

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945. Guelma
Faculté des Mathématiques, de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire en vue de l'obtention du

Diplôme de Master



Spécialité : Chimie Physique

Présenté par :

BOUROUIS Amani

SEKFALI Yassmine

**L'optimisation de la composition des membranes mixtes synthétisées à
partir des kaolins DD et de la zéolithe naturelle et leur application dans le
traitement des eaux usées de la STEP Guelma**

Sous la Direction de :

Pr.MAOUI (Née EL BERRICHI) Fatima Zohra

Co-Encadrante :Dr. KHELAIFIA Fatma Zohra

Juin 2025

Remerciements

*A l'aube de ce passage affectueux, on remercie du plus profond de nos cœurs, **Allah** le tout puissant, de nous avoir dotées de courage, de patience et de force pour parvenir à achever ce manuscrit.*

*Ce projet de mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique de chimie (L3.2) de l'université 8 Mai 1945-Guelma sous la direction de **Pr Fatima Zohra MAOUI**.*

*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide de notre encadrante **le professeur Fatma Zohra MAOUI**, on tient vraiment à l'exprimer notre sincère gratitude et notre cordiale reconnaissante pour la qualité de son encadrement exceptionnel, sa précieuse orientation, sa patience et pour ses encouragements qui n'ont fait qu'orner et embellir d'avantage notre travail, mais également pour sa gentillesse et sa simplicité.*

*On tient à exprimer notre sincère reconnaissante et considération envers **Mme Dr. Fatma Zohra KHELAIFIA** pour toutes les connaissances opulentes, la disponibilité et surtout son aide précieuse à tous les instants.*

On souhaite vivement associer à ces remerciements les membres de jury pour avoir évalué ce modeste travail.

*On s'adresse aussi notre profond remerciement les membres de laboratoire plus particulièrement **Mme Leila Essalhi** pour sa disponibilité et surtout pour sa gentillesse. Sans oublier les membres de laboratoire de biologie spécialement **Mme Ratiba** pour leur aide technique et leur gentillesse.*

*Un grand remerciement va à **Mr. FATEH BOUTELDJA** du laboratoire de génie civil et hydraulique de l'université de Guelma pour son aide précieuse à la réalisation des membranes et à **Mr. Ammar MAOUI** pour nous avoir accueillir dans son laboratoire pour la réalisation des analyses.*

*On remercie vivement **Mr. Brahim GASMI** de l'université de Biskra pour les analyses de MEB et DRX.*

Un grand remerciement va au directeur de la station du traitement des eaux usées (STEP) de Guelma, et son équipe pour leur aide et leur bienveillance.

BOUROUIS Amani & SEKFALI Yasmine

Dédicaces

*On dit “ personne ne peut siffler une symphonie. Il faut tout un orchestre pour la jouer”
c’est pour cela que je tiens à dédier humblement ce modeste travail.*

*À la mémoire de ma tendre grand-mère, mon trésor perdu **AMIROUCH AKILA ‘MAMA KIYA’**. À celle qui est loin de nos yeux mais près du cœur. Ton départ laisse un immense vide dans mon cœur, mais ton héritage de valeurs fortes, de bonté et d’amour inconditionnel continuera de briller en moi et à travers ceux que tu as touchés chaque jour. Tu es cette personne qui a toujours tout donné pour moi sans compter. Tu es cette personne qui malgré les intempéries et les innombrables épreuves dans ta vie a cruellement parsemé ton chemin, tu as su puiser cette incomparable force qui t’habite et tu es resté debout tel que le pilier que tu es. Tu es dans mon cœur à tout jamais me guidant toujours de là où tu es un exemple à suivre. Je ne te remercierai jamais assez pour ce que tu as été pour moi. Je suis tellement fière d’être ta petite-fille. Je t’aime de tout mon être infiniment et plus que tout sache-le. Que dieu ait son âme et l’accueille sans son vaste paradis.*

À ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n’arriverais jamais à leur exprimer mes sincères sentiments, et à qui je leurs dois beaucoup sans limites, mes chers parents ;

*À mon plus grand repère, le sang de mes veines, et mon idole, mon très cher père **ABDELHAKIM**, qui a été toujours pour moi un modèle de sagesse, de générosité, de sacrifices, de soutien indéfectible et d’amour incommensurable. Après avoir été mon roi durant toute mon enfance, tu es désormais un exemple à suivre maintenant dans notre monde de jeunesse. Honnêtement, il n’y a pas assez de mots pour expliquer combien tu comptes pour moi, mais tu es un papa parfait et le meilleur père dont j’aurais pu rêver.*

*À mon pilier solide, la chandelle de ma vie et mon idole, ma très chère mère **FATIMA**, celle qui m’a mise au monde et qui ne cesse de m’aimer chaque jour, tu es ma guerrière qui m’a tout appris, tu es celle qui n’a jamais dit non à mes exigences et qui n’a épargné aucun effort pour me rendre la plus heureuse. Merci pour l’indescriptible, les leçons de vie et les innombrables sacrifices, merci d’être mon chemin de sérénité et mon exemplaire. Maman, te dire à quel point je t’admire ne suffirait pas pour te remercier pour tout ce que tu m’as donnée. Ton amour fait la différence dans ma vie.*

Je suis vraiment si honorée et bénie de vous avoir comme modèle et guide dans ma vie.

*À mon trésor inestimable, et la prunelle de mes yeux, mes deux formidables frères **AYMEN** et **IYED**, Votre présence constante illumine ma vie et me remplit de joie et de bonheur. Je suis éternellement béni de vous avoir à mes côtés. Vous êtes une source de force et d'inspiration. Que votre chemin soit parsemé de sourires, de bonheur et de réussite.*

Merci pour les étoiles que vous avez passé sous mon ciel

*À la mémoire de ma très chère grand-mère **MAMA BIDIDA** et mon très cher grand-père le grand moujahid **BOUROUIS AHMED**, l'héritage de votre gentillesse et douceur vit en moi chaque jour. Le temps passe vite, mais l'amour que je vous porte ne s'estompe jamais. Que dieu les accueille dans son vaste paradis.*

*À mes deux adorables petites princesses, mes cousines d'amour **RAZAN** et **RAWAN**, votre présence bienfaisante chez nous a été une véritable source de bonheur inestimable et de douceur. Vous êtes des étoiles filantes, laissant une trace scintillante de joie partout où vous allez. Je vous aime énormément.*

*À la plus douce, la plus agréable et l'exceptionnelle, mon binôme **YASSMINE** ma compagne, qui m'accompagne tout au long de ces années d'étude et surtout dans la réalisation de ce travail. Durant toutes ces cinq années, on a vécu avec tout l'ensemble du stress, pression mais surtout de la joie et des faux rires et des expériences incroyables qui restera à jamais gravé dans ma mémoire. Notre complicité de travail a été pour moi une source de motivation pour atteindre nos objectifs. Merci pour ta patience et ta compréhension, je suis vraiment reconnaissante de t'avoir à mes côtés. Je te souhaite un avenir radieux plein de joie et de réussite, tu mérites tout le bonheur du monde **JASS**.*

Avec un amour éternel

Amani

Dédicaces

*On dit “ personne ne peut siffler une symphonie. Il faut tout un orchestre pour la jouer”
c’est pour cela que je tiens à dédier humblement ce modeste travail.*

*À La lumière de ma vie, mon héros, mon très cher père **Rachid**, Merci d’avoir toujours cru en moi et de m’avoir encouragé à poursuivre mes rêves Ta présence constante, tes conseils sages et ton amour inconditionnel m’ont guidé dans les moments les plus difficiles et ont nourri en moi la force de ne jamais abandonner. Tu as toujours été un exemple de courage, de générosité et de dévouement, et c’est en grande partie grâce à toi que j’ai pu accomplir ce chemin. Je te suis profondément reconnaissante pour tout ce que tu as fait, et je te dédie cette réussite avec toute mon affection et mon admiration.*

*À ma lumière douce qui éclaire ma vie, mon repère et mon abri dans les tempêtes, ma très chère mère **Naïma**, toi qui m’as portée, élevée, protégée et aimée sans limite. Tu es ma force silencieuse, ma confidente, ma reine au cœur immense. Tu n’as jamais compté tes efforts pour me voir sourire, tu as tout donné sans jamais rien attendre en retour. Chaque pas que je fais dans la vie est porté par tout ce que tu m’as transmis. Je te dois tant, et c’est avec une immense gratitude que je te dédie cette réussite.*

Dans ma vie vous être depuis toujours mes plus beaux repères

*À mes chers **grands-parents**, qui incarnent la sagesse, la tendresse et la force des racines familiales, je vous adresse mes plus profonds remerciements. Votre amour inconditionnel, votre bienveillance et vos précieux conseils ont toujours été pour moi une source de réconfort et d’inspiration.*

*À mes forces, mes deux frères **Belkacem** et **Ayoub**, je vous adresse toute ma gratitude et mon amour. Votre présence dans ma vie est un cadeau précieux, un soutien constant dans les moments difficiles comme dans les instants de joie. Et à ma sœur bien-aimée **Nada**, douce lumière de mon cœur, merci pour ton courage, ta tendresse et ta compréhension sans limites. Cette dédicace est pour vous trois, les joyaux de ma vie. Je vous aime profondément.*

*À ma partenaire, mon binôme **Amani**, un grand merci du fond du cœur. Ces années d’étude n’auraient jamais eu la même saveur sans toi. Ensemble, on a traversé des moments intenses, entre rires incontrôlables, nuits blanches, doutes et réussites. Ta présence, ton soutien*

*infaillible et ta bonne humeur constante ont été pour moi un vrai moteur dans cette aventure. Merci pour ton écoute. Je suis fier de ce qu'on a accompli côte à côte. Je te souhaite une vie pleine de réussite, de bonheur, et de belles surprises, tu le mérites amplement. Rien n'aurait été pareil sans toi **Aminouch**.*

Avec un amour éternel

Yasmine

Résumé :

Plusieurs stratégies de traitement sont mises en place pour le traitement des eaux usées ; si elles ne sont pas coûteuses, elles sont lourdes à mettre en place. Ce travail a pour objectif la préparation des membranes céramiques à base d'argiles locales (DD1 et DD3) et la zéolite naturelle et leurs applications dans le traitement des eaux usées domestiques de la STEP Guelma. Ce travail présente un double intérêt, d'une part la valorisation d'un matériau naturel en l'occurrence les argiles et la zéolithe sous forme des membranes céramiques, peu coûteux et largement disponibles, et d'autre part, l'étude de l'efficacité de quelques membranes à traiter les eaux usées.

Différentes températures de frittage ont été testées allant de 750°C jusqu'à 950°C et une caractérisation par DRX et MEB des membranes a été réalisée. L'étude de l'efficacité du processus de l'adsorption des argiles et la zéolithe a été appliquée dans le traitement des eaux usées domestiques. L'analyse des paramètres physicochimiques des eaux usées a donné des résultats prometteurs pour les membranes calcinées à une température 950°C : **MD3A** pendant un temps de contact de 6h et à pH libre, et a montré aussi que la membrane **MD3** est l'adsorbant le plus efficace pour une longue durée de contact avec de l'eau usée.

Mots clé : Le kaolin DD3, DD1, la zéolithe naturelle, membrane, coquille d'œuf, amidon, eau usée

Abstract:

Several strategies of treatment are put in place for wastewater treatment; if they are not expensive, they are heavy to put in place. This work aims at the preparation of ceramic membranes based on local clays (DD1 and DD3) and natural zeolite and their applications in the treatment of domestic wastewater from the Guelma STEP. This work presents a double interest, on the one hand a valorization of a natural material in this case the clays and zeolite in the form of ceramic membranes, little expensive and extensively available, and on the other hand, the study of the efficiency of some membranes to treating wastewater.

Different sintering temperatures were tested ranging from 750°C to 950°C and a characterization by DRX and SEM of the membranes was carried out. The study of the efficiency of the adsorption process of clays and zeolite was applied in the treatment of domestic wastewater. The analysis of the physicochemical parameters of wastewater gave promising results for the membranes calcined at a temperature of 950°C: MD3A for a contact time of 6 hours and at free pH, and also showed that the membrane MD3 is the most efficient adsorbent for long contact time with wastewater.

Keywords: Kaolin DD3, DD1, natural zeolite, membrane, eggshell, starch, wastewater

ملخص :

العديد من استراتيجيات المعالجة تُطبَّق لمعالجة مياه الصرف الصحي؛ إن لم تكن مكلفة، فهي صعبة التطبيق. يهدف هذا العمل إلى إعداد أغشية خزفية قائمة على الطين المحلي (DD1 و DD3) والزيوليت الطبيعي، وتطبيقاتها في معالجة مياه الصرف الصحي المنزلية في محطة معالجة مياه الصرف الصحي في قالمه. لهذا العمل اهتمام مزدوج: أولاً، تثمين مادة طبيعية، وهي الطين والزيوليت في هذه الحالة، على شكل أغشية خزفية رخيصة ومتوفرة على نطاق واسع؛ وثانياً، دراسة فعالية العديد من الأغشية في معالجة مياه الصرف الصحي.

تم اختبار درجات حرارة تليد مختلفة، تتراوح بين 750 درجة مئوية و 950 درجة مئوية، وتم إجراء توصيف حيود الأشعة السينية DRX والمجهر الإلكتروني الماسح MEB للأغشية. كما طُبِّقت دراسة فعالية عملية امتزاز الطين والزيوليت في معالجة مياه الصرف الصحي المنزلية. أعطى تحليل المعايير الفيزيائية والكيميائية لمياه الصرف الصحي نتائج واعدة للأغشية عند درجة حرارة التليد 950°C: MD3A. لوقت اتصال 6 ساعات وعند درجة حموضة حرة، وأظهر أيضاً أن الغشاء MD3 هو المادة الماصة الأكثر كفاءة لوقت اتصال طويل مع مياه الصرف الصحي.

كلمات المفتاحية: الكاولين DD3 ، DD1، الزيوليت الطبيعي، الغشاء، قشر البيض، النشاء، مياه الصرف الصحي

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Revue bibliographique

Partie I : les membranes mixtes

I.1 Introduction.....	5
I.2 Evolution des membranes.....	5
I.3 les membranes céramiques	5
I.4 les argiles.....	6
I.4.1 Introduction.....	6
I.4.2 Définition.....	7
I.4.3 formation des argiles.....	8
I.4.4 Classification des argiles.....	9
I.4.5 Propriétés des argiles.....	11
I.4.6 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement	11
I.5 les kaolins.....	12
I.5.1 Définition.....	12
I.5.2 Formation des kaolins.....	12
I.5.3 Les gisements de kaolin en Algérie.....	13
I.5.4 Les kaolins de djebel Debbagh.....	14
I.5.4.1 Structure.....	14

I.5.5 Propriétés des kaolins.....	15
I.6 Zéolithe.....	17
I.6.1 Introduction.....	17
I.6.2 Historique.....	18
I.6.3 Définition.....	19
I.6.4 Structure de la zéolithe.....	19
I.6.5 Les types des zéolithes.....	21
I.6.6 Classification des zéolithes.....	22
I.6.7 Propriétés physique et chimique de la zéolithe.....	23
I.6.8 Application de la zéolithe.....	24
I.7 Les additifs.....	25
I.7.1 Amidon.....	26
I.7.1.1 Définition.....	26
I.7.1.2 Structure et morphologie de l'amidon.....	26
I.7.1.3 Cristallinité d'amidon.....	27
I.7.1.4 Propriétés physico-chimiques de l'amidon.....	28
I.7.2 Coquilles d'œuf.....	28
I.7.2.1 Définition.....	29
I.7.2.2 Formation et structure de l'œuf.....	29
I.7.2.3 Utilisations des coquilles d'œufs.....	30
I.8 Les membranes mixtes.....	30
I.8.1 Définition.....	30
Partie II : les eaux usées	
II.1 Généralités sur les eaux usées.....	32

II.2 Historique.....	32
II.3 Introduction	32
II.4 Définition des eaux usées	33
II.5 Composition des eaux usées	33
II.6 Origine des eaux usées.....	34
II.6.1 Les eaux usées domestique	35
II.6.2 Les eaux usées industrielle.....	35
II.6.3 Les eaux usées agricoles.....	36
II.6.4 Les eaux pluviales" dites nuisibles.....	36
II.7 Les différents polluants présents dans les eaux usées.....	37
II.7.1 La pollution chimique.....	37
II.7.2 La pollution physique.....	38
II.7.3 La pollution organique	38
II.7.4 La pollution azotée	38
II.7.5 La pollution par le phosphore	39
II.8 Paramètres et caractéristique des eaux usées.....	39
II.8.1 Paramètre organoleptique	39
II.8.2 Paramètre physique.....	40
II.8.3 paramètre chimique.....	41
II.9 Impacts des eaux usées	44
II.9.1 Les impacts sur l'environnement	44
II.9.2 les impacts sur la santé humaine	44
II.10 Normes de rejets	45
II.10.1 Normes internationales	45

II.10.2 Normes de rejets Algérienne	45
---	----

Partie III : Traitement des eaux usées

III.1 Introduction	47
III.2 Situation géographique de la wilaya de Guelma.....	47
III.3 Principaux oued de la région.....	48
III.4 Description de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Guelma.....	48
III.4.1 Localisation géographique.....	48
III.4.2 Emplacement et accès.....	49
III.5 Caractéristique de la STEP Guelma.....	49
III.6 Réseau de raccordement.....	50
III.7 Point de rejet (destination).....	51
III.7.1 L'eau épurée.....	51
III.7.2 Les sous-produits issus de l'épuration.....	51
III.8 Objectif du traitement /Objectif de la STEP.....	51
III.9 Epuration des eaux usées.....	52
III.9.1 Définition de l'épuration	52
III.10 paramètres essentiels pour le choix d'une technologie de traitement des eaux usée	52
III.11 Technique de traitement (d'épuration) des eaux usées.....	52
III.11.1 Prétraitement.....	54
III.11.1.1 Dégrillage.....	54
III.11.1.2 Dessablage.....	55
III.11.1.3 Dégraissage-Déshuilage.....	56
III.11.2 traitement primaire.....	56
III.11.2.1 Décantation primaire.....	56

III.11.3 Traitement secondaire.....	57
III.11.4 Traitement biologique	57
III.11.4.1 Elimination de carbone.....	58
III.11.4.2 Elimination de l'azote.....	58
III.11.4.3 L'assimilation	58
III.11.4.4 La nitrification	58
III.11.4.5 La dénitrification	59
III.11.4.6 Elimination de phosphore.....	59
III.11.5 Bassin d'aération.....	59
III.11.6 Traitement des boues	59
III.12 Application des membranes dans le traitement des eaux usées.....	60
III.12.1 Introduction.....	60
III.12.2 Définition de membrane.....	60
III.12.3 Mécanisme de séparation membranaire.....	62
III.13 Domaines de filtration des procédés membranaire	62
III.13.1 Définition de la filtration membranaire	62
III.13.2 Présentation des procède membranaire.....	63
III.13.3 Procédés de séparation membranaire à gradient de pression.....	63
III.13.3.1 Microfiltration (MF).....	64
III.13.3.2 Ultrafiltration (UF).....	64
III.13.3.3 Nanofiltration (NF).....	65
III.13.3.4 L'osmose inverse (OI).....	65
III.14 L'adsorption.....	68
III.14.1 Facture influence l'adsorption.....	69

Chapitre II : Techniques expérimentales

Partie I : Préparation des membranes composites

I.1 Choix des matériaux.....	88
I.1.1 Situation géographique des argiles de Djebel Debbagh.....	88
I.1.1.1 Le kaolin du djebel Debbagh.....	89
I.1.1.2 La zéolithe naturelle de Tindbar Bejaia.....	90
I.1.2 Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).....	91
I.1.3 Le pluronic P-123.....	92
I.1.4 Amidon.....	93
I.2 Traitement préliminaire du kaolin DD1 traité.....	93
I.3 Synthèse des matériaux mésoporeux.....	94
I.3.1 Protocole expérimental de la synthèse du DD1 mésoporeux avec le pluronic.....	94
I.3.2 Protocole expérimental de la synthèse du DD1 mésoporeux avec le CTAB.....	96
I.4 Préparation des membranes composites.....	98
I.4.1 Traitement préliminaire du kaolin DD non traité et de la zéolithe naturelle.....	98
I.4.2 Préparation des membranes.....	99
I.4.2.1 Membranes de kaolin DD et de zéolithe.....	99
I.4.2.2 Membranes avec l'additive (Amidon).....	101
I.5 Programme thermique.....	101
I.5.1 Séchage.....	101
I.5.2 Frittage.....	102

Partie II : caractérisations des membranes

II.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	105
II.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	107

Partie III : Traitement des eaux usées

III.1 Echantillonnage.....	109
III.2 Prélèvement.....	109
III.3 Protocole expérimental.....	110
III.4 Composants éliminés.....	114
III.5 Paramètres physico-chimiques.....	114
III.5.1 Potentiel hydrogène (pH).....	115
III.5.2 La conductivité (CE).....	115
III.5.3 Les Matières en suspension (MES).....	116
III.5.4 La demande biochimique en oxygène (DBO5)	116
III.5.5 Demande chimique en oxygène (DCO)	116
III.5.6 Nitrates (NO ₃)	116
III.5.7 Carbone organique Total (COT).....	117
III.5.8 Surfactants (SUR).....	117

Chapitre III : Résultat et discussions

Partie I : les caractérisations des membranes

I.1 Introduction.....	118
I.2 Caractérisation des membranes en fonction de l'ajout de l'amidon.....	118
I.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	118
I.2.1.1 Membrane de zéolithe naturelle « MZ »	118
I.2.1.2 Membrane de zéolithe naturelle/amidon (MZA).....	118
I.2.1.3 Membrane de DD3 (MD3)	119
I.2.1.4 Membrane DD3/amidon (MD3A)	120
I.2.1.5 Membrane DD1/liant (MDL).....	120

I.2.1.6 Membrane DD1/liant/amidon (MDLA).....	120
I.2.2 Diffraction des Rayons X.....	121
I.2.2.1 Membrane de zéolithe naturelle (MZ).....	122
I.2.2.2 Membrane de zéolithe naturelle/amidon (MZA).....	122
I.2.2.3 Membrane de DD3 (MD3)	122
I.2.2.4 Membrane de DD3/amidon (MD3A)	123
I.2.2.5 Membrane de DD1/liant (MDL).....	124
I.2.2.6 Membrane de DD1/liant/amidon (MDLA).....	124

Partie II : application des membranes dans le traitement des eaux usées

II.1 Les paramètres de l'eau usée avant le traitement (échantillonnage en amont).....	125
II.2 Les paramètres physico-chimiques d'eau usée après le traitement.....	125

Chapitre IV : Conclusion générale

Listes des figures

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1 : différent type d'argiles brutes.....	7
Figure I.2 : Les différents constituants de l'argile.....	7
Figure I.3 : La formation des matières argileuses.....	8
Figure I.4 : Mécanisme de la formation de la charge de surface pour la kaolinite en suspension dans l'eau.....	11
Figure I.5 : Situation géographique des gisements des argiles en Algérie.....	14
Figure I.6 : Structure d'un minéral de type 1:1, cas de kaolinite.....	15
Figure I.7 : Disposition des feuillets dans des grains argileux.....	15
Figure I.8 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC.....	18
Figure I.9 : zéolithe naturelle.....	19
Figure I.10 : Représentation schématique des unités de construction primaires, des zéolithes.....	20
Figure I.11 : Représentation schématique des unités de construction primaires et secondaire.....	20
Figure I.12 : Zéolithe naturelle.....	21
Figure I.13 : Zéolithe synthétique.....	21
Figure I.14 : Classification des zéolithes.....	22
Figure I.15 : structure de l'amidon.....	27
Figure I.16 : Représentation schématique des différents compartiments de l'œuf.....	29
Figure I.17 : Structure des membranes composites (Yujun Song et al).....	31
Figure I.18 : Composition des eaux usées et leurs effets.....	34
Figure I.19 : Les eaux usées domestiques.....	35
Figure I.20 : Les eaux usées industrielles.....	36

Figure I.21 : Les eaux usées agricoles.....	36
Figure I.22 : Les eaux pluviales « nuisible ».....	37
Figure I.23 : carte de la situation géographique de la zone d'étude (Guelma).....	47
Figure I.24 : la STEP de la ville de Guelma.....	48
Figure I.25 : Schéma de principales voix de traitements des eaux usées et des boues.....	54
Figure I.26 : Le dégrillage.....	55
Figure I.27 : Dessablage – Déshuilage.....	56
Figure I.28 : Décanteur primaire.....	57
Figure I.29 : Bassin de traitement biologique.....	59
Figure I.30 : schéma de la membrane.....	61
Figure I.31 : Classification des procédés membranaires à gradient de pression selon la taille des composés retenus (Chatkaew Tansakul).....	64
Figure I.32 : Principe de l'ultrafiltration.....	65
Figure I.33 : Principe de l'osmose inverse.....	66
Chapitre II : Techniques expérimentaux	
Figure II.1 : Situation géographique de gisement de kaolin de Djebel Debagh.....	89
Figure II.2: Kaolin DD1.....	90
Figure II.3: Kaolin DD3.....	90
Figure II.4 : Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich.....	91
Figure II.5 : Zéolithe naturelle.....	90
Figure II.6 : Traitement préliminaire du Kaolin DD1.....	94
Figure II.7 : Protocole de synthèse du matériau mésoporeux avec le pluronic P-123.....	96

Figure II.8 : Protocole de synthèse du matériau mésoporeux avec le CTAB.....	97
Figure II.9 : Protocole expérimentale du traitement préliminaire de l'argile afin de préparer les membranes.....	98
Figure II.10 : DD1 avant et après traitement.....	98
Figure II.11 : DD3 avant et après traitement.....	98
Figure II.12 : Zéolithe avant et après traitement.....	99
Figure II.13 : Protocole expérimentale de préparation des membranes.....	100
Figure II.14 : Programme de la température de frittage.....	103
Figure II.15: Four de calcination des membranes.....	103
Figure II.16 : Membranes après calcination à différentes températures.....	104
Figure II.17 : Appareil de diffraction des rayons X.....	105
Figure II.18 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$	106
Figure II.19 : Microscope électronique à balayage (MEB).....	107
Figure II.20 : Schéma général du microscope Électronique à balayage (MEB).....	108
Figure II.21 : La microscopie électrique a balayage (MEB) de Biskra.....	108
Figure II.22 : Prélèvement à l'entrée.....	110
Figure II.23 : Les prélèvements de l'eau usée après le traitement par les membranes composites.....	112
Figure II.24 : L'eau usée avant et après traitement.....	114
Figure II.25 : pH mètre.....	115
Figure II.26 : Conductimètre.....	116

Figure II.27 : appareil multi-paramètres.....	117
--	------------

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Images MEB de la MZ à 950°C.....	118
--	------------

Figure III.2 : Images MEB de la MZA à 950 °C.....	119
--	------------

Figure III.3 : Images MEB de la MD3 à 950 °C.....	119
--	------------

Figure III.4 : Images MEB de la MD3A à 950°C.....	120
--	------------

Figure III.5 : Images MEB de la MDL à 900 °C.....	120
--	------------

Figure III.6 : Images MEB de la MDLA à 950°C.....	121
--	------------

Figure III.7 : Diffractogramme aux rayons X de MZ à 950°C.....	122
---	------------

Figure III.8 : Diffractogramme aux rayons X de MZA à 950°C.....	122
--	------------

Figure III.9 : Diffractogramme aux rayons X de MD3 à 950°C.....	123
--	------------

Figure III.10 : Diffractogramme aux rayons X de MD3A à 950°C.....	124
--	------------

Figure III.11 : Diffractogramme aux rayons X de MD3A à 950°C.....	124
--	------------

Figure III.12 : Diffractogramme aux rayons X de MDLA à 950°C.....	125
--	------------

Figure III.13 : L'eau usée avant le traitement.....	126
--	------------

Figure III.14 : Les membrane (MZ) et (MZA) avant et après traitement	128
---	------------

Figure III.15 : Les membrane (MDL) et (MDLA) avant et après traitement.....	130
--	------------

Figure III.16 : Les membranes (MD3) et (MD3A) avant et après traitement	131
--	------------

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1 : Classification des argiles.....	10
Tableau I.2 : Les principales caractéristiques structurales de zéolithes les plus utilisées.....	24
Tableau I.3 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botanique.....	26
Tableau I.4 : La variation de l'acidité d'une eau en fonction du pH.....	41
Tableau I.5 : La quantité de sels dissous dans l'eau en fonction de la conductivité.....	42
Tableau I.6: Echelle de valeurs de DBO 5.....	43
Tableau I.7: Caractéristique des eaux usées domestiques (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006)	43
Tableau I.8: Normes de rejets internationales.....	45
Tableau I.9: Normes de rejets dans un milieu récepteur (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006.).....	45
Tableau I.10 : Techniques membranaires utilisées dans le domaine de la filtration des eaux.....	63
Tableau I.11 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.....	66
Tableau I.12 : Les forces motrices, des espèces retenues et celles qui passent à travers des membranes pour de différentes opérations membranaires. Les procédés dont les noms sont imprimés en gras peuvent être considérés comme à maturité de développement industriel.....	67

Chapitre II : Techniques expérimentaux

Tableau II.1 : Les caractères physicochimique de CTAB.....	91
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du Pluronic P-123.....	92
Tableau II.3 : Carte d'identité de l'amidon.....	93
Tableau II.4 : Membranes préparées et leur température de frittage.....	99
Tableau II.5 : Températures de frittage des membranes.....	101

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Les paramètres physico-chimiques de l'eau usée de la STEP-Guelma avant le traitement.....	125
Tableau III.2 : Les paramètres physico-chimiques de l'eau usée avant est après traitement par MZ.....	126
Tableau III.3 : Les paramètres physico--chimiques de l'eau usée avant est après traitement par MZA.....	127
Tableau III.4 : Les paramètres physique-chimique de eaux usée avant est après traitement par MDL.....	128
Tableau III.5 : Les paramètres physique-chimique de eaux usée avant est après traitement par MDLA.....	129
Tableau III.6 : Les paramètres physique-chimique de eaux usée avant est après traitement par MD3.....	130
Tableau III.7: Les paramètres physique-chimique de eaux usée avant est après traitement par MDA3.....	131
Tableau III.8: Tableau de comparaison entres les membranes après traitement à 6h/24h.....	132

Liste des abréviations

DD1: Kaolin Djebel Debagh 1

DD3: Kaolin Djebel Debagh 3

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

MF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose Inverse

UF: Ultrafiltration

L'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

CTAB : Le bromure de cétyltriméthylammonium

STEP : Station d'Épuration des Eaux Usées

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

MES : matière en suspension

COT : carbone organique total

SUR : surfactant

Al₂O₃ : l'alumine

TiO₂ : le dioxyde de titane

ZrO₂ : le dioxyde de zirconium

MZ : membrane zéolithe Natural

MZA : membrane zéolithe Natural / amidon

MDL : membrane DD1 /Lient

MDLA : membrane DD1/Lient/Amidon

MD3 : membrane DD3

MD3A : membrane DD3/Amidon

Introduction générale

Introduction générale

Plus que jamais, le monde a besoin d'une eau propre, ce qui nécessite une meilleure technologie de traitement de l'eau. Selon l'Organisation mondiale de la santé 2,2 millions de personnes meurent chaque année de maladies liées à la diarrhée, le plus souvent causées par des infections d'origine hydrique [1].

La région de Guelma, comme la plupart des villes algériennes endure des conséquences de la pollution. Elle est devenue après l'indépendance, en plus de sa vocation agricole, un pôle industriel ce qui a causé un exode rural important. Cependant, le sous- bassin de la moyenne Seybouse, où se localise notre région d'étude, n'échappe pas à la pollution. L'oued Seybouse, principal cours d'eau, qui traverse la plaine de Guelma, Bouchegouf sur plus de 45 km du sud au nord-est se trouve particulièrement touché par ce problème [2].

Le traitement ou l'épuration des eaux usées a donc pour objectif de réduire la charge polluante qu'elles véhiculent. Par conséquent elles devraient être dirigées vers des stations d'épuration dont le rôle est de concentrer la pollution contenue dans les eaux usées sous la forme d'un petit volume de résidu, les boues, et de rejeter une eau épurée répondant à des normes bien précises, et cela grâce à des procédés physico-chimiques ou biologiques.

L'utilisation de l'eau usée traitée, au-delà de leur effet positif, peut également avoir des impacts défavorables sur la santé publique et l'environnement, en fonction principalement des caractéristiques de l'eau épurée, du degré d'épuration, de la méthode et de l'endroit d'utilisation.

Le développement des techniques de séparation membranaires dans le traitement des eaux usées est en croissance dans les quatre dernières décennies et est également lié à la sévérité croissante des lois environnementales qui a incité les industriels à investir dans ces techniques.

D'autre part, la consommation d'eau ne cesse pas de croître, ce qui génère des volumes d'eaux usées considérables, lesquels doivent être par la suite traités de manière à répondre aux exigences imposées par les règlements en vigueur. Le traitement des eaux usées, domestiques et industrielles, est devenu une priorité pour tout secteur industriel et toute communauté urbaine. Parmi les solutions possibles, les techniques membranaires occupent une place privilégiée grâce à leurs performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles [3].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des sources naturelles dans les Synthèses par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature

Introduction générale

Comme la zéolithe et les argiles et l'importance de leurs surfaces et leur prix bas [4]. Dans une démarche à valoriser les substances minérales locales qui sont la zéolithe de Tinebdar autrement connue sous le nom de tuf de Tinebdar de la wilaya de Bejaïa ; qualifiée d'aluminosilicate cristallin, poreux et adsorbant et les kaolins de Djbel Debagh DD de la wilaya de Guelma ont été les matériaux principaux de cette étude.

L'application des membranes mixtes à base d'argile connaît une large utilisation dans le domaine de l'industrie, et cela pour la séparation des différentes substances qui se trouvent dans les différentes solutions polluées. Dans ce contexte, la synthèse de nouvelle génération de membranes à base d'argile est considérée comme l'une des priorités en vue d'améliorer l'efficacité de séparation. Actuellement, l'utilisation des membranes organiques est plus développée, mais les membranes en céramique et plus particulièrement les membranes mixtes qui présentent un certain nombre d'avantage, telle qu'une meilleure résistance mécanique, thermique et chimique [5, 6].

Notre étude a pour objectif la synthèse des membranes mixtes à partir du kaolin DD et de la zéolithe naturelle et l'optimisation des paramètres de leur préparation ainsi leur application dans le traitement des eaux usées. Ce travail est présenté dans ce mémoire en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les membranes mixtes et leur application dans le traitement des eaux usées.

Nous exposerons dans le deuxième chapitre le protocole expérimental d'obtention de membranes composite à base de kaolin DD (DD1 et DD3) et la zéolithe naturelle en ajoutant des additifs (liant, amidon), est les techniques de caractérisation des membranes telles que : les diffractions des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les caractéristiques physico-chimiques (DBO, DCO...etc) des eaux usées avant et après traitement sont définis également dans ce chapitre.

Ensuite, Le troisième chapitre sera consacré aux résultats détaillés avec une discussion argumentée.

Et enfin, on termine notre mémoire par une conclusion générale qui résumera les résultats de cette étude.

- [1]. R. Chihi, I. Blidi, M. Trabelsi-Ayadi, and F. Ayari, 'Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay,' *comptes rendus chimie*, vol 22, 2019.
- [2]. I. Benredjem, Utilisation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) pour la caractérisation physico-chimique des eaux de la station d'épuration (cas Guelma), Université 8 Mai 1945 GUELMA, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie Civil & Hydraulique, 2021.
- [3]. A. Said, Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux. Autre. Université de Haute Alsace – Mulhouse ; Université Libanaise, 2015.
- [4]. F/Z. Azaizia, M. Y. Zeroulou, Modification d'une zéolithe naturelle locale et son application dans le traitement d'un colorant textile, Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière, 2021.
- [5]. S. Khemakhem, Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne. Thèse de Doctorat. Université de Sfax pour le sud et Université de Montpellier II, 2005.
- [6]. A.J. Burggraaf, L. Cot, Volume 4: Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Elsevier Science and Technology Series vol.4, 1-690, Elsevier. Amsterdam, 1996.

Chapitre I

Revue bibliographique

Partie I : Les membranes mixtes

I.1 Introduction

La première application significative des membranes fut le test de potabilité de l'eau à la fin de la deuxième guerre mondiale. En 1960, les éléments de la science moderne des membranes ont été développés, mais ces membranes étaient utilisées uniquement dans quelques laboratoires et pour de petites applications industrielles spécialisées.

Les procédés membranaires souffraient de quatre problèmes majeurs : non fiables, trop lents, faible sélectivité, trop chers. Le transfert de la séparation par membrane de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle se fit grâce à la découverte au début de 1960 du processus Loeb-Sourirajan. Parallèlement à ces applications industrielles avait lieu le développement des procédés membranaires dans le secteur médical notamment avec le foie artificiel en 1945 [1].

Les membranes sont considérées aujourd'hui comme une pierre clé dans les industries chimiques. La structure de la membrane est la propriété essentielle derrière les applications fiables, telles que les applications médicales, la purification de l'eau, le dessalement, la séparation des gaz, la catalyse de la membrane et les réacteurs à membrane [2].

I.2 Evolution des membranes

Traditionnellement, on parle de générations de membranes [3]. Il en existe trois :

- Membranes de 1^{ère} génération : elles sont de type organique à base d'acétate de cellulose et fabriquées à partir des années 60.
- Membranes de 2^{ème} génération : de type organique à base de polymères de synthèse.
- Membranes de 3^{ème} génération : de type minéral en carbone et oxyde d'aluminium et fabriquées à partir des années 80.

Récemment, une membrane de 4^{ème} génération est apparue sur le marché, obtenue par greffage de couche organique sur des membranes minérales.

I.3 Les membranes céramiques

Les membranes en céramique sont généralement fabriquées à partir de matériaux d'oxyde métallique et les matériaux céramiques les plus couramment utilisés sont Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ,

dans certain cas on peut avoir un mix de deux ou plusieurs oxydes métalliques. Cela est dû à leurs excellentes stabilités structurales, chimiques et thermiques [4].

Comparées aux membranes polymères, les membranes céramiques courantes présentent des avantages apparents de stabilité élevée, de longue durée de vie, de flux élevé et de résistance au colmatage. L'un des grands problèmes des membranes à base de céramique réside dans leur coût de fabrication relativement élevé par rapport aux membranes polymères. Par conséquent, des études complètes et approfondies conduisant à de meilleures performances et à une longue durée de vie constitueront certainement une orientation future pour compenser le coût élevé. D'autre part, d'autres approches sur la réduction du coût de fabrication des membranes céramiques devraient être adoptées.

Par conséquent, l'accent a été mis sur la préparation de membranes céramiques en utilisant de l'argile comme matériau de membrane pour diminuer les coûts. Il existe de nombreux types d'argiles sur terre tels que le kaolin, l'argile réfractaire, l'argile fléchissant et la bentonite [5].

Parmi tous les types d'argile, le kaolin a reçu l'attention la plus importante en raison de ses propriétés physiques uniques, c'est-à-dire que le kaolin fournit une faible plasticité et des propriétés réfractaires élevées dans le processus de fabrication de la membrane [6].

De plus, le kaolin présente un comportement hydrophile, ce qui est extrêmement souhaitable pour préparer des membranes pour la filtration de l'eau. Ainsi, la membrane de kaolin à faible coût offre un nouvel aperçu de diverses applications de la séparation. Le kaolin est une matière première préférée pour les membranes céramiques poreuses en raison de son ordre cristallin, de sa composition chimique et de ses propriétés minéralogiques. Ces excellentes propriétés du kaolin ont favorisé la recherche pour développer des membranes céramiques à bas prix à partir du kaolin [7].

Dans cette partie, nous allons définir les argiles en général et plus particulièrement les kaolins en tant que matière argileuse, leur classification et leur utilisation dans la préparation des membranes.

I.4 Les argiles

I.4.1 Introduction

L'argile c'est l'un des matériaux adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grande surface spécifique et leur charge de surface. L'adsorption par

membrane d'argile est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [8]. Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...) [9].

I.4.2 Définition

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilo dérivé d'Argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [10]. L'argile brute (**figure I.1**) contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium) au sein d'aggrégats de tailles beaucoup plus grandes [11].



Figure I.1 : différent type d'argiles brutes

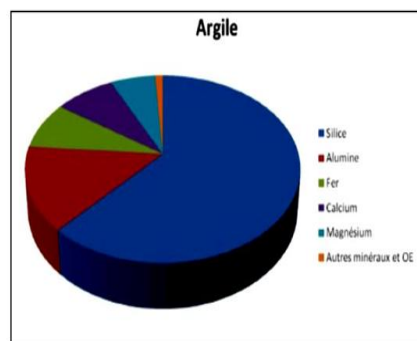


Figure I.2 : Les différents constituants de l'argile [12]

I.4.3 Formation des argiles

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques. La nature des produits argileux formés dépendra la nature de la roche mère et des conditions climatiques et du drainage. Le schéma ci-dessous montre la formation des matières argileuses.

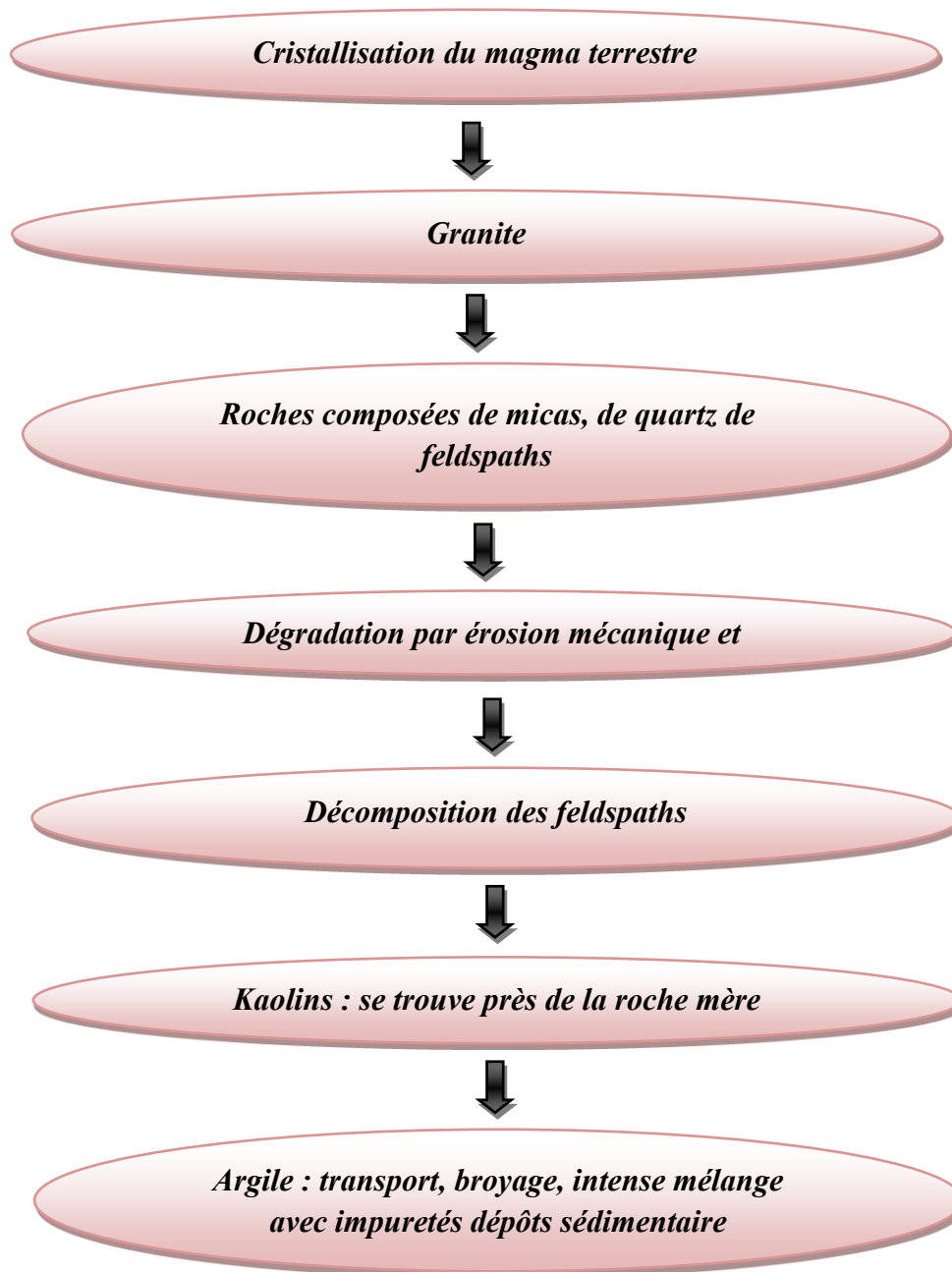


Figure I.3 : La formation des matières argileuses

I.4.4 Classification des argiles

Il est possible de classer les minéraux argileux selon plusieurs critères :

- Le nombre de couches octaèdre et tétraèdre dans le feuillet élémentaire.
- La distance entre deux feuillets dans les conditions normales.
- La variabilité de la distance inter-foliaire sous l'effet des traitements variés.

Les argiles sont classées en trois grandes classes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets **[11]** :

➤ **Minéraux de type (1 :1) (ou T-O) :**

Ils possèdent une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. Ils présentent typiquement à une taille de 7 Å (TO + inter foliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles TO à feuillet di octaédrique et les argiles TO à feuillet tri octaédrique. Famille du kaolin comme la kaolinite.

➤ **Minéraux de type (2/1) (ou T-O-T)**

Ils possèdent une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. Ils présentent en fonction de l'espèce d'une taille allant de 10 à 15 Å selon le continu de (TOT + l'inter foliaire). A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas tel que : Montmorillonite.

➤ **Minéraux Type (2/1/1) (ou T-O-T-O)**

Ils possèdent une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter foliaire constitué par une couche d'octaèdres. Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une distance inter réticulaire de 14 Å. A ce type correspond le groupe du chlorite, brucite ou gibbsite.

➤ **Minéraux Interstratifiées**

Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argiles phylliteuses, l'empilement des feuillets élémentaires est de nature différente. En proportion variable et dans un ordre répondant à une certaine loi de répétition. C'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alimentent de

différentes manières (Irrégulière : Exp : la sudoite (chlorite – montmorillonite) ou Régulière : Exp : bravaï site (illite – montmorillonite).

➤ Minéraux Fibreuses

Ce type de minéraux appartient à deux familles : les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel. La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux di-octaédriques et minéraux tri-octaédriques. La distinction entre les deux sous-groupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite tri octaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure di octaédrique. Le tableau (I.1) donne la classification des argiles [13].

Tableau I.1 : classification des argiles

Type	Groupe	Sous-groupes	Espèces	Formules
1/1	Kaolinite	Kaolinites	Dickite Nacrite Kaolinite Méta halloysite Halloysite	$\text{Al}_2\text{SiO}(\text{OH})$ $\text{Al}_2\text{SiO}(\text{OH})$ $\text{Al}_2\text{SiO}(\text{OH})$ $\text{Al}_2\text{SiO}(\text{OH})$ $\text{Al}_2\text{SiO}(\text{OH})4\text{HO}$
		Serpentine	Antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
2/1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllites	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Smectite	Smectites di-octaédriques	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectites tri-octaédriques	Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{Al}_{0,33})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculites	Vermiculite di-octaédriques	Vermiculite di-octaédriques	$(\text{Al}, \text{Fe} \dots)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Vermiculite tri-octaédriques	Vermiculite	$(\text{Mg}, \text{Fe} \dots)(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Micas di-octaédriques	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2/1/1	Chlorite	Micas tri-octaédriques	Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Chlorite tri-octaédriques	Espèces différentes	$(\text{Mg}, \text{Fe} \dots)_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

I.4.5 Propriétés des argiles

En suspension dans l'eau, les propriétés des minéraux argileux dépendent de quatre caractéristiques essentielles :

- La dimension des particules.
- La structure minéralogique particulière (structure phylliteuse).
- La densité de charge électrique négative constante sur les surfaces de base.
- Le caractère amphotère des hydroxydes formés aux extrémités des feuillets.

La finesse des particules (inférieure à quelques microns) leur confère les propriétés des substances dites colloïdales. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure) de se manifester.

La présence de charges électriques induit des propriétés capitales et en particulier :

- La possibilité de fixations ioniques et d'échanges ioniques.
- Les propriétés de floculation et de dispersion [14].

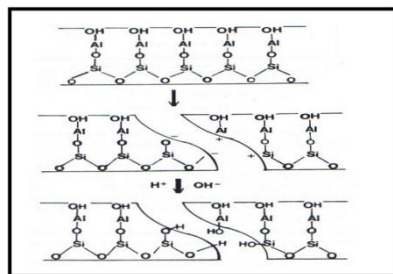


Figure I.4 : Mécanisme de la formation de la charge de surface pour la kaolinite en suspension dans l'eau

I.4.6 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (Rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl 1986).

- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges. [14].

I.5 Les kaolins

I.5.1 Définition

Kaolin est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes. Le kaolin fait partie de notre environnement, ses utilisations sont multiples ; Sa blancheur et sa plasticité le rendent particulièrement approprié pour un usage extensif comme charge, agent d'allongement, matière première pour la céramique et comme pigment.

C'est également une matière première importante pour les réfractaires, et un catalyseur dans les industries du ciment et des fibres de verre. La production mondiale du kaolin dépasse de 23 millions de tonnes dès 2004.

Est aussi une roche composée essentiellement de kaolinite, résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale.

La kaolinite est une argile TO dioctaédrique dont le cation octaédrique est l'aluminium. Elle a pour formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés, autres que la kaolinite, qu'il contient ainsi que de la nature et de la concentration des impuretés. Souvent les kaolins bruts sont directement utilisables à l'état naturel (cas du kaolin de Djebbel Debbagh, Est algérien) mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou en partie de certains composés. [15].

Cette argile kaolinitique contient environ 38 % en masse d'alumine et près de 40% de silice et présente une perte au feu de l'ordre de 17%. Cette dernière est essentiellement causée par la présence de l'eau structurale et des impuretés organiques. Les roches utilisées sont d'une couleur grisâtre. Cette coloration est due à la présence, dans sa composition chimique, d'un certain nombre d'éléments colorateurs (Mn, Fe, Ti, ...). Au toucher, on peut facilement constater qu'il présente une grande aptitude à la friabilité.

I.5.2 Formations des kaolins :

Deux grands types de kaolin sont classiquement décrits dans la littérature :

*Le kaolin primaire
(résiduel)*

*Le kaolin secondaire (ou
sédimentaire)*

🚧 Les Kaolins primaires (résiduels)

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. (Helgeson et al. 1969) ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et engendre la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite. Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein. [16].

🚧 Les kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins dits secondaires ont pour origine les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils sont mélangés alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires. [17].

I.5.3 Les gisements de kaolin en Algérie

Les principales régions algériennes productrices d'argiles pour céramiques fines et Réfractaires, sont les suivantes :

- Kaolin de Tamazight (El-Milia wilaya de Jijel).
- Kaolin de Djebel Debbagh (wilaya de Guelma).

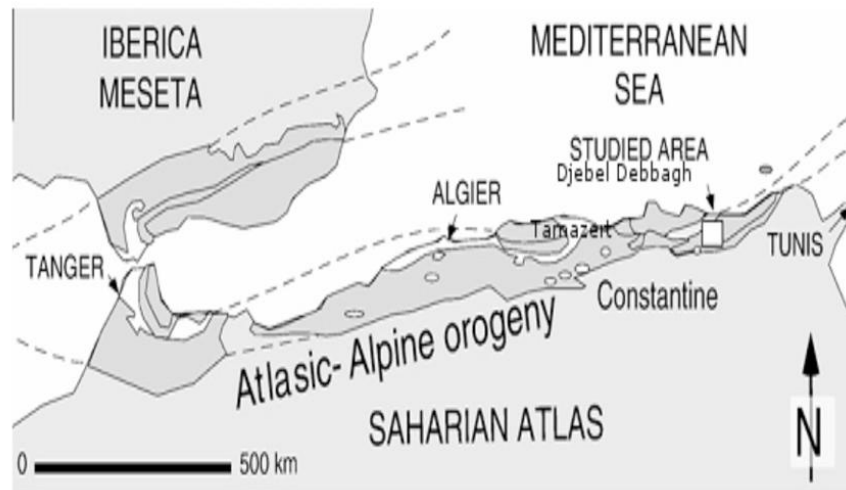


Figure I.5 : Situation géographique des gisements d'argiles en Algérie [18].

La composition des roches kaoliniques est généralement la suivante : la kaolinite est le minéral principal, les autres minéraux sont l'halloysite, le quartz, la dickite, la nacrite, la diaspore, la boehmite, la gibbsite et le mica. La gangue principale est le quartz, puis le mica.

Les minéraux suivants ont été observés, limonite, goethite, feldspaths résiduels, sidérite, pyrite, ilménite, leucoxene, anatase.

Le kaolin commercialisé est un produit essentiellement constitué de kaolinite issue de l'altération des feldspaths (en général) en milieu acide, fortement lessivé. [19].

I.5.4 Les kaolins de djebel Debbagh

La mine de kaolin de Djebel Debbagh est localisée dans la région de Hammam Debbagh, Environ 20 kilomètres à l'ouest du chef-lieu de la wilaya de Guelma. Cette région est Caractérisée par une activité hydrothermale qui favorise la formation des minéraux Aluminosilicates dont le kaolin suite à la décomposition des granites et des feldspaths par Hydrolyse [20].

I.5.4.1 La structure

Les kaolins DD font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silicoalumineux phylliteux, avec la montmorillonite, les illites et micas, les Polygroslyte. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (avec $n \geq 4$) [19].

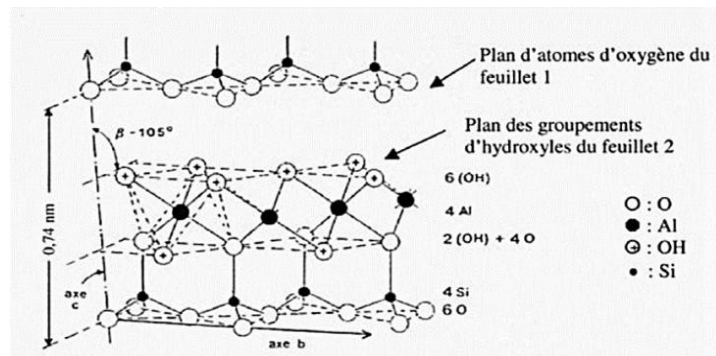


Figure I.6 : Structure d'un minéral de type 1 :1, cas de kaolinite [21]

La kaolinite possède une structure assez particulière de type feuillet : dans une poudre sèche, c'est le grain qui constitue la particule élémentaire de matière solide ; il peut être caractérisé par un procédé quelconque de séparation granulométrique.

Le grain de kaolinite possède la particularité d'être constitué par un groupement ordonné de feuillets ou agrégats, plus ou moins régulièrement empilés dans des agrégats [22].

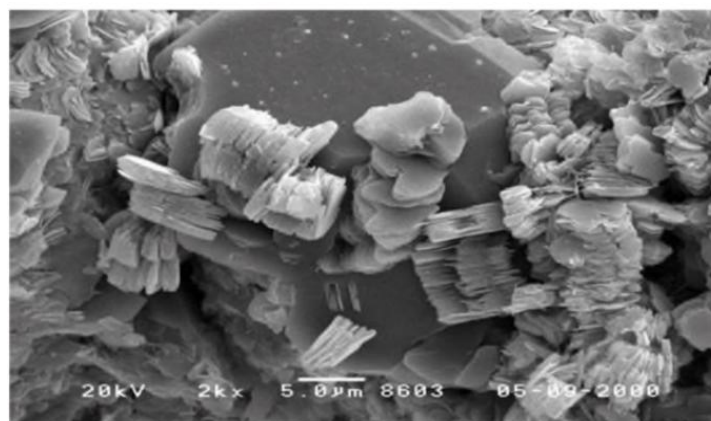


Figure I.7 : Disposition des feuillets dans des grains argileux [22]

I.5.5 Propriétés des kaolins

Les utilisations du kaolin sont régies par plusieurs facteurs comprenant la composition minéralogique et les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble, celles-ci étant déterminées par les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin a été formé. Les caractéristiques importantes concernant les applications des minéraux argileux sont les suivantes : La nature et les dimensions des particules, leurs formes, la cristallinité, la chimie globale et celle de la surface des cristaux, la surface spécifique, la charge de la surface et de la bordure et d'autres propriétés qui en découlent, spécifiques aux applications particulières, telles

que la viscosité, la plasticité, la résistance mécanique en vert, la résistance mécanique d'échantillon se cuit, l'absorption et l'adsorption, l'abrasivité et le pH[23].

➤ Couleur

Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxyde-hydroxydes, sulfures et carbonates, on parle alors de fer libre. Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

La couleur donnée au kaolin blanc par le couple fer-titane compromet son application dans des industries de la peinture et du papier. Une connaissance de l'état du fer et du titane est très important et pour choisir la méthode de traitement. Le broyage peut changer les propriétés optiques du kaolin. [24].

➤ Forme et taille

Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets d'environ $2\mu\text{m}$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés. Différentes mesures peuvent être utilisées. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin a varié au fil du temps : en 1980 il s'agissait de l'épaisseur des cristaux, mais dès 1990 l'aspect ratio (rapport du diamètre à l'épaisseur) est devenu plus important.

La distribution granulométrique des particules joue un rôle important sur la viscosité des kaolins en suspension. Aujourd'hui, le rapport de d_{75}/d_{25} est utilisé comme caractère industriel de la morphologie des kaolins traités [25].

➤ Capacité d'échange cationique (CEC)

Est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales. Cette propriété est importante dans le comportement rhéologique des suspensions [25].

➤ La Cristallinité

Le niveau de l'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité » [26], à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges [27]. Les relations entre les propriétés cristallographiques et les propriétés morphologiques de la kaolinite, ont été étudiées par Patricio et al. (2004). Ils montrent que la cristallinité diminue lorsque la surface spécifique augmente [28].

➤ Dureté

La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (de ~ 1.5) sur l'échelle de Mohs qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puis que le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimal. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre [29].

➤ Propriétés thermiques

La kaolinite est un minéral réfractaire (La température pyroscopique ou de résistance thermique de l'ordre de 1800°C). Mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve être abaissée [30].

I.6 Zéolithes

I.6.1 Introduction

Les zéolithes sont des minéraux microporeux utilisés pour le traitement des eaux usées en raison de leur efficacité élevée dans l'adsorption des contaminants. Elles peuvent adsorber efficacement une grande variété de polluants tels que les métaux lourds, les ammoniums, les phosphates, les nitrates et les hydrocarbures présents dans les eaux usées. De plus, la grande surface spécifique des zéolithes leur permet de capturer efficacement les matières toxiques, tandis que leur durabilité et leur disponibilité les rendent économiquement viables pour une utilisation à grande échelle dans les systèmes de traitement des eaux usées. Les zéolithes sont donc considérées comme matériaux efficaces et pratiques dans les eaux usées [31].

Selon la classification de l'IUPAC [32]. Qui classe les matériaux poreux en trois catégories, en fonction de la taille de leurs pores (**figure I.8**) :

- Microporeux ayant des pores de diamètre est inférieur à 2 nm.
- Mésoporeux ayant des pores de diamètre est compris entre 2 et 50 nm.
- Macroporeux ayant des pores de diamètre est supérieur à 50 nm.

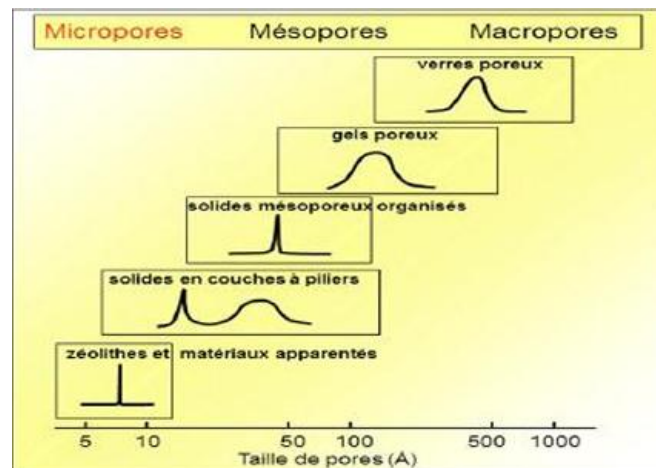


Figure I.8 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC [32]

Il existe des matériaux poreux amorphes et des matériaux cristallisés comme les zéolithes où la taille et la forme des pores sont contrôlés.

Nous allons présenter dans cette partie des notions sur la zéolithe, sa structure, ses types, et ses applications.

I.6.2 Historique

La découverte de la zéolithe remonte à 1756, lorsque le minéralogiste suédois Alex Fredrik Cronstedt (qui a également découvert le nickel) a collecté des cristaux dans une mine de cuivre en Suède. Il a donné à ce matériau le nom de « zéolithe » (**figure I.9**), qui vient des mots grecs « Zeo » ou « Zein » signifiant « bouillir » et « lithos » signifiant « pierre », car ce matériau est capable de retenir les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. Lorsque les molécules d'eau sont libérées sous l'effet de la chaleur, le cristal donne l'impression d'être en ébullition. Ce minéral a ensuite été appelé « stilbite » et a représenté la première zéolithe connue au monde [33].

Les zéolithes naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques. Pour cette raison, leur utilisation dans l'industrie est très limitée, car l'uniformité et la pureté sont essentielles d'où l'intérêt des zéolithes synthétiques, celle-ci présentent l'avantage d'être pures et de structure uniforme [34].

En 1948 R.M. Barrer a trouvé une méthode simple pour la préparation de zéolithes avec une grande capacité d'adsorption Cette méthode reposait sur l'utilisation de gels d'aluminosilicate alcalins et de basse température de cristallisation (80-150°C) [35]. À partir de là, la synthèse de zéolithe c'est développé, différentes zéolithes ont été synthétisées avec des structures bien définies.



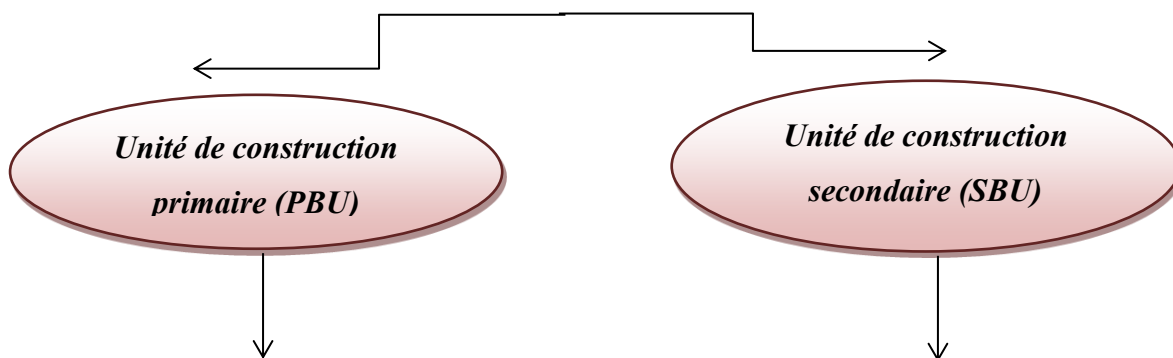
Figure I.9 : zéolithe naturelle [36]

I.6.3 Définition

Les zéolithes sont des cristaux microscopiques marqués par une extrême porosité, Composées principalement de silicium et d'aluminium. Ce sont des matériaux inorganiques constitués de cavités et de pores capables de séparer entre des espèces ayant un diamètre inférieur de 20 Å grâce à la sélectivité de forme de leurs pores. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène [37].

I.6.4 Structure de la zéolithe

La structure des cristaux de la zéolithe est constituée d'un assemblage de tétrades SiO_4 et AlO_4 reliés les uns aux autres par la mise en commun d'un atome d'oxygène. Structurellement les zéolithes sont formées par des unités de construction primaire et secondaire (primary and secondary buiding units PBU/SBU) [38].



Les unités de construction primaire sont tout simplement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (**figure I.10**), les atomes Si ou Al se trouvent au centre des tétraèdres avec 4 atomes d'oxygène liés en covalence. L'enchaînement de ces tétraèdres dans l'espace forme des petites et grandes cavités reliées entre elles par des canaux plus étroits appelés fenêtres ou pores [39].

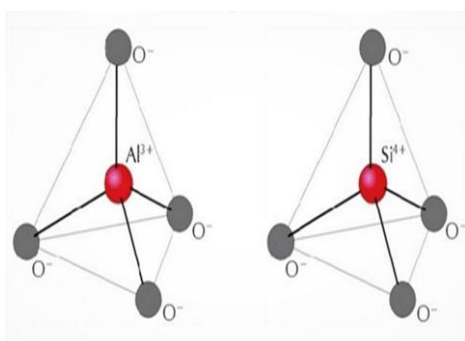


Figure I.10 : Représentation schématique des unités de construction primaires, des zéolithes [37]

A partir des unités primaires, plusieurs unités secondaires de construction peuvent être formées par la construction covalente d'atome d'oxygène, ce qui s'appelle un pont d'oxygène (**figure I.11**) représente les SBU qui sont caractérisées par une forme géométrique simple et la structure des zéolithes est finalement constituée par l'assemblage de ces SBU. [39].

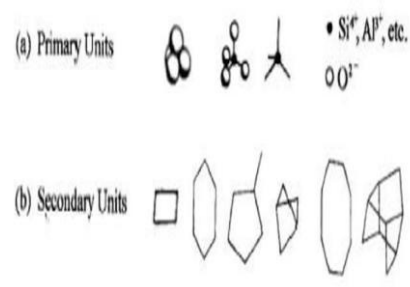
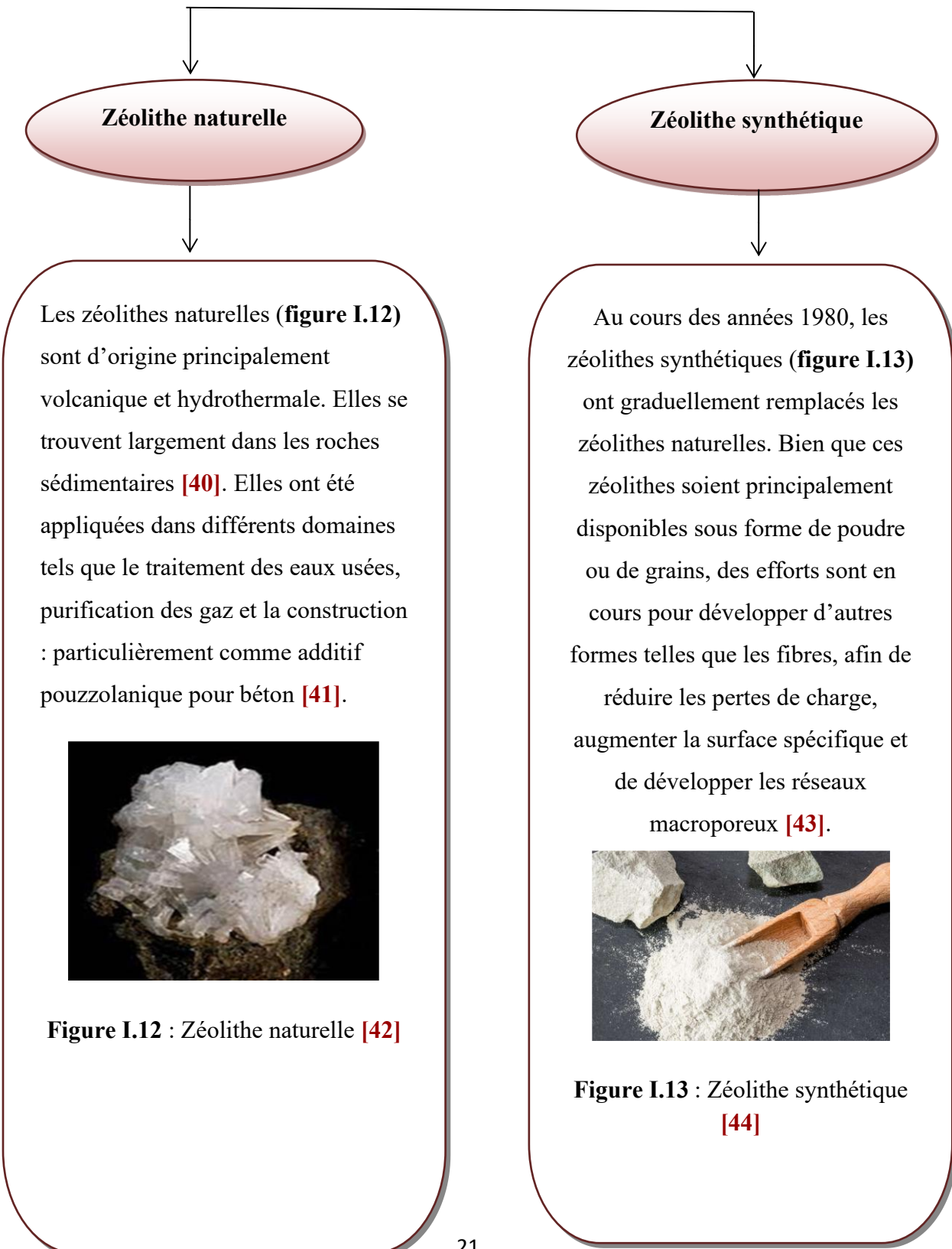


Figure I.11: Représentation schématique des unités de construction primaires et secondaire [37]

I.6.5 Les types de zéolithes

Les zéolithes peuvent être classées en deux grands groupes, notamment les zéolithes naturelles et synthétiques. À ce jour, plus de 170 types de zéolithes ont été synthétisées et 55 zéolithes naturelles sont connues [40].



I.6.6 Classification des zéolithes

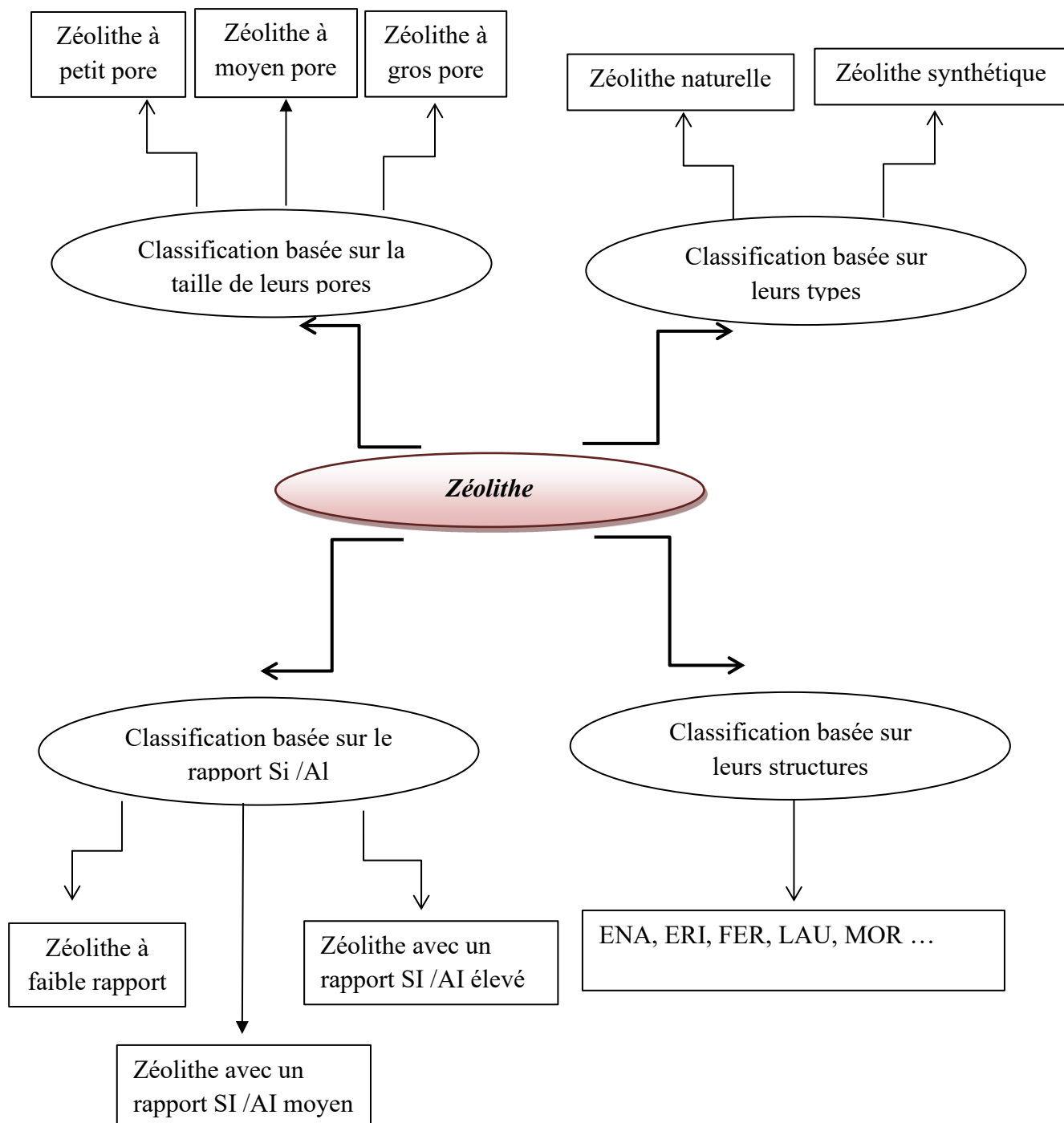


Figure I.14 : Classification des zéolithes [45]

I.6.7 Propriétés physique et chimique de la zéolithe

Les propriétés physicochimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur Composition chimique qui permet leur utilisation dans divers secteurs industriels [46] :

➤ La structure poreuse

Permet la séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytique (la très grande majorité des sites actifs situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes [47].

➤ Echange ionique

Les cations échangeables ne sont que faiblement retenus dans les tétraèdres et peuvent être facilement déplacées ou échangés par lavage avec une solution concentré d'un autre cation ; ou une capacité d'échange cationique (CEC) importante de 2 à 3 meq/g.

La capacité d'échange est en fonction du degré de substitution d'Al à Si dans les Tétraèdres. Plus le déficit de charge est élevé, plus il faut d'ions pour le neutraliser, en effet la capacité d'échange dépend aussi d'autre facteurs [48].

➤ Propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques de nombreux catalyseurs solides, en particulier les argiles et les Zéolithes, sont en général attribuées à leur acidité de surface, que celle-ci soit de Bronsted ou Lewis [49].

➤ Les sites acides de Bronsted

Les sites acides de types Bronsted qui sont des groupements hydroxyles de forte acidité portée Par des tétraèdres AlO_4^- et des groupements hydroxyles terminaux de faible acidité qui se trouvent en bout des chaînes polymériques aluminosilicates [50].

➤ Les sites de Lewis

Les sites de Lewis sont capables d'accepter un doublet d'électrons. Seuls les sites protoniques Sont actifs en catalyse acide, les sites acides de Lewis pouvant toutefois jouer un rôle, par exemple en exaltant la force acide des sites protoniques [51].

I.6.8 Application de la zéolithe

Les zéolites jouent un rôle crucial dans plusieurs industries en raison de leurs propriétés polyvalentes [52].

- **Assainissement environnemental** : Les zéolites sont utilisées pour la purification de l'eau et le traitement des eaux usées afin d'éliminer les métaux lourds, l'ammoniac et d'autres contaminants. Ils peuvent également adsorber et stocker les déchets radioactifs et contribuer à atténuer la pollution de l'environnement. [52].
- **Adsorption** : Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs pores [53]. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du Pétrole. Enfin, les zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO₂ libérée lors de la production du ciment [54].

Tableau I.2 : présente les principales caractéristiques structurales De zéolithes les plus utilisées. [55]

<i>Zéolithe et structure des pores</i>	<i>Diamètre des pores</i>	<i>Le rapport Si /Al</i>	<i>La taille relative des pores</i>
Faujasite(Y) ,3-D	7,4 Å°	1,5-3,0	Larges pores
Zéolithe Beta, 3-D	7,3 × 6,5 Å° 5,6 × 5,6 Å°	10-100	Larges pores
Mordénite ,2-D	7× 6,5 Å° 5,7 ×2,6 Å°	4,5- 5,5	Larges pores
Linde type L, 1-D	7,1 Å°	4,5-12,0	Larges pores
Linde type A	4,1 Å°	1-1,5	Larges pores
ZSM-5	5,4 ×5,6 Å°	7-100	Pores moyens
ZSM-12, 1-D	5,6 ×6,1 Å°	30-50	Larges pores

➤ La séparation

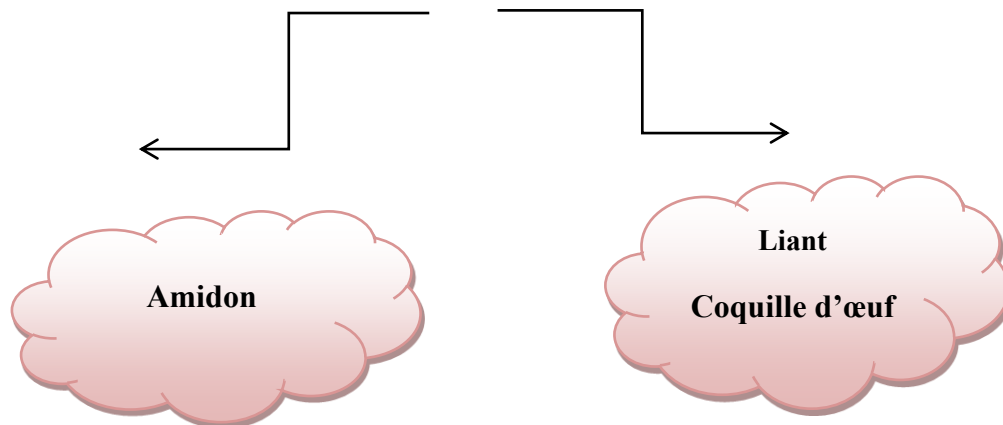
Les zéolithes sont également largement utilisées en pétrochimie pour séparer les fractions Pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n- et iso-paraffines par la zéolithe A (LTA) [56].

Ils sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles :

- ✚ La séparation d'hydrocarbures paraffiniques, dans un mélange.
- ✚ Déshydrations des gaz et des liquides.
- ✚ Purification des gaz et élimination du sulfure d'hydrogéné (H_2S) et du dioxyde de carbone (CO_2) ...etc. par la Na-X.
- ✚ La séparation d'un mélange de para et méta- xylène sur une zéolithe H-ZSM-5.
- ✚ La séparation de l'azote(N) et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX.

I.7 Les additifs

Les additifs utilisés pour préparer des membranes composait sont



Le choix des additifs organiques à incorporer est primordial : ils régissent le façonnage, la Solidité a cru et la qualité des pièces céramiques. La quantité d'ajouts au sein de la pâte céramique est très importante. Si elle est trop faible, la solidité et la plasticité sont insuffisantes, alors que l'excès de ces additifs conduisent à l'obtention d'une pâte trop fluide, nuisant ainsi la mise en forme de la pièce. Ce seuil varie de 15 à 20 % d'ajouts selon les composés céramiques. Ces additifs peuvent être classés selon leur rôle spécifique ; Il est important de noter que la plupart d'entre eux ont plusieurs fonctions.

I.7.1 Amidon

Parmi la famille des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique. On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes et est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. C'est un sucre polyside de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Issu de la photosynthèse, l'amidon à l'état natif constitue la réserve en sucre des végétaux et se présente sous forme de granules relativement denses de taille variant de 1 à 100 μm selon l'origine botanique, insolubles dans l'eau et dont les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles dépendent de l'origine botanique et des conditions de culture. Ces propriétés peuvent cependant évoluer en fonction des traitements auxquels les granules sont soumis. [57].

I.7.1.1 Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [58].

L'amidon est la substance organique de réserve énergétique principale des végétaux [59]. Qui ensuite utilisé sous forme native ou sous forme modifiée dans plusieurs secteurs industriels tels que les textiles, l'industrie alimentaire, les pâtes et papiers et le domaine pharmaceutique. [60].

I.7.1.2 Structure et morphologie de l'amidon

La composition chimique de l'amidon varie suivant son origine végétale. Cependant, tous les amidons sont constitués de D-glycopyranose en chaînes linéaires avec la liaison α (1-4) dans l'amylose, ou en chaînes ramifiées (environ 5% de ramifications) par la liaison α (1-6) sur des chaînes α (1-4) dans l'amylopectine.

L'amidon est donc constitué de deux principales molécules : l'amylose et l'amylopectine. [61].

La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (**Tableau I.3**)

Tableau I.3 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources

Botanique [62]

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Mais	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Mais cireux (1)	0	100
Amylomaise	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

L'amylose est composée d'un réseau linéaire d'unités de maltose qui sont répétées environ 300 fois pour le former soluble dans l'eau avec un degré moyen en nombre de polymérisation Supérieur à 100, donc l'amylose est composée d'au moins 100 unités de glucose liées.

L'amylopectine est également composée d'unités de maltose, mais la structure est ramifiée (**Figure I.15**), il est composé de centaines de chaînes, ce qui le rend insoluble dans l'eau [63].

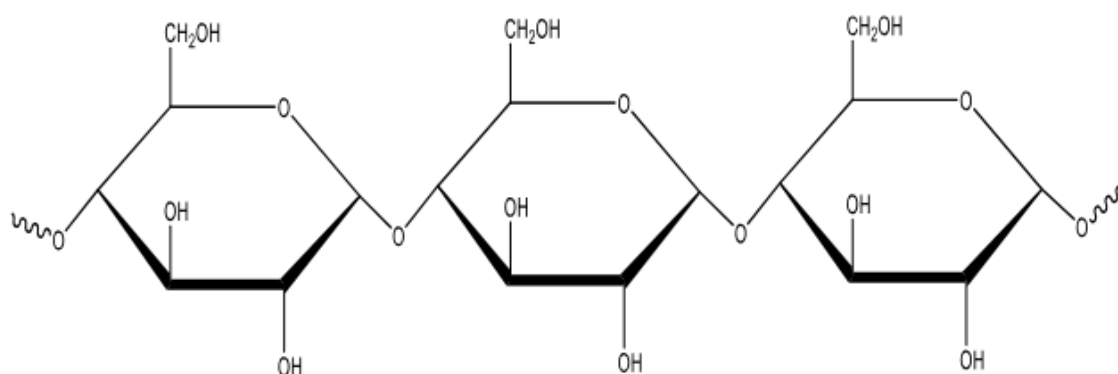


Figure I.15 : structure de l'amidon

I.7.1.3 Cristallinité d'amidon

Les granulés d'amidon d'origine végétale, selon leur origine botanique et leur composition (rapport amylose/amylopectine, longueur des branches d'amylopectine), présentent deux types de diagrammes de diffraction des rayons X associés à deux polymorphes cristallins : type A dans les amidons de céréales, type B dans les amidons de tubercules et à haute teneur en amylose. Il a été rapporté qu'un autre polymorphe (type C) affecte positivement la qualité de l'amidon [64].

I.7.1.4 Propriétés physico-chimiques de l'amidon

L'amidon, comme tout autre produit, possède des propriétés physiques uniques dans lesquelles plusieurs facteurs jouent un rôle [65].

➤ Effet de la température

L'amidon ne se dissout pas dans l'eau. En revanche, à haute température (70°C), il forme une solution colloïdale qui s'épaissit en un gel communément appelé amidon. La gélification commence progressivement à 50°C, mais prend ensuite effet à des températures qui dépendent de l'agitation moléculaire, de la taille des particules, du type d'amidon, de l'eau utilisée et de la concentration en amidon.

➤ Effet stabilisant

Puisqu'il s'épaissit à une température plus basse que la coagulation du jaune d'œuf. Les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

➤ Effet thermique

La dextrinisation modifie la couleur et la saveur de l'amidon.

➤ Action thermique et enzymatique

Les acides provoquent une hydrolyse partielle de l'amidon pour former des dextrines. Le gel formé sera plus fin. Cette hydrolyse est accélérée par élévation de la température. L'amidon peut également être sollicité par des enzymes telles que des enzymes végétales, animales (amylase) ou microbiennes.

I.7.2 Coquilles d'œuf

L'œuf de poule est l'un des produits les plus consommés au monde. Les volailles, les unités de Production alimentaire, les foyers et les restaurants produisent quotidiennement de grandes Quantités de déchets d'œufs de poule. La coquille d'œuf est une enveloppe dure de l'œuf qui protège le liquide albumineux de l'œuf. Il s'agit d'un déchet généré en grande quantité chaque jour [66]. Avec l'adoption des principes de l'économie circulaire, les coquilles d'œufs sont Désormais valorisées après utilisation (utiliser comme un additif organique), au lieu d'être Jetées [67].

I.7.2.1 Définition

La coquille d'œuf provient de l'œuf de poule qui est un nom vernaculaire donné généralement à la femelle de plusieurs espèces d'oiseaux, principalement les galliformes et en particulier la poule domestique (*Gallus domesticus*). Mais, ce terme peut être utilisé pour d'autres espèces d'oiseaux [68].

La coquille d'œuf est constituée de la cuticule, de la coquille calcaire, de la membrane coquillière externe et de la membrane coquillière interne, Elle a une structure parfaitement définie, adaptée aux diverses fonctions indispensables pour assurer la reproduction des oiseaux dans un milieu extérieur. Son premier rôle est de protéger le contenu de l'œuf de l'environnement physique et microbien, le second de permettre les échanges d'eau et de gaz au travers de pores pour assurer le développement extra-utérin de l'embryon et le troisième de fournir le calcium pour assurer la calcification osseuse de ce même embryon [69].

I.7.2.2 Formation et structure de l'œuf

L'œuf de poule est divisé en trois compartiments principaux (**Figure I.6**) :

- Le jaune (ou vitellus).
- Le blanc (ou albumen).
- La coquille qui sert d'enveloppe protectrice.
- La membrane vitelline entoure le jaune et contient les constituants de ce dernier. [70].

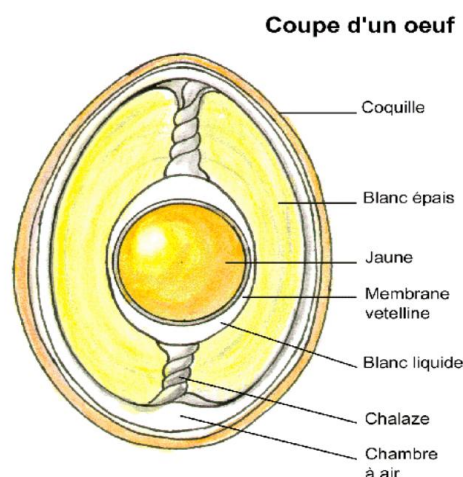


Figure I.16 : Représentation schématique des différents compartiments de l'œuf

Les coquilles d'œufs sont considérées comme des composites biocéramiques Constituées de 94% de calcium carbonate (CaCO_3) sous forme de calcite ; 3,5% de matrices organiques (protéines, protéoglycanes et polysaccharides) ; de 1,5% d'eau et les traces d'ions Na^+ , Mg^{+2}

et Sr^{+2} [71]. La coquille d'œuf est une céramique poreuse rigide. Elle est suffisamment solide pour assurer une protection contre les prédateurs au cours du développement embryonnaire, mais deviendra assez fragile pour permettre l'éclosion du poussin. Cette coquille se forme à basse température (40°C) en moins de 24 h ; elle fait donc appel à l'un des processus de minéralisation les plus rapides du monde vivant [72]. Les propriétés qui distinguent la coquille d'œuf de l'os ou de la dent sont la nature du dépôt minéral, le carbonate de calcium, et l'absence de cellule dans le milieu de minéralisation. Une autre particularité est son auto-formation sur membranes, dirigée par la présence en leur surface externe de sites organiques de nucléation [73].

L'épaisseur de la coquille, sa forme, sa taille, sa porosité, sa microstructure fluctuent selon Les espèces aviaires ; cependant, sa structure globale et sa formation sont similaires chez tous les oiseaux. Une coquille de 0,3 mm résiste à trois kilos en pression statique. Toutes les coquilles sont constituées du même matériel minéral, la calcite, qui est la forme trigonale du carbonate de calcium la plus stable à température ambiante [72].

I.7.2.3 Utilisations des coquilles d'œufs

Les coquilles d'œuf utilisées comme additif dans cette étude ont été collectées après usage domestique, la membrane intérieure a été enlevée. Les coquilles ont ensuite été concassées à l'aide d'un mixeur électrique, après lavage avec de l'eau distillée. Elles ont été mises à sécher dans l'étuve, puis broyées en poudre fine à l'aide d'un mortier. Enfin, elles ont été tamisées et la granulométrie des coquilles d'œuf utilisées dans cette étude est de 100 μm [74].

I.8 Les membranes mixtes

I.8.1 Définition

Les membranes mixtes (parfois dénommées TFC – Thin Film Composite) sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active. [75].

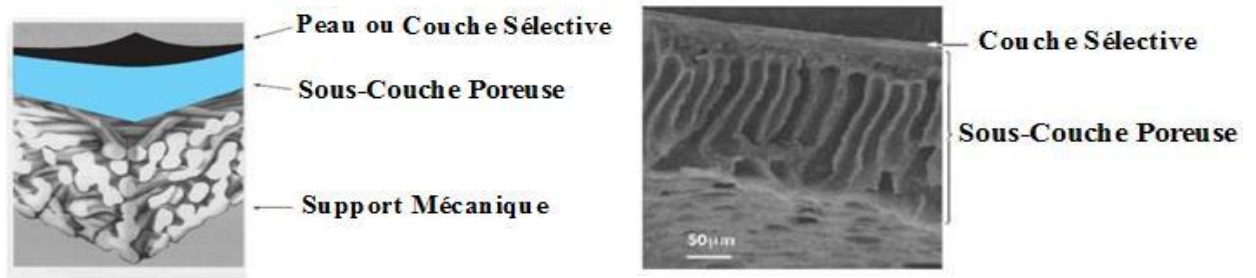


Figure I.17 : Structure des membranes mixtes (Yujun Song et al) [76]

Nous allons étudier des membranes à base d'argiles ou de zéolithe naturelle mélangées à l'amidon ou aux coquilles d'œufs pour former des membranes mixtes améliorées en propriétés d'adsorption.

Partie II : les eaux usées

II.1 Généralités sur les eaux usées

Il est important pour notre étude de définir, la composition de l'eau usée, son origine, ses caractéristiques, les divers polluants présents dans ces eaux, leurs normes de rejet, ainsi leurs impacts sur l'environnement et la santé.

II.2 Historique

La technologie d'élimination des déchets est très ancienne ; des égouts ont été découverts dans les ruines de villes préhistoriques en Crète et dans l'ancienne Assyrie. Les égouts construits par les Romains pour l'écoulement des eaux pluviales sont encore en usage aujourd'hui. Au début du Xxe siècle, certaines villes et industries ont commencé à reconnaître les dangers du rejet direct des eaux usées dans les cours d'eau, ce qui a conduit à la construction d'installations de traitement des eaux usées. À cette époque, les fosses septiques ont été introduites comme moyen de traitement des eaux usées domestiques rejetées par les maisons de banlieue et rurales. Dans les travaux publics d'épuration des eaux usées, la filtration goutte à goutte est d'abord utilisée, puis entre les années 1920 et 1930, le procédé des boues activées se développe, une amélioration significative, et commence à être utilisé dans de nombreuses villes. Depuis les années 1970, des étapes de traitement chimique plus poussées, principalement la chloration, se sont généralisées dans l'industrie [77].

II.3 Introduction

Les déchets représentent un grand danger pour l'environnement, qui provient de nombreuses Sources qui prennent des formes différentes, qu'elles soient liquides, solides, des boues ou des gaz, et dont le plus grand dommage est lorsqu'ils sont stockés, transportés, et afin d'éliminer ces déchets et polluants, il faut traiter les eaux avant les d'être rejetée dans l'environnement [78].

Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les

milieux naturels récepteurs. C'est pourquoi, dans un souci de respect de ces différents milieux naturels récepteurs, des traitements d'abattement ou d'élimination de ces polluants sont effectués sur tous les effluents urbains ou industriels. Ces traitements peuvent être réalisés de manière collective dans une station d'épuration ou de manière individuelle également par des procédés intensifs ou extensifs [79].

II.4 Définition des eaux usées

Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [80].

II.5 Composition des eaux usées

Les eaux usées sont théoriquement composées de 99% d'eau et de 1% de matières en suspension colloïdales et dissoutes. Bien que la composition exacte des eaux usées varie naturellement entre différentes sources et au fil du temps, l'eau demeure de loin son constituant principal. Les eaux usées domestiques et municipales sont susceptibles de contenir des charges bactériennes élevées, bien que la plupart des bactéries présentes dans les matières fécales humaines ne soient pas pathogènes en soi. Toutefois, lorsqu'une infection se produit, un grand nombre de microorganismes pathogènes (tels que les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes) sont répandus dans l'environnement par les matières fécales (**Figure I.18**). Les eaux usées issues d'activités industrielles et minières ainsi que de la gestion des déchets solides (par exemple le lixiviat des sites de décharge), peuvent également contenir des composés organiques toxiques tels que les hydrocarbures, les biphényles polychlorés (BPC), les polluants organiques persistants (POP), les composés organiques volatils (COV) et les solvants chlorés. De très petites quantités de certains composés organiques peuvent contaminer d'importantes quantités d'eau [81].

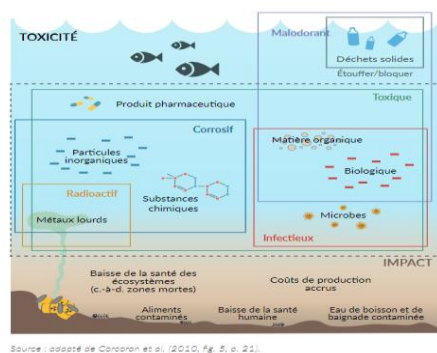
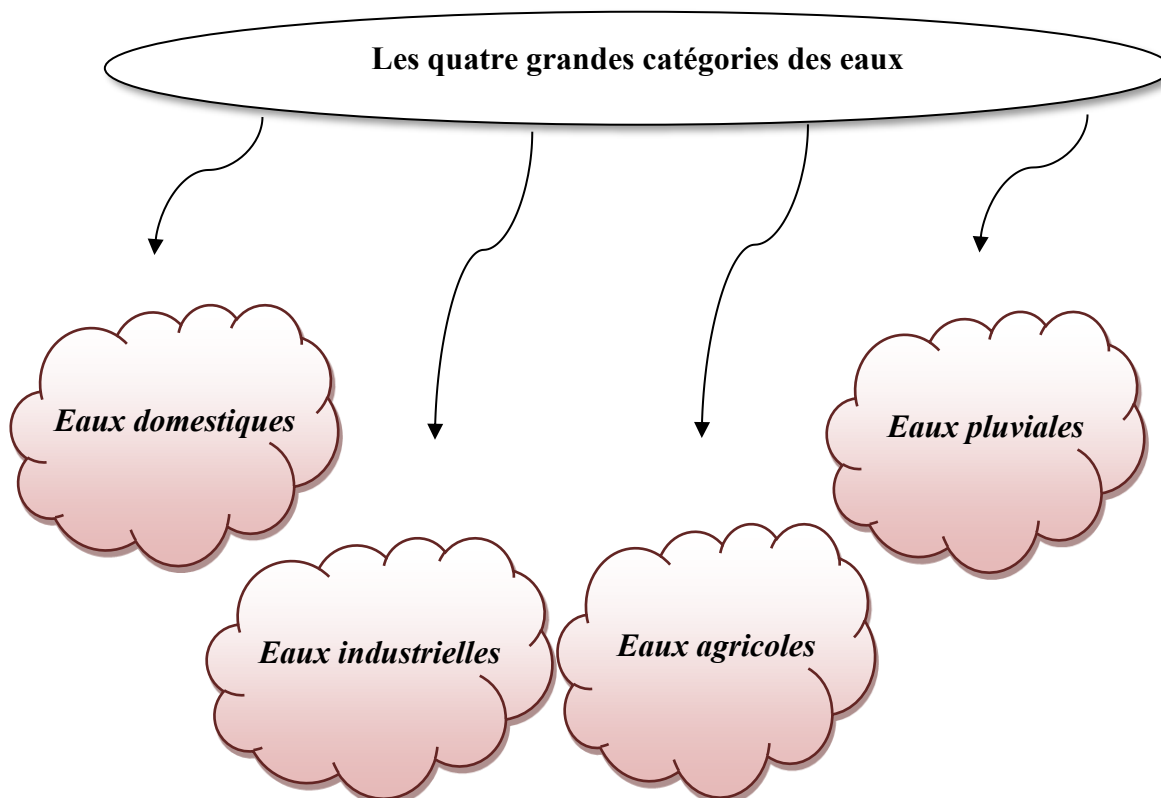


Figure I.18 : Composition des eaux usées

II.6 Origine des eaux usées

Les eaux usées quelle que soit leurs origines, sont généralement chargées en éléments indésirables qui représentent un danger réel pour les milieux récepteurs ou leurs utilisateurs. Les eaux usées proviennent de trois sources principales [82].



II.6.1 Les eaux domestiques

Les eaux domestiques (**Figure I.19**) proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en :

- Eaux 'vannes' sont les rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux [83]. Une des plus grandes réussites de la civilisation humaine a été la réduction des transmissions de maladies par les eaux-vannes avec la mise en place de règles d'hygiène. Et d'un processus d'assainissement, y compris le développement des réseaux d'égout et de la plomberie
- Eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires. Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension [84].



Figure I.19 : Les eaux usées domestiques

II.6.2 Les eaux usées industrielles

Les eaux usées (**Figure I.20**) industrielles désignent l'ensemble des rejets liquides issus des processus de fabrication et de transformation dans l'industrie. Parmi les principaux secteurs industriels concernés, nous retrouvons :

- L'industrie chimique et pétrochimique.
- L'agroalimentaire.
- La métallurgie et le traitement de surface.
- L'industrie papetière.
- Le textile et le cuir.
- L'industrie pharmaceutique.

Chacun de ces secteurs produit des eaux usées aux caractéristiques spécifiques, nécessitant des traitements adaptés. Par exemple, l'industrie agroalimentaire génère des effluents riches en matières organiques, tandis que la métallurgie rejette des eaux chargées en métaux lourds [85].



Figure I.20: Les eaux usées industrielles

II.6.3 Les eaux usées agricoles

Les eaux usées agricoles (**Figure I.21**) peuvent aussi être la cause de la pollution voie navigable importante, surtout pendant les périodes de la tempête. Lorsque l'eau de pluie entre en contact avec l'air, elle absorbe des impuretés. Puis, par écoulement, le résidu se dépose sur toits et trottoirs de la ville (pétrole, carburant, résidus pneus et métaux lourds...) [86]. Les épandages d'engrais nitrates et phosphates sous une forme ou en quantité tel qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes conduisent, à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues. Parmi les polluants d'origine agricole, il faut tenir compte aussi des détergents se dispersant lors des applications de traitement des cultures [87].



Figure I.21 : Les eaux usées agricoles

II.6.4 Les eaux (pluviales) dites nuisibles

En période de temps pluvieux, les eaux pluviales peuvent (**Figure I.22**) engendrer d'importantes pollutions des cours d'eau, notamment à la suite d'épisodes orageux ; au contact

de l'air (fumées industrielles, cendre d'incinération), l'eau de pluie se charge d'impuretés puis, en ruisselant, elle entrainerait des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...) [88].



Figure I.22 : Les eaux pluviales « nuisible »

II.7 Les différents polluants présents dans les eaux usées

Une eau contaminée est une eau dont l'état ou la composition a été altéré du fait d'activités humaines, directes ou indirectes, ou sous une action biologique ou géologique, la rendant impropre à son utilisation [89].

II.7.1 La pollution chimique

Ils résultent des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. La pollution chimique des eaux est regroupée dans les catégories suivantes.

- **Matière organique** : c'est la matière qui est principalement issue de la matière vivante (végétaux, animaux...) et de l'industrie chimique. Sa composition est structurée autour du carbone. On y trouve des sucres, des protéines, des acides organiques (lactique, acétique, etc.), des acides gras, des macromolécules comme l'amidon, la cellulose, etc.
- **Matière minérale** : c'est la matière qui ne contient généralement pas de carbone. On y retrouve les métaux lourds, l'ammoniac, les nitrates, les phosphates et le gaz carbonique (le CO_2).

Pratiquement, les eaux usées contiennent toujours ces deux types de pollution en quantités variables suivant son origine.

- **Matière soluble** : elle est dissoute dans l'eau et se trouve donc souvent sous forme d'unité chimique simple, la molécule, ou de macromolécules comme les protéines, les colloïdes qui flottent dans l'eau mais que l'on ne voit pas.
- **Matière insoluble** : c'est un agrégat de matière qui se retrouve sous forme particulaire. Les particules solides qui peuvent, soit flotter, soit décanter en fonction de leurs densités.
- **Matières toxiques** : Parmi les différentes matières présentes dans des eaux polluées, certaines ont une toxicité élevée pour le monde vivant. C'est à dire qu'à très faible concentration, elles ont un impact important sur l'équilibre du milieu naturel. Par exemple le cyanure en très faible quantité peut avoir un effet dévastateur sur un écosystème. C'est le cas aussi des métaux lourds comme le cadmium et le mercure qui, présents en très faible quantité, modifient fortement l'équilibre des écosystèmes [90].

II.7.2 La pollution physique

La pollution physique désigne la pollution thermique et mécanique due aux températures élevées entraînant une diminution de la teneur en oxygène dissous et une diminution de la solubilité des gaz, entraînant la présence de particules de très grandes tailles et de matériaux dans l'eau ; cela lui donne un aspect trouble [91].

II.7.3 La pollution organique

Elle constitue souvent la fraction la plus importante d'autant plus que dans son acceptation la plus large, cette forme de pollution peut considérer comme résultats de diverses activités (urbain, industriels, artisanales et rurales). On distingue, pour les eaux usées urbaines, les matières organique banale « protides, glucides, lipides », Les détergents, les huiles et goudron [92].

II.7.4 Pollution azotée

Les activités industrielles, peuvent être à l'origine des rejets plus ou moins riche en azote (élément nutritif) issu des fabrications d'engrais, des cokeries, et des industries chimiques et agroalimentaires. L'azote existe sous deux formes : la forme réduite qui regroupe l'azote ammoniacal (NH_3 OU NH_4^+) et l'azote organique (protéine, créatine, acide urique). Plus une forme oxydée en ions nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-) [93].

II.7.5 Pollution par le phosphore

Le phosphore provient de l'industrie de la finition des métaux, des blanchisseries industrielles, des engrais de transformation des aliments. Son abondance dans les milieux hydrodynamiques de surface pose problème. Le phosphate est un nutriment, et un apport excessif dans les eaux de surface peut augmenter la production d'algues et de plantes aquatiques. Plus il y a d'algues, moins il y a d'oxygène dans l'eau et les conditions de vie des plantes et des animaux du milieu aquatique deviennent difficiles. Ce phénomène conduit à l'eutrophisation [94].

II.8 Paramètres et caractéristique des eaux usées

Les caractéristiques des eaux usées varient considérablement d'une industrie à l'autre. Par conséquent, les caractéristiques particulières détermineront les techniques de traitement à utiliser pour satisfaire aux exigences en matière de rejets ou de conformité. En raison du grand nombre de matières polluantes, les caractéristiques des eaux usées ne sont généralement pas prises en compte pour chaque substance [95].

II.8.1 Paramètre organoleptique

➤ Couleur

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'onde courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement [96].

La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration [97].

Les composés chimiques dissous dans les eaux usées domestiques lui donnent généralement une couleur grise [98].

➤ Odeur

En effet, toute odeur est un signe de pollution ou de la présence de matières organiques en décomposition, Ces substances sont en général en quantité si minime qu'elles ne peuvent être mises en évidence par les méthodes d'analyse ordinaire, L'examen doit être pratiqué le plus rapidement possible après le prélèvement. L'échantillon peut éventuellement être conservé à 4 ou 2°C, en évitant toute mise en contact avec des odeurs étrangères, le temps de stockage ne doit pas dépasser 72 heures [82].

II.8.2 Paramètres physiques

➤ La Température

La température est un facteur écologique important des milieux aqueux. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique). Elle joue un rôle important dans la nitrification et la dénitrification biologique. La nitrification est optimale pour des températures variant de 28 à 32°C Par contre, elle est fortement diminuée pour des températures de 12 à 15°C et elle s'arrête pour des températures inférieures à 5°C.

➤ Les matières en suspension (MES)

On appelle matières en suspension les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluant, micro-organismes,) qui donnent un aspect trouble à l'eau, (turbidité) et s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique. En trop grande quantité elles constituent donc une pollution solide des eaux [99].

➤ La turbidité

C'est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles, débris de roche, micro-organismes, ...) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi pollutions qui troublent l'eau. Avec un appareil (turbidimètre) on mesure la résistance qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur.

✚ NTU < 5 => Eau claire

✚ NTU < 30 => Eau légèrement trouble

✚ NTU > 50 => Eau trouble [100].

II.8.3 Les paramètres chimiques

➤ Le potentiel hydrogène (pH)

La valeur du pH permet d'établir un état d'équilibre de dissolution pour comprendre le caractère agressif ou incrustant de l'eau (notamment les carbonates). Étant donné que les changements de pression barométrique (CO_2 , O_2) modifient le pH, il est important de le mesurer directement lors de l'échantillonnage. Ses mesures sont effectuées à l'aide de photocellules en verre. Le **tableau I.4** ci-dessous représente la variation de l'acidité d'une eau en fonction du pH [101].

Tableau I.4 : La variation de l'acidité d'une eau en fonction du pH [102]

pH < 5	-acidité forte. - présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles.
pH = 7	pH neutre.
7 < pH < 8	neutralité approchée, majorité des eaux de surfaces.
5.5 < pH < 8	eaux souterraines.
pH > 8	alcalinité, évaporation intense.

➤ La conductivité électrique (CE)

Elle est définie comme étant l'aptitude d'une eau (ou d'un matériau) à se laisser traverser par un courant électrique. La connaissance de ce paramètre, (ou de son inverse la résistivité), est précieuse dans la mesure où elle permet indirectement d'estimer la minéralisation de l'eau, car elle est proportionnelle à la teneur en sels dissous d'une eau et dont les valeurs représentatives sont prises à des températures voisines de 25°C et exprimées en $\mu\text{S}/\text{cm}$ [103]. Le **tableau I.5** ci-dessous représente la quantité de sels dissous dans l'eau en fonction de la conductivité [104].

Tableau I.5 : La quantité de sels dissous dans l'eau en fonction de la conductivité

$\sigma = 0.005 \mu\text{S/cm}$	eau déminéralisée.
$10 < \sigma < 80 \mu\text{S/cm}$	eau de pluie.
$30 < \sigma < 100 \mu\text{S/cm}$	eau peu minéralisée, domaine granitique.
$300 < \sigma < 500 \mu\text{S/cm}$	eau moyennement minéralisée, domaine des roches carbonatées (karst).
$500 < \sigma < 1000 \mu\text{S/cm}$	eau très minéralisée, saumâtre ou saline.
$\sigma > 30000 \mu\text{S/cm}$	eau de mer.

➤ Oxygène dissous

L'oxygène dissous est un paramètre fondamental pour évaluer la qualité de l'eau et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu. La concentration en oxygène dissous est exprimée en (mg /l) [105].

➤ La demande biochimique en oxygène (DBO)

Elle correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour décomposer par oxydation et au moyen des bactéries aérobies, les matières organiques des eaux usées. Cette oxydation s'effectue en deux stades.

- ✚ Oxydation des composés de carbone, phénomène qui à 20°C, se trouve pratiquement terminer en 20 jours.
- ✚ Oxydation des combinaisons comprenant de l'azote, réaction qui ne s'amorce qu'au bout d'une dizaine de jour.

La DBO₅ exprime la quantité d'oxygène consommée par les bactéries, à 20°C et à l'obscurité pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation par voie aérobie. Pour la mesure, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de 5 jours ; c'est la DBO₅ (Tableau I.6) [83].

Tableau I.6 : Echelle de valeurs de DBO₅ [104]

Situation	DBO5 mg/l d'O ₂)
Eau naturelle pure et vive	$c < 1$
Rivière légèrement polluée	$1 < c < 3$
Rejet station d'épuration efficace	$20 < c < 40$
Egout	$100 < c < 400$

➤ Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydable dans des conditions opératoires bien définies. Elle est d'autant plus élevée qu'il y'a des corps oxydables dans le milieu. L'oxygène affecte pratiquement la totalité des matières organiques biodégradables et non biodégradables. La DCO Est mesure en mg d'O₂/l.

✚ DCO = 1.5 à 2 fois DBO Pour les eaux usées urbaines

✚ DCO = 1 à 10 fois DBO Pour tout l'ensemble des eaux résiduaires ; Pour les eaux usées industrielles.

✚ DCO > 2.5 fois DBO Pour les eaux usées industrielles [106].

Le tableau ci-dessous (**tableau I.7**) on globe les caractéristiques des eaux usées domestique (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006)

Tableau I.7 : Caractéristiques des eaux usées domestiques (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006) [107]

PARAMETRES		Échelle de variation	Fraction décantable
pH	(mg/l)	7,5 à 8,5	10%
Extrait sec	(mg/l)	1 000 à 3 000	50 à 60%
MES totales	(mg/l)	100 à 400	25 à 30 %
DBO ₅	(mg/l)	150 à 500	30%
DCO	(mg/l)	300 à 1 000	30%
COT	(mg/l)	100 à 300	< 10%
NTK	(mg/l)	30 à 100	0%
N-NH ₄ ⁺	(mg/l)	20 à 80	0%
N-NO ₂ ⁻	(mg/l)	< 1	0%
N-NO ₃ ⁻	(mg/l)	< 1	
Détergents	(mg/l)	6 à 13	10%
P total	(mg/l)	10 à 25	

II.9 Impacts des eaux usées

Le respect de la santé publique et la protection des milieux naturels qui reçoivent les eaux usées sont des contraintes auxquelles doit répondre l'assainissement. Néanmoins, le développement de certaines épidémies au cours des siècles précédents, était dû à l'absence de l'épuration des eaux usées. En effet, le rejet des eaux usées peut avoir des conséquences néfastes pour le milieu récepteur, en particulier pour les organismes vivants qu'il héberge, mais également l'homme ou pour les activités qu'il réalise au niveau de ce milieu.

II.9.1 Les impacts sur l'environnement

L'impact des eaux usées sur l'environnement se manifeste essentiellement par le phénomène d'eutrophisation. Ce mot signifie « bien nourri » ou l'enrichissement de l'eau en éléments nutritifs notamment des composées de l'azote et/ou du phosphore provoquant un développement accéléré des algues et des végétaux d'espèces supérieures qui entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau en question [108].

Les rejets d'eau usée dans le milieu naturel ou milieu marin produisent régulièrement des développements d'algues toxiques. Les principaux impacts de l'eutrophisation sont la diminution de la biodiversité et l'altération de la qualité de l'eau, avec des effets potentiellement négatifs pour le tourisme. Ainsi les modifications de la température et du Ph perturbent le développement normal de la faune et de la flore, le rejet de matière organique

entraîne une sur consommation d'oxygène par les microorganismes d'autant par les poissons, les matières en suspensions conduisent aussi au colmatage des branchies des poissons [109].

II.9.2 Les impacts sur la santé humaine

Les effets de la pollution des eaux sur la santé humaine diffèrent selon le mode de contamination qui peut être par ingestion ou par simple contact sans négliger les modes de contamination intermédiaires [110]. L'absorption d'un polluant par voie digestive peut générer des effets à courts termes dits aigus causés par une seule absorption.

- ✚ Des effets à moyen terme engendrés par une absorption permanente pendant plusieurs mois.
- ✚ Des effets à long terme dits effets chroniques ou retardés causés par absorption tous au long d'une vie. Une moyenne de 70 ans étant habituellement retenue [111].

II.10 Normes de rejets

II.10.1 Normes internationales

Un critère donné est rempli lorsque la norme est respectée pour un paramètre donné. Une norme est fixée par une loi, une directive, un décret de loi. Les normes internationales selon l'organisation mondiale de la santé pour les eaux usées sont présentées dans le tableau suivant (Tableau I.8) [112].

Tableau I.8 : Normes de rejets internationales [112]

Caractéristiques	Unité	Normes utilisées par OMS
pH	-	6,5-8,5
DCO	mg/L	<90
DBO5	mg/L	<30
MES	mg/L	<20
Température	°C	<30
Couleur	-	Incolore

Odeur	-	Incolore
-------	---	----------

II.10.2 Normes de rejets Algérienne

Selon les normes Algériennes les valeurs limites maximales de rejet d'effluents sont regroupées dans le tableau suivant (**Tableau I.9**) :

Tableau I.9 : Normes de rejets dans un milieu récepteur (Journal Officiel d la République Algérienne, 2006.) [113]

Caractéristiques	Unité	Normes utilisées par OMS
pH	-	6,5-8,5
DCO	mg/L	120
DBO5	mg/L	35
MES	mg/L	35
Température	°C	<30
CE	Ms/cm	3

Partie III : Traitement des eaux usées

III.1 Introduction

La région de Guelma, comme la plupart des villes algériennes endure des conséquences de la pollution hydrique. Un traitement poussé des pollutions urbains qui drainent l'Oued Seybouse est nécessaire pour faire face au problème de la pollution des eaux et afin de protéger cette ressource ainsi que les écosystèmes [114].

Pour réaliser ce chapitre, nous nous intéressons au départ de la situation géographique de la wilaya de Guelma, et de la station d'épuration des eaux usées (STEP), ainsi les caractéristiques et les procédés de traitement des eaux usées.

III.2 Situation géographique de la wilaya de Guelma

La wilaya de Guelma se situe au Nord de l'Algérie à 290 m d'altitude. Elle s'étend de 39° au 40° de l'altitude Nord et du 5° au 6° de longitude Est (**Figure I.23**). Elle occupe une position géographique stratégique, elle est donc un point de rencontre entre les pôles industriels du Nord (Annaba et Skikda), les centres d'échanges au sud (Oum El Bouaghi et Tébessa) et la proximité du territoire tunisien à l'Est. Elle couvre une superficie de 4101 km² et elle est limitée par :

- ✓ La wilaya d'Annaba, au Nord.
- ✓ La wilaya de Skikda, au Nord-Ouest.
- ✓ La wilaya de Constantine, à l'ouest.
- ✓ La wilaya d'Oum El Bouaghi, au Sud.
- ✓ La wilaya de Souk Ahras, à l'Est.
- ✓ La wilaya d'El Taref, au Nord-Est [115].



Figure I.23 : carte de la situation géographique de la zone d'étude (Guelma) [115]

III.3 Principaux Oueds de la région

- **Oued Seybouse** : traverse la plaine de Guelma – Bouchegouf sur plus de 45km du Sud au Nord, son apport total est estimé à 408 millions m³/an.
- **Oued Bouhamdane** : prend sa source à l'Ouest, il est d'un apport de 96 millions m³/an.
- **Oued Mellah** : provenant du Sud-Est, il est d'un apport total de 151 millions m³/an.
- **Oued Charef** : prend sa source au sud, il est d'un apport total de 107 millions m³/an [116].

III.4 Description de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Guelma

La station d'épuration des eaux usées polluées de la wilaya de Guelma STEP est une station d'épuration et de dépollution des eaux usées avant leurs rejets au milieu naturel, dans une rivière, elle fait partie du réseau d'assainissement. La station rejette finalement dans la nature une eau propre mais non potable. Les résidus de traitement sont récupérés sous forme de boue [117].

III.4.1 Localisation géographique

La STEP de Guelma est située sur la route nationale N.21, pont Héliopolis près de l'Oued Seybouse (**Figure I.24**). Elle est fonctionnelle depuis le 18 février 2008 à raison d'un traitement d'environ 32000 m³/jour au temps sec et 43000 m³/jour au temps de pluie [116].

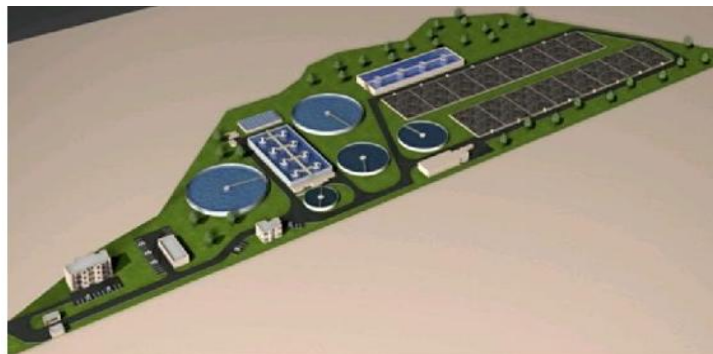


Figure I.24 : la STEP de la ville de Guelma [118]

III.4.2 Emplacement et accès

La station est implantée sur un terrain agricole de 7.8 Hectares à (01) kilomètre environ au nord de la ville de Guelma sur le flanc droit de la vallée développée par oued SEYBOUSE, et sans habitations existantes à la proximité [119], avec une capacité de 200 000 équivalents / habitant, (L'équivalent par habitant ; c'est une unité de mesure permettant d'évaluer la capacité d'une station d'épuration. Cette unité de mesure se base sur la quantité de pollution émise par personne et par jour (1 EH = 60 g de DBO₅/jour en entrée station soit 21,6 kg de DBO₅/an). Elle utilise le procédé de culture libre (boue activée) comme procédé d'épuration [120].

III.5 Caractéristiques de la STEP Guelma

DONNEES GENERALES

Station transférée à l'ONA en Février 2010.

Localisation raccordée : **Ville de Guelma.**

Capacité de la STEP : **200 000 E.H / 32 000m³/**

Origines des effluents : **Eaux domestiques de la ville de Guelma**

Procédé de traitement : **Boue activée à moyenne charge**

Milieu récepteur : **Milieu naturel (Oued Seybouse)**



IMPACT

Protection de l'Oued Seybouse



DESCREPTIF DU PROCEDE D'EPURATION

La station est conçue sur deux files, chacune

D'elle est composée des filières suivantes :

1. La filière eau :

- Dégrillage grossier et fin
- Dessablage-déshuilage
- Décanteur primaire



Chapitre I : Revue bibliographique

- Bassin d'aération
- Clarificateur
- Bassin de désinfection

2. La filière boue :

- Bassin de mélange des boues mixtes
- Epaissieur
- Stabilisateur
- Lits de séchage

Quantité moyenne de boues produites :

4 855 Tonnes matières sèches/an

Destination des boues :

- Stockage au niveau de la station
- Agriculture très partiellement

RENDEMENT EPURATION



Paramètres	Unité	Concentration	Rendement minimum d'élimination en %
DBO5	Mg/l	29	85%
DCO	Mg/l	77	64%
MES	Mg/l	37	92%

III.6 Réseau de raccordement

Il faut noter que le réseau d'assainissement de la ville de Guelma est un réseau de type unitaire (Il englobe tous en même temps ; les égouts, les rejets industriels, individuels...etc.).

La station reçoit des affluents à partir de deux stations de relevage défini comme suit :

SP1 : Alimentée par Oued El Maïz, elle ramène des effluents beaucoup plus chargés que SP2.

SP2 : Alimentée par Oued Skhoun, ces effluents de rejet des habitants, avec un débit de : 1125m^3 [121].

III.7 Point de Rejet (destination)

III.7.1 L'eau épurée

Le rejet est réalisé dans l'Oued Seybouse situé en contrebas de la station d'épuration à

331 m de distance, les effluents sont acheminés jusqu'à l'Oued par une canalisation de rejet.

III.7.2 Les sous-produits issus de l'épuration

- **Boues** : Les boues sont épaissies puis hydratées sur lits de séchage avant leur envoi en décharge (ou autres utilisations Agricoles).
- **Les produits de Dégrillage** : Les refus de dégrillage sont évacués par un tapis transporteur, ou une vis de convoyage dans une benne a ordure.
- **Graisses et Huiles** : Elles sont stockées dans une fosse à graisse avant enlèvement.
- **Sables** : Ils sont extraits de l'ouvrage de prétraitement, séparés de leur eau par un classificateur, puis stockés dans une benne relevable [117].

III.8 Objectif du Traitement / Objectif de la STEP

L'objectif principal de la station de traitement des eaux usées est de réduire la pollution (en nettoyant) les eaux usées domestiques de façon à rejeter à la rivière des eaux traitées compatibles avec la qualité souhaitée et dans les normes idéales [122].

Les autres objectifs sont :

- ✓ Protection de la nappe phréatique contre la pollution.
- ✓ Éviter la surexploitation des nappes souterraines.
- ✓ Minimiser le risque des maladies à transmission hydrique.
- ✓ Améliorer la qualité de l'eau d'irrigation dans la région de Guelma [123].
- ✓ Protéger le niveau des eaux souterraines alluviales de Guelma de la pollution.

- ✓ L'augmentation du débit peut irriguer 1 700 hectares [124].

III.9 Epuration des eaux usées

Pour recycler les eaux usées dans le milieu naturel et les rendre propres et sécuritaires, l'épuration des eaux usées s'avère une nécessité primordiale. Elle est effectuée au niveau des stations d'épuration (STEP) où les eaux usées subissent des prétraitements, et différents types de traitements : physiques, biologiques et physico-chimiques [125].

III.9.1 Définition de l'épuration

L'épuration constitue le processus visant à rendre aux eaux résiduaires rejetées la qualité répondant aux exigences du milieu récepteur il s'agit donc d'éviter une pollution l'Environnement et non de produire de l'eau potable.

III.10 Paramètres essentiels pour le choix d'une technologie de traitement des eaux usées

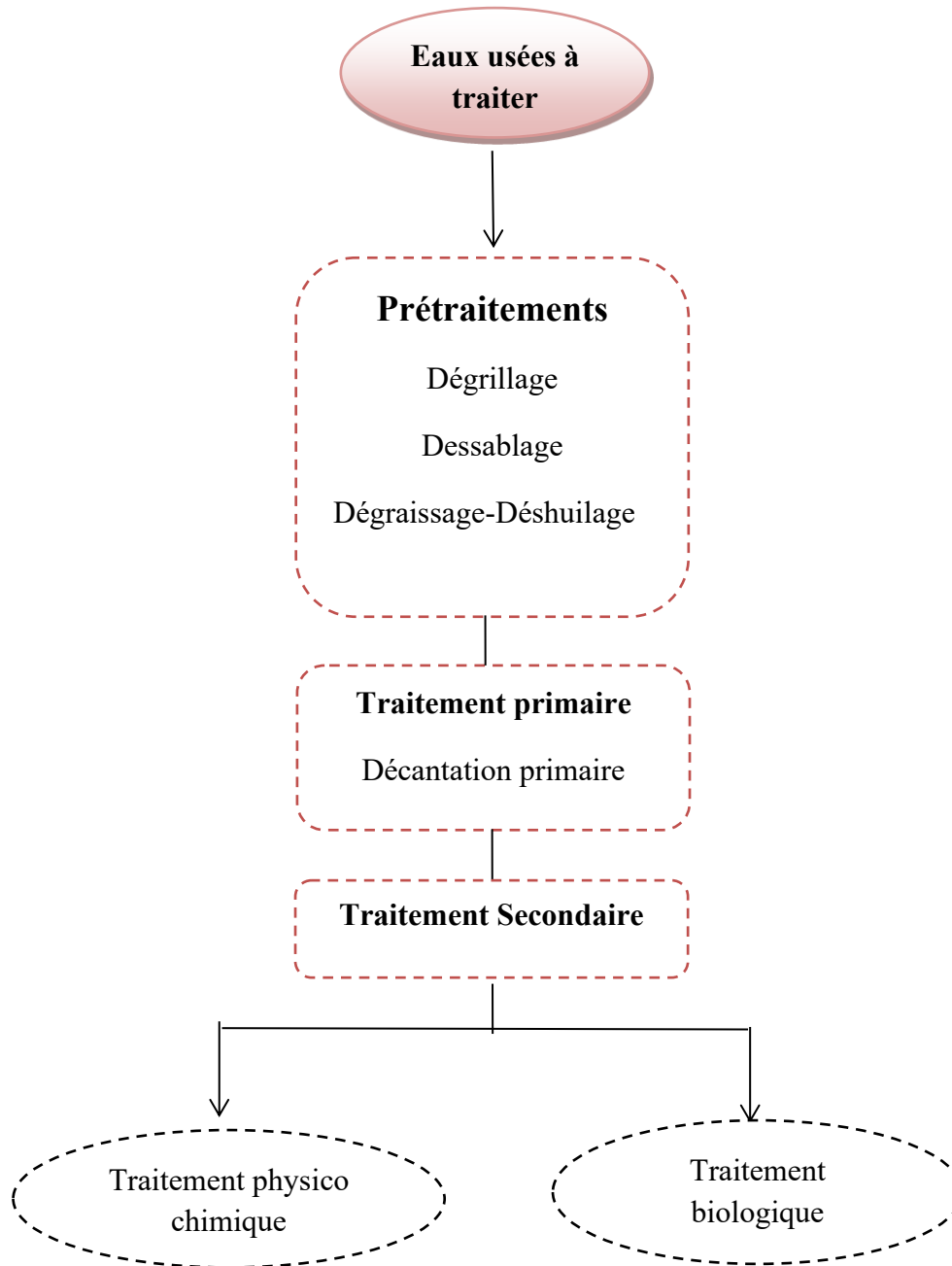
Les paramètres essentiels qui doivent être pris en compte pour le choix d'une technologie de traitement doivent tenir compte :

- ✓ Des exigences du milieu récepteur.
- ✓ Des caractéristiques des eaux usées, (demande biochimique en oxygène, demande chimique en oxygène, matières en suspension...etc.).
- ✓ Des conditions climatiques (température, évaporation, vent, etc.).
- ✓ De la disponibilité du site.
- ✓ Des conditions économiques (coût de réalisation et d'exploitation).
- ✓ Des facilités d'exploitations, de gestion et d'entretien [126].

III.11 Techniques de traitement (d'épuration) des eaux usées

L'épuration des eaux usées dans la STEP local de la ville de Guelma consiste à un prétraitement (dégrillage, dessablage et déshuilage), un traitement primaire par décantation, des traitements biologiques secondaires par boues activées et une décantation secondaire et enfin un traitement

par chloration. Le **schéma I.25** suivant résume les étapes de traitement des eaux usées dans la STEP de Guelma [127].



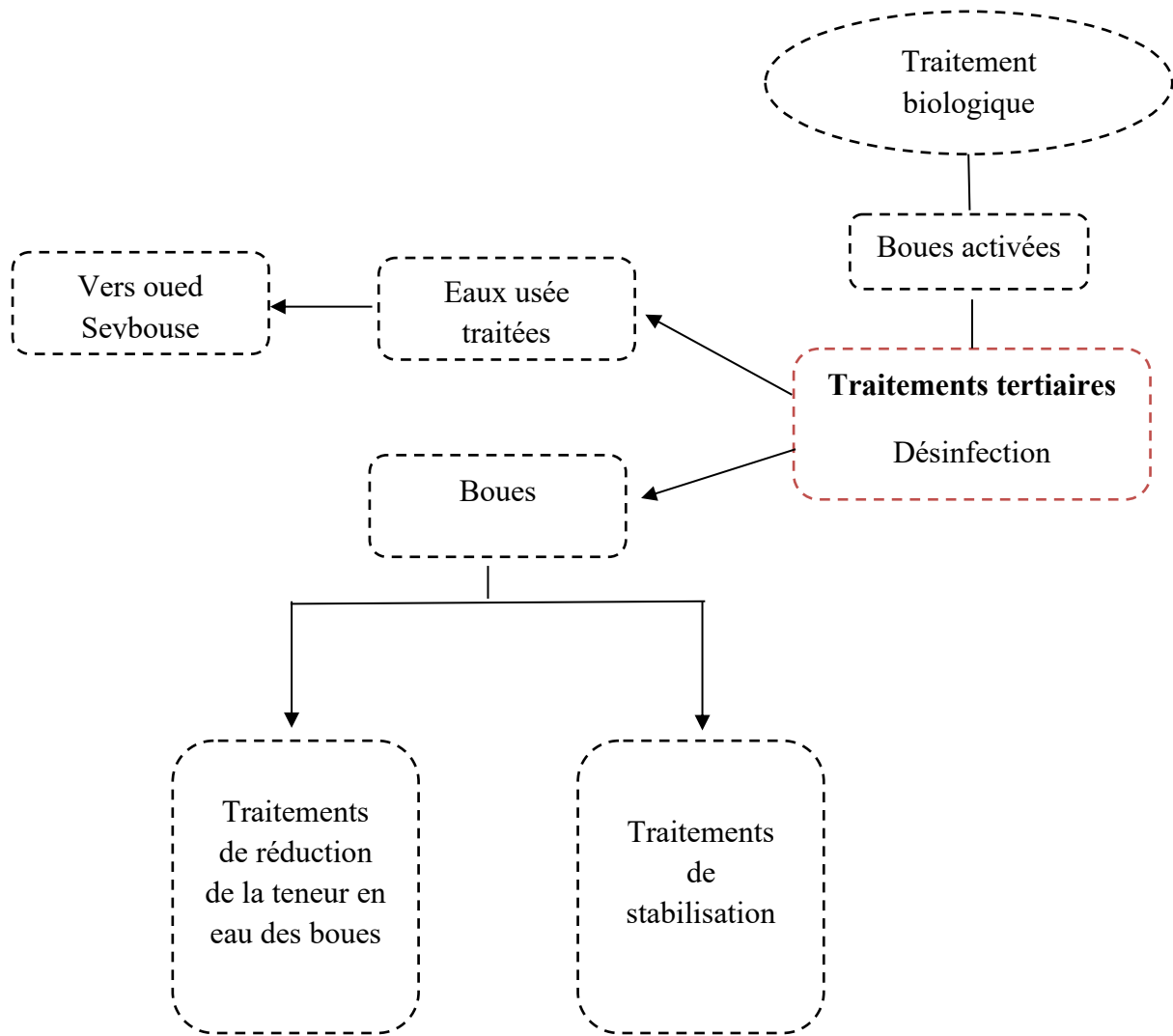


Schéma I.25 : Schéma de principales voies de traitements des eaux usées et des boues [128]

III.11.1 Prétraitement

Le prétraitement a pour objectif de séparer les matières les plus grossières et les éléments susceptibles de gêner les étapes ultérieures du traitement [129]. Il comprend le dégrillage pour retenir les déchets volumineux, le dessablage, pour obtenir une meilleure décantation, le dégraissage et le déshuilage pour éviter l'encrassement de la station par des corps gras [130].

III.11.1.1 Dégrillage

Au cours du dégrillage, les eaux usées passent au travers d'une grille dont les barreaux, plus ou moins espacés, retiennent les matières les plus volumineuses charriées par l'eau brute, qui pourraient nuire à l'efficacité des traitements suivants ou en compliquer leur exécution [131].

Le dégrillage (**Figure I.26**) permet aussi de protéger la station contre l'arrivée intempestive des gros objets susceptibles de provoquer des bouchages dans les différentes unités de l'installation. Ce prétraitement se décline en trois sous-catégories :

- Le pré-dégrillage (de 30 à 100 mm).
- Le dégrillage moyen (de 10 à 30 mm).
- Le dégrillage fin (les barreaux sont espacés de moins de 10 mm).

Dans le cas de la STEP de Guelma, un dérailleur automatique permet de bloquer les déchets d'une taille supérieure à 20 mm **[132]**.



Figure I.26: Le dégrillage

III.11.1.2 Dessablage

Le dessablage a pour but d'extraire des eaux brutes les graviers, les sables et les particules minérales plus ou moins fines, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et conduites, ainsi pour protéger les pompes et autres appareils contre l'abrasion et à éviter de surcharger les stades de traitements ultérieurs en particulier les réacteurs biologiques **[133]**. Plusieurs procédés peuvent être utilisés :

- Le dessableur couloir simple : souvent réservé aux petites installations, l'extraction du sable se faisant manuellement.
- Le dessableur circulaire extraction mécanique : le sable collecté est évacué par une pompe le plus souvent.

Le dessableur rectangulaire aéré : particulièrement indiqué pour les débits importants, ce procédé permet d'une part, grâce à l'air insufflé, de séparer les particules de sables matières organiques, d'autre part, d'éliminer les matières flottantes [119]

III.11.1.4 Dégraissage-Déshuilage

Le déshuilage (**Figure I.27**) est une opération de séparation liquide-liquide, alors que le dégraissage est une opération de séparation solide-liquide (à la condition que la température de l'eau soit suffisamment basse, pour permettre le figeage des graisses) [134]. Elle consiste à séparer de l'effluent brut, les huiles et les graisses par flottation [135].



Figure I.27 : Dessablage – Déshuilage

III.11.2 Le traitement primaire

Après les prétraitements, il reste dans l'eau une charge polluante dissoute et des matières en suspension. Les traitements primaires ne portent que sur les matières décantables (décantation primaire) [120].

III.11.2.1 Décantation primaire :

Elle s'agit le plus souvent d'une décantation qui permet d'éliminer les matières en suspension décantables en deux heures. L'utilisation de réactifs chimiques pour éliminer des particules plus fines constitue un traitement physico-chimique. Ce traitement permet donc essentiellement l'élimination de la pollution particulaire et d'une partie de la pollution organique sous forme particulaire (de l'ordre de 65 à 80% de la DCO avec un traitement physico-chimique) [136].

Les bassins de décantation (**figure I.28**) sont des bassins à ciel ouvert, l'effluent brut arrive par un point central, les matières décantables en suspension dans l'eau vont se séparer de l'effluent et se déposer au fond du bassin ou elles seront raclées par un pont radial tournant et les eaux de surface sont déversant.

Les matières décantables ainsi obtenues par séparation de l'effluent appelée les boues primaires, qui sont récupérées et orientées vers le traitement des boues [120].



Figure I.28 : Décanteur primaire

III.11.3 Traitement secondaire

C'est lors de ce traitement que s'élimine l'essentiel des agents polluants dans les eaux usées à savoir l'élimination de la pollution carbonée biodégradable. Il consiste à mettre en contact l'eau usée avec une biomasse épuratrice qui est en fait un écosystème simplifié et sélectionné ne faisant appel qu'à des micro-organismes. Elle est constituée d'être vivants de petite taille, inférieure au millimètre, microflore de bactéries et microfaune d'animaux, protozoaires. Dans le cas des eaux usées urbaines, on favorise le développement de bactéries aérobies, c'est-à dire, qui utilisent l'oxygène pour se développer [137].

III.11.4 Traitement biologique

Le traitement biologique se déroule au niveau de bassin d'aération et comporte

III.11.4.1 Elimination de carbone :

L'élimination du carbone des matières organiques se fait dans un bassin d'aération. Les bactéries se multiplient dans des bassins alimentés d'une part en eaux usées à traiter et d'autre part en oxygène par des apports d'air. Les bactéries, en suspension dans l'eau des bassins, sont donc en contact permanent avec les matières polluantes dont elles se nourrissent et avec l'oxygène nécessaire à leur assimilation. Elles transforment les matières organiques en CO et H₂O. Elles forment des amas en suspension dans l'eau appelés « flocs » dont l'accumulation donne des boues.



La technique de traitement biologique appliquée dans la STEP de Guelma est le procédé des boues activées [117].

III.11.4.2 Elimination de l'azote

L'élimination de l'azote par voie biologique consiste à oxyder l'azote ammoniacal en azote nitreux puis en azote nitrique en milieu aérobie, puis à réduire les nitrites en azote gazeux en zone anoxie. Son élimination biologique se réalise en les étapes suivantes :

III.11.4.3 L'assimilation

C'est l'utilisation d'une partie de l'azote ammoniacal et éventuellement organique pour la synthèse bactérienne. Les besoins de celle-ci sont de l'ordre de 5% de la DBO₅ éliminée par la culture bactérienne.

III.11.4.4 La nitrification

La nitrification consiste en l'oxydation de l'azote organique sous forme d'un ammoniac (NH⁺⁴) en nitrite (NO⁻²) puis en nitrate (NO⁻³) par l'intermédiaire des micro-organismes. Ces bactéries autotrophes utilisent le carbone minéral pour constituer leurs cellules. Mais leur taux de croissance est moins rapide que celui des bactéries dégradant la pollution carbonée.

III.11.4.5 La Dénitrification

C'est une réaction des nitrites en azote gazeux qui retourne ainsi sous sa forme primitive dans l'atmosphère. Cette réduction se fait par l'intermédiaire de bactéries anaérobies facultatives hétérotrophes qui en cas de carence du milieu en oxygène ont la propriété d'utiliser l'oxygène combiné de certains composés chimiques et notamment des nitrites réduits alors en azote gazeux [138].

III.11.4.6 Elimination de phosphore

Le principe de la déphosphatation biologique repose sur l'aptitude de certain macro- organisme présents dans la station à relarguer leurs réserves en phosphore lorsque les conditions de vie sont difficiles (le phosphore est alors évacué de la cellule) et à reconstituer des réserves au maximum lorsque les conditions redeviennent favorables, Ces conditions défavorables puis favorables sont créés par l'établissement d'une zone anaérobie suivie d'une zone aérobie. Le phosphore se retrouve finalement concentré dans les boues le rendement se situe entre 60% et 80% [117].

III.11.5 Bassin d'aération

L'aération s'effectue dans deux bassins (**Figure I.29**) longitudinaux fonctionnant en parallèle.



Figure I.29 : Bassin de traitement biologique

III.11.6 Traitement des boues

Le traitement des boues est défini comme l'ensemble des opérations visant à modifier les caractéristiques des boues en excès afin de rendre leur destination finale fiable et sans nuisance. On distingue deux grands types de traitement :

- ✓ **Des traitements de stabilisation**, de type biologique, chimique ou thermique. Dont l'objectif est de réduire la fermentescibilité des boues pour atténuer ou supprimer les mauvaises odeurs.
- ✓ **Des traitements de réduction de la teneur en eau des boues**, visant à diminuer la quantité de boues à stocker et à épandre, ou améliorer leurs caractéristiques physiques par :
 - **L'épaississement** vise à augmenter la siccité (teneur en matière sèche) des boues sans pour autant modifier le caractère liquide de la boue qui peut se faire simplement par voie gravitaire dans un concentrateur ou par des moyens mécaniques (égouttage, flottation ou centrifugation).
 - **La déshydratation**, qui correspond en fait à une augmentation forte de siccité, modifie l'état physique des boues, celles-ci passant de l'état liquide à l'état pâteux ou solide.
 - **Le séchage** élimine en grande partie ou en totalité l'eau par évaporation, soit par voie naturelle (lits de séchage), soit par voie thermique [139].

III.12 Application des membranes dans les eaux

III.12.1 Introduction

Les membranes ont trouvé plusieurs applications dans le traitement des eaux, l'industrie alimentaire, les industries pharmaceutiques et biotechnologiques. Les membranes sont de plus en plus utilisées en tant que procédés de traitement d'eaux souterraines, de surface et usées. Elles sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles (coagulation-floculation, décantation, etc....) [140].

III.12.2 Définition de membrane

La membrane (**Figure I.30**) est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues [141].

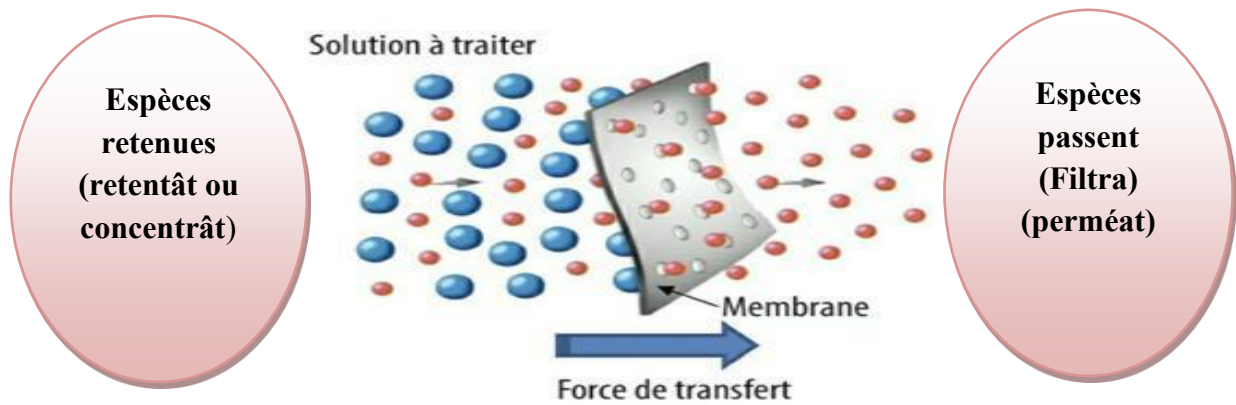
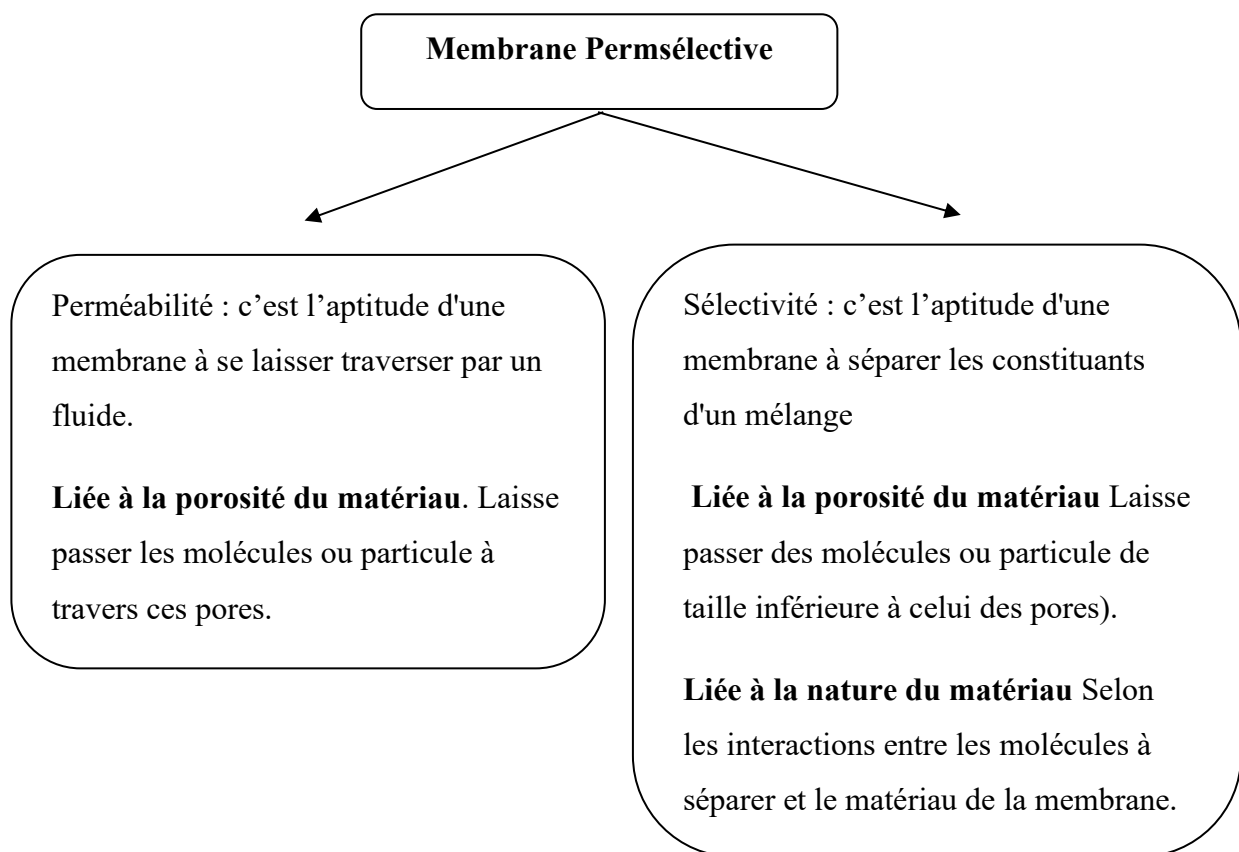


Figure I.30: schéma de la membrane [142]

Les propriétés ciblées dans la séparation membranaire sont la perméabilité et la sélectivité qui dépendent beaucoup de la porosité des matériaux composant la membrane.



Sous l'action d'une force agissante, le passage ou l'arrêt des substances s'effectue d'après la possibilité de traversée par convection, par migration ou par diffusion. Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions :

- La dimension et la forme des entités à séparer.
- La nature chimique.
- L'état physique.
- La charge électrique, etc. [143].

III.12.3 Mécanisme de séparation membranaire

Les mécanismes de séparation par membrane sont complexes, d'une manière simplifiée, deux principaux mécanismes gouvernent la séparation :

- **Un mécanisme physique** : le tamisage (la rétention complète d'une substance donnée si sa taille est plus grande que la taille des pores de la membrane, ou une rétention partielle dans le cas contraire).
- **Un mécanisme chimique** : basé sur les différentes interactions et affinités entre la substance et la membrane, le taux de séparation d'une substance dépend des caractéristiques de la membrane (porosité, charge, hydrophobicité), des caractéristiques de la substance (masse molaire ou taille, charge, hydrophobicité) et des conditions d'opération (Ph, force ionique, pression, température) [144].

III.13 Domaines de filtration des procédés membranaires

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée comme procédé de séparation dans de nombreux domaines notamment dans le cycle de l'eau (potabilisation de l'eau, traitement des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement ...). Elle est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse [145].

III.13.1 Définition de la filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation, performant, sûr, facile à conduire mais pas simple à mettre au point. La cause de ses difficultés est le colmatage qui reste difficile à éviter ou limiter et complexe à décrire. Ils peuvent affecter les performances du système et provoquer le vieillissement de la Membrane d'osmose inverse [146].

III.13.2 Présentation des procédé membranaire

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une conduction de procès facile et bien arrangée. Les différentes techniques membranaires (**Tableau I.10**) peuvent être classées selon la nature de la force motrice mise en jeu [147].

Tableau I.10 : Techniques membranaires utilisées dans le domaine de la filtration des eaux [148]

Force motrice	Domaine d'application
Déférence de pression	Microfiltration, ultrafiltration, nano filtration ; osmose inverse
Déférence de concentration	Dialyse
Déférence de potentiel électrique	Électrodialyse

III.13.3 Procédés de séparation membranaire à gradient de pression

Les procédés membranaires à gradient de pression (Microfiltration, Ultrafiltration, nanofiltration et Osmose inverse (**Figure I.31**)) peuvent être classifiés selon la taille des pores des membranes et la taille ou la masse des composés retenus (ions, petite molécule, macromolécule, particule fine).

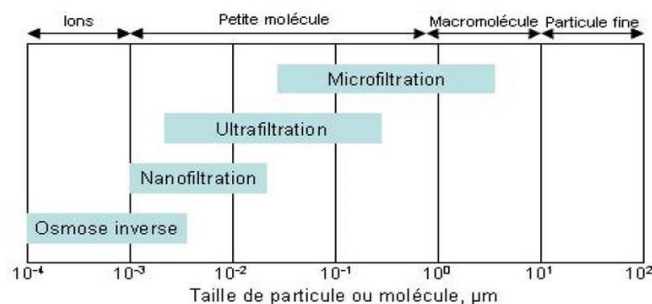


Figure I.31 : Classification des procédés membranaires à gradient de pression selon la taille des composés retenus (Chatkaew Tansakul)

III.13.3.1 Microfiltration (MF)

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide à basse pression. Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm .

Les membranes de microfiltration (diamètre de pore de 0,1 à quelques micromètres) permettent de retenir entre autres : les émulsions d'huile, les bactéries, les levures, les plus gros colloïdes, les gros pigments et les gros virus [149].

III.13.3.2 Ultrafiltration (UF)

Est une méthode de séparation membranaire, qui ne se distingue de la microfiltration ou de la nanofiltration que par la taille des particules en suspension ou en solution qui peuvent passer à travers. Pour l'ultrafiltration cette taille est entre 1 et 100 nanomètres (nm) ; cette taille est trop petite pour les bactéries, levures et la plupart des virus. En pratique, l'ultrafiltration est majoritairement utilisée pour séparer des matières dissoutes alors que la microfiltration est majoritairement utilisée pour séparer des particules en suspension [149].

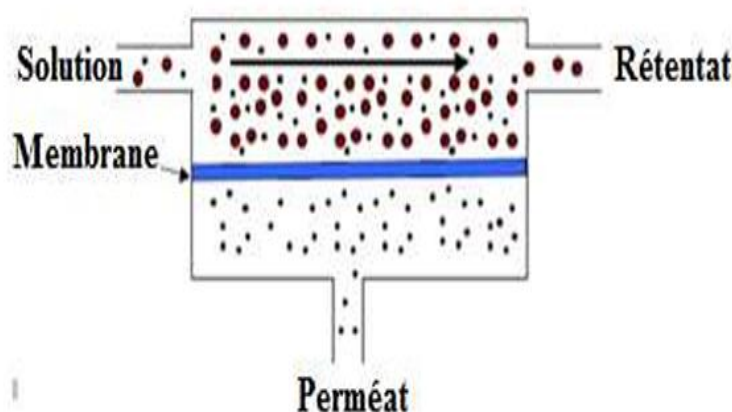


Figure I.32 : Principe de l'ultrafiltration [150]

III.13.3.3 Nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est apparue sur le marché en 1984. Elle se caractérise par la rétention des sels bivalents et des molécules de l'ordre du nanomètre [151]. Elle est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (1 à 10 nm) et l'osmose inverse (OI) (0,1 à 1 nm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents ou plus généralement au dessalement d'effluents et plus récemment à la désacidification [152].

III.13.3.4 L'osmose inverse (OI)

Est un procédé déjà ancien qui met en œuvre des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant-solutés fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion : les Solvants adsorbent dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bars.

Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont les suivantes :

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

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

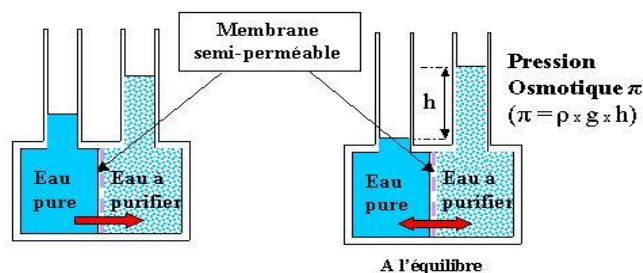


Figure I.33 : Principe de l'osmose inverse [153]

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

Tableau I.11 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires [154]

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

Tableau I.12 : récapitulatif définissant des forces motrices, des espèces retenues et celles qui passent à travers des membranes pour de différentes opérations membranaires. Les procédés dont les noms sont imprimés en gras peuvent être considérés comme à maturité de développement industriel [155]

<i>Procédé</i>	<i>Force motrice</i>	<i>Espèces transmis (en principe)</i>	<i>Espèces retenues</i>
Microfiltration (MF)	Différence de pression 10-50 kPa	Solvant (eau) et Solutés dissous	Matières solides en suspension, particules fines et certains colloïdes
Ultrafiltration (UF)	Différence de pression 100-800 kPa	Solvant (eau) and Solutés de basse masse moléculaire (<1000 Da)	Macrosolutés et Colloïdes
Nanofiltration (NF)	Différence de pression 0,3-3 Mpa	Solvant (eau), Soluté de faible masse moléculaire et Ions monovalents	Composés de masse moléculaire >200 Da et Ions multivalents
Osmose inverse (OI)	Différence de pression 1-10 Mpa	Solvant (eau)	Solides dissous et en suspension
Séparation de gaz (SG)	Différence de pression 0,1-10 Mpa	Molécules de gaz ayant de faible masse moléculaire ou de haute solubilité-diffusivité	Molécules de gaz ayant une masse moléculaire élevée ou de faible solubilité-diffusivité
Pervaporation (PV)	Potentiel chimique ou Différence de concentration	Solvants ou Solutés haute perméables	Solvants ou Soluté moins perméables
Electrodialyse (ED)	Différence de potentiel électrique 1-2 V/paire de cellules	Solutés (ions) Petite quantité de solvant	Espèces macromoléculaires et non ioniques
Dialyse (D)	Différence de concentration	Soluté (ions et organiques de faible masse moléculaire)	Solides dissous et en suspension de masse moléculaire >1 à 10 kDa

		Petite quantité de solvant	
Contacteurs à membrane (CM)	Potentiel chimique, Différence de concentration et Différence de température	Composés solubles dans le solvant Solides d'extraction et Volatiles	Composés insolubles dans le solvant d'extraction et Non volatiles
Distillation membranaire (DM)	Différence de température	Volatiles	Non volatiles
Réacteur à membrane (RM)	Plusieurs	Produit perméable	Réactifs non perméables
Osmose directe	Gradient osmotique	Solvant	Solides dissous et en suspension
Sécheurs à membrane	Gradient de pression de vapeur	Volatile	Non volatiles

III.14 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se produit sous l'effet d'interactions entre certains constituants du fluide et toute surface solide, donc avec la membrane [156].

Elle peut avoir lieu en mettant le fluide au contact de la membrane, avant même que la filtration n'ait commencé et provient majoritairement d'interactions fortes conduisant à des couches irréversibles stables. L'adsorption peut intervenir aussi bien à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores et contribue ainsi à la fois au colmatage externe et colmatage interne [146].

Les conséquences de ce phénomène sont une réduction du nombre ou de la taille des pores efficaces (augmentation de la résistance hydraulique) et une modification de la charge de surface de la membrane.

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des polluants. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que l'argile, ce sont les plus attractifs économiquement dans le

traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût.

III.15 Facteurs influençant l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer sur le phénomène de l'adsorption des liquides par les solides on peut citer [157] :

La surface spécifique

La surface spécifique, appelée aussi l'aire massique, représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux.

Le pH

Le Ph a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

La concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides.

La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

La nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endémicité ont été reportés

Chapitre I : Références bibliographique

- [1]. R. W. Baker, “Membrane technology and application, Menlo Park, California Second edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [2]. E. M. El-Zanati, E. Farg, E.Taha, A. El-Gendi, H. Abdallah, Preparation and characterization of different geometrical shapes of multi-bore hollow fiber membranes and application in vacuum membrane distillation, *journal of Analytical Science and Technology*,11(47) , 2020.
- [3]. M. Pinard, S. Pannuzzo ; l’Eau, L’Industrie, les Nuisances, 225, 1999.
- [4]. M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, *Progressin Polymer Science*.63,2016.
- [5]. M. Elma, C. Yacou, J.C. Diniz da Costa, D.K. Wang, Performance and Long-Term Stability of Mesoporous Silica Membranes for Desalination, *Membranes*,2013.
- [6]. M. Kazemimoghadam, New nanopore zeolite membranes for water treatment, *Desalination*. 251,2010.
- [7]. O. Samhari, Membranes céramiques et polymères modifiées par de l’oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d’eaux saumâtres et d’eau de mer. *Génie chimique. Université Rennes 1 ; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), Français*,2021.
- [8]. M. Arias, M. T. Barral, J. C. J. Mejuto, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, *Chemosphere*, 48, 1081–1088, 2002.
- [9]. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem*. 40, p 997–1026,2005.
- [10].M/R Boudchicha. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El HadjLakhder –BATNA, 2010.
- [11]. A. Belaid, Préparation et caractérisation d’argile modifiée – Application à l’adsorption de colorants, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, FACULTE DES SCIENCES,2018.

Chapitre I : Références bibliographique

- [12]. H. Boucetta, A. Hamada, Dépollution des eaux usées de la ville de Touggourt par l'argile de Blidet Amor (Kaolinite, Bentonite), Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [13]. K. Boumaali et A. Hamma, Etude de l'effet de traitement d'une argile de la région de Saida sur les résistances mécaniques des mortiers, UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA, Faculté de Technologie, 2022.
- [14]. O. KHIREDINE, Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, FACULTE DES SCIENCES, 2015/2016.
- [15]. N. Merrouche et F. Lahmar Abbou, Étude théorique et expérimentale des kaolins (Étude par DFT), UNIVERSITE ABDE RAHMAN EMIRA-BEJAIA, FACULTE DE TECHNOLOGIE, 2014 /2015.
- [16]. K. Soualmi, H. Semghouni and T. Ikhlef, Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, Université de Bejaia, 2015.
- [17]. N.S. Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, 2003.
- [18]. M. kaneshloo, « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes » Thèse de doctorat École Nationale Supérieures des Mines de paris, France, 2007.
- [19]. B. Lachter et M. S. Khan, Kaolin DD3 de Djebel Debagh Guelma, Caractérisation et utilisation dans la l'élaboration d'un ciment composé, Université du 08 Mai 1945 de Guelma, Faculté des Sciences et de la Technologie, 2020.
- [20]. M. Laraba, Caractérisation physico-chimique et valorisation du Minéral de kaolin de Djebel Debagh – Guelma en vue de son utilisation industrielle, Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel, Faculté des Sciences et de la Technologie, 2022
- [21]. N. Bouzidi, « Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson ». Thèse de doctorat en co-tutelle. Université de Bejaia et l'École Nationale des Mine de Saint-Étienne, 2012.

Chapitre I : Références bibliographique

- [22]. M. Kaneshloo, « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes » Thèse de doctorat École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [23]. F. Dahmani et D. Laiche, Matériaux composite Argile-polysaccharide : Valorisation de ressources naturelles, Université Ibn Khaldoun – TIARET, Faculté des Sciences de la Matière, 2019/2020.
- [24]. M. A. B. P. Aparico, J.L. Perez Bernal, E. Galan, “Kaolin fractal dimension Comparison with other properties,” J. Clay Miner., p. Vol 39, 2004.
- [25]. E. Galán, P. Aparicio, I. Gonzalez, and A. La Iglesia, “Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD,” Geol. Carpathica Clays, vol. 45, pp. 59–75, 1994.
- [26]. “https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/mineraux/mineraux-proprietes_kaolin.jsp”
- [27]. J. L. Holm, “Kaolinites–mullite transformation in different Al₂O₃–SiO₂ systems: Thermo-analytical studies,” Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 3, no. 7, 2001.
- [28]. T. Savart, “Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène) (PvDF) contenant des copolymères à blocs,” Toulouse 3, 2013.
- [29]. D. Ammour et W. Borsla, “Effet de la source de silice sur la structure d'une zéolithe : application catalytique dans la dégradation de polluant organique, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE, 2023.
- [30]. T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, Tailored porous materials, Chemistry of Materials, 1999.
- [31]. Natrolite – Monzoni, Val di Fassa, Italia 01.jpg – Wikimedia Commons. Retrieved ,2022.
- [32]. J. Weitkamp, “Zeolites and catalysis”, Solid State Ionics, 2000.

Chapitre I : Références bibliographique

- [33]. J. Weitkamp, LotharPuppe. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. Springer-verlag. Berlin, Germany, 1999.
- [34]. Zeolite | Structure, Properties, & Facts | Britannica.
<https://www.britannica.com/science/zeolite>
- [35]. E. Soy, Mémoire de Master, Middle East Technical University ,2011.
- [36]. W. Xianchun, Acidity and catalytic activity of zeolite catalysts bound with silica and alumina – theses of doctorat of philosophy – texas A.M University ,2003.
- [37]. Y. Lalili, K. Roula, Synthèse et caractérisation de la zéolithe A de type LTA, UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL, Faculté des sciences et de la technologie ,2022.
- [38]. A. Matrucci, M. Sacerdoti, G. Cruciani, C. Dalconi In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of mordenite, 2003.
- [39]. M. Król, Crystals, 10 622, 2020.
- [40]. Y.T. Tran, J. Lee, P. Kumar, K.-H. Kim and S.S. Lee, Composites Part B: Engineering, 165 ,2019.
- [41]. Natrolite – Monzoni, Val di Fassa, Italia 01.jpg – Wikimedia Commons,2022.
- [42]. K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa and M. Takemori, Langmuir, 2007.
- [43]. Tout savoir sur la Zéolithe – Fleur de Vie.
<https://vmcoaching.home.blog/2022/05/25/tout-savoir-sur-la-zeolithe/>
- [44]. E. Cataldo, L. Salvi, F. Paoli, M. Fucile, G. Masciandaro, D. Manzi, C.M. Masini and G.B. Mattii, Agronomy, 2021.

Chapitre I : Références bibliographique

- [45]. Bouizi Y, Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un coeur de zéolithe – Etude des processus de formation. Thèse de doctorat, université de Haute Alsace, 2005.
- [46]. Toumi N, Synthèse de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la Zéolithe ZSM-5. Mémoire de magistère, université d'Oran, 2006.
- [47]. Lallemand-barres, Possibilités d'utilisation des zéolites dans le domaine de l'environnement. Rapport BRGM R 3628792 4S ENV, 1992.
- [48]. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, Catalysis by Acids and Bases, Elsevier Science Publishers B.V, 1985.
- [49]. W. Oehme, D. Freude et H. Shmiedel, Phy. Chem, 1974.
- [50]. M. Guisnet et F. R. Ribeiro, Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De La Catalyse, édition EDP Sciences, 2006.
- [51]. Zéolites : Minéraux, Propriétés, Occurrence, Utilisations » Sciences de la géologie. <https://fr.geologyscience.com/min%C3%A9raux/z%C3%A9olite/>.
- [52]. C.R. Melo, H. G. Riella, N. C. Kuhnena, E. Angioletto, A. R. Meloc, A.M. Bernardin, M. R.d. Rochab, L. d. Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic, Materials Science and Engineering B, 2012.
- [53]. R. W. Neuzil, US patent, 362, 6020, 1971.
- [54]. S. Ueda, N. Kageyama, M. Koizumi, the American Mineralogist 65 1012, 1980.
- [55]. N.F. Chelishchev, Natural zeolites '93: « occurrence, properties, use, international I on natural zeolites », D. W. Ming, A. Mumpton, Brockport, New York, 525, 1995.
- [56]. F. Cheikh et H. Kessaoui, Utilisation des polymères naturels dans l'industrie pharmaceutique. Mémoire master. Université de Mostaganem, 2016.

Chapitre I : Références bibliographique

- [57]. B. Boursier, « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [58]. A. Guibot, C. Mercier, O. Gerald, Aspinall editeur Academic Press inc., Orlando 1985.
- [59]. M. D.El/H Djebbari, Etude des propriétés structurales d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu, Université Mohamed Khider – Biskra, Faculté des Sciences et de la technologie, 2016.
- [60]. L. Bouaboud et I. Ouadfe, « Élaboration et caractérisations de films composites et nanocomposites à base d'amidon thermoplastique renforcé par la cellulose », mémoire de master, Université M'hamed Bougara – Boumerdas, Algérie, 2017.
- [61]. W Jean-Luc, « L'amidon et le PLA : deux Biopolymère sur le marché », Document ValBiom-Gembloux Agro-Bio Tech, [En ligne]; disponible sur le site : <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/amidonpla20111297333283.pdf>.
- [62]. F. Badaoui, Comportement rhéologique de solutions de bio polymères application au chitosane, au poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges. Thèse de doctorat. Université de Boumerdès-M'hamedBougara, 2012.
- [63]. A. Lopez-Rubio, B. M. FLANAGAN, E. P. GILBERT, M. J. Gidley, A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. Biopolymers: Original Research on Biomolecules, 2008.
- [64]. C. Mohemmed Yahiaoui. Elimination d'un colorant par adsorption sur l'amidon. Thèse de doctorat. Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2021.
- [65]. B. Haddad, "Synthesis and characterization of Egg shell (ES) and Egg shell with membrane (ESM) modified by ionic liquids," Chemical Data Collections, vol. 33, 2021.
- [66]. A. Oualah, Membranes céramiques à base de bentonite, de coquilles d'œufs et de déchets du thé : élaboration et caractérisation, UNIVERSITÉ de BLIDA 1, Faculté de Technologie, 2023/2024.

Chapitre I : Références bibliographique

- [67]. M.T. Hincke, Y. Nys, J. Gautron, K. Mann, A. B. Rodriguez-Navarro, M. D. McKee, The eggshell: structure, composition and mineralization. Front. In Biosci, 2012.
- [68]. K. S. Pelagie, Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques, de coques de noix de coco et de coquilles d'œufs : Elaboration, caractérisation et mise en œuvre pour la désinfection des eaux destinées à la consommation, UNIVERSIT DE YAOUNDE, 2022.
- [69]. D. Azizi et T. Latouche, Effets thérapeutiques de la coquille d'œuf, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, 2022/2023.
- [70]. P. Marie, Biominéralisation de la coquille d'œuf de poule : caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation. Thèse de Doctorat, Université François – Rabelais de Tours-France, 2015.
- [71]. Y. Nys, M.T. Hincke, A. Hernandez-Hernandez, A.B. Rodriguez-Navarro, J. Gomez-Morales, V. Jonchere, J.M. Garcia-Ruiz, J. Gautron, Structure, propriétés et minéralisation de la coquille de l'œuf. Rôle de la matrice organique dans le contrôle de sa fabrication. Prod. Anim. 2010.
- [72]. A. Mittal, M. Teotia, R.K. Soni, J. Mittal, Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. J. of Molec. Liq., 223, 376–387.
- [73]. M. Boussemghoune et M. Chikhi, "Procédés membranaires et traitement des eaux," Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés, 2021.
- [74]. Y. Song, F. Liu et B. Sun, Preparation, characterization and application of thin film composite nanofiltration membranes. Journal of Applied Polymer Science, 2005.
- [75]. Eaux usées. [DVD]. Microsoft Corporation, 2008.
- [76]. K. B. Rahou, Evaluation des performances de la STEP d'El kerma ORAN, mémoire de master, université d'Oran, 2014.
- [77]. B. Paulsrud et S. Haraldsen, Experiences with the Norwegian approval system for small waste water treatment plants. Wat. Sc. Techn., 1993.

Chapitre I : Références bibliographique

- [78]. M. S. Metahri, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques, département des sciences agronomiques, 2012.
- [79]. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017 Les eaux usées une ressource inexploitée », 2018.
- [80]. W. Boumalek, « Etudes des possibilités de valorisation agricole des sous-produits d'épuration et l'amélioration de la gestion des processus épuratoires d'une station d'épuration », Ecole Nationale Polytechnique, Département Hydraulique, 2020.
- [81]. A. Gaid, « Épuration biologique des eaux usées urbaines tome I », édition OPU, Alger, 1984.
- [82]. F. Rejsek, Analyse des eaux ; aspect réglementaire et techniques, Tome I. Edition Scrérén CRDP Aquitaine, Bordeaux, 2002.
- [83]. Quels sont les eaux usées industrielles et comment les traite-t-on ? | Génie des procédés) <https://genie-des-procedes.fr/eaux-usees-industrielles-traitement/>.
- [84]. M. Bessedik, traitement et épuration de l'eau, université de Tlemcen, 2012.
- [85]. C. Gomella et H. Guerre, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines et rurales. Edition Eyrolles, Paris, 1978.
- [86]. D. Nafaa, Stratégie de mobilisation des ressources en eau non conventionnelle Approche méthodologique Etude prospective du cas des eaux usées épurées de la ville d'Annaba, Université BADJI Mokhtar – Annaba, Faculté des Sciences de l'Ingéniorat, Département d'Hydraulique, 2019.
- [87]. Bulletin Officiel n° 4325 du 24 Rabii II 1416/20 ,1995.
- [88]. Traité de l'environnement, Technique de l'ingénieur, Volume G1210.
- [89]. K. Kara, Pollution de l'environnement, Université Mentouri, Constantine, 2013.
- [90]. G. Abdelkader, Tom1 « épuration biologique des eaux usées », 1984.

Chapitre I : Références bibliographique

- [91]. A. Mizi, Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles ; Thèse de doctorat ; Université de Badji Mokhtar – Annaba), 2006.
- [92]. Z. Shengzong, Le 9^{ème} Forum Européen FCPAE, environnement, traitement des eaux, 2017.
- [93]. www.1h2o3.com/eaux-usees/quelles-sont-les-caracteristiques-des-eaux-usees.
- [94]. F. Rejsek, Analyse des eaux : aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, 2002.
- [95]. J. Rodier, « L'analyse d'eau ». 5^{ème} édition ,2005.
- [96]. N. Abibsi, Réutilisation des eaux usées épurées par filtres plantes (phytoepuration) pour l'irrigation des espaces verts application à un quartier de la ville de Biskra, thèse de magister à Biskra (Algérie), 2011.
- [97]. R. Moletta, L'eau, sa pollution, et son traitement. Moletta Méthanisation, 2^{ème} édition, 1504 Route des Bottières 73470 Novalaise,2008.
- [98]. « Les différents paramètres physiques et chimiques des eaux et commentaires. CPEPESC – Commission de Protection des Eaux », CPEPESC, 2017.
- [99]. R. Philippe, Caractéristiques de l'eau et leurs rôles en hydrogéologie, Les paramètres physico-chimiques,2002.
- [100]. S. Attab, Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues Activées de la station d'épuration haoud berkaoui par l'utilisation d'un filtre à sable local. Mémoire de magister. Université kasdi Merbah-Ouargla ,2013.
- [101]. R. Kesbi, Etude des performances épuratoires d'une STEP de l'ouest Algérien. Cas de la nouvelle STEP d'Ain Témouchent. Mémoire de Master en Hydraulique, option : Technologie de traitement des eaux, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2016.
- [102]. I. A. Fechkeur et M. F. Fekir, Contrôle de qualité des eaux usées traitées au niveau de la STEP de Mostaganem, Abdelhamid Ibn Badis University – Mostaganem, Faculty of Sciences and Technology,2023.

Chapitre I : Références bibliographique

- [103]. Rejeseq, « Analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques » ; centre régional de documentaires techniques pédagogique d'aquitaine, 2002.
- [104]. J. Suschka et E. Ferreira, Activated sludge respirometric measurements, Water research, 1986.
- [105]. Journal Officiel de la République Algérienne, 2006.
- [106]. F. Ramade, Dictionnaire encyclopédique des populations : les polluants : de l'environnement à l'homme. Ediscience international, Paris, France, 2000.
- [107]. F. Ramade, Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau (No. 631.4 R165d). Ediscience internationale, Paris, 1998.
- [108]. N. Oubacha, Décontamination des eaux contenant des colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thèse, Master, Uni – Mouloud Mammeri Tizi ouzou, 2011.
- [109]. J. Rodier, L'analyse de l'eau. 7eme édition. Paris, France, 1984.
- [110]. OMS, 2005. Etude parasitologie médicale. Technique de base pour le laboratoire. Opérationnelles et recommandations pour l'action, 2011.
- [111]. Journal Officiel de la République Algérienne, 2006.
- [112]. OMS, La réutilisation des effluents : méthodes de traitement des eaux usées et mesures de protection sanitaire. Série de rapports techniques de l'OMS, 1973.
- [113]. I. Benfiala et Z. Haouli, Le Rendement épuratoire de la station d'épuration de la ville de Guelma, université BADJI MOKHTAR- Annaba, faculté des Sciences de L'ingénierat, département de l'hydraulique, 2017.
- [114]. Nouar, Impacts de la pollution sur les eaux superficielles et souterraines de la région de Guelma. Thèse de Doctorat, Université d'Annaba, Algérie, 2007.
- [115]. Station d'épuration de la ville de Guelma STEP : Office National de l'Assainissement, 2015.
- [116]. F/Z Medjeldi et S. Hamici, simulation des performances épuratoires d'une station d'épuration par le modèle ASM1, université 8 Mai 1945 -Guelma, faculté des sciences et technologie, département de génie civil et hydraulique, 2017.

Chapitre I : Références bibliographique

- [117]. M. Boumaaza, Polycopié de cours destiné aux étudiants en Licence Hydraulique, traitement et épuration des eaux, 2019/2020.
- [118]. A.K. Azzedine, Suivi du rendement épuratoire de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Guelma. Mémoire de master. Université 8 Mai 1945 Guelma, 2016.
- [119]. S. Latifi, Etude de la vulnérabilité des nappes aquifères de la région de Guelma et évaluation du rôle des STEP dans la protection des eaux. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar –Annaba, 2018.
- [120]. R. Haiahem et K. Yassad, Étude et suivi de fonctionnement de la STEP de Guelma : traitement et réutilisation des eaux usées, Université 8 Mai 1945 Guelma, Science de la Nature et de la Vie, département d'Écologie et Génie de l'Environnement, 2021-2022.
- [121]. M. Allel, W. Hamel, et A. Ben kirat, Suivi De l'efficacité des procédés de la station d'épuration de la ville de GUELMA (Nord-Est Algérien). Mémoire de master. Université 08 mai 1945– Guelma, 2013.
- [122]. R. Karaali, M. Khattal, et R. Reggam, Etude comparative de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux usées avant et après épuration : cas de la station d'épuration de la Ville de Guelma (Nord-est Algérien). Mémoire diplôme d'ingénieur. Université 08 mai 1945 – Guelma, 2008.
- [123]. ONA, Descriptif de fonctionnement et d'exploitation de la station d'épuration de Guelma, Ministère des Ressources en Eaux, Office National de l'Assainissement, Algérie, 2011.
- [124]. M. Saggai, Contribution à l'étude d'un System d'épuration à plantes macrophytes pour les eaux usées de la ville de Ouargla. Mémoire. Magister. Université. Ouargla, 2004.
- [125]. M. Bekkouche et F. Zidane, Conception d'une station d'épuration des eaux usées de la ville de Ouargla par lagunage. Mem. Ing. Hydraulique saharienne. Université d'Ouargla, 2004.
- [126]. P. Olivier, La problématique du mercure dans les eaux usées de Montréal [Essai]. [Université De Sherbrooke], 2015.
- [127]. M. Boukheza et A. Djeroui, L'évaluation de la possibilité de réutilisation en agriculture les eaux épurées à partir du step de Touggourt [Mémoire de Master]. Université Echahid Hamma Al Akhdar D'El-Oued, 2020.

Chapitre I : Références bibliographique

- [128]. R. Bourrier, M. Satin et B. Selmi, Guide technique de l'assainissement (collecte-épuration-conception-exploitation), 4^{ème} édition, 2010.
- [129]. K. Labadi et M. Moukar, Etude des performances de la station de traitement des eaux usées urbains par lagunage de la ville de Ouargla, Mem, Ing, Ecologie végétale et environnement, université, Ouargla, 2010.
- [130]. A. Mehammedia et K. Touati Tliba, Evaluation de l'efficacité de la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Guelma. Université 8 mai 1945, GUELMA. Département : Génie des Procédés, 2020.
- [131]. M. Metahri, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatées des eaux usées traitées, par des procédés MIXTES. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.
- [132]. Degremont, Mémento technique de l'eau, Ed. Technique et Documentation Lavoisier, 8^{ème} édition, 1978.
- [133]. Djemame, Contribution à l'étude du traitement des eaux usées de la ville de Guelma. Mémoire de master. Université 08 mai 45. Guelma, 2011.
- [134]. F. Rejsek, Analyse des eaux ; aspect réglementaire et techniques, Tome I. Edition Scrérén CRDP Aquitaine, Bordeaux, 2002.
- [135]. R. Karaali, M. Khattal et R. Reggam, Etude comparative de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux usées avant et après épuration : cas de la station d'épuration de la Ville de Guelma (Nord-est Algérien). Mémoire diplôme d'ingénieur. Univ 08 mai 45. Guelma. Algérie, 2008.
- [136]. B.S. Chebata et R. Djehaichia, Suivi de fonctionnement de la station d'épuration de la ville de Guelma. Université 8 Mai 1945 Guelma. Faculté des sciences de la nature et de la vie et sciences de la terre et de l'univers, 2019/2020.
- [137]. A. Tebessi et M. Bahloul, Caractérisation des eaux usées épurées de la ville de Guelma et leur aptitude à l'irrigation. Mémoire de master. Université 08 mai 1945 – Guelma, 2014.
- [138]. M. Boussemghoune, Procédés membranaires et traitement des eaux, université Salah Boubnider Constantine 3, faculté de génie des procédés, département de génie de l'environnement, 2020/2021.

Chapitre I : Références bibliographique

- [139]. P. Remise, Etude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application à la production d'eau potable en filtration frontale, Mémoire de doctorat, Université de Toulouse, 2006.
- [140]. <https://books.openedition.org/pufc/file/11162/tei/img-1.jpg/download/1500>.
- [141]. A. Cheraitia, Polycopié de cours de membranes et procédés membranaires, 2015.
- [142]. P. Bacchin, Principes de la base des technologies à membranes, 2^{ème} école d'été Franco-Maghrébine, science et technologies à membranes, Monastir, 2005.
- [143]. S. Taibi, Les facteurs influençant le vieillissement des membranes d'osmose inverse, étude d'un cas, 2016.
- [144]. A. Hamidi, Etude bibliographique sur les techniques de la filtration membranaire. 5-6, 2013.
- [145]. N. Wehbe. Dénitratation de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Catalyse. Université Claude Bernard – Lyon I, 2008.
- [146]. M. Torki, Traitement des eaux usées par membranes greffées, université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, faculté des Sciences exactes et de l'informatique, département de Chimie, 2017/2018.
- [147]. M. Rumeau, Membranes, transferts, encyclopédie universelle, 2015.
- [148]. http://perso.wanadoo.fr/jose.braun/separation/uf_et_oi.htm.
- [149]. A. Boye, "No Titl," U.S.T.L., Montpellier, France, 1992.
- [150]. V. Jacquet Violleau, "Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au Lactosérum," Institut National Polytechnique de Toulouse. France, 1999.
- [151]. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/sites/default/files/nodeimages/images/dossiers-chimie-societe-article-TechMembranaires-2.gif>.
- [152]. R. Hamza et R. Hamza. Simulation de l'ultrafiltration, influence de la concentration et la vitesse d'écoulement. Université A.M. OULHADJ- Bouira. Faculté des sciences et des sciences appliquées. Département de génie des procédés, 2021.
- [153]. K. Redjimi, Synthèse et caractérisation des membranes polymériques pour des applications dans le traitement des eaux, université de BLIDA 1, Faculté de Technologie, 2022.

Chapitre I : Références bibliographique

- [154]. A. Charfi, Thèse de docteur : Etude d'un procédé membranaire de traitement des eaux usées : effet des paramètres biotiques et abiotiques sur le colmatage de la membrane, 2014.
- [155]. F. Khelfaoui et Y. Saaoui, Approche théorique sur le phénomène d'adsorption, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, Faculté de Technologie, 2020.
- [156]. A. Adda et S. Benhamida, Etude de l'élimination du Rouge Bemacide par le procédé d'adsorption sur un charbon actif granulaire, Ibn Badis University – Mostaganem, Faculty of Sciences and Technology, 2023.
- [157]. « Qualité du biométhane pour l'injection dans le réseau de distribution », Colloque ATEE, 12-13 Octobre, 2010.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

Le but de ce chapitre est de présenter les différentes techniques et les protocoles expérimentaux auxquelles nous avons eu recours pour la caractérisation et l'optimisation des membranes. La première partie consiste à la présentation des matériaux choisis pour notre étude qui sont les kaolins de Djebel Debbagh de type « DD1 », « DD3 » et la zéolithe naturelle de Tindbar de Bejaia, et à la description des procédés expérimentaux dans leur préparation et dans la synthèse du matériau mésoporeux, aussi la préparation des membranes mixtes à base de ces argiles en ajoutant les additifs suivants ; le liant « les coquilles d'œuf » et de « l'amidon ». La deuxième partie présente une description des diverses techniques d'analyse pour la caractérisation des matériaux avant et après le traitement, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX) ainsi la microscopie électronique à balayage (MEB). La troisième partie de ce chapitre présente le traitement des membranes mixtes par les eaux usées et leur application dans la séparation et l'adsorption.

Partie I : Préparation des membranes composites

I.1 Choix des matériaux

I.1.1 Situation géographique des argiles de Djebel Debbagh

L'argile utilisée provient du gisement de Djebel Debbagh, situé à 35 km au nord-ouest de la ville de Guelma et à 8 km au nord de la ville de Hammam Debbagh (**Figure II.1**). Le gisement est constitué d'un massif allongé sur 10 km de longueur et de 3 km de largeur. Au nord, il est entouré de Djebel Bou-Asloug et de la dépression de Roknia, au sud, par le bassin de Hammam Debbagh et des vallonnements de Mechtat la Baida, à l'ouest, par le plateau de Roknia et des collines d'El Fedjoudj et de Bouzitoun, à l'est. Le gisement du kaolin de Djebel Debbagh se présente sous forme d'un vaste dôme de 3 km allongé approximativement est-ouest sur 10 km, pour une largeur maximale de 3 km, et de superficie de 391 hectares. La région étudiée est caractérisée par un phénomène karstique bien développé [1].

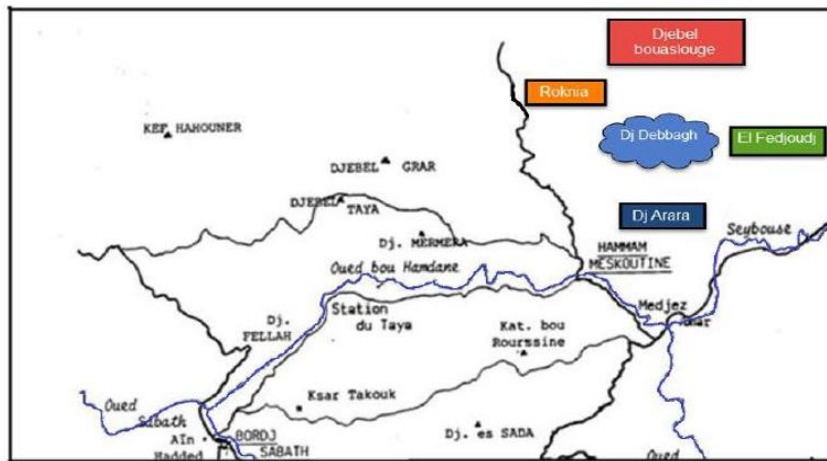


Figure II.1 : Situation géographique de gisement de kaolin de Djebel Debbagh



II.1.1.1 Le kaolin du Djebel Debbagh

Ce kaolin d'origine hydrothermale connu depuis la colonisation Française désigné par DD est constitué de 3 variantes ; une première variante pure et bien blanche est quasiment épuisée, les deux autres variantes sont de couleur noire à cause d'une forte présence de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3% et qui donne une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement en kaolin. Elle se caractérise par des reliefs montagneux, qui occupent environ 60% de la région. Les kaolins de Djebel Debbagh qui se trouvent dans des poches (karst), sont très riches en alumine 36 à 40 %, associée à une teneur de moins de 42 % de silice, la part des impuretés comme l'oxyde de fer, de magnésium et de chaux, ainsi que celle des alcalins ne dépasse pas 1 % de sa masse.

D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en trois catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se différencient par leurs couleurs, blanche grisâtre pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3. Le kaolin DD est un mélange de deux phases : la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2].



Figure II.2: Kaolin DD1



Figure II.3: Kaolin DD3

II.1.1.2 La zéolithe naturelle de Tindbar Bejaia

Le gisement de tuf est situé sur le territoire de la commune de Tinebdar, daïra de Sidi Aich, wilaya de Bejaia Il est localisé sur la rive Gauche (Ouest) d'oued Remila, soit à 1700 m de la piste au Nord de la route nationale RN reliant EL Kesour à sidi Aich :

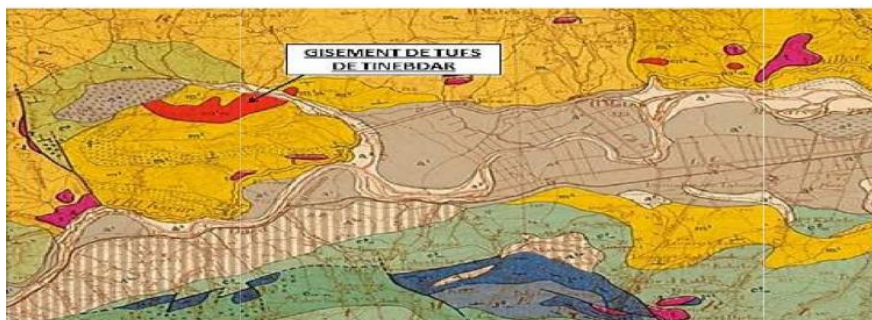


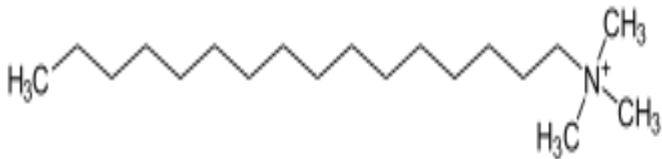
Figure II.4 : Extrait de la carte géologique de la région de sidi Aicch [3].



Figure II.5 : zéolithe naturelle

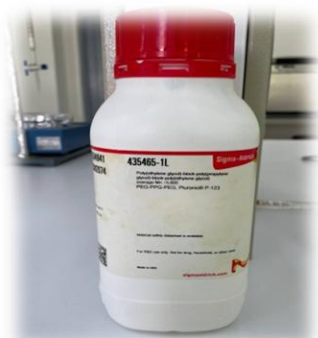
II.1.2 Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Tableau II.1 : les caractéristiques physico-chimiques du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Identification	
Nom UICPA	Hexadecyltrimethylammonium bromide
Propriétés chimiques et physique	
Formule	$C_{19}H_{42}BrN$
Masse Molaire	$364,447 \pm 0,019$ g/mol C 62,62 %, H 11,62 % Br 21,92 %, N 3,84 %
T° fusion	237 à 243 °C
Solubilité	55 g/L à 20°C
	

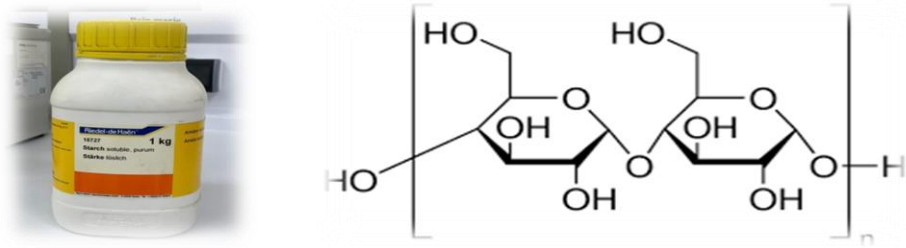
II.1.3 Le pluronic P-123

Tableau II.2 : propriétés physico-chimiques du Pluronic P-123

Identification	
Nom UICPA	Poly (éthylène glycol) – bloc-poly (propylène glycol) -bloc-poly (éthylène glycol)
Autre noms	PEG-PPG-PEG, Pluronic P- 123
Propriétés chimiques et physique	
Formule	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$
Masse Molaire	~ 5800 g/mol
Point de fusion	-24,9 °C à 1,013 hPa
Densité	1,018 g/ml à 25 °C
Point d'ébullition	> 149 °C
 $\text{H} \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_x \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_y \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_z \text{OH}$	

I.1.4 Amidon

Tableau II.3 : carte d'identité de l'amidon

Identification	
Apparence	Poudre blanche, inodore
Propriétés chimiques et physique	
Formule	$C_6H_{10}O_5$
T° fusion	200°C
Solubilité	50 g/L
	

I.2 Traitement préliminaire du kaolin DD1 traité

Le traitement préliminaire du kaolin consiste à un broyage et un tamisage à une dimension donnée.



Figure II.6 : traitement préliminaire du Kaolin DD1

I.3 Synthèse des matériaux mésoporeux

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [4] :

- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non ionique Ou neutre pour diriger la structure finale du matériau.
- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, Tétrahéthylorthosilicate (TEOS)...
- Un solvant (eau, éthanol...).
- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

Dans notre étude, nous présentons la synthèse MCM-41 en utilisant le kaolin DD1 traité avec deux types différents de surfactant qui sont le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le pluronic P-123.

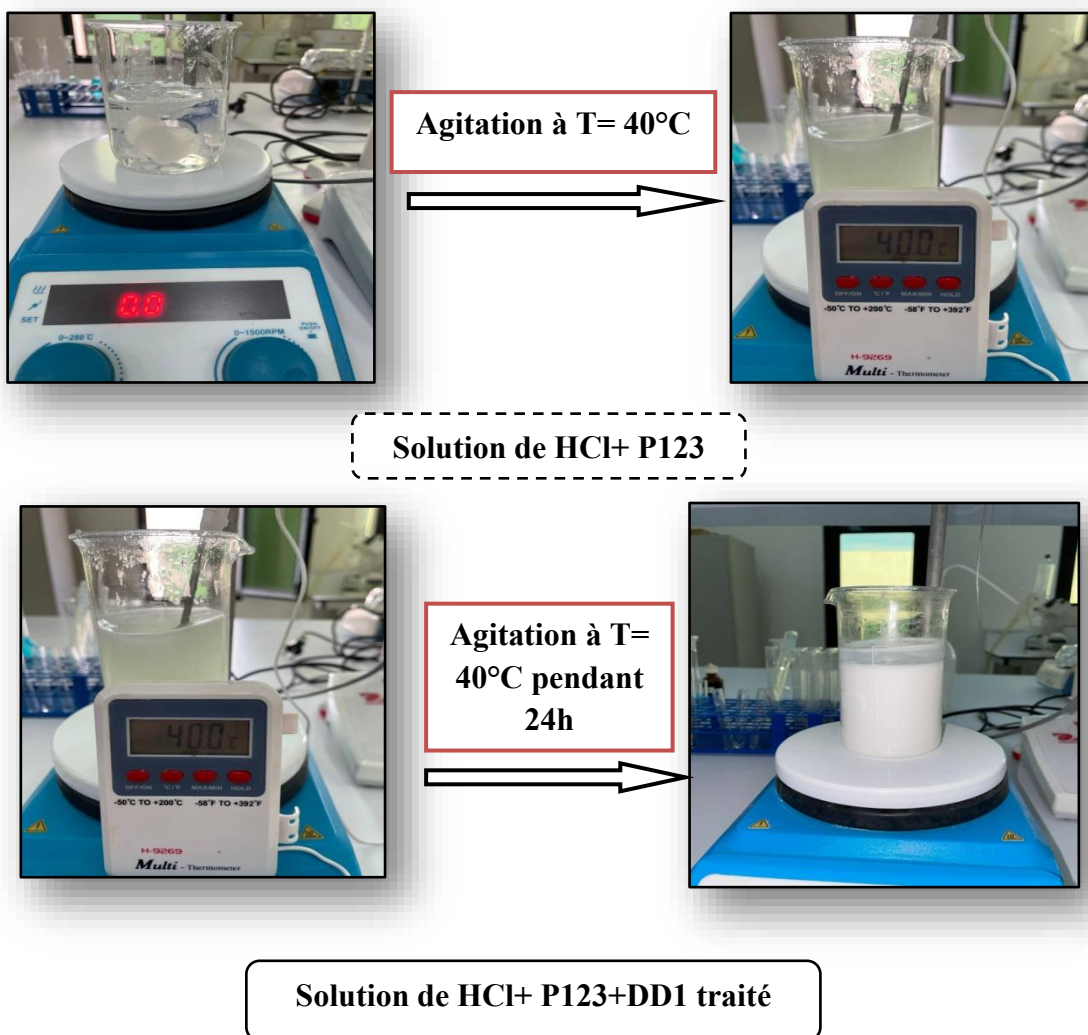
I.3.1 Protocole expérimental de la synthèse du DD1 mésoporeux avec le pluronic P-123

Chapitre II : Techniques expérimentales

Le Pluronic P123 est un copolymère tribloc symétrique composé de poly (oxyde d'éthylène) (PEO) et de poly (oxyde de propylène) (PPO) de manière linéaire alternée ajouté dans d'un bécher, avec une addition de solution d'acide chlorhydrique. Le mélange obtenu est mis sous agitation à température $T=40^{\circ}\text{C}$, Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le kaolin DD1 traité.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon dans une étuve pendant 48h à 100°C . Le gel formé est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée sous air à température ambiante.

Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, DD1 mésoporeux ou est calcinée dans le four à 500°C avec une montée en température de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un palier de 6 heures à 500°C .





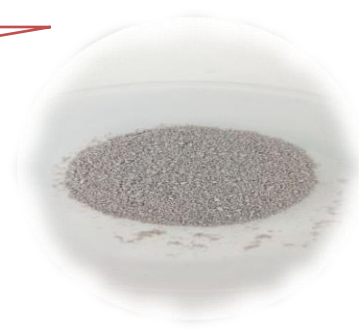
Autoclaves en téflon dans l'étuve



Filtration de l'argile



Calcination de l'argile dans un four



**DD1
mésoporeu**

Figure II.7 : Protocole de synthèse du matériau mésoporeux

I.3.2 Protocole expérimental de la synthèse du DD1 mésoporeux avec le cétyltriméthylammonium de bromure (CTAB)

Dans un bécher, une quantité du kaolin DD1 traité est additionnée à une quantité d'eau distillée, le mélange obtenu est mis sous agitation à température $T=35^{\circ}\text{C}$ pendant 10 min. pour ajuster le pH à 11, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1N).

Après une agitation de 30 min, on ajoute 12,24g de surfactant cétyltriméthylammonium de bromure (CTAB) préalablement dissoute dans l'eau. Le mélange obtenu est laissé sous

Chapitre II : Techniques expérimentales

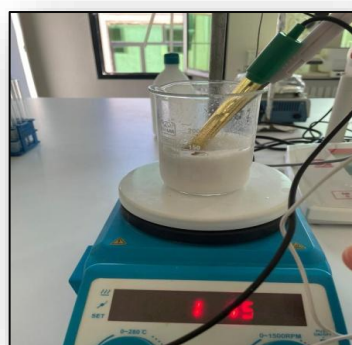
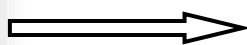
agitation pendant 30min. Le gel formé est ensuite mis dans des flacons en téflon dans une étuve pendant 48 heures à 145°C. Le solide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à 80°C pendant 12h.

Le mélange obtenu est calciné sous air à 500°C avec une montée de température de 2°/min et un palier de 6 h à 500°C pour éliminer le surfactant.



DD1 traité + eau distillée

Agitation à T= 35°C pendant 30 min



DD1 traité + CTAB



Autoclaves en téflon dans l'étuve



Filtration de l'argile



Calcination de l'argile dans un four



**DD1
mésoporeux**

Figure II.8 : Protocole de synthèse du matériau mésoporeux

I.4 Préparations des membranes mixtes

I.4.1 Traitement préliminaire du kaolin DD non traité et de la zéolithe naturelle

Le traitement du kaolin (DD3, DD1) et de la zéolithe naturelle consiste à les débarrasser de toutes les impuretés apparentes.

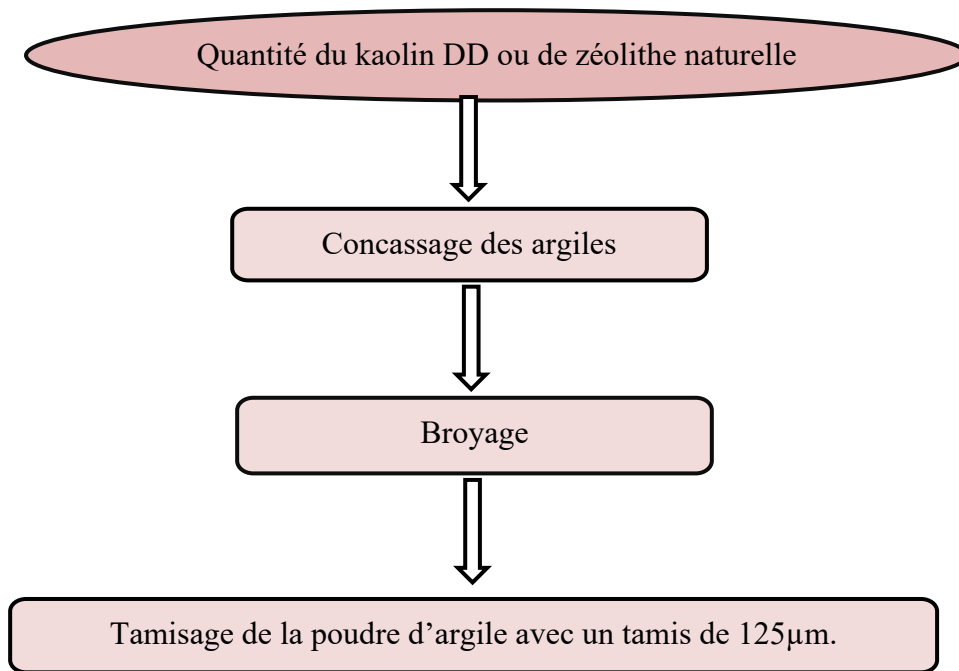


Figure II.9 : Protocole expérimentale du traitement préliminaire de l'argile afin de préparer les membranes

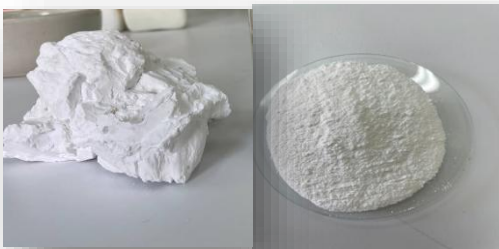


Figure II.10 : DD1 avant et après traitement



Figure II.11 : DD3 avant et après traitement



Figure II.12 : Zéolithe avant et après traitement

I.4.2 Préparation des membranes

I.4.2.1 Membranes de kaolin DD et de zéolithe

Nous mélangeons une quantité du kaolin DD (DD1+DD3) ou de la zéolithe naturelle avec quelques gouttes d'eau d'une manière homogène afin d'obtenir des membranes mixtes ensuite nous les avons calcinés à différentes températures (**Tableau I.4**).

Tableau II.4 : Membranes préparées et leur température de frittage

Membrane	DD1+ Liant	DD3	Zéolithe
M1	300°C	/	/
M2	500°C	750°C	750°C
M3	750°C	850°C	850°C
M4	900°C	950°C	950°C

Nous avons mélangé 25 grammes du kaolin DD1 avec une quantité des coquilles d'œuf, puis on verse quelques gouttes de l'eau jusqu'à ce que le mélange devienne une pâte, ce dernier est transféré dans le moule de pressage. Il est important de s'assurer que la pâte est uniformément répartie dans le moule. Ensuite, on place le moule dans l'appareil à pression pour appliquer une pression progressive et contrôlée, la pression exacte dépendra de la taille de la membrane.

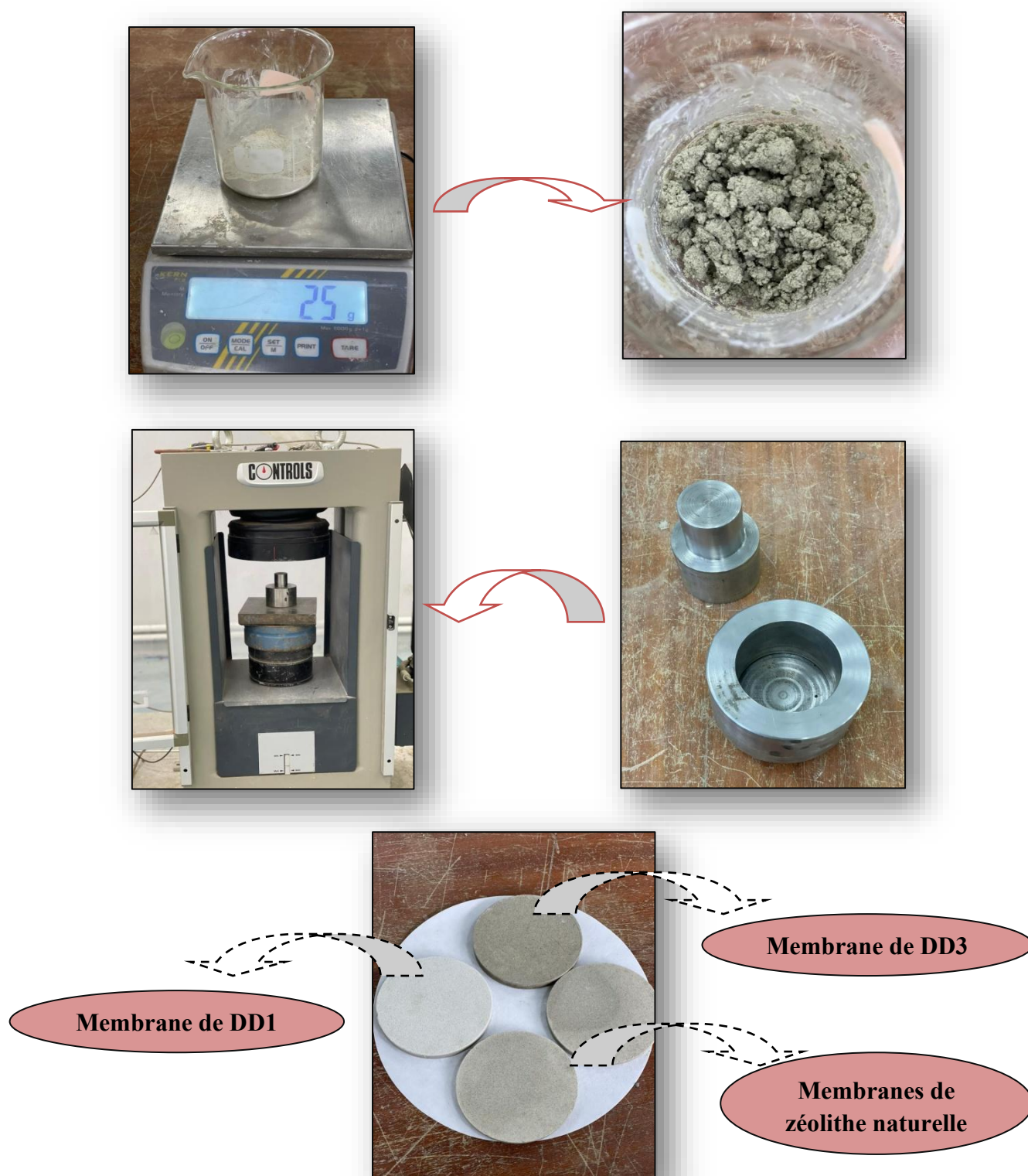


Figure II.13 : Protocole expérimentale de préparation des membranes

I.4.2.2 Membranes avec l'additif (amidon)

On mélange une quantité du kaolin DD (DD1+DD3) ou de la zéolithe naturelle avec une quantité d'amidon afin d'obtenir des membranes mixtes et les calcinées dans différentes températures.

Tableau II.5 : Températures de frittage des membranes

Membrane	DD1+ Liant +amidon	DD3 + amidon	Zéolithe + amidon
M1	300°C	/	/
M2	500°C	750°C	750°C
M3	750°C	850°C	850°C
M4	900°C	950°C	950°C

Dans un bécher, on mélange une quantité du kaolin DD1 et le liant (coquilles d'œuf) et une quantité d'amidon, avec quelques gouttes de l'eau distillée jusqu'à ce que le mélange devienne une pâte, ce dernier est transféré dans le moule de pressage. Il est important de s'assurer que la pâte est uniformément répartie dans le moule. Ensuite, on place le moule dans l'appareil à pression pour appliquer une pression progressive et contrôlée, la pression exacte dépendra de la taille de la membrane, pour obtenir des membranes mixtes.

Dans un autre bécher en mélange une quantité de kaolin DD3 et une quantité de l'amidon, avec quelques gouttes de l'eau distillée, jusqu'à ce que le mélange devienne une pâte, ce dernier est transféré dans le moule de pressage. Il est important de s'assurer que la pâte est uniformément répartie dans le moule. Ensuite, nous placer le moule dans l'appareil à pression pour appliquer une pression progressive et contrôlée, la pression exacte dépendra de la taille de la membrane, pour obtenir des membranes mixtes.

On reprend les mêmes étapes pour la zéolithe naturelle.

I.5 Programme thermique

I.5.1 Séchage

En générale le séchage correspond à l'élimination de l'eau présente en excès dans notre support membranaire.

Le séchage s'effectue à l'air libre et donc à la température du laboratoire. Le disque est très mou. Au cours du séchage, une partie de la phase liquide est éliminée et le disque durcit avec un certain retrait. Le temps et la vitesse de séchage sont des paramètres importants à déterminer pour éviter toute déformation. La membrane obtenue est séchée à l'air libre pendant 24h.

I.5.2 Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume.

Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle.

Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique. Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlée.

La première étape est d'élimination de l'humidité résiduelle avec le placement des membranes sur une plaque de température à 200°C.

La deuxième étape de traitement thermique implique le chauffage de la membrane de 200°C à la température de frittage souhaitée avec une vitesse de chauffage de 50°C /min puis le palier est maintenu pendant 2h pour le frittage.

Les températures de frittage étudiées sont : **300°C** ,**500°C**, **750°C** et **850°C** et **950°C**.

Après l'étape de frittage, laisser la membrane refroidir naturellement jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante.

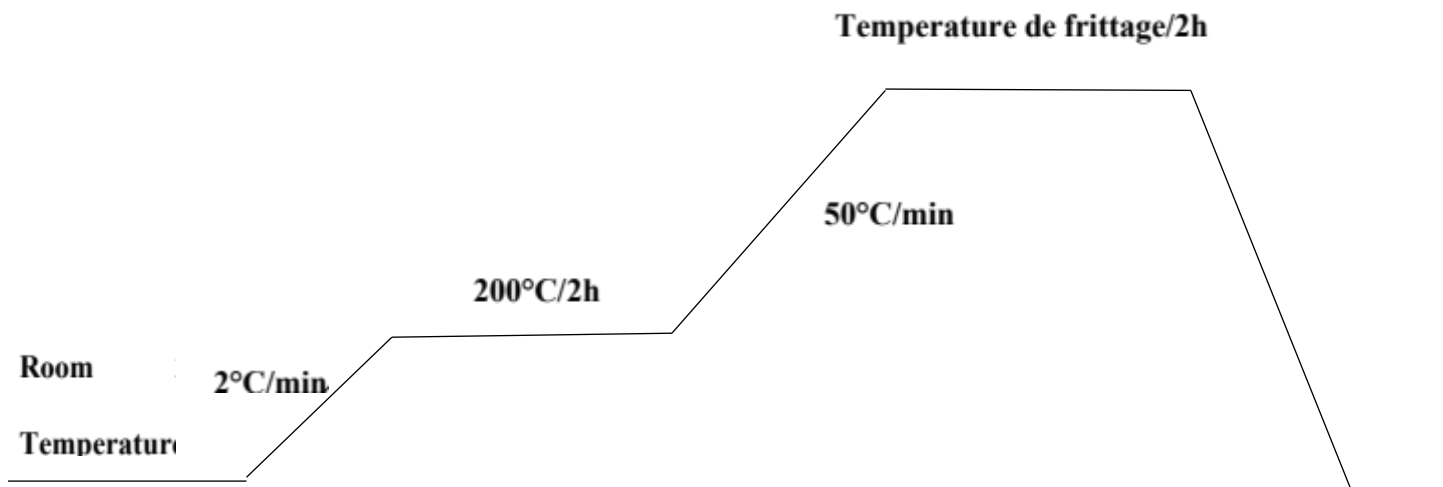
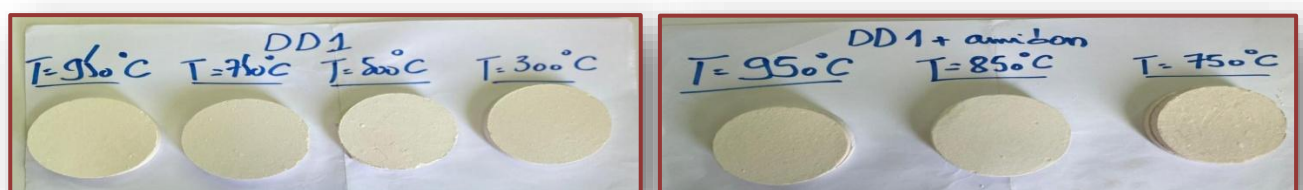


Figure II.14 : Programme de la température de frittage



Figure II. 15 : Four de calcination des membranes



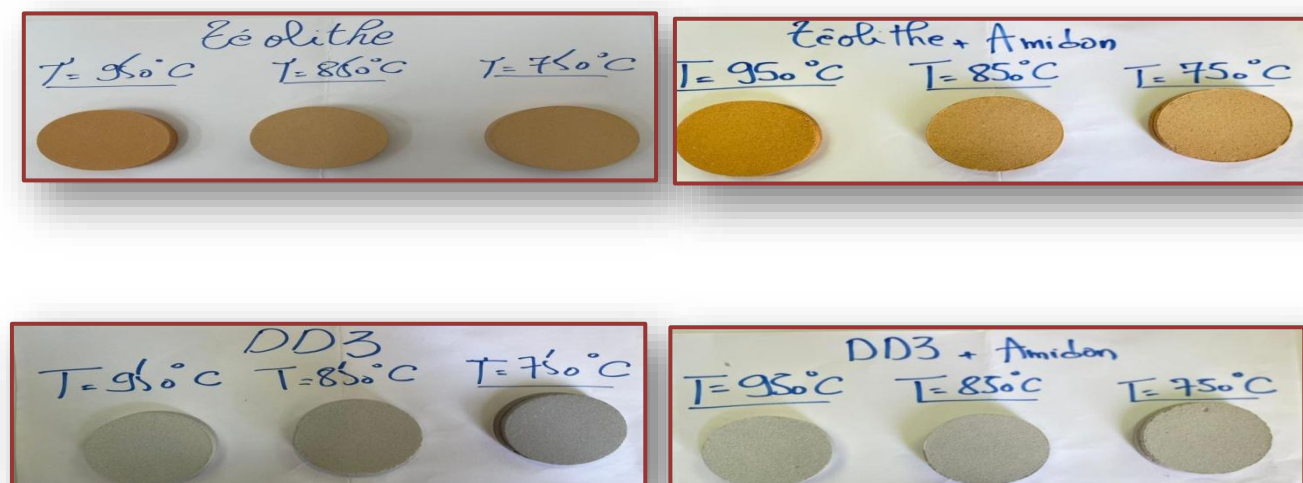


Figure II.16 : Membranes après calcination à différentes températures

Partie II : caractérisations des membranes

II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction de rayon X (**figure II.1**) est un outil pour déterminer la nature cristallographique des solides, la taille de cristallites, les paramètres de maille, et la présence de micro distorsions. Toutes ces informations peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon [5].

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule.

Ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique. Donc Elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets. [6].

Les argiles sont formées d'empilements de feuillets eux-mêmes constitués de séries de couches de cristaux. La distance entre les feuillets et le nombre de couches formant ceux-ci est caractéristique de chaque minéral.

Chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme. Le diffractogramme d'un échantillon réel est la somme de ceux de ses constituants [7].

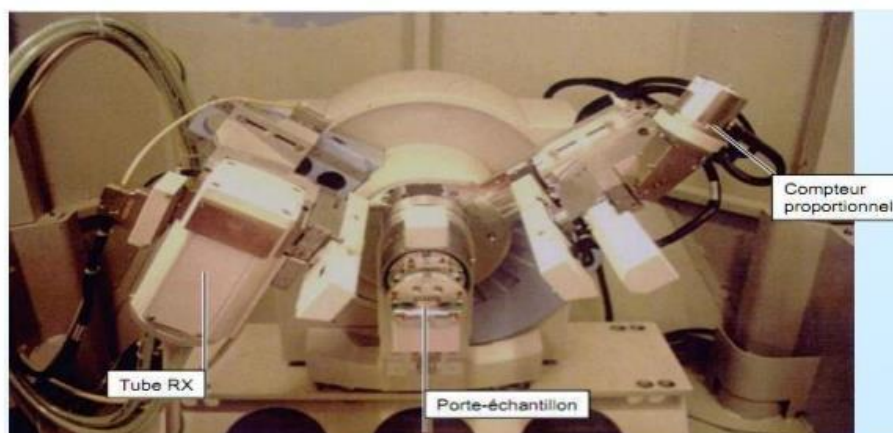


Figure II.17 : Appareil de diffraction des rayons X [8]

$$2 d \sin \theta = n \lambda \text{ (équation)}$$

La technique de la diffraction des Rayon X consiste à envoyer un faisceau de rayons X vers l'échantillon et à mesurer l'intensité du faisceau diffracté. Lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est un multiple entier de la distance inter-réticulaire d , l'interférence devient constructive et donne lieu à un pic de diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n = nombre entier) leur longueur d'onde :

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé

θ : l'angle de réflexion.

D : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ; n : l'ordre de réflexion.

En utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, fonctionnement en mode $\theta / 2 \theta$. Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la (Figure II.2).

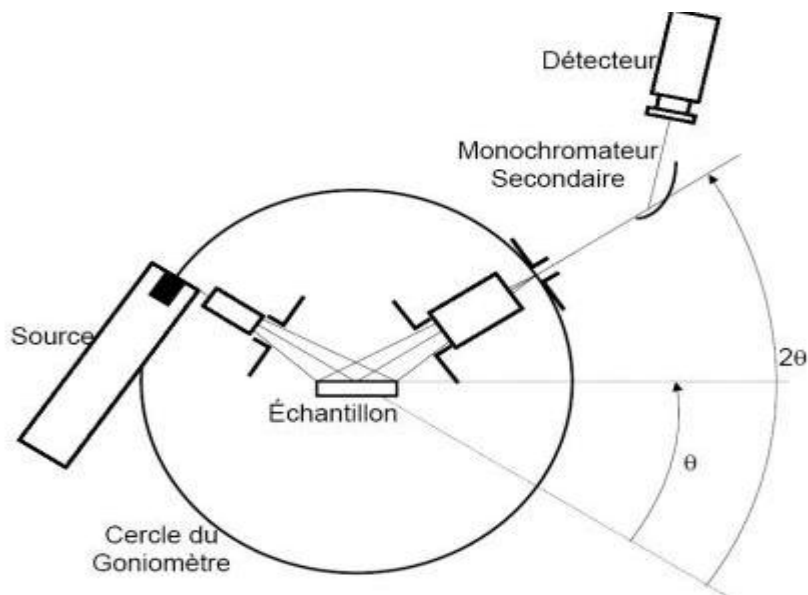


Figure II.18 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$ [8].

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase.

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage sont réalisées au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Application à l'Université Mohamed Khider à Biskra.

II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Electron Microscopy- SEM) est un type de microscope électronique qui permet de visualiser un échantillon en le balayant avec un faisceau d'électrons à haute énergie [9].



Figure II.19 : Microscopie électronique à balayage (MEB) [9]

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La (figure II.20) illustre le schéma de principe d'un MEB, ou l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or ¹² [10].

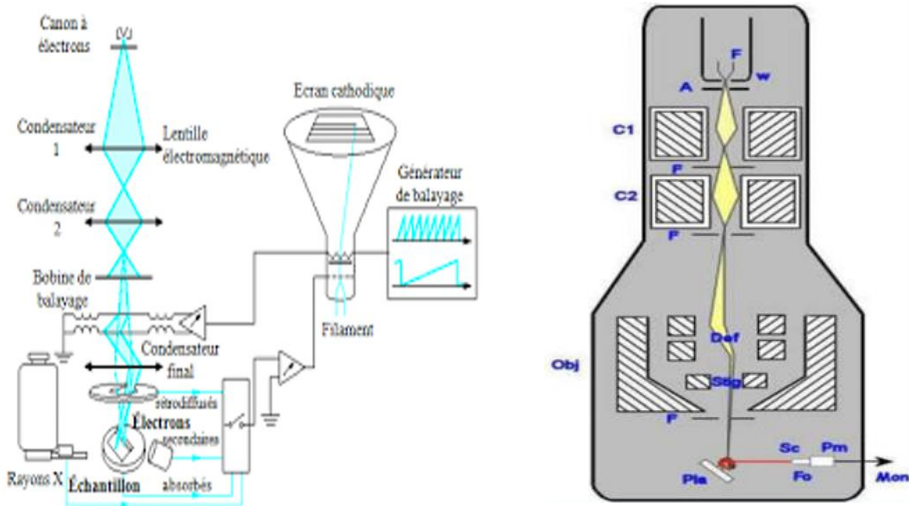


Figure II.20 : Schéma général du microscope Électronique à balayage (MEB) [11]

Ainsi, le microscope électronique à balayage peut être utilisé à la fois pour faire une image de la topographie de l'échantillon avec un grossissement pouvant atteindre plusieurs millions de fois (caractérisation morphologique) et pour déterminer la nature des atomes constituant l'échantillon (caractérisation chimique) [12].

La morphologie de nos Membranes a été examinée à l'aide d'une microscopie électronique de balayage, model JEOL JSM 6390 LU au Laboratoire de DRX et MEB de l'université de Biskra.



Figure II.21 : La microscopie électrique à balayage (MEB) de Biskra

Partie III : Traitement des eaux usées

Dans cette partie nous allons valoriser les membranes composites préparées dans le traitement des eaux usées, plus précisément par adsorption dans les conditions réelles du traitement.

III.1 Echantillonnage

Le prélèvement d'un échantillon est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modification des caractéristiques de l'échantillon. Plusieurs éléments doivent être pris en compte lors de la planification d'une campagne d'échantillonnage, on cite les plus pertinents :

- Etablissement d'une liste des paramètres qui devront être analysés,
- Localisation du site du prélèvement,
- Une visite préliminaire au site pour déterminer les moyens et les conditions de transport des échantillons, l'accessibilité, la disponibilité et l'équipement de sécurité requis [13].

III.2 Prélèvement

Pour les prélèvements destinés à l'analyse physico-chimiques des eaux usées c'est à l'entrée de la station de traitement des eaux usées constituant ainsi l'eau brute [13].



Figure II.22 : Prélèvement à l'entrée

III.3 Protocole expérimental

Dans un bécher, prendre 500 ml d'eau usée provenant de la source d'eau usée que nous souhaitons traiter sous agitation, lancer l'agitation à une vitesse moyenne pour assurer une bonne homogénéisation sans risquer d'émulsionner les matières solides ou de perturber l'efficacité de l'adsorption, Une fois l'eau est bien homogénéisée, placer la membrane

Chapitre II : Techniques expérimentales

composite à base du kaolin DD ou de la zéolithe naturelle sur le système d'adsorption adapté. L'eau usée doit passer lentement à travers la membrane pendant l'agitation. À chaque intervalle de 2 heures prendre un prélèvement de l'échantillon, Étiqueter chaque échantillon avec l'heure de prélèvement correspondante pour mesurer les paramètres physico-chimiques de l'eau traitée, le dernier prélèvement sera après 24h comme temps maximal de traitement.

Pour mesurer les paramètres physico-chimiques, on utilise un pH mètre (C3010), conductimètre (HANNA instruments) et l'appareil multi-paramètres (SECOMAM).

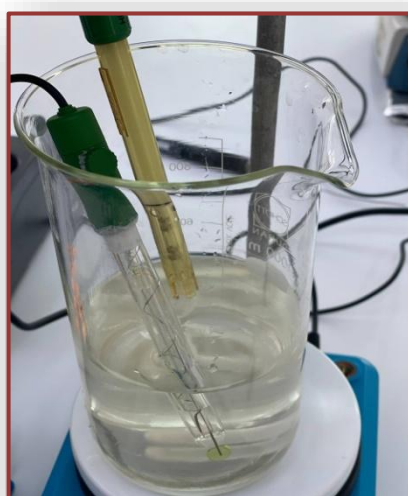


Chaque 2h /24h



Membrane+ quantité de l'eau usée
sous agitation

Prélèvement de l'échantillon



Mesure du pH et de la conductivité de
l'échantillon



**Les prélèvements de
l'échantillon traité par MZ**



**Les prélèvements de
l'échantillon traité par MZA**



**Les prélèvements de
l'échantillon traité par MDL**



**Les prélèvements de
l'échantillon traité par MDLA**



**Les prélèvements de
l'échantillon traité par MD3**



**Les prélèvements de
l'échantillon traité par MD3A**

Figure II.23: Les prélèvements de l'eau usée après le traitement par les membranes composites

III.4 Composants éliminés

- **Avant traitement** : L'eau usée devrait être trouble, possiblement colorée, avec une concentration élevée de polluants.
- **Après traitement** : Une eau plus claire, avec une réduction notable de la concentration des polluants adsorbés par la membrane de kaolin DD et de zéolite.

Un système de traitement des eaux usées peut être constitué d'un montage réalisé par nous même pour éliminer un certain nombre des éléments. Les paramètres analysés sont portés essentiellement le pH, la conductivité, les MES, la DCO, la DBO5, les nitrates et les nitrites, COT, SUR pour évaluer les performances épuratoires de la station des eaux usées de GUELMA.

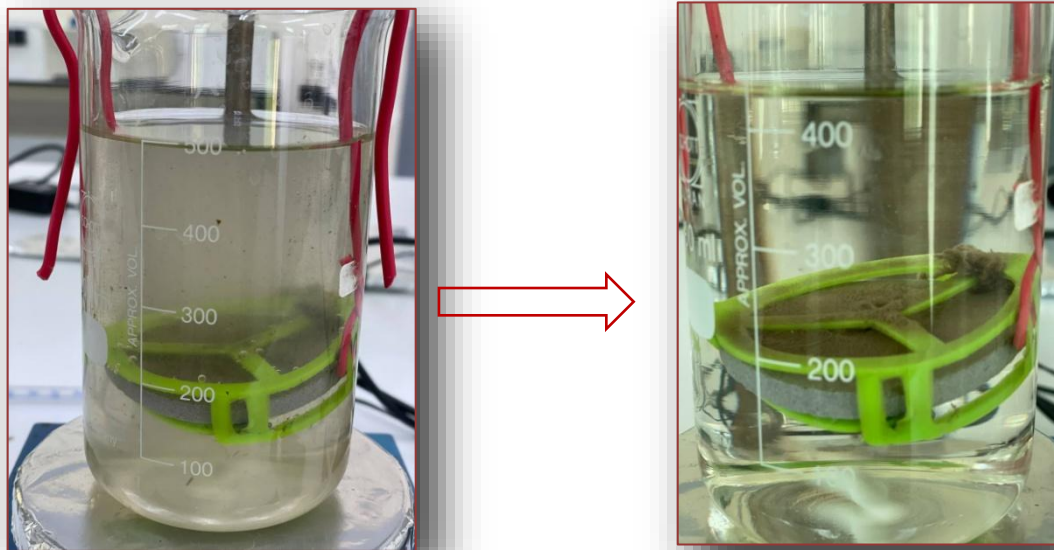


Figure II.24: l'eau usée avant et après traitement

III.5 Paramètres physico-chimiques

La détermination des paramètres physico-chimiques est effectuée sur les eaux usées après traitement. Ces paramètres nous permettent de fournir des renseignements utiles pour apprécier la qualité de ces eaux ainsi que la qualité du traitement effectué. Leur mesure peut être réalisée également à différents endroits de la filière de traitement de l'eau et apporter ainsi de précieux renseignements sur le déroulement de l'épuration, permettant de conduire et d'améliorer le traitement. Ils sont donc indispensables au responsable de la station d'épuration [14].

III.5.1 Potentiel hydrogène (pH)

Le pH est l'un des paramètres chimiques importants lorsqu'il s'agit de déterminer la qualité d'une eau usée. Il sert au contrôle de la qualité de l'eau à l'entrée de la station d'épuration (STEP) et après le traitement avec les membranes.

L'appareil utilisé dans la mesure de pH de l'eau usée est le pH mètre (C3010) dans le but de contrôler la qualité de l'eau.

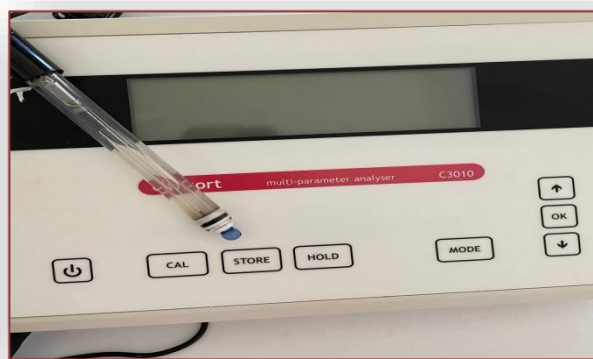


Figure II.25: pH mètre

III.5.2 La conductivité électrique (CE)

Tout eau est plus ou moins conductrice du courant électrique, elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique, elle dépend de la nature de ces ions et de leur concentration.

La conductivité électrique d'une eau augmente avec la température, car la mobilité des ions augmente avec elle [15].

L'appareil utilisé dans la mesure de conductivité de l'eau usée est le conductimètre (HANNA instruments) dans le but de contrôler la qualité de l'eau.



Figure II.26 : Conductimètre

III.5.3 Les matières en suspension MES

Les matières en suspension associées aux substances dissoutes sont à l'origine de la turbidité des eaux usées. La détermination des M.E.S. est essentielle pour évaluer la répartition entre la pollution dissoute et la pollution sédimentable dont le devenir est pris en compte dans un

système d'épuration, Ces matières sont en relation avec la turbidité, leur mesure donne une première indication sur la teneur en matière colloïdale d'origine minérale ou organique [16].

III.5.4 La demande biochimique en oxygène (DBO₅)

C'est la quantité totale d'oxygène consommée par les bactéries pour oxyder les matières organiques biodégradable présente dans les eaux usées. La quantité d'oxygène nécessaire à l'auto-épuration s'exprime en fonction de la DBO₅. Cet indice est le principal paramètre permettant de mesurer la charge de pollution organique contenue dans une eau qui proviennent surtout des sanitaires et des cuisines sous forme de protides, glucides (sucres), lipides (graisses), urée et produits du métabolisme et de dégradation [17].

III.5.5 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation des matières organiques contenues dans l'eau. C'est l'une des procédés les plus utilisées pour évaluer la charge globale des micros polluants organiques dans l'eau de rivières, eaux usées, effluent industriels, lacs... [18].

III.5.6 Nitrates (NO₃)

Les nitrates (NO₃) constituent le stade final de l'oxydation de l'azote organique dans l'eau. Les bactéries nitratâtes (nitrobacters) transforment les nitrites en nitrates. Les nitrates ne sont pas toxiques, mais des teneurs élevées en nitrates provoquent une prolifération algale qui contribue à l'eutrophisation du milieu. Leur potentiel danger reste néanmoins relatif à leur réduction en nitrates [15].

III.5.7 Carbone Organique Total (COT)

La mesure du Carbone Organique Total (COT) est un indicateur essentiel dans le suivi et l'optimisation des procédés de traitement des eaux usées. Elle permet d'évaluer la quantité de matière organique présente dans l'eau et de surveiller son évolution tout au long du processus de traitement [19].

III.5.8 Surfactants (SUR)

Certaines eaux usées générées par des processus industriels contiennent des substances savonneuses et des détergents. Le rejet de ces eaux produit des effets négatifs sur l'environnement naturel, comme l'eutrophisation, qui génère un écosystème caractérisé par la présence anormalement élevée de nutriments tels que les phosphates [20].

Chapitre II : Techniques expérimentales

La mesure des paramètres physico-chimiques : la matière en suspension (MES), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO), le carbone organique total (COT), le Surfactants SUR et les nitrates (NO_3^-) a été effectué à l'aide d'un multi-paramètre (SECOMAM).



Figure II.27 : appareil multi-paramètre

Chapitre II : Références bibliographiques

- [1]. A. Beressa, Adsorption De Tetracycline Par Une Halloysite Intercalée Par Un Tensioactif Cationique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département De Génie Des Procédés, 2018/2019.
- [2]. B. Rabehi, "Évaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin," Thèse Dr., Boumerdes, 2013.
- [3]. S. Djebih et D. Mahyadine, Elaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux à base d'argile et de zéolithe locales. Application à l'adsorption de l'IBUPROFENE® et de produits pharmaceutiques des effluents de NEUROVIT® et de DIAPHAG®, Université 8 Mai 1945, Faculté de Mathématique et de l'informatique et des Sciences de la matière, 2023.
- [4]. K. Mekhancha et B. Zerouali, Modification du kaolin DD1 en matériaux microporeux et mésoporeux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture « HolCalex », UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA, Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière Département des Sciences de la Matière, Septembre 2020.
- [5]. M. Raad, Aromatisation du propane sur des catalyseurs bi fonctionnels de type Ga-MFI : impact de la hiérarchisation de la zéolithe ZSM-5. Thèse de Doctorat, 2016.
- [6]. M. Ghayaza., "Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockages déchets," Thèse Dr. Orléans., 2012.
- [7]. M. Harrat, "Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt," Mémoire de Magister, Ouargla., vol. 2007.
- [8]. A.L. Auzende, "Techniques analytiques en science de la terre, quelques techniques de la minéralogie.," Univ. Paris, 7-Denis Diderot.
- [9]. M. Khedir et S. Boukhalfa, Synthèses et caractérisation des nanoparticules bimétalliques, Université Echahid Hamma Lakhdar EL OUED, 2025.
- [10]. R. Habiles, Élaboration de nouveaux matériaux d'électrode pour la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou, Département des Sciences de la Matière, 2021.
- [11]. Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO (Doctoral dissertation, Université d'Angers) 2007.

Chapitre II : Références bibliographiques

- [12]. B. (s.d.). Guillaume, A. Mellah, Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400). Journal of Materials and Environmental Science, 2413-2508. Criminalities, 2014.
- [13]. A. Mehammedia et K. Touati Tliba, Evaluation de l'efficacité de la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Guelma, université 08 mai 1945,2020.
- [14]. A. GAÏD. Traitement des eaux usée urbaine ; Technique de l'Ingénierie C 5 220, Paris, France 1993.
- [15]. J. Rodier, L'analyse de l'eau. 9^{ème} édition. Dunod. Paris 2009.
- [16]. A. Tebessi et M. Bahloul, caractérisation des eaux usées épurées de la ville de Guelma et leur aptitude à l'irrigation, Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté Des Sciences De La Nature Et De La Vie Et Sciences De La Terre Et De L'univers,2014.
- [17]. R. Frioui et D. Ghellab, Etude comparative de l'efficacité du traitement des eaux usées par boues activées et électrocoagulation E.C, Université 8 Mai 1945, Département : Génie des Procédés,2022.
- [18]. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO1.1, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte, contre les changements climatiques du Québec, 2016.
- [19]. [Les enjeux de la mesure du Carbone Organique Total \(COT\) dans le traitement des eaux usées - FranceEnvironnement.](#)
- [20].<https://sigmadafclarifiers.com/fr/tratamiento-por-flotacion-daf-de-vertidos-con-surfactantes/>.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Partie I : les caractérisations des membranes

I.1 Introduction

Cette partie présente les techniques de caractérisation (MEB et DRX) des membranes mixtes : membrane de zéolithe naturelle dénommée « **MZ** », membrane de zéolithe /amidon dénommée « **MZA** », membrane de DD1/liant dénommée « **MDL** », membrane de DD1/liant/amidon dénommée « **MDLA** », membrane de DD3 dénommée « **MD3** » et membrane de DD3/amidon dénommée « **MD3A** » et leur valorisation dans le traitement des eaux usées.

I.2 Caractérisation des membranes en fonction de l'ajout de l'amidon

I.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des membranes céramiques. Nous avons étudié qualitativement la modification de la membrane mixte : membrane de zéolithe naturelle « **MZ** », membrane de zéolithe /amidon « **MZA** », membrane de DD1/liant « **MDL** », membrane de DD1/liant/amidon « **MDLA** », membrane de DD3 « **MD3** » et membrane de DD3/amidon « **MD3A** » en fonction de l'ajout de l'amidon à une température de frittage optimisée.

I.2.1.1 Membrane de zéolithe naturelle « **MZ** »

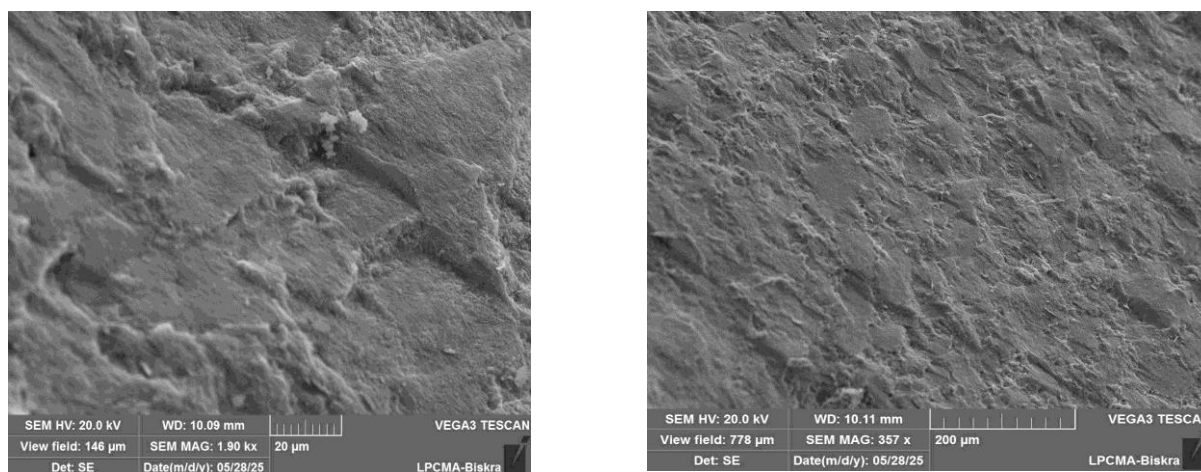


Figure III.1 : Images MEB de la MZ à 950°C

I.2.1.2 Membrane de zéolithe naturelle/amidon (MZA)

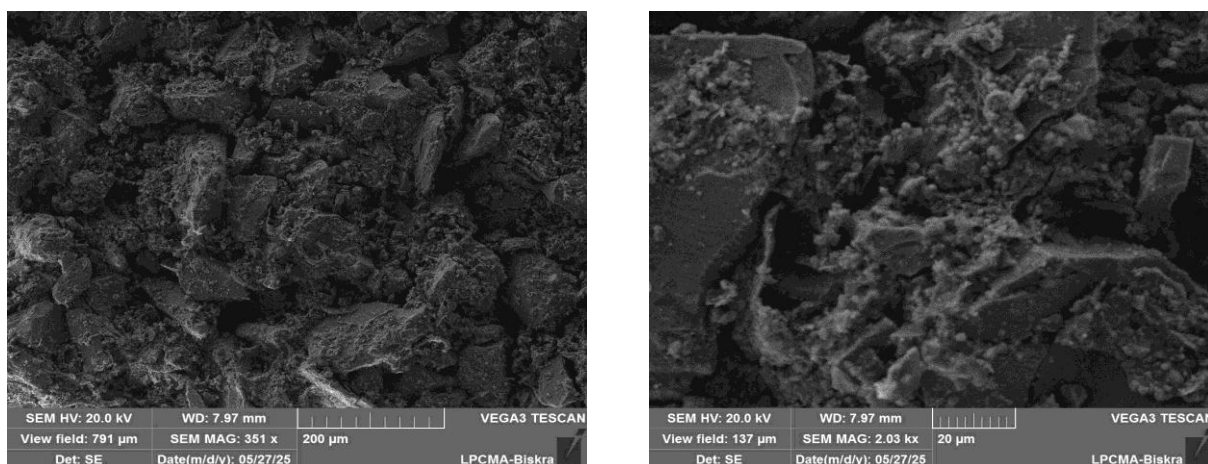


Figure III.2 : Images MEB de la MZA à 950 °C

Nous remarquons d'après la (**figure III.1**) et la (**figure III.2**), que la morphologie de la membrane avant l'ajout de l'amidon présente une bonne consolidation à une température de frittage de 950°C avec une surface homogène. Cependant, la membrane de zéolithe avec amidon provoque une ouverture de pores et des contacts intergranulaires importants ceci nous explique l'effet de l'amidon sur la membrane.

Des résultats similaires ont été obtenu par B. Achiou et al [1], O. Samhari et al [2] et H. Aloulou et al [3].

I.2.1.3 Membrane de DD3 (MD3)

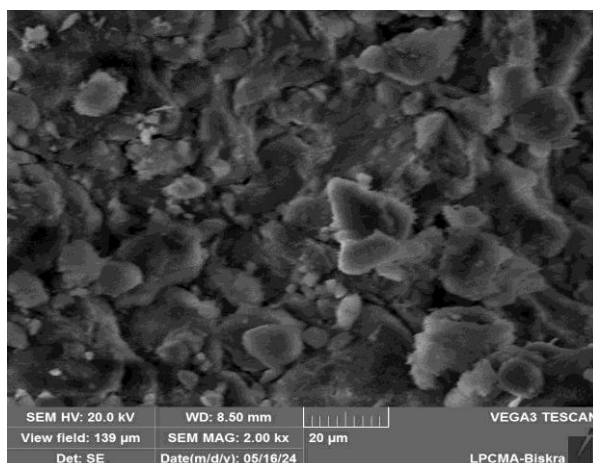


Figure III.3 : Images MEB de la MD3 à 950 °C

I.2.1.4 Membrane DD3/amidon (MD3A)

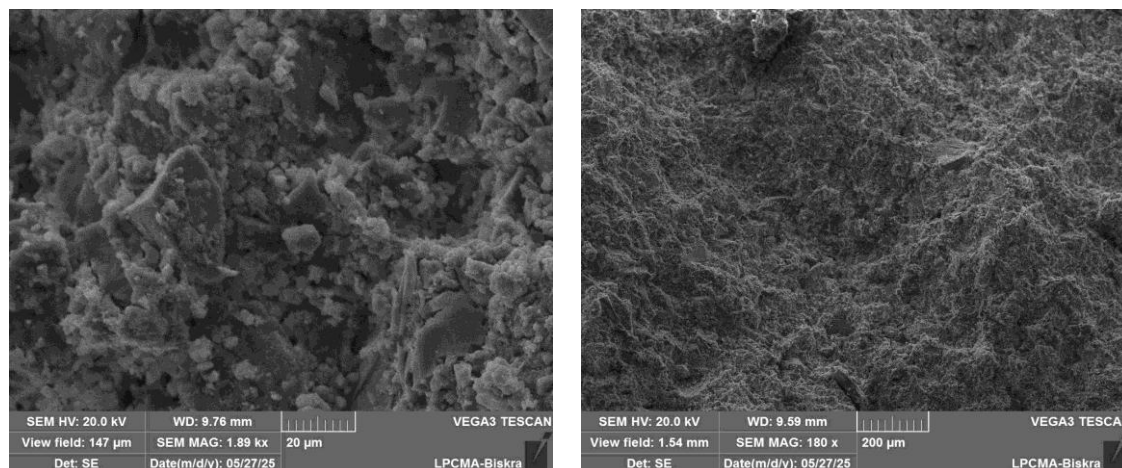


Figure III.4 : Images MEB de la MD3A à 950°C

Les observations au MEB de la membrane DD3 avant et après ajout de l'amidon montrent l'aspect d'une surface homogène avec augmentation de porosité en présence de l'amidon de la membrane MD3A par rapport à MD3 avec une faible densification (**Figure III.4**)

I.2.1.5 Membrane DD1/liant (MDL)

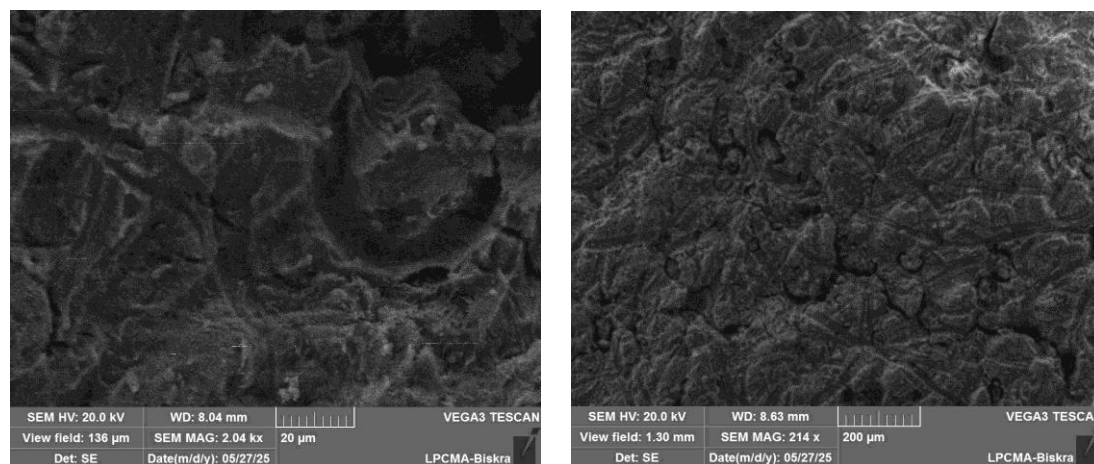


Figure III.5: Images MEB de la MDL à 900 °C

I.2.1.6 Membrane DD1/liant/amidon (MDLA)

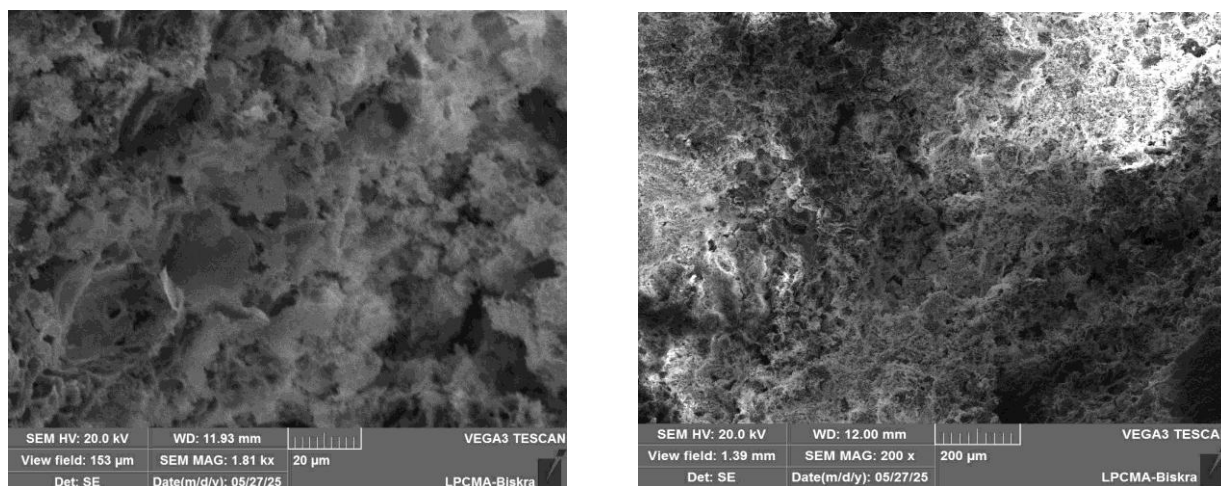


Figure III.6: Images MEB de la MDLA à 950°C

La membrane de DD1 avec liant MDL qui sont les coquilles d'œufs riches en carbonate de calcium montre une surface hétérogène lisse et compacte par l'effet du liant (**Figure III.5**). Des les travaux réalisés par P. Kamgang-Syapnjeua et al [4], OUALAH Amina [5] et Y. NYS et al [6] sur les coquilles d'œufs comme liant pour les membranes céramiques, l'analyse MEB a montré des grains interconnectés formant ainsi une structure compacte. Une vue en microscopie électronique à balayage d'une coupe de coquille d'œuf montrant, les fibres des membranes coquillières, et la cuticule en surface [6].

En présence d'amidon , la membrane MDLA montre une porosité plus importante (**Figure III.6**). Ceci est expliqué par l'effet de l'amidon qui fragmente les particules du DD1 avec liant.

I.2.2 Diffraction des Rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des membranes : MZ, MZA, MD3, MD3A, MDL et MDLA sont présentés dans les **Figures, Figure (III.7), Figure (III.8), Figure (III.9), Figure (III.10), Figure (III.11) et Figure (III.12)** respectivement.

Les spectres de diffraction du : MZ, MD3 et MDL sont différents et présentent des pics principaux qui mettent en évidence leur structure (Halloysite, kaolinite pour les kaolins DD) et leur composition minéralogique. La même remarque a été observées pour : MZA, MD3A et MDLA.

Nous observons pour toutes les membranes que l'ajout d'amidon n'a pas changé la position des pics mais il a réduit sur l'intensité.

I.2.2.1 Membrane de zéolithe naturelle (MZ)

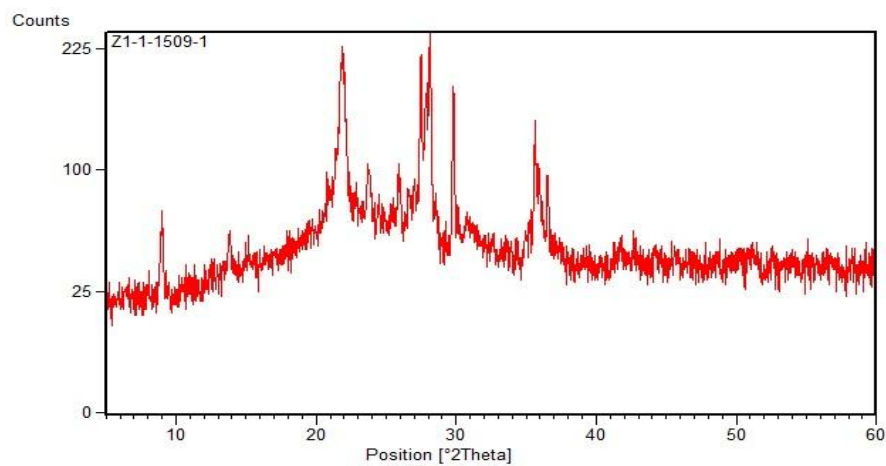


Figure III.7: Diffractogramme aux rayons X de MZ à 950°C

I.2.2.2 Membrane de zéolithe naturelle/amidon (MZA)

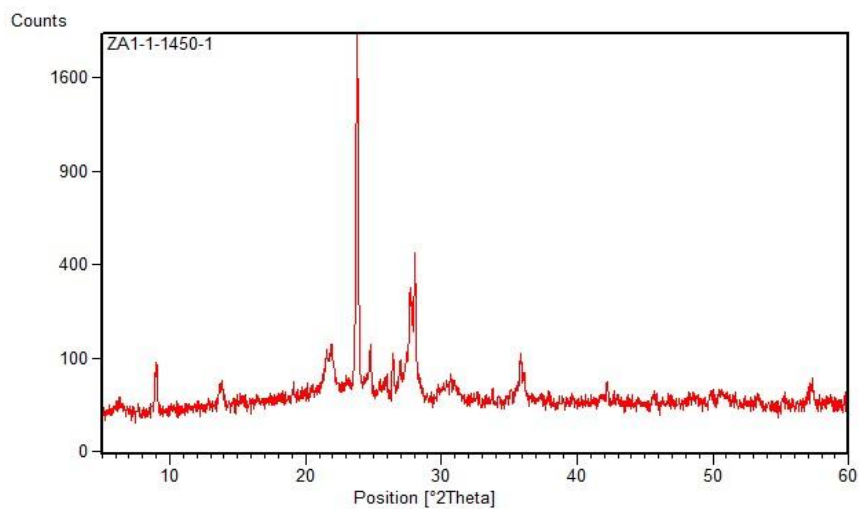


Figure III.8 : Diffractogramme aux rayons X de MZA à 950°C

I.2.2.3 Membrane de DD3 (MD3)

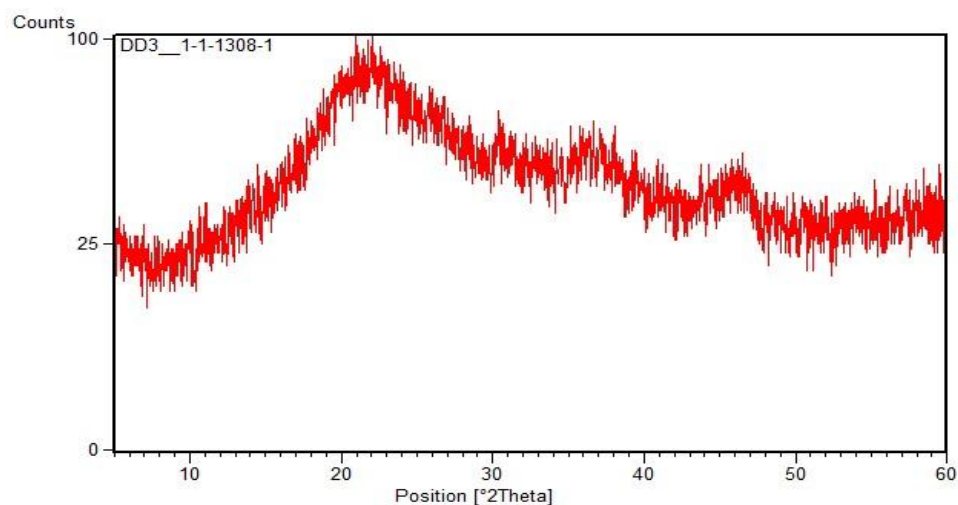


Figure III.9 : Diffractogramme aux rayons X de MD3 à 950°C

I.2.2.4 Membrane de DD3/amidon (MD3A)

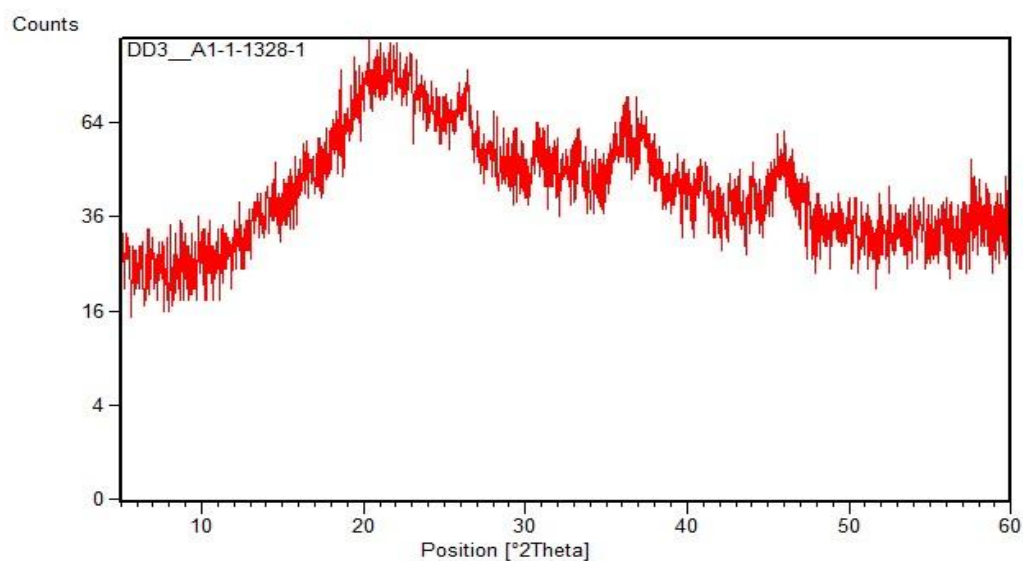


Figure III.10: Diffractogramme aux rayons X de MD3A à 950°C

I.2.2.5 Membrane de DD1/liant (MDL)

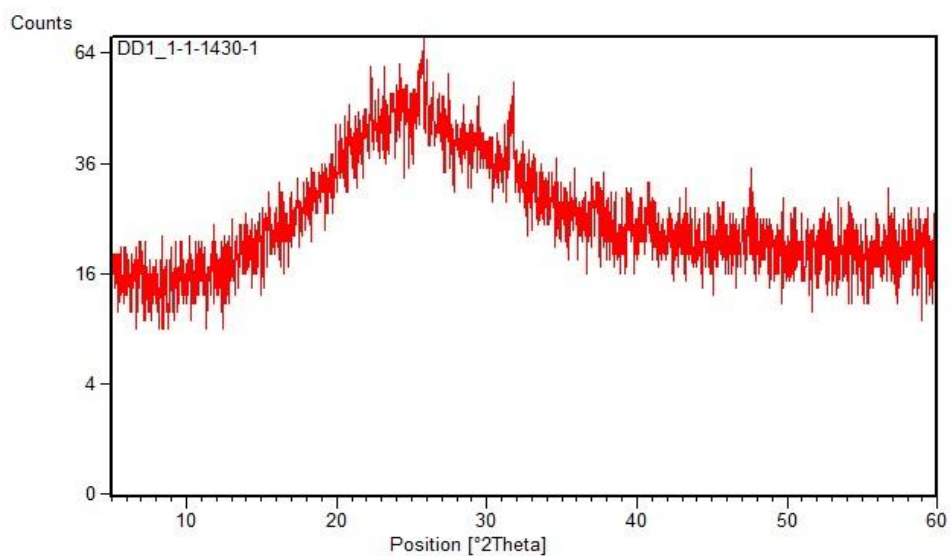


Figure III.11: Diffractogramme aux rayons X de MDL à 950°C

I.2.2.6 Membrane de DD1/liant/amidon (MDLA)

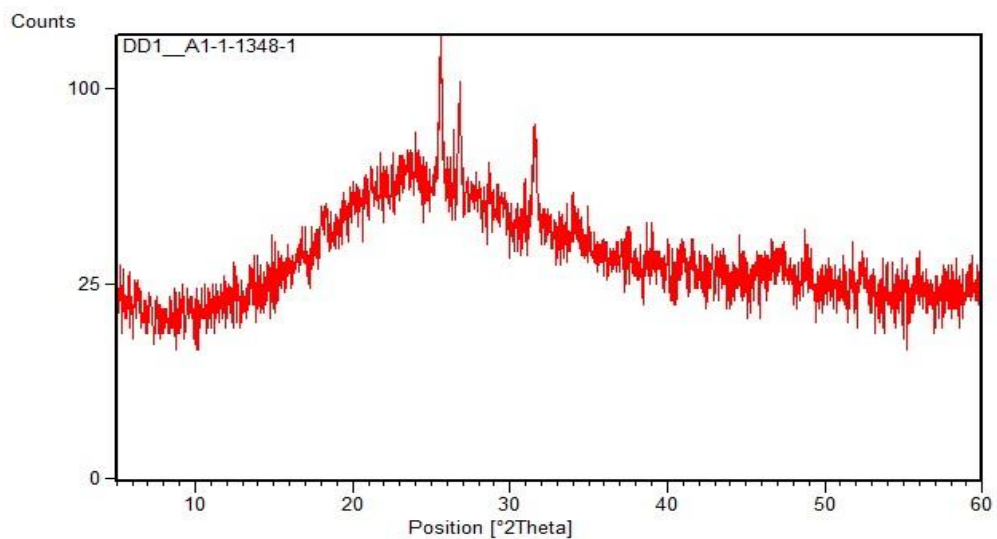


Figure III.12 : Diffractogramme aux rayons X de MDLA à 950°C

Partie II : application des membranes dans le traitement des eaux usées

II.1 Les paramètres de l'eau usée avant le traitement (échantillonnage en amont)

Le **tableau III.1** ci-dessous présente les paramètres physico-chimiques de l'eau usée à l'entrée de la STEP -Guelma avant le traitement.

Tableau III.1 : les paramètres physico-chimiques de l'eau usée de la STEP-Guelma avant le traitement

Paramètres	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO ₅	COT	NO ₃	SUR
<i>Eau usée</i>	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6



Figure III.13: l'eau usée avant le traitement

II.2 Les paramètres physico-chimiques d'eau usée après le traitement

Les tableaux ci-dessous montrent les divers paramètres physico-chimiques de l'eau usée (échantillon de l'entrée) qui sont mesurés au niveau de la station d'épuration (STEP) de Guelma comparés avec ceux qui sont effectués après le traitement de cet échantillon par les membranes mixtes à base : de zéolithe « MZ et MZA », de DD3 « MD3 et MD3A » et de DD1 avec liant « MDL e MDLA ».

Tableau III.2 : les paramètres physico-chimiques de l'eau usée avant est après traitement par MZ.

Temps de traitement Paramètres mg/L	MZ							
	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO5	COT	NO ₃	SUR
Eau usée « Entrée STEP »	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6
2h	1.2	8.03	198	345	85	74	60.0	110.0
4h	1.2	8.19	57	148	84	65	<1.0	<1.0
6h	1.2	8.30	67	123	41	34	15.4	26.4
24h	1.2	8.45	32	80	40	33	15.2	13.6

MZ : Membrane de zéolithe

Le tableau **III.2** présente la variation de divers paramètres physico-chimiques de l'eau usée avant et après traitement par MZ prélevés toutes les deux heures.

Globalement, les paramètres physico-chimiques diminuent par rapport à ceux de l'eau usée non traitée à partir de 6h de traitement et la membrane maintient son efficacité après 24h de traitement. Ceci nous explique que la membrane préparée à partir d'une zéolithe naturelle adsorbe les polluants après quelques heures de traitement et son efficacité est longue.

Nous remarquons également qu'après traitement de 2h et 4h, les valeurs de DCO et DBO augmentent et ceci s'explique par le contact prolongé avec les eaux usées augmente la quantité de matière organique, car les micro-organismes et les réactions chimiques utilisent plus d'oxygène pour décomposer cette matière.

Cependant la valeur du rapport DCO/DBO5 indique la nature de l'eau usée si elle contient de la matière organique biodégradable en forte proportion le rapport est faible (<3) et elle contient de la matière organique non biodégradable en forte proportion en ayant un rapport élevé (>5).

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans notre cas, le rapport DCO/DBO <3 ce qui traduit la teneur de l'eau usée riche en matières organiques biodégradables.

Par ailleurs, la conductivité augmente et ceci est expliqué par la libération des ions du matériau de la membrane qui sont dissous lors du processus du traitement.

L'augmentation de la matière en suspension (MES) après 2h et 4h est due à la libération de fines particules de la membrane synthétisée à partir de la zéolithe et sa diminution après 6h de traitement indique la décantation de ces particules et leur élimination progressive.

L'augmentation de la teneur de NO_3^- est une nitrification qui transforme les ions nitrites NO_2^- en ions nitrates NO_3^- par des bactéries spécifiques qui oxydent les NO_2^- en NO_3^- .

Tableau III.3 : les paramètres physico--chimiques de l'eau usée avant et après traitement

Temps de traitement Paramètres mg/L	MZA							
	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO5	COT	NO_3	SUR
Eau usée « Entrée STEP »	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6
2h	1.2	7.98	33	113	65	46	1.6	<1.0
4h	1.3	8.20	16	105	87	70	2.9	3.0
6h	1.3	8.22	14	82	66	53	3.8	3.2
24h	1.3	8.51	<10	59	49	37	6.1	2.9

MZA : Membrane zéolithe/amidon

Le tableau **III.3** présente la variation de divers paramètres physico-chimiques d'une eau usée avant et après traitement par la membrane zéolitique avec amidon à différents intervalles de temps.

Nous remarquons qu'avec la zéolithe avec amidon MZA, la réduction des paramètres sont plus importants après 6h de traitement et elle maintient aussi son efficacité après 24h de traitement par rapport à la membrane MZ principalement la DCO et les MES.

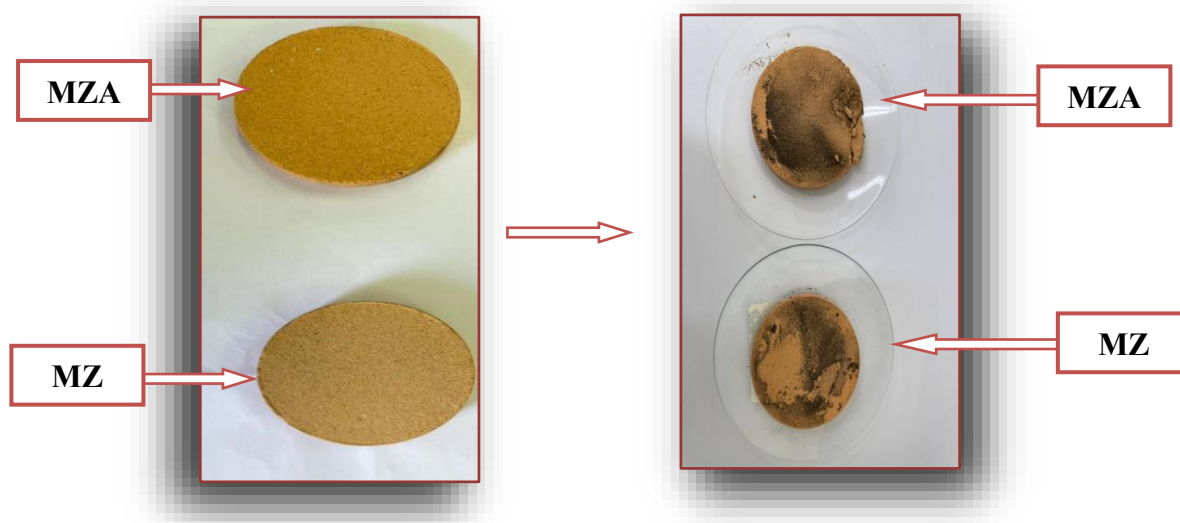


Figure III.14 : Les membranes (MZ) et (MZA) avant et après traitement

Tableau III.14 : les paramètres physique-chimique de eaux usée avant et après traitement par MDL.

Temps de traitement Paramètres mg/L	MDL							
	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO5	COT	NO ₃	SUR
Eau usée « Entrée STEP »	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6
2h	1.3	8.06	<10	74	48	32	<1.0	<1.0
4h	1.3	8.28	16	83	51	34	<1.0	<1.0
6h	1.3	8.48	<10	66	49	33	<1.0	<1.0
24h	1.3	8.54	<5	80	68	51	<0.5	0.9

MDL : Membrane de DD1/liant

Le traitement de l'eau usée par la membrane avec DD1 liant (**Tableau III.4**) montre une diminution importante de tous les paramètres physico-chimiques et surtout après 6h de temps de contact.

Chapitre III : Résultats et discussions

Cependant, après 4h de traitement les valeurs des paramètres physico-chimiques augmentent furtivement et ceci s'explique par la fragilité de la membrane du DD1 au colmatage par rapport à la membrane synthétisée à partir de la zéolithe.

Tableau III.5 : les paramètres physique-chimique de eaux usée avant et après traitement par MDLA.

Temps de traitement Paramètres mg/L	MDLA							
	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO5	COT	NO ₃	SUR
Eau usée « Entrée STEP »	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6
2h	1.4	7.87	<10	95	57	32	10.4	<1.0
4h	1.4	8.10	<10	84	52	29	<1.0	<1.0
6h	1.4	8.24	<10	76	56	39	<1.0	<1.0
24h	1.4	8.40	26	106	59	39	<1.0	<1.0

MDLA : Membrane DD1/liant/amidon

En ce qui concerne la membrane de DD1 liant avec de l'amidon, les paramètres physico-chimiques diminuent mais après 6h de traitement ils augmentent légèrement par rapport à ceux de départ avant traitement et ceci s'explique par l'effet de l'amidon qui favorise l'ouverture des pores de la membrane et par conséquent sa grande efficacité à adsorber les polluants de l'eau usée.

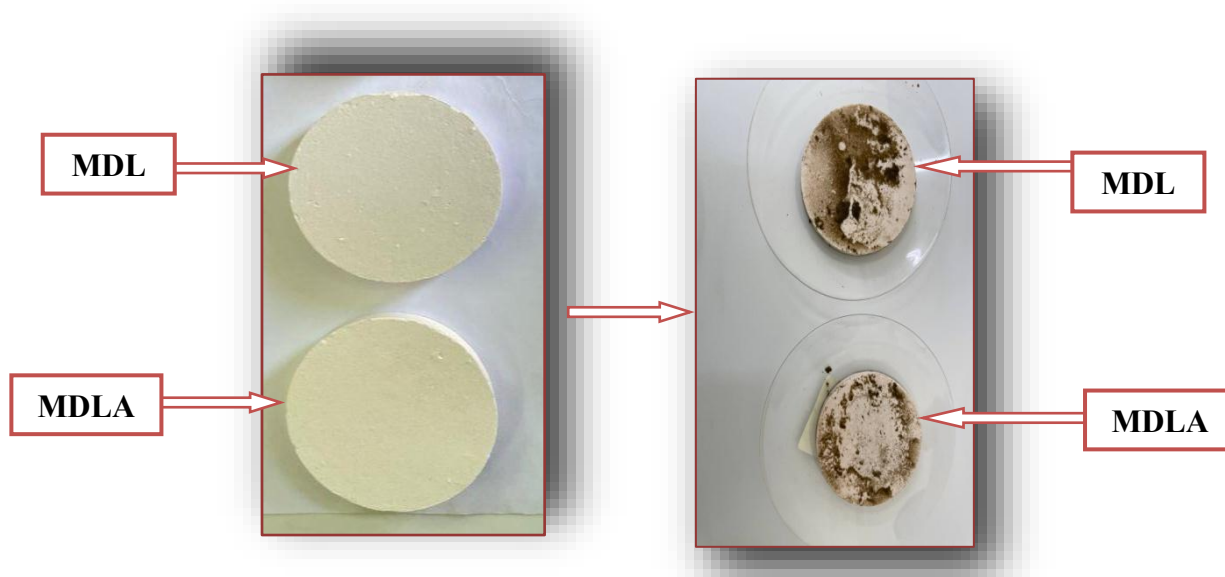


Figure II.15: Les membranes (MDL) et (MDLA) avant et après traitement

Tableau III.6 : les paramètres physique-chimique de eaux usée avant et après traitement par MD3.

Temps de traitement Paramètres mg/L	MD3							
	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO5	COT	NO ₃	SUR
Eau usée « Entrée STEP »	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6
2h	1.4	7.66	38	111	61	43	<1.0	<1.0
4h	1.4	7.78	<10	91	77	58	<1.0	2.8
6h	1.4	7.96	<10	70	50	34	<1.0	<1.0
24h	1.4	8.08	<10	66	51	35	<1.0	<1.0

MD3 : Membrane DD3

Les résultats d'analyse pour la membrane de DD3 (**Tableau III.6**) montrent une importante diminution de tous les paramètres physico-chimiques après 6h et 24h de traitement. Les résultats montrent également la résistance de la membrane préparée à partir du DD3 après 24h dans de l'eau usée qui explique la grande efficacité du kaolin DD3.

Tableau III.7 : les paramètres physique-chimique de eaux usée avant et après traitement par MDA3.

Temps de prélèvement Paramètres mg/L	MD3A							
	Conductivité	pH	MES	DCO	DBO5	COT	NO ₃	SUR
Eau usée « Entrée STEP »	0.9	7.54	27	108	59.5	39	<0.5	2.6
2h	1.3	7.84	<10	108	74	46	<1.0	<1.0
4h	1.3	7.99	<10	128	85	52	<1.0	<1.0
6h	1.3	8.15	<10	66	46	30	<1.0	<1.0
24h	1.3	8.3	32	108	62	44	<1.0	<1.0

MD3A : Membrane de DD3/amidon

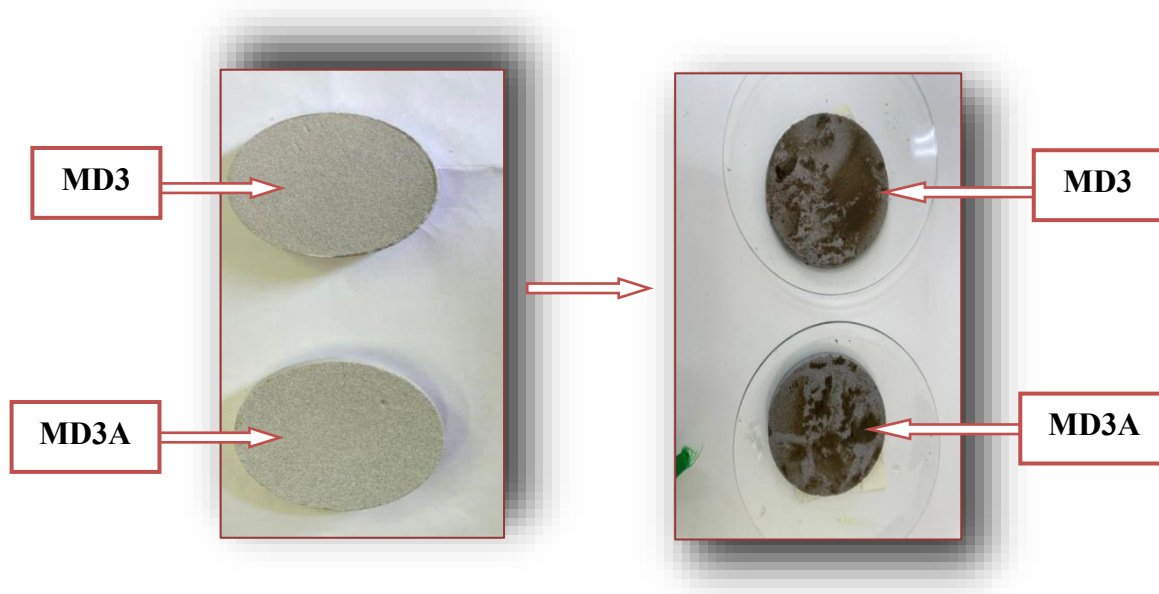


Figure II.16 : Les membranes (MD3) et (MD3A) avant et après traitement

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau (III.7) montre que le DD3 avec amidon une réduction de tous les paramètres physico-chimiques. Par contre après 24h de traitement, certains paramètres montrent une petite augmentation due à la présence de l'amidon qui accélère le colmatage de la membrane.

Tableau III.8 : Tableau de comparisation entres les membranes après traitement à 6h/24h .

Paramètre mg/L Temp de Traitement		Membrane						
		Eau Usée	MZ	MZA	MDL	MDLA	MD3	MD3A
Conductivité	6h	0.9	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3
	24h		1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3
pH	6h	7.54	8.30	8.22	8.48	8.24	7.96	8.15
	24h		8.45	8.51	8.54	8.40	8.08	8.3
MES	6h	27	67	14	<10	<10	<10	<10
	24h		32	<10	<5	26	<10	32
DCO	6h	108	123	82	66	76	70	66
	24h		80	59	80	106	66	108
DBO5	6h	59.5	41	66	49	56	50	46
	24h		40	49	68	59	51	62
COT	6h	39	34	53	33	39	34	30
	24h		33	37	51	39	35	44
NO ₃	6h	<0.5	15.4	3.8	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
	24h		15.2	6.1	<0.5	<1.0	<1.0	<1.0
SUR	6h	2.6	26.4	3.2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
	24h		13.6	2.9	0.9	<1.0	<1.0	<1.0

Le tableau (III.8) global montre clairement que les paramètres physico-chimiques diminuent pour les membranes synthétisées à partir du kaolin DD3 sans ou avec amidon. Le kaolin DD1 est efficace mais en présence d'un liant.

Nous tenons à signaler que les membranes à base de DD1 mésoporeux n'ont pas été synthétisées à pour des raisons involontaires et aussi l'absence d'analyse DRX du DD1 mésoporeux qui nous prouve le succès de la synthèse.

Chapitre III : Références bibliographiques

- [1] B. Achiou et al., Study of added starch on characteristics of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan, *J. Mater. Environ. Sci.*, 9(3), 1013-1021, 2018.

- [2] O. Samhari et al., Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane from natural kaolinite for seawater pretreatment for desalination and wastewater clarification *Desalination and Water Treatment* 194, 59–68, 2020.

- [3] H. Aloulou et al., New ceramic microfiltration membrane from Tunisian natural sand: application for tangential wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment* 78 , 41–48, 2017.

- [4] P. Kamgang-Syapnjeua et al., Elaboration of a new ceramic membrane support from Cameroonian clays, coconut husks and eggshells: Application for *Escherichia coli* bacteria retention. *Applied Clay Science* 198, 105836, 2020.

- [5] A. Oualah, Membranes céramiques à base de bentonite, de coquilles d'oeufs et de déchets du thé : élaboration et caractérisation. Mémoire de Master en Génie de Procédé, Université Blida1, 2023/2024.

- [6] Y. Nys et al., Structure, propriétés et minéralisation de la coquille de l'oeuf : rôle de la matrice organique dans le contrôle de sa fabrication. *INRA Prod. Anim.*, 23 (2), 143-154, 2010.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de préparer des membranes céramiques à base de kaolins de Djebel Debagh DD1 et DD3 et de Zéolite ; des argiles disponibles et à proximité du lieu de la recherche. L'élaboration des membranes était basée sur des techniques de mise en forme telle que le pressage, le pastillage et le frittage.

Pour atteindre l'objectif du travail, deux parties expérimentales ont été réalisées. La première partie consiste à la préparation et la caractérisation des membranes synthétisées à partir des matériaux naturels : kaolins DD1, DD3 et Zéolite et des membranes mixtes produit par mélange les matériaux naturelles avec l'amidon et liant. La température de frittage qui varie entre 300°C- 950°C est un élément important dans la consolidation de la membrane et celle à 950°C est la température optimale. Les membranes obtenues sont caractérisées par MEB et DRX.

Le MEB et la DRX montrent l'effet favorable de l'amidon sur la structure des membranes céramiques.

Les membranes synthétisées à partir du DD3, DD1 avec liant et zéolithe naturelle sont appliquées dans le traitement de l'eau usée prélevée de la STEP Guelma. Les résultats des paramètres physico-chimiques analysés avant et après traitement ont montré que : **MD3A** pendant un temps de contact de 6h et à pH libre réduit considérablement ces paramètres principalement la DCO et la DBO deux paramètres clés dans l'analyse des eaux usées. Également la membrane **MD3** réagit efficacement dans l'amélioration de ces paramètres après 24h de traitement ce qui nous laisse constater que la membrane à base de DD3 avec ou sans amidon est l'adsorbant le plus efficace pour une longue durée de contact avec de l'eau usée par rapport aux autres membranes. Cependant, la membrane préparée avec DD1 liant est une membrane qui a réduit les paramètres physico-chimiques par rapport à celles de départ avant traitement.

L'utilisation des argiles locales comme matière première dans l'élaboration des membranes de filtration pourrait être une alternative intéressante parmi les procédés de traitement des eaux. Ce qui permet de traiter l'eau sans avoir recours à des réactifs chimiques.

En perspective, il serait intéressant de compléter cette étude par caractérisation mécaniques des membranes afin de mieux expliquer les phénomènes mis en jeu.

Aussi, plus de caractérisation des membranes après les essais d'adsorption serait souhaitable.

Conclusion générale

En fin, il serait bien d'extrapoler l'étude à un milieu réel afin de mieux apprécier l'efficacité des membranes et à en faire de ces membranes un adsorbant naturel à faible coût d'autant plus que l'Algérie est parmi les pays exportateurs d'argile d'excellente qualité.