

Source	DL	Somme des carrés		Carrés moyens		Rapport F	
		P	F	P	F	P	F
Modèle	4	688,408	258,837	172,102	64,709	28,105	445,687
Erreur	24	146,963	3,48457	6,123	0,145	Prob > F	
C. Total	28	835,372	262,322			<,0001*	

La probabilité sur le rapport de student (Prob>|t|) inférieure à 0,001 montre que tous les termes du modèle (Porosité) sont significatifs. Par contre pour le modèle (Force de flexion), les termes X4 et X5 sont les moins significatifs (Tableau IV.20). La porosité est positivement influencée par tous les constituants ayant des coefficients positifs. Les constituants X3, X4 et X5 ont un impact négatif sur la force de flexion puisque

leurs coefficients ont des signes négatifs, donc leurs proportions sont à maintenir à des quantités les plus basses dans le mélange pour avoir une bonne résistance des supports élaborés.

Tableau IV. 20 Analyse de signifiante statistique des coefficients des constituants dans les modèles

Terme	Estimation		Erreur standard		Rapport t		Prob> t	
	P	F	P	F	P	F	P	F
(X1-0,4)/0,26	51,95	8,99	1,02	0,15	50,65	56,92	<,0001*	<,0001*
(X2-0,3)/0,26	47,13	1,52	1,22	0,18	38,53	8,07	<,0001*	<,0001*
(X3-0,02)/0,26	88,09	-4,56	5,73	0,88	15,35	-5,17	<,0001*	<,0001*
(X4-0,02)/0,26	37,07	-2,81	5,73	0,88	6,46	-3,18	<,0001*	0,004*
X5/0,26	26,23	-1,67	2,87	0,44	9,11	-3,77	<,0001*	0,009*

Le profileur d’optimisation illustré dans la Figure IV.30, donne les niveaux optimaux des teneurs en constituants du mélange, pour avoir une pâte de porosité et de force de flexion proches de 50,33% et de 7,066 N respectivement pour le maximum de désirabilité.

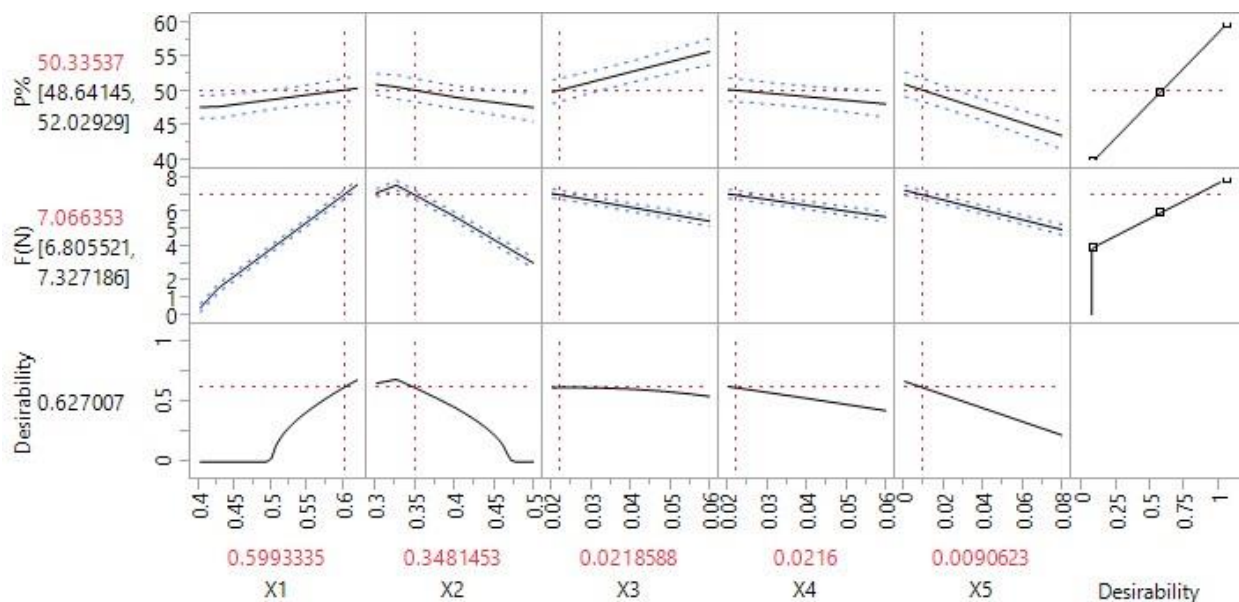


Figure IV. 30 Profileur d’optimisation des teneurs optimaux en constituants du mélange

La composition optimale de la pâte céramique est indiquée dans Le Tableau IV.21. Une fois que la pâte est préparée, elle est dégazée et homogénéisée pendant 24 heures, puis mise sous forme de tube creux par extrusion sous vide. Les tubes sont séchés à l’air libre durant une semaine.

Tableau IV. 21 Composition optimale de la pâte des supports membranaires

Constituant	Argile	Sable	Methocel	CMC	Amidon
Proportion	0,599	0,348	0,022	0,021	0,009

Les tubes secs sont ensuite frittés suivant le programme de chauffage illustré dans la Figure IV.31. La température finale de traitement thermique est limitée à 950°C pour minimiser le taux d'expansion de la perlite contenue dans le sable. La perlite favorise la formation des piqures qui fragilise la structure du support.

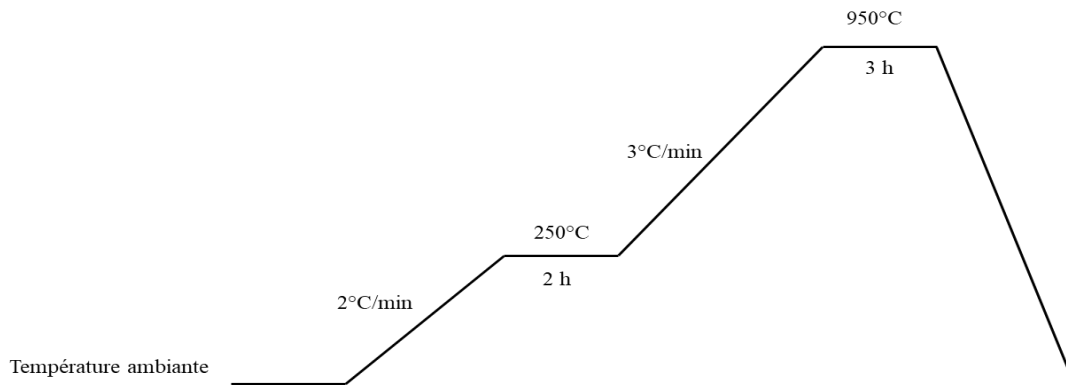


Figure IV. 31 Programme de frittage des supports optimaux

7.3. Caractérisation des supports céramiques optimaux

7.3.1. La résistance mécanique et chimique

La tenue mécanique de la pâte céramique de composition optimale est estimée par la mesure de force de flexion. Les éprouvettes rectangulaires ($e=4\text{mm}$, $l=20\text{mm}$, $L=70\text{mm}$) élaborées et frittées suivant le même programme de chauffe que les pièces céramiques développent une force de flexion égale à 6,729 N. Cette valeur est utilisée pour calculer la contrainte de flexion σ des pièces céramiques optimales donnée par la formule suivante :

$$\sigma_p = \frac{3FE}{2le^2} \quad \text{Equation IV. 5}$$

Où : σ_p la contrainte de flexion de l'éprouvette plane en N/mm^2 ou en MPa, F : est la force de flexion en N, E : l'écartement entre les deux points d'appui en mm, l et e : la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette en mm.

La contrainte de flexion du tube en céramique est égale à 1,262 MPa, qui correspond à la contrainte de flexion des supports ayant la forme de tube creux de rayon interne « r_{int} » et d'épaisseur « e » soumis à une pression interne « P_i ». Elle est aussi déterminée par l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{P_i r_{int}}{e} = \sigma_p \quad \text{Equation IV. 6}$$

La pression de rupture des supports tubulaires calculée par l'équation IV.6 est égale à 4,15 bars.

Les supports céramiques élaborés ont une forte stabilité chimique. Ils sont mis en contact avec deux solutions acide (2% en masse de l'acide nitrique à 65% pur) et basique (2% de soude NaOH) pendant 72 heures. La perte de masse respective de 2,5% et 0,279% inférieures à 10% permet la régénération de ces supports par un lavage chimique (Aloulou 2017).

7.3.2. Perméabilité à l'eau pure

La Figure IV.32 montre la variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire PTM qui varie de 1 à 4 bars. Le support s'est cassé après 10 min de fonctionnement à 5 bars. La perméabilité à l'eau du support céramique est estimée à 113,107 l.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹. L'ajout du sable à l'argile a nettement stabilisé son comportement gonflant et a multiplié la perméabilité des supports 100 fois de plus par rapport à l'argile seule.

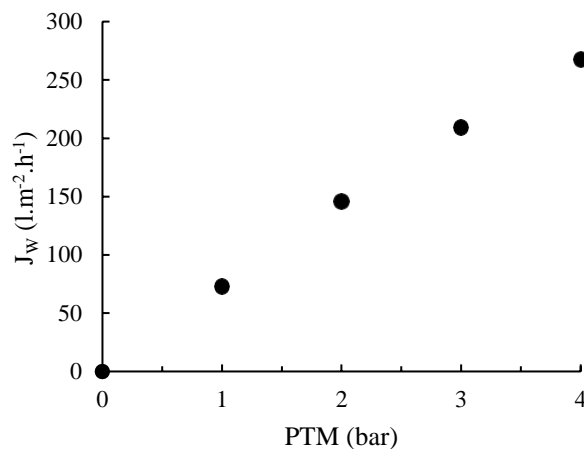


Figure IV. 32 Variation du flux de perméat avec la PTM du support

7.4. Caractérisation de la membrane céramique

Trois préparations de barbotines engobées à l'intérieur des supports céramiques ont été testées. Deux membranes (argile à 63 μ m et 40 μ m) ont une résistance mécanique moindre due probablement à l'excès

de traitement thermique. Par contre l'ajout des nanoparticules de TiO_2 et l'argile à $40\mu\text{m}$ (A40TiO₂) a donné une meilleure résistance mécanique. L'oxyde de titane a comblé le manque en stabilité dans la structure céramique et a renforcé sa tenue mécanique. Les oxydes métalliques sont connus pour leur apport dans la modification chimique de la surface des membranes, afin de prévoir le problème de colmatage tout en maintenant un flux important (Oun 2017).

7.4.1. Perméabilité à l'eau pure et résistance hydraulique

La Figure IV.33 représente la variation du flux de perméat en fonction de la PTM appliquée sur la membrane A40TiO₂. La durée de stabilisation d'écoulement du perméat est de 30 min au lieu de 15 min pour les supports, à cause de la résistance hydraulique additionnelle après le dépôt de la couche active. La membrane a éclaté à une PTM de 3 bars après 45 min de fonctionnement. La perméabilité à l'eau pure est passée de $113,107 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ pour le support à $65,56 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ pour la membrane. La membrane A40TiO₂ est une membrane d'ultrafiltration dont l'intervalle de perméabilité varie de 50 à $500 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, et qui a donné une perméabilité à l'eau pure proche à celle préparée à partir du déchet de l'industrie de phosphate (Khemakhem 2015).

La membrane A40TiO₂ a une résistance hydraulique intrinsèque moyenne (R_m) de $18,25 \text{ m}^{-1}$.

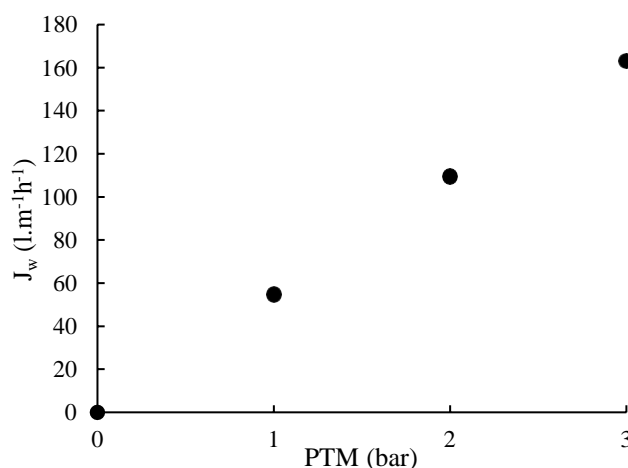


Figure IV. 33 Variation du flux de perméat avec la PTM sur la membrane A40TiO₂

7.4.2. Analyse morphologique

La Figure IV.34, donne un aperçu de la coupe transversale de la membrane A40TiO₂ par microscope. La peau de la membrane est bien adhérente à la surface du support avec une épaisseur de $10\mu\text{m}$. Ce résultat est identique à celui de la littérature dont l'épaisseur de la couche active d'une membrane d'ultrafiltration varie de 9 à $12\mu\text{m}$ (Khemakhem 2015).

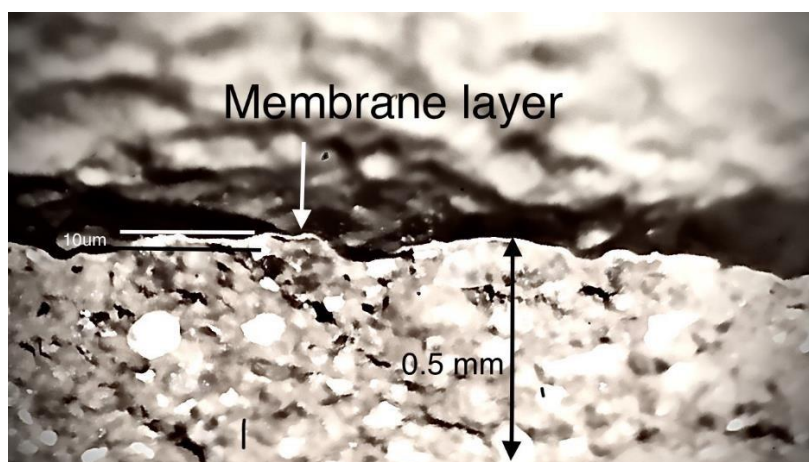


Figure IV. 34 Coupe transversale de la membrane UF A40TiO₂

7.5. Application de la filtration aux effluents textile et pétrolier

Les effluents textiles et pétroliers sont traités par ultrafiltration sur la membrane A40TiO₂ à la pression PTM de 1,5 bars. La Figure IV.35 donne le flux de perméat «J (LMH)» qui se stabilise après 40 min de fonctionnement. Il est de 59,21 et 60,42 l.m⁻².h⁻¹ pour les effluents pétrolier et textile respectivement. Une perte de flux de perméat ne dépassant pas les 14% est enregistrée durant le traitement de l'effluent pétrolier, contre 10% pour l'effluent textile moins chargé en matière en suspension. La perte dans le flux de perméat à pression constante est un comportement typique des membranes d'ultrafiltration, expliqué par la formation d'une couche de gâteau au-dessus de la peau membranaire et qui représente la phase initiale du phénomène de colmatage. Cette couche se forme suite aux interactions entre la surface de la membrane et les particules de la solution à traiter (Van der Bruggen 2005; Ellouze 2011).

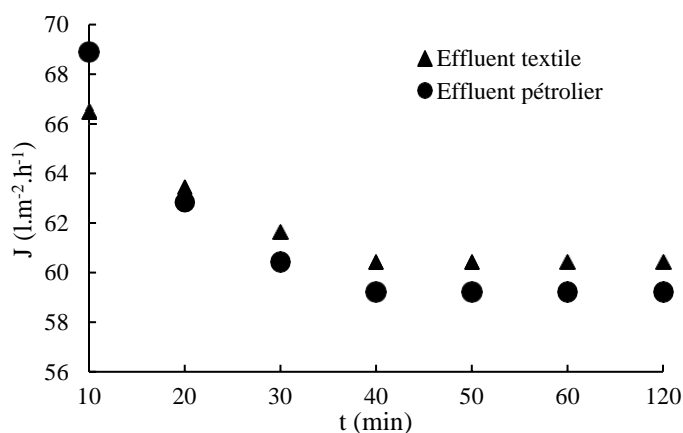


Figure IV. 35 Stabilisation du flux de perméat des deux effluents industriels à PTM=1,5 bars

Le Tableau IV.24 regroupe les résultats d'analyse des eaux après filtration. Une bonne efficacité de traitement est enregistrée pour les deux effluents par la diminution notable de la turbidité, la couleur, les MES et la DCO. Ce résultat est confirmé par d'autres travaux réalisés sur les performances des membranes d'ultrafiltration dans le traitement des effluents aqueux industriels (Saffaj 2006).

Tableau IV. 22 Résultats d'analyse d'eau après traitement par Ultrafiltration

Effluent	Traitement	pH	Couleur (Unité PtCo)	Turbidité (FAU)	MES (mg.l ⁻¹)	DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)
Textile	Avant	10,5	500	234	122	865
	Après	12	71	26	14	254
Pétrolier	Avant	6,5	-	1863	1648	5650
	Après	12	-	298	99	1883

8. Traitement des effluents textile et pétrolier par le procédé hybride optimisé

Les trois étapes de traitement physicochimiques qui sont couplées en un seul procédé, à savoir la coagulation-floculation (C/F), adsorption sur charbon actif (CA) et l'ultrafiltration (UF), sont appliquées en série aux effluents aqueux industriels textile et pétrolier dans les conditions optimales. La qualité de l'eau obtenue à la fin du traitement hybride est déterminée, à partir des analyses des indicateurs de pollution qui sont regroupées dans le Tableau IV.23. Les résultats obtenus après le traitement de l'effluent brut par chaque méthode sont regroupés par colonne. La colonne de couplage donne les résultats d'analyse des effluents après passage consécutif dans les trois procédés suscités. L'efficacité du traitement et les quantités des boues générées par chaque séquence sont également quantifiées.

L'optimisation du procédé de coagulation/floculation a montré son efficacité considérable en termes de réduction de la couleur et des matières en suspension. L'unité de prétraitement COTITEX peut se baser sur les résultats de l'optimisation pour ajuster les conditions de traitement in-situ. L'inconvénient majeur réside dans la quantité des boues humides générée pour chaque litre d'eau purifié des effluents textile et pétrolier, estimée à 0,060 litre et 0,045 litre respectivement.

Le traitement par adsorption a amélioré d'avantage la turbidité et la couleur, mais la demande chimique en oxygène reste élevée. En plus, la quantité de boue humide générée par litre d'eau traitée est de 0,020 litre et 0,016 litre respectivement pour les effluents pétrolier et textile.

Tableau IV. 23 Efficacité de traitement du procédé optimisé

Effluent	Paramètre	Avant traitement	C/F	Adsorption sur CA	Ultrafiltration	Couplage	Efficacité (%)
Pétrolier	pH	6,5	12	12	11	11	-
	DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	5650	3980	3219	1883	793	85,9
	Turbidité (FAU)	1863	179	147	298	3	99,8
	MES	1648	158	139	99	2	99,9
	IH (mg.l ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
	Boue V/V	-	0,06	0,02	-	0,08	-
Textile	pH	10,7	12	12	11	11	-
	DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	865	762	700	254	103	88,1
	Couleur (Unit PtCo)	500	198	98	71	6	98,8
	Turbidité (FAU)	234	16	77	26	2	99,1
	MES	122	22	35	14	0	100
	Boue V/V	-	0,045	0,016	-	0,061	-

Finalement, le traitement par ultrafiltration membranaire a donné de très bon résultat pour les deux effluents en termes de couleur, turbidité et MES avec une efficacité moindre pour la DCO. L'avantage principal de l'ultrafiltration membranaire est la stabilité du flux de perméat et l'absence de colmatage après 6 heures de filtration sans formation de dépôt apparent. Ce retard de colmatage est expliqué par l'incorporation des nanoparticule de TiO₂ dans la matrice d'argile, ces derniers sont connues pour leurs propriétés anti-colmatage préalablement prouvées sur les membrane organiques, minérales et à matrice mixte (Vatanpour 2012).

Les figures IV. 36-41 donnent l'aspect visuel des effluents textile et pétrolier avant et après le traitement par le procédé hybride dans les conditions optimales.

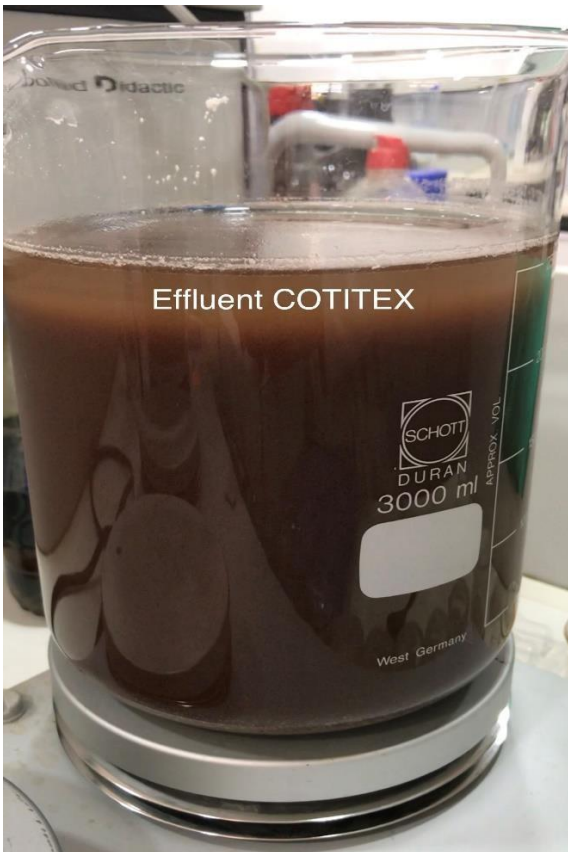


Figure IV. 36 Effluent textile avant traitement

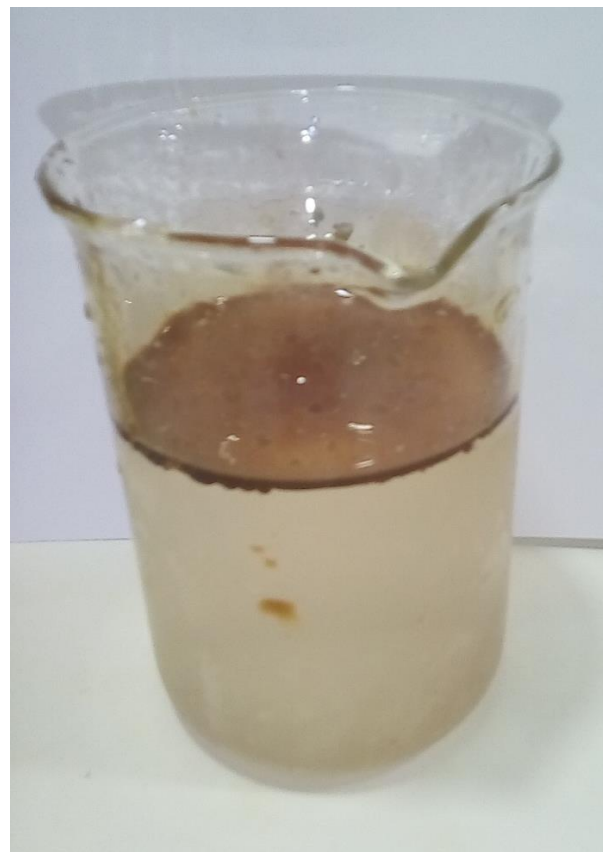


Figure IV. 37 Effluent pétrolier avant traitement

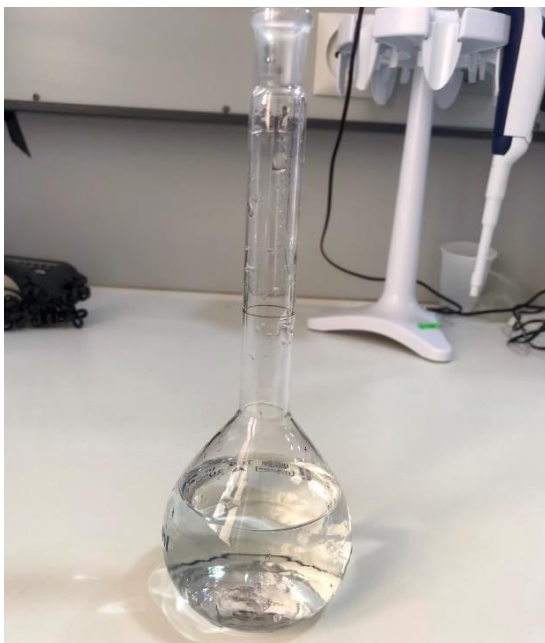


Figure IV. 38 Effluent textile après traitement hybride



Figure IV. 39 Effluent pétrolier après traitement hybride

9. Conclusions

Les paramètres opératoires ayant une influence directe sur la performance du procédé coagulation/floculation sont optimisés. En effet, les conditions optimales de pH initial, la dose du coagulant, le temps d'agitation sont respectivement de 12, 1g.L^{-1} et 1 min avec une vitesse de décantation estimée à $0,014\text{ m.h}^{-1}$ en utilisant 4g.L^{-1} de floculant. Une bonne clarification de l'effluent textile est obtenue avec 60,4% de couleur réduite. Par contre, une efficacité meilleure est enregistrée pour l'effluent pétrolier par la réduction de la turbidité et les matières en suspension avec 80% et de 91% respectivement. Ce résultat confirme l'efficacité de la coagulation-floculation dans le traitement des effluents aqueux colorés, turbides et chargés en MES.

Le plan factoriel complet a permis de générer un modèle mathématique, qui corrèle l'efficacité du charbon actif dans l'adsorption du bleu de méthylène d'une solution aqueuse en fonction des paramètres de synthèse. Le charbon actif optimal a développé des caractéristiques adsorptives tels que la surface spécifique et les groupements fonctionnels de surface. Par contre il a une morphologie amorphe à cause de la nature végétale du précurseur.

L'étude paramétrique de l'adsorption sur charbon actif a permis de sélectionner trois (03) paramètres le pH initial, la dose d'adsorbant et la température les plus influents sur la réduction de la DCO. La matrice de Doehlert construite sur la base de ces trois (03) paramètres est analysée selon la méthode des surfaces de réponse, afin de décrire leurs influences et leurs interactions sur la variation de la DCO. Dans ces conditions, le traitement a donné 19% et 44% de réduction de la DCO pour les effluent textile et pétrolier respectivement.

La composition de la pâte des supports est optimisée par l'application d'un plan des mélanges suivant une matrice D-optimal à cinq (05) constituants a donné des supports de microfiltration ayant une perméabilité de $113,107\text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. La membrane élaborée à base d'argile et d'oxyde de titane a développé une perméabilité à l'eau pure de $65,56\text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ très proche de la limite du domaine d'ultrafiltration et nanofiltration. L'utilisation de cette membrane dans le traitement des effluents textile et pétrolier a donné une décoloration et une diminution de la turbidité et MES presque totales.

Les résultats du traitement hybride dans les conditions optimales ont montré des pourcentages de dépollution entre 85 et 99% pour les effluents industriels.

Références

- Ahmed, M. J. S. K. D. (2012). "Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons." Fluid Phase Equilibria 317: 9-14.
- Aloulou, H. H. B., Raja Ben Amar, Sabeur Khemakhem (2017). "New ceramic microfiltration membrane from Tunisian natural sand: application for tangential wastewater treatment." Desalination and Water Treatment(78): 41-48.
- Altenor, S. B. C. E., E.; Lambert, J.; Ehrhardt, J.J.; Gaspard, S. (2009). "Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation,." Journal of Hazardous Material(165): 1029-1039.
- Berrios, M. M. A. M., A. Martin, (2012). "Treatment of pollutants in wastewater: adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon." Journal of indian engineering chemistry 18: 780-784.
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. Handbook of Clay Science: 19-86.
- Broido, A. (1969). "A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data." Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics 7(10): 1761-1773.
- Chen, J. X. W., Xiuyan Liu, Jिंगgang Huang, and ZhengmiaoXie (2015). "Removal of Dye Wastewater COD by Sludge Base Carbon." Journal of Coastal research(73).
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P. (2011). "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk." Desalination 265(1): 159-168.
- Coiffait, P.-E. (1992). Un bassin poste-nappe dans son cadre structural : l'exemple du bassin de Constantine (Algérie nord orientale). Nancy, France, Université de H. Poincaré.
- Djilani, C., R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. (2012). "Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste." Chemical Engineering Journal 189-190: 203-212.
- Ellouze, E., D. Ellouze, A. Jrad, R. Ben Amar (2011). "Treatment of synthetic textile wastewater by combined chemical coagulation/membrane processes." Desalination and Water Treatment 33: 118-124.
- Faria, P. C. C., Orfao, J.J.M., Pereira, M.F.R. (2004). " Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries." Water Research 38: 2043-2052.
- Foo, K. Y. B. H. H. (2012). "Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance." Chemical Engineering Journal 184(57-65).
- Galán , J. A. R., J.M. Gómez , S.J. Allen, G.M. Walker (2013). "Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon." Chemical Engineering Journal(219).
- Gisi, S. D. G. L., M. Grassi, M. Notarnicola (2016). "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review." Sustainable Materials and Technologies 09.
- Gupta, V. K., Suhas (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review." Journal of Environment Management 90: 2313-2342.

- Güzel, F., Shayg, H., Sayg, G.A., Koyuncu, F. (2015). " New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratoniasiliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling." Journal of Molecular Liquids 206: 244-255.
- Güzel, F., Shaygili, H., Saygili, G.A., Koyuncu, F. (2015). "New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratoniasiliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling." Journal of Molecular Liquids(206).
- Isa, M. H., Lang, L.S., Asaari, F.A.H., Aziz, H.A., Ramli, N.A., Dhas, J.P.A. (2007). "Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash." Dyes Pigments 74: 446-453.
- Jagtoyen, M. F. D. (1998). "Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation." Carbon 36: 1085-1097.
- JORA (2006). "Décret exécutif 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels."
- Jouenne, G. A. (1990). traité de céramique et matériaux minéraux,. septima. Paris: 249, 284, 257., 258.
- Keatch, C. J., & Dollimore, D. (1993). "Studies in the history and development of thermogravimetry." Journal of Thermal Analysis 39(1): 97-118.
- Khellouf, M. R. C., Z.Salem, M. Khodja, D. Zeriri. (2018). "Optimization of preparation and application of activated carbon derived from cypress cones. ." Algerian J. Env. Sc. Technology 2(1): 01-13.
- Khellouf, M. R. C., Zineb Salem, Mohamed Khodja, Djamel Zeriri (2019). "Parametric Study of COD Reduction from Textile Processing Wastewater Using Adsorption on Cypress ConeBased Activated Carbon: An Analysis of a Doehlert Response Surface Design." Arabian journal for science and engineering 44(12): 79-86.
- Khemakhem, M., Khemakhem, S., Ayedi, S., Cretin, M., Ben Amar, R. (2015). "Development of an asymmetric ultrafiltration membrane based on phosphates industry sub-products." Ceramics International 41: 10343-10348.
- Khemakhem, S. (2005). Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en ceramique a base d'argile tunisienne, Universite de Montpellier II. Doctorat.
- Kim, T. H., Park, C., Shin, E.B., Kim, S. (2004). "Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride." Desalination 161: 49-58.
- Lin, L. S.-R. Z., Z.-Y. Xiao, Y. Song, Q.-D. An, X.-W. Song. (2013). "Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. ." Bioresource Technology(136).
- Liu, Q. S. Z., T.; Li, N.; Wang, P.; Abulikemu, G. (2010). "Modification of bamboobased activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue." Applied Surface Science (256): 348-359.
- Liu, Y. X. L., Wenping Dong, Lingli Zhang, Qiang Kong, Weiliang Wang (2017). "Efcient Adsorption of Sulfamethazine onto Modifed Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism." nature. scientific reports 7.
- Lynch, J. (2001). Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique France.
- Mackenzie, R. C. (1959). "The Classification and Nomenclature of Clay Minerals." Clay Minerals 4(21): 52-66.
- Meltem, B. B. A. P. (2010). "Astatistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminium sulfate." Desalination 254: 42-48.

Mira, A. A. H., M. Hamieh, M. Alameh, J. Toufaily, H. Rammal (2016). "Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptuce selon la taille des particules " Journal of material environmental science 7(11): 4036-4048.

Naceradska, J. K. N., Lenka Cermakova, Tomas Cajthaml, Martin Pivokonsky (2019). "Investigating the coagulation of non-proteinaceous algal organic matter: Optimizing coagulation performance and identification of removal mechanisms." Journal of Environmental Sciences 79: 25-34.

Oun, A., Tahri, N., Mahouche-Chergui, S., Carbonnier, B., Majumdar, S., Sarkar, S., Sahoo, G.C., Ben Amar, R. (2017). "Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal." Separation and Purification Technology 188 126–133.

Ozhan, A., O. Sahin, M.M. Küçük. (2014.). "Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. ." Cellulose 21: 2457-2467.

Pelaez-Cid, A.-A., Ana-María Herrera-Gonzalez, Martín Salazar-Villanueva, Alejandro Bautista-Hernandez. (2016). "Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. ." Journal of Environmental Management (181).

Pezoti, J. O. A. L. C., I.P.A.F. Souza, K.C. Bedin, A.C. Martins, T.L. Silva, V.C. Almeida. (2014.). "Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). ." J. Ind. Eng. Chem. 20 6: 4401-4407.

Phan, H. N., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Hong Nguyen, T. (2006). "Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications." Carbon(44).

Qu, W. T. Y., G Yin, S Xu, Q Zhang, H Su (2019). "Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption." FUEL 249: 45-53.

Saffaj, N. M. P., S.A. Younsi, A. Albizane, M. Cretin, A. Larbot (2006). " Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts." Appl. Clay. Sci 31: 110-119.

Salleh, M. A. M. D. K. M., W.A. Karim, A. Idris (2011). "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review." Desalination 280: 1-13.

Saygili, H., FuatGüzel, YunusOnal (2015). "Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption,." Journal of Cleaner Production(93): 84-93.

Shamsuddin, M. S. N. R. N. Y., M.A.Sulaiman. (2016). "Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation." Procedia Chemistry 19.

Sing, K. S. W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A.W. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska (1985). "Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." Pure Applied Chemistry 57.

Tzong-Horng, L. (2010). "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation." Chemical Engineering Journal 158: 129–142.

Van der Bruggen, B., G. Cornelis, C. Vandecasteele, I. Devrees (2005). "Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry." Desalination 175: 111-119.

Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Khataee, A. R., Salehi, E., Zinadini, S., Monfared, H. A. (2012). "TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance." Desalination 292: 19-29.

WangYing, W. L. L., Zongming Ren (2018). "Equilibrium adsorption study of the adsorptive removal of Cd²⁺ and Cr⁶⁺ using activated carbon." Environmental science and pollution research international 25.

Wibowo, N. L. S., D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji (2007). " Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption." Journal of Hazardous Materials 146: 237-242.

Zhou, Y. Z. L., Yanxin Wang (2008). "Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate, ." Desalination 225(1- 3): 301-311.

Conclusions et perspectives

Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour objectif l'optimisation d'un procédé hybride de traitement des eaux des industries textile et pétrolière. L'idée est de synthétiser et d'élaborer de nouveaux matériaux de traitement à partir de déchets solides ou de matières premières à moindre coût et ensuite optimiser les paramètres de traitement. Le procédé hybride est constitué de trois séquences de traitement physicochimique, à savoir le procédé de coagulation/floculation suivi de l'adsorption sur charbon actif et enfin une ultrafiltration sur membrane céramique.

Deux effluents industriels réels ont été sélectionnés, récupérés et caractérisés en détail pour déterminer les indicateurs de pollution physicochimiques et biologiques. Il s'agit de l'effluent textile de COTITEX Batna et l'effluent pétrolier de TFT Sonatrach.

La première partie de ce mémoire décrit l'étude paramétrique du procédé coagulation-floculation, en utilisant le sulfate d'aluminium et la chaux, appliqué pour le traitement d'un effluent industriel textile. L'efficacité du traitement est exprimée par un ensemble d'analyse des indicateurs de pollution tel que la demande chimique en oxygène, la couleur, la turbidité et les matières en suspension. Une méthode d'optimisation classique est suivie pour la détermination des conditions opératoires optimales dans lesquelles un test de traitement des deux effluents est effectué.

La seconde partie est entièrement dédiée au procédé de traitement par adsorption sur charbon actif synthétisé à partir d'un déchet botanique local (cônes de cyprès matures). L'optimisation des différents paramètres d'activation et de carbonisation (taux d'imprégnation, temps d'activation, température et durée de carbonisation) a été effectuée par l'application d'un plan factoriel complet. L'exploitation des résultats de caractérisation du matériau optimal nous a permis de juger des caractéristiques adsorptives, notamment la surface spécifique et la structure hétérogène des pores en plus des groupements fonctionnels de surface.

L'étude paramétrique d'adsorption sur le charbon actif optimal est effectuée sur l'effluent textile. Cinq paramètres ont été considérés en plus du temps de contact à savoir (pH initial, température, dose de l'adsorbant, facteur de dilution, vitesse d'agitation). Les paramètres ayant une influence directe sur la qualité du traitement sont sélectionnés et leurs niveaux sont optimisés à l'aide d'un plan des surfaces de réponse suivant une matrice Doehlert à trois paramètres (pH initial, température et dose de l'adsorbant). Les conditions optimales d'adsorption sont également appliquées au traitement des effluents textile et pétrolier, dont la performance de traitement est traduite par une réduction de la DCO, turbidité et MES.

Dans la partie de filtration, des membranes céramiques asymétriques sont élaborées sur des supports céramiques poreux à base d'argile et sable locaux. La mise en œuvre des différentes étapes passe par une étude d'optimisation, afin de définir les conditions conduisant à un matériau poreux doté d'une résistance mécanique et chimique suffisamment bonne pour l'application dans le traitement des eaux par filtration.

Conclusion générale

Les performances de ces membranes pour le traitement des eaux usées industrielles ont été étudiées en termes de flux de perméat et de la rétention des polluants.

Le procédé hybride optimisé a conduit à une nette diminution des indicateurs de pollution dans les effluents industriels textile et pétrolier. Une réduction de la DCO, la turbidité et les MES dans l'effluent textile est de 88,1%, 99,1% et 100% respectivement, en plus d'un taux de décoloration dépassant les 98%.

La dépollution similaire est enregistrée pour l'effluent pétrolier avec 85,9% de réduction en DCO, 99,8% pour la turbidité et 99,9% pour les MES.

Les résultats obtenus à l'issue de ce travail permet de proposer les perspectives suivantes :

- Tester les membranes d'ultrafiltration développées pour prétraitement des eaux.
- Amélioration de la qualité des membranes élaborées pour atteindre une qualité de traitement meilleure.
- La mise en marche du procédé en mode continue avec une étude hydrodynamique.

Annexes

Annexe A : Méthodes d'analyse

A.1 Analyse des eaux

A.1.1 Mesure du pH

Le potentiel d'hydrogène définit la concentration d'une eau en ions H⁺.

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

Equation A.1

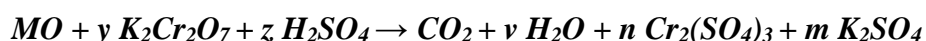
Ce paramètre est mesuré à l'aide d'un pH mètre, de marque WTW Inlab le modèle pH/ion 735.

A.1.2 Mesure de la conductivité électrique

Elle s'effectue à l'aide d'un conductimètre, qui mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes plongées dans l'eau à 20°C. Elle est exprimée en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ou $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le conductimètre est muni d'une sonde multi-paramètres de marque (HACK modèle HQ40d).

A.1.3 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydantes présentes dans l'eau quel que soit leur origine (matières organiques, sels minéraux oxydables). Un volume de 1 ml de solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) contenant du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) et du sulfate de mercure (HgSO₄) est ajouté à 2 ml d'eau polluée à traiter, pour réduire l'interférence due à l'oxydation des ions chlorure avec des ions dichromates. Puis une solution concentrée H₂SO₄ contenant AgSO₄ comme catalyseur est incorporé (Tahri Bouri 2017). Le mélange est chauffé à 150 °C pendant 2 heures dans un thermo-réacteur (bloc de HT200S Hach), pour achever la réaction d'oxydation de la matière organique



Après refroidissement, la DCO est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre de type (DR 1900 HACH).

A.1.4 Mesure de la demande biochimique en oxygène DBO₅

L'oxygène est nécessaire aux micro-organismes pour dégrader l'ensemble de la matière organique présente dans un échantillon d'eau maintenu à 20°C et à l'obscurité pendant 5 jours. Une réduction du niveau d'oxygène entraîne une différence de pression nette mesurée à l'aide d'un capteur et convertie en quantité d'oxygène consommée (Chamam 2007). Le dispositif utilisé est un incubateur muni de plaque agitatrice (Oxityp IS 200 de marque WTW).

A.1.5 Mesure de la couleur

La couleur d'eau peut être apparente ou vraie. C'est une mesure normalisée selon la méthode platine-cobalt exprimée dans l'unité Pt/Co. La couleur apparente inclut les matières en suspension et dissoutes. La couleur vraie est déterminée après passage de l'eau sur un filtre de 45 μm ou à la centrifugeuse. Cette

mesure est effectuée en référence à une eau dé-ionisée dans un spectrophotomètre (HACH de modèle DR1900).

A.1.6 Mesure de la turbidité

La turbidité est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles, débris de roche, micro-organismes...ect.) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) La mesure de la turbidité est effectuée par la méthode normalisée FAU (Formazine Attenuation Unit), en utilisant un spectrophotomètre (2100N Turbidimeter HACH).

A.1.7 Mesure des Matières en Suspension(MES)

Les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluant, micro-organismes...ect.) donnent un aspect trouble à l'eau, et s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique. Un volume d'eau de 50 ml passe sur une rampe de filtration discontinue munie d'un filtre (HACH 45µm). La mesure est effectuée par différence de masse du filtre avant (m_i) et après filtration (m_f). Dans le cas des effluents huileux, le filtre est lavé au chloroforme avant l'essai. La teneur en MES est calculée par l'équation A.2

$$MES = \frac{m_f - m_i}{v} \quad \text{Equation A.2}$$

A.1.8 Mesure du Carbone organique total (COT)

Le COT est la fraction carbonée de la matière oxydable présente dans l'eau sans les éléments azote, fer et soufre, composée du carbone organique dissous (90%) et du carbone organique particulaire (10%). A l'aide d'un bras automatisé muni de seringues, l'eau à analyser est directement injectée dans le four de combustion à haute température de l'appareil (Skalar Formac HT-I TOC Analyser).

A.1.9 Mesure de l'indice d'hydrocarbure

La phase huileuse est séparée de la phase aqueuse par extraction liquide-liquide en utilisant l'hexane. L'analyse quantitative est effectuée par chromatographie en phase gazeuse avec l'appareil (Clarus 580 de Perkin Elmer).

A.1.10 Mesure des métaux lourds

L'appareil utilisé est un spectromètre à plasma de marque (ICP optima 8000 de Perkin Elmer). Avant chaque analyse, l'équipement est étalonné par une solution de HNO₃.

A.1.11 Mesure des cations et anions

L'appareil est un chromatographe à détecteur (ICS 5000+ DC de Thermo Scientific).

A.2 Analyse physicochimique des matériaux

A.2.1 Teneur en cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif. Un échantillon de 0,5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, et placé dans un creuset en céramique puis introduit dans un four réglé à 950°C pendant 3 heures (Benamraoui 2014). Après refroidissement à température ambiante, le creuset est pesé à nouveau. Le taux de cendre (% C) est déterminé par l'équation suivante :

$$\%C = \left(\frac{M_2 - M_3}{M_1} \right) * 100 \quad \text{Equation A.3}$$

où M_1 est la masse initiale du charbon actif (g)

M_2 , la masse du creuset avant carbonisation (g)

et M_3 , la masse du creuset rempli après carbonisation (g).

A.2.2 Point de charge nulle pHPzc

Le pHPzc ou pH du point de charge zéro correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées. Une méthode simple et rapide pour déterminer le pHPzc, consiste à mettre 50 ml d'eau distillée dans des flacons fermés et à ajuster le pH_i entre 2 et 12 par addition de solution NaOH ou HCl (0,1M). On introduit ensuite dans chaque flacon 50 mg de matériau à caractériser. Les suspensions sont maintenues sous agitation à température ambiante pendant 24 heures pour mesurer le pH final (pH_f). On représente sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ ou $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne le point isoélectrique (Prahas 2008).

A.2.3 Spectroscopie infrarouge FTIR

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents à la surface. L'analyse est réalisée sur une plage de longueur d'ondes allant de 600–4000 cm⁻¹ avec l'appareil de marque (Safas Monaco IR600), en utilisant des pastilles de KBr à haute pression.

A.2.4 Diffraction en rayon X (DR-X)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un matériau solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines se succèdent pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles est faible, les raies de diffraction apparaissent larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. Les échantillons sont analysés à l'aide d'un diffractomètre, dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, en appliquant la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Equation A.4

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54181\text{\AA}$)

d , la distance inter réticulaire entre les plans diffractant

et θ , l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 0 et 80°.

Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques. L'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel (HighScore Plus) du fichier (PDF-ICDD) permet l'estimation semi-quantitative des phases correspondantes détectées.

A.2.5 Fluorescence des rayons X (FX)

L'échantillon calciné et réduit en poudre est mélangé au tétraborate de lithium. Il fond à 1200°C pour obtenir un verre transparent homogène (perle boratée), utilisé pour l'analyse des éléments majeurs. Pour l'analyse des traces, l'échantillon naturel est mélangé à un liant pour subir un pressage et obtenir une pastille. La perle ou la pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence, caractéristique de la composition chimique de l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé est un spectromètre séquentiel à dispersion de longueur d'onde de type (Bruker-Axs : S8 TIGER) muni d'anode en rhodium. Le logiciel pour le traitement des données est (Spectra plus). La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage tracées pour chaque élément, après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur). La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon dans un four à 1050°C pendant deux heures, elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO₂, matière organique... etc.).

A.2.6 Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

La thermogravimétrie (ATG/DSC) est une technique d'analyse qui mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'appareil utilisé est de marque (TGA Perkin-Elmer 7) constitué de deux parties une thermo-balance et un four. Une masse de 20 mg de l'échantillon est placée dans une coupelle métallique. L'élévation thermique des matériaux est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹. Le four est mis sous un flux d'air de 30 mL.min⁻¹.

A.2.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse est effectuée avec un microscope électronique à balayage de marque (FEI Quanta 650) ayant trois modes de fonctionnement du vide pour visualiser les différents types d'échantillons. Le (High Vacuum) est le mode d'exploitation conventionnel utilisé pour une visualisation analytique des échantillons. Les deux autres modes d'application sont le (Low Vacuum) et ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope).

A.2.8 Analyse élémentaire

L'appareil (Vario EL cube elementar) reposant sur la méthode de spectrométrie de masse, a été utilisé pour déterminer la teneur en CHNOS du précurseur et du charbon actif.

A.2.9 Surface spécifique S_{BET}

La surface spécifique du charbon actif est mesurée par adsorption-désorption de l'azote liquide, en utilisant la méthode Brunauer Emmett Teller (BET). Une masse connue de 0,2216 g est placée dans une cellule préalablement dégazé. Durant cette phase, l'échantillon est maintenu à 393°C pendant 12 heures pour évacuer les molécules adsorbées à la surface. Ensuite, la cellule est plongée dans l'azote liquide et l'analyse est lancée avec l'appareil (ASAP 2020 V4.00). La procédure d'acquisition et le traitement des données est automatique, assurée par le logiciel (MicroActive 4.01).

A.2.11 Contrainte de flexion

La résistance à la flexion est effectuée par la méthode d'appui sur trois points selon la norme (ASTM D790-03). Un appareil automatique de marque (ZWICK 2 kN ROELL) est utilisé sur des éprouvettes rectangulaires planes de dimensions (épaisseur=4mm, largeur =20mm, Longueur=70mm). La vitesse de déplacement de la tête de 1 mm.min⁻¹, avec un écartement entre les deux points supports fixé à 30mm.

Annexe B : Méthode des plans d'expériences

B.1 Introduction aux plans d'expériences

La méthode des plans d'expérience aide à résoudre les problèmes complexes d'optimisation lors de la production d'un produit, ainsi qu'à sa conception et industrialisation. Elle s'intègre parfaitement dans la démarche de qualité des actions ou des expériences réalisées. Les résultats attendus sont obtenus avec un maximum d'efficacité économique, de précision et de rapidité en comparant avec les méthodes traditionnelles.

Dans un problème pratique à plusieurs paramètres, le plan d'expérience sert à mettre en évidence et à quantifier l'influence des paramètres pris en compte sur une ou plusieurs réponses. La réponse considérée présente un indicateur de performance du système à optimiser.

B.2 Etapes du plan d'expérience

La démarche à suivre pour appliquer la méthode des plans d'expériences est constituée des étapes suivantes (Goupy 2001).

i. Formalisation du problème à résoudre, si possible en forme graphique :

- Identifier le problème : est-ce un dysfonctionnement "produit" et/ou "processus", un taux de rebut important, une performance insuffisante, une mise au point à réaliser ?
- Quantifier l'objectif à atteindre en définissant une ou plusieurs réponses.
- Les réponses étant définies, comment les mesurer ? Qui mesure ? Que mesure-t-on ? Où le fait-on ? Quand le fait-on ? Comment le fait-on ?

Les différentes mesures peuvent être une grandeur quantitative (longueur, poids, dureté, force...), un pourcentage (taux de rebut...), un classement, une cotation (démérite ...).

ii. Sélection des paramètres à suivre et fixation de leurs modalités à savoir, l'ajustement des valeurs limites des intervalles d'étude, ainsi que la fixation des interactions : les paramètres, qualitatifs ou quantitatifs, à priori responsables des variations des réponses.

La manière de procéder est la suivante :

- Recenser tous les paramètres possibles (Remue-méninges, diagramme causes-effet Ishikawa, ADMEC, ...).
- Sélectionner les paramètres les plus influents pour l'étude, par élimination successive.
- Choisir le nombre de modalités et leurs valeurs pour chacun des paramètres retenus.
- Sélectionner les interactions les plus influentes.
- Déterminer les conditions d'essais : les paramètres listés mais non retenus sont maintenus constants. La façon de réaliser les essais sera établie et figée.

La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs : continus, discrets, ordonnables, booléens.

iii. Construction de la matrice du plan des expériences : Les plans les plus courants sont répertoriés dans un ensemble de tables disponibles en standard.

Le nombre de paramètres, de modalités par paramètres et le nombre d'interactions permettent de trouver le plan le mieux adapté au problème à résoudre. Les paramètres sont affectés aux colonnes, en tenant compte des interactions et des paramètres difficiles à faire varier.

A ce stade, des logiciels de calcul spécifique pour les plans d'expérience sont introduits pour continuer le processus de traitement et d'analyse des résultats, surtout quand le nombre de paramètres est important. Le logiciel (SAS JMP) est utilisé dans notre étude.

iv. Réalisation des expériences et acquisition des valeurs des réponses : Il s'agit de reproduire sur le produit et/ou le processus chaque combinaison du plan d'expériences et pour chacune d'entre elles, de consigner la ou les réponses dans un tableau. Un soin particulier doit être apporté à la réalisation de ces essais (grande rigueur, respect de la gamme d'essais, relevé des conditions expérimentales). Il faut réaliser tous les essais prévus. Il est impossible de s'arrêter sous peine de perdre la signification de l'étude.

v. Analyse des résultats : Il existe deux analyses complémentaires.

Analyse graphique : donne une représentation simple des résultats. Elle permet de visualiser l'influence des paramètres et de leurs interactions.

Analyse statistique : L'analyse de la variance vise à distinguer dans les variations globales de la réponse, la part due à l'influence réelle des paramètres de celle due au hasard. Cette analyse complète l'analyse graphique pour donner une estimation du taux de confiance statistique aux résultats, chiffrer la contribution de chaque paramètre à la variation globale de la réponse et quantifier la part du résidu, c'est-à-dire ce qui a varié à l'insu de l'expérimentateur.

vi. Essai de confirmation et la conclusion de l'étude : L'objectif de cette dernière étape est de faire la synthèse des résultats obtenus et de décider des actions à entreprendre (réglages des paramètres ou reconception). L'essai de confirmation doit permettre la décision à entreprendre soit : accepter le niveau de qualité obtenu après réglage, ou mettre en œuvre un nouveau plan pour améliorer le résultat, en changeant la stratégie d'analyse ou la conception du procédé.

Annexe C : Modélisation d'adsorption

Le terme adsorption inclue la fixation des composés liquide ou gazeux d'un mélange sur la surface externe ou/et interne d'un solide poreux. En génie chimique, l'adsorption est considérée comme une opération de séparation pendant laquelle des composés spécifiques d'une phase liquide ou gaz sont transférés à la surface d'un solide adsorbant (Tao 1993).

C.1. Isothermes d'adsorption

Pour suivre la rétention du soluté dans les particules du solide dans des conditions opératoires constantes, la concentration du soluté restant après établissement d'équilibre C (mol.L^{-1}) peut être comparée à la quantité retenue dans le solide adsorbant Q (Kg.Kg^{-1}). La relation $Q=f(C)$ est appelée isotherme d'adsorption (Belfort 1994). Les isothermes d'adsorption des solutions diluées sont classifiées en quatre groupes selon la pente de la portion initiale de la courbe, et en sous-groupes selon la forme de la partie supérieure.

a) L'isotherme C

La courbe est une droite qui passe par l'origine. Le taux de proportionnalité est appelé le coefficient de distribution ou de partition K_d ou K_p (L.Kg^{-1}). L'isotherme de type C est considérée comme une simple approximation à faibles concentration. Dans le cas où l'adsorbant a une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme n'est plus linéaire si le plateau de saturation est atteint.

b) L'isotherme L

Sous forme de courbe concave où le taux, entre la concentration du soluté restant et la quantité retenue dans le solide, diminue quand la concentration augmente. Il décrit une saturation progressive du solide. Il existe deux configurations difficiles à distinguer :

- (i) Une courbe munie de plateau asymptotique quand le solide a une capacité d'adsorption limitée.
- (ii) Une courbe sans plateau quand le solide ne manifeste pas une limite de capacité.

c) L'isotherme H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L où la pente initiale est très haute. Parfois les molécules du soluté développent une affinité au solide adsorbant qui donne une pente initiale égale à l'infini (Dumay 2006).

d) L'isotherme S

Ce type d'isotherme est le résultat de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non-polaires ont une faible affinité aux argiles, et dès que la surface est couverte l'adsorption des molécules devient facile. Ce phénomène est appelé adsorption coopérative. Le point d'inflexion de la courbe correspond à la concentration pour laquelle l'adsorption domine la complexation (Ang 2016).

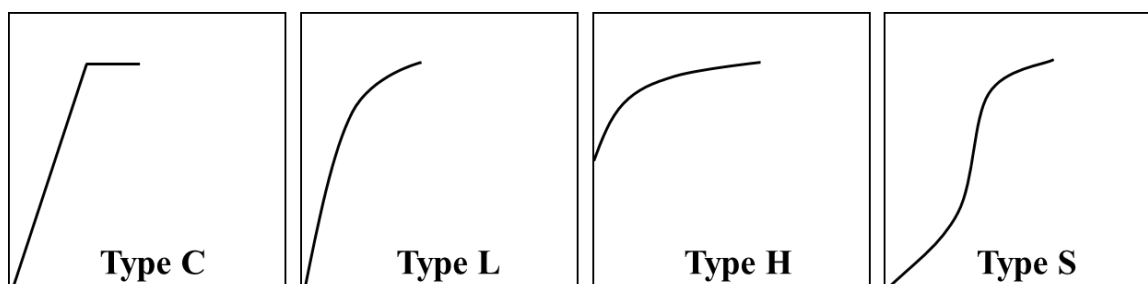


Figure C.1 Types des isothermes d'adsorption en phase liquide

C.2. Mécanisme d'adsorption

La compréhension du mécanisme d'adsorption se fait par des relations empiriques reliant la quantité adsorbée par d'autres paramètres telle que la concentration et la température. Les modèles mathématiques classiques des isothermes d'adsorption les plus utilisés sont :

a) **Le modèle de Freundlich** : est largement rencontré pour les isothermes de type L ou H. Ce modèle décrit une adsorption hétérogène à faibles concentrations, donné par l'équation (C. 1)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equation C. 1}$$

Où q_e est la quantité du soluté adsorbé par unité de masse du solide adsorbant (mg.g^{-1}), C_e la concentration du soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg.l^{-1}) ; K_f et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité d'adsorption. Une valeur de n comprise entre 2 et 10 indique une bonne adsorption (Brun 1988).

b) **Le modèle de Langmuir** : est utilisé pour l'adsorption en monocouche où l'adsorbant atteint une capacité d'adsorption limitée q_{\max} . Tous les sites d'adsorption sont supposés identiques et énergiquement indépendants de la quantité adsorbée (Brun 1988). Chaque site fixe une seule molécule du soluté (Brun 1988). L'expression du modèle de Langmuir est représentée par l'équation (C. 2)

$$q_e = \frac{q_{\max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad \text{Equation C. 2}$$

Où q_{\max} et K_l représente la capacité d'adsorption maximale et la constante de Langmuir respectivement.

c) **Le modèle de Temkin** : renferme un facteur qui prend en considération les interactions entre adsorbant adsorbé, dont l'expression est dans l'équation C.3 :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad \text{Equation C. 3}$$

Où $RT/b=B$ (J.mol^{-1}) est la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption. A (l.g^{-1}) est la constante de liaison à l'équilibre qui correspond à l'énergie maximale de liaison. R ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la constante universelle des gaz parfaits, et T (K) la température absolue de la solution.

d) **Le modèle d'Elovich** est de nature cinétique qui suppose que les sites d'adsorption augmentent de manière exponentielle en plusieurs couches. L'équation du modèle est donnée dans l'équation C.4 :

$$\frac{q_e}{q_{max}} = K_e C_e e^{-\frac{q_e}{q_{max}}} \quad \text{Equation C. 4}$$

q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), q_{max} la quantité maximale adsorbée (mg.g^{-1}), C_e est concentration du soluté à l'équilibre (mg.l^{-1}), K_e : constante d'isotherme d'Elovic (l.mg^{-1})

e) **Le modèle Dubinin-Radushkevich (D-R)** : distingue entre la physisorption et la chimisorption. Son équation est donnée par les équations C. 5 et C.6:

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{Equation C. 6}$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Equation C. 7}$$

Où q_{max} est la capacité maximale d'adsorption, β la constante d'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2.\text{KJ}^{-2}$), ε l'énergie potentiel de surface, R ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la constante universelle des gaz parfaits, et T (K) est la température absolue de la solution. La constante β donne l'énergie libre E (KJ.mol^{-1}) de transfert d'une mole du soluté de l'infini à la surface de l'adsorbant, est qui peut être calculée par l'équation (C. 7) (Piia 2016) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Equation C. 8}$$

C.3 Cinétique d'adsorption

L'étude d'adsorption à partir des prévisions cinétiques mène à une compréhension meilleure du mécanisme. L'étude cinétique décrit le taux d'adsorption qui contrôle le temps d'établissement de l'équilibre. Les modèles cinétiques sont très utiles pour la conception et l'optimisation du traitement par adsorption. Dans la littérature, on trouve les modèles pseudo-premier et second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion inter particules.

a) Les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut être modélisée par les modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre dont les expressions linéaires sont données dans les équations (C. 8 et C. 9) respectivement (Ognier 2002).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad \text{Equation C. 9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation C. 10}$$

Où q_e et q_t en (mg.g^{-1}) sont les quantités du soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t , respectivement, k_1 (L.min^{-1}) et k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) sont les constantes des modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre respectivement.

b) **L'équation d'Elovich** : un autre modèle dans lequel la surface de l'adsorbant est considérée hétérogène. Son équation est exprimée par la relation (C. 10) :

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad \text{Equation C. 11}$$

Où a (mg.g⁻¹.h⁻¹) le taux d'adsorption initiale, b (mg.g⁻¹) relié au rapport de la surface couverte et l'énergie d'activation de la chimisorption. Les paramètres $\frac{1}{b}$ et $\frac{1}{b} \ln(ab)$ sont obtenus à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $q_t=f(t)$. La valeur de 1/b est un indicateur du nombre de sites valables pour l'adsorption, alors que le paramètre (1/b)ln(ab) est la quantité adsorbée quand ln(t) est égale à zéro (Aptel 2002).

c) **Le modèle de diffusion Intra particule** est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris (Morris 1962) et testée pour identifier le mécanisme de diffusion.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad \text{Equation C. 12}$$

Où C est l'ordonnée à l'origine, K_{id} (mg.g⁻¹.h^{-1/2}) la constante de diffusion intraparticule estimée à partir de la pente de la droite $q_t=f(t^{1/2})$.

Si la diffusion intraparticule est une étape limitante, la droite passe par l'origine. Dans la plupart des cas, ce tracé donne l'aspect général de trois étapes :

- (i) La partie initiale arrondie due au transfert de matière externe.
- (ii) La partie intermédiaire linéaire due à la diffusion intraparticule.
- (iii) La troisième partie sous forme de plateau horizontal décrivant l'équilibre où la diffusion intraparticule diminue à cause de la très faible concentration en soluté dans la solution (Lodge 2004; Meng 2006).

C.4 Thermodynamique d'adsorption

La température a un grand effet sur l'adsorption. La constante d'équilibre d'adsorption K_D (l.g⁻¹) peut être utilisée pour estimer les paramètres thermodynamiques. Les variations en énergie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) du procédé d'adsorption sont déterminées par les équations C.12-C.14 :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation C. 13}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad \text{Equation C. 14}$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Equation C. 15}$$

La courbe de Van't Hoff ln(K_D) en fonction de (1/T) donne une droite. Les énergies (ΔH°) et (ΔS°) sont calculées à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de cette droite respectivement (Landau 1994; Fane 2011).

le montage d'activation et le four de calcination utilisés durant le processus d'optimisation de la synthèse du charbon actif.



Figure III. 1 Montage d'activation

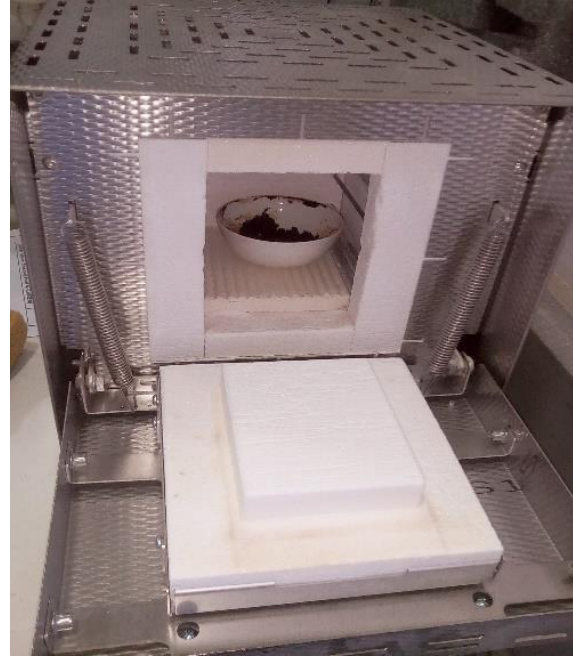


Figure III. 2 Four de carbonisation

Références

- Ang, W. A. M., A. Benamor, N. Hilal, CP. Leo (2016). "Hybrid coagulation–NF membrane process for brackish water treatment: Effect of antiscalant on water characteristics and membrane fouling." Desalination **393**(144-150).
- Aptel, P. P. M., F. Quemeneur (2002). Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitements des eaux et effluents. Lavoisier, Paris, Club Français des membranes.
- Belfort, G. R. H. D., A.L. Zydney (1994). "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration." Journal of Membrane Science **96**(1-58).
- Benamraoui, F. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Faculté de Technologie, Département de génie des procédés. Algérie UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1. **Magister**
- Brun, J. P. (1988). Procédés de séparation par membrane : transport, techniques membranaires, applications. Paris, Elsevier Masson.
- Chamam, B. (2007). Traitement d'effluent textile réel et synthétique (Cassulfon CMR) par bioréacteur à membrane. Département du génie des procédés. France, Université Montpellier II. **Doctorat**.
- Dumay, J. (2006). Extraction de lipides en voie aqueuse par bioréacteur enzymatique combine à l'ultrafiltration : Application à la valorisation de coproduits de poisson (Sardina pilchardus),. France Université de Nantes. **Thèse doctorale en Génie des procédés**.
- Fane, A. G. C. T., R. Wang (2011). "Membrane technology for water : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis." Treatise on Water Science: 301-335.
- Goupy, J. (2001). Plans d'expériences : les mélanges.
- Landau, L. E. L. (1994). Physique théorique - Mécanique des fluides. Moscou, Russe, MirEllipses.
- Lodge, B. S. J. J., A.J. Smith (2004). "Characterization of dead-end ultrafiltration of biotreated domestic wastewater." Journal of Membrane Science **231**: 91-98.
- Meng, F. H. Z., F. Yang, Y. Li , J. Xiao , X. Zhang (2006). " Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor." Journal of Membrane Science **272**: 261-268.
- Morris, C. J. a. W. J. W. (1962). Removal of Biologically-Resistant Pollutants from Waste Waters by Adsorption. Wat. Pollut. Res., Proceedings of the First International Conference on Water Pollution Research, New York, U.S.A, Pergamon Press.
- Ognier, S. C. W., A. Grasmick (2002). "Characterization and modelling of fouling in membrane bioreactors." Desalination **146**: 141-147.

Piia, J. (2016). HYBRID MEMBRANE PROCESSES IN INDUSTRIAL WATER TREATMENT, SEPARATION AND RECOVERY OF INORGANIC COMPOUNDS. Linnanmaa, UNIVERSITY OF OULU GRADUATE SCHOOL. **doctoral**

Prahas, D. Y. K., N. Indraswati, S. Ismadji, (2008). "Activated carbon from jack fruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization." Chemical Engineering Journal (140).

Tahri Bouri, N. (2017). Fabrication de membranes en carbone à porosité contrôlée pour application dans les domaines de la microfiltration, l'ultrafiltration et de la nanofiltration. département de chimie, Faculté des sciences. Tunisie Université de Sfax. **Doctorat**

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'optimiser un procédé applicable dans le traitement de deux effluents aqueux industriels textile et pétrolier. Le choix des étapes de traitement physicochimique est fait sur la base de la nature des effluents difficilement biodégradables. Les procédés sont la coagulation-floculation, l'adsorption sur charbon actif et l'ultrafiltration sur des membranes inorganiques. Les matériaux de traitement pour l'adsorption et l'ultrafiltration sont synthétisés à partir de déchets des cônes de cyprès et d'argile et sable locaux moins coûteux et abondants dans la nature. Ce travail décrit en détail l'optimisation de la synthèse des matériaux et leurs caractérisations, ainsi que l'optimisation par les plans d'expériences des conditions opératoires dans chaque séquence de traitement. L'efficacité de dépollution des deux effluents par le procédé optimal, est évaluée par la détermination des taux de réduction des indicateurs de pollution. La demande chimique en oxygène est diminuée de 88,1% de sa valeur initiale dans l'effluent textile et de 85,9% dans l'effluent pétrolier. La turbidité et les MES des deux effluents sont réduites jusqu'à 99,8%.

Mots clés : procédé hybride, coagulation-floculation, adsorption, charbon actif, ultrafiltration, membrane inorganique.

Abstract

The objective of this thesis is to optimize a process applicable in the treatment of two aqueous textile and petroleum industrial effluents. The choice of physicochemical treatment stages is made on the basis of the nature of the effluents which are difficult to biodegrade. The methods are coagulation-flocculation, adsorption on activated carbon and ultrafiltration on inorganic membranes. Treatment materials for adsorption and ultrafiltration are synthesized from waste cones of cypress and local clay and sand that are less expensive and abundant in nature. This work describes in detail the optimization of the synthesis of materials and their characterizations, as well as the optimization by experimental plans of the operating conditions in each treatment sequence. The depollution efficiency of the two effluents by the optimal process is assessed by determining the reduction rates of the pollution indicators. Chemical oxygen demand is reduced by 88.1% of its initial value in textile effluent and 85.9% in petroleum effluent. The turbidity and the MES of the two effluents are reduced by up to 99.8%.

Key words: hybrid process, coagulation-flocculation, adsorption, activated carbon, ultrafiltration, inorganic membrane.

ملخص

تهدف هذه الرسالة إلى تحسين العملية المطبقة في معالجة النزين من المنسوجات المائية والزنايات الصناعية البترولية. يتم اختيار مراحل المعالجة الفيزيائية والكيميائية على أساس طبيعة الزنايات السائلة التي يصعب تحللها. الطرق هي تجلط الدم ، التبيد ، الامتزاز على الكربون المنشط والترشيح الفائق على الغشبة غير العضوية. يتم تصنيع مواد معالجة الامتزاز والترشيح الفائق من مخاريط السرو والطين المحلي والرمال الثقيلة الوفيرة في الطبيعة. يصف هذا العمل بالنصيب التحسين المبدل لتوليف المواد وتوصيفها ، بالإضافة إلى التحسين من خلال الخطط التجريبية لظروف الترشح في كل تسلسل معالجة. يتم تقييم كفاءة إزالة المخلفات السائلة من خلال العملية المبتلى من خلال تحديد معدلات انخاض مؤشرات التلوث. ينخفض الطلب على الأكسجين الكيميائي بنسبة 88.1% من قيمته الأولية في مخلفات النسيج وبنسبة 85.9% في مخلفات البترول. يتم تقليل التلوث و المواد الصلبة .
%99.8 إلى

الكلمات المفتاحية: العملية الهجينة ، تخثر- التبيد ، الامتزاز ، الكربون المنشط ، الترشيح الفائق ، الغشاء غير العضوي