

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER
Département de Génie de l'Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
& de Génie des Procédés (BIOGEP)

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

En Génie de l'Environnement
Présentée par
Madani DROUICHE

T H E M E

TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE
ET DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE
PAR ULTRAFILTRATION ET PROCEDE
À OXYDATION AVANCEE UV/H₂O₂

Soutenue le 17 décembre 2006 devant le jury d'examen :

G. NEZZAL	Professeur	USTHB, Alger	Présidente
N. MAMERI	Professeur	ENP, Alger	Rapporteur
A. PAUSS	Professeur	UTC, France	Examineur
M. KERKAR	Professeur	U. Béjaia	Examineur
H. KHALAF	Professeur	U. Blida	Examineur
M. YALAOUI	Ministère des Ressources en Eau		Invité

ANNÉE 2005/2006

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Biotechnologies Environnementales et de Génie des Procédés (BIOGEP) de l'École Nationale Polytechnique (ENP) dirigé par Monsieur le Professeur Nabil MAMERI. Il m'est agréable de lui exprimer ici mes remerciements et ma gratitude pour son aide et ses conseils prodigués tout au long de cette étude.

Une pieuse pensée et un hommage à la mémoire de notre chère regrettée Madame Djamila BELHOCINE, Maître de conférences à l'ENP et Chercheur au laboratoire pour sa contribution importante.

Je remercie Monsieur Hakim LOUNICI, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou et Chercheur au laboratoire pour sa collaboration efficace et permanente.

Je remercie Madame Nadia ABDI et Monsieur Hocine GRIB, Maîtres de conférences à l'ENP et Chercheurs au laboratoire pour leur coopération utile.

Je remercie les membres du jury pour l'honneur qu'il m'ont fait d'accepter d'examiner et d'apprécier ce travail : Madame Ghania NEZZAL, Présidente du jury et Directrice de l'ENP,

Monsieur André PAUSS, Professeur à l'Université de technologie de Compiègne (France), Monsieur Moussa KERKAR, Professeur à l'Université de Béjaïa, Monsieur Hussein KHALAF, Professeur à l'Université de Blida et Monsieur Moussa YALAOUI du Ministère des Ressources en Eau.

Je remercie les Chercheurs du laboratoire, notamment Monsieur Rabah BOUARAB, Maître de conférences à l'ENP, Madame Ouiza KITOUS, Chargée de cours à l'ENP et Monsieur Lyes BENHABILES, Chargé de cours à l'Université de Tizi-Ouzou pour leur disponibilité et leur ambiance amicale.

Je remercie Monsieur Nadjib DROUCHE, Chercheur au Haut Commissariat à la Recherche d'Alger pour l'aide à la saisie de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également au personnel de l'ADE de Ben Omar et de la Station de Traitement de Boudouaou, en particulier Monsieur Krimou YOUSFI, pour leur disponibilité et leur approvisionnement en eau de barrage et en produits.

Enfin, je remercie tous les collègues et le personnel administratif de l'école qui m'ont aidé et encouragé à mener à bien ce travail.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE I : LES EAUX DE SURFACE ET LEURS TRAITEMENTS

I.1 GENERALITES	3
I.2 CARACTERISTIQUES DES EAUX DE SURFACE	5
I.3 LES PARAMETRES DE QUALITE DES EAUX DE SURFACE	7
I.3.1 Les paramètres physico-chimiques	7
I.3.1.1 La turbidité	7
I.3.1.2 La couleur	7
I.3.1.3 Les matières en suspension	7
I.3.1.4 Le pH	8
I.3.1.5 Les cations et les anions	8
I.3.1.6 Le carbone organique total	8
I.3.1.7 Substances extractibles au chloroforme	9
I.3.1.8 Minéralisation totale	9
I.3.1.9 Résistivité	9
I.3.1.10 L'alcalinité	9
I.3.2 Les paramètres bactériologiques	10
I.3.2.1 Les germes tests	10
I.4 TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE	10
I.4.1 Les procédés de désinfection conventionnels	11
I.4.1.1 Définition et réglementation	12
I.4.1.2 Maîtrise de la désinfection	16
I.4.2 Les nouveaux procédés de désinfection	23
I.4.2.1 Les techniques à membranes	25
I.4.2.1.1 Définitions	25
I.4.2.1.2 Applications	36

CHAPITRE II : LES EAUX DE REJETS ET LEURS TRAITEMENTS

II.1 GENERALITES	39
II.2 CARACTERISTIQUES DES EAUX DE REJETS	39
II.2.1 Cas des eaux de rejet domestique	39
II.2.2 Cas des eaux de rejet d'huilerie d'olive	40
II.3 LES PARAMETRES DE QUALITE DES EAUX DE REJETS	40
II.3.1 Définitions	41
II.3.2 Germes pathogènes et virus	42
II.4 LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX DE REJETS	43
II.4.1 L'ozone	43
II.4.2 L'acide peracétique	44
II.4.3 Le chlore et l'hypochlorite de sodium (Javel)	45
II.4.4 Le dioxyde de chlore	46

II.4.5 Les ferrates FeO_4^-	47
II.4.6 Lagunage tertiaire	47
II.4.7 Infiltration-percolation	49
II.4.8 Le peroxyde d'hydrogène	52
II.4.9 Les membranes	53
II.4.10 Les rayonnements ultraviolets	54
II.4.11 Les procédés d'oxydation avancée	61
II.5 ASPECT ECONOMIQUE	62

CHAPITRE III : MODELISATION

III.1 PLANIFICATION D'EXPERIENCES	64
III.2 DEFINITION	65
III.3 NOTIONS SUR LES PLANS D'EXPERIENCES	65
III.3.1 Avantages des plans d'expériences	66
III.3.2 Domaines d'application des plans d'expériences	66
III.3.3 Différents modèles	67
III.3.4 Différents plans d'expériences	68
III.3.4.1 Matrices d'Hadamard	68
III.3.4.2 Matrices factorielles complète 2^n	69
III.4 DEFINITION DES EFFETS PRINCIPAUX ET DES INTERACTIONS	70
III.4.1 L'effet principal	70
III.4.2 Les interactions	70
III.4.2.a Interaction deux à deux	71
III.4.2.b Interaction de plusieurs facteurs	71
III.5 VALIDATION DU MODELE	71

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

IV.1 ANALYSES ET TRAITEMENT DES EAUX DE BARRAGE	74
IV.2 ANALYSES TRAITEMENT DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE	75
IV.2.1 Expérience préliminaire. Eau contenant du phénol seul	75
IV.2.2 Analyses et traitement de l'effluent ERHO	78

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 ANALYSES DES EAUX DE BARRAGE	80
V.2 TRAITEMENT DES EAUX DE BARRAGE PAR ULTRAFILTRATION	80
V.2.1 Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat	80
V.2.2 Variation des paramètres de qualité de l'eau	82
V.2.3 Traitement de l'eau brute sans recyclage du perméat	84
V.3 ESTIMATION ECONOMIQUE DU PROCEDE D'ULTRAFILTRATION	86
V.3.1 Dimensions et évaluation du principal équipement du procédé d'ultrafiltration	86
V.3.2 Performance économique du procédé	89
V.4 ANALYSES DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE	91

V.5 TRAITEMENT DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE PAR ULTRAFILTRATION	91
V.5.1 Traitement d'une eau contenant du phénol seul	92
V.5.1.1 Influence des UV et de H ₂ O ₂ seuls sur le traitement de la solution phénolique	93
V.5.1.2 Modèle mathématique	95
V.5.1.3 Influence du pH initial et de la dureté de la solution sur les cinétiques de dégradation du phénol par UV/H ₂ O ₂	99
V.5.1.4 Optimisation du procédé	102
V.5.2 Ultrafiltration de l'effluent de rejet liquide d'huilerie	106
V.5.2.1 Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux et la qualité du perméat	106
V.5.2.2 Essais de concentration	108
V.5.3 Traitement complémentaire de l'effluent par UV/H ₂ O ₂	110
V.5.3.1 Procédé UV/H ₂ O ₂ en mode batch	110
V.5.3.2 Procédé UV/H ₂ O ₂ en mode continu	112
CONCLUSION GENERALE	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	116
ANNEXES	122

La problématique du traitement de l'eau s'est toujours posée au fil du temps en faisant face d'une part, à des nuisances voire des pollutions de plus en plus diverses, et d'autre part à chercher à utiliser des procédés de plus en plus efficaces et à moindre coût. L'amélioration sans cesse de ces procédés vise à compléter et à perfectionner le traitement conventionnel par celui dit propre telles que les techniques à membranes et/ou la photo-oxydation.

Actuellement la demande en eau, ressource vitale et altérable, est de plus en plus importante à cause des besoins liés aux activités domestiques, industrielles et agricoles, voire des aléas climatiques liés à la sécheresse. En effet, la disponibilité de l'eau à partir des ressources naturelles pose problème dans le monde, en particulier dans la région d'Afrique du nord. La grande distance entre les sources d'eaux et les villages, ainsi que la température tropicale de cette région, nécessite une désinfection par le chlore, qui peut conduire à des produits nocifs, suite à la présence de matières organiques dans l'eau brute. En outre, le carbone biodégradable présent dans la matière organique permet aux bactéries de proliférer dans le système de distribution de l'eau (**Lin et al., 2000**). La nécessité de se conformer aux normes des eaux potables ne peut pas être garantie par les technologies conventionnelles (**Brugger, 2000**).

Des améliorations progressives, en qualité et en quantité d'eaux utilisables dans de nombreux domaines, ont été apportées au fur et à mesure de la mise au point de procédés de traitement de plus en plus performants, tenant compte des critères d'efficacité et d'économie. C'est ainsi, qu'actuellement, il est fait appel aux nouvelles techniques à membranes pour satisfaire les besoins en eau dans de nombreuses applications, en particulier propre à la consommation humaine ou à d'autres activités telles que l'agriculture ou l'industrie. La technologie des membranes a été utilisée pour résoudre ce problème, et l'efficacité de ce procédé a été appliquée pour augmenter la quantité et la qualité des eaux de consommation distribuées aux populations rurales (**Bersillon et al, 1989 ; Mandra et al., 1995 ; Magara et al., 1998 ; Yuasa, 1998; Jolis et al.,1999; Lin et al., 2000**).

C'est à ce problème particulier de rendre l'eau potable à partir d'une eau brute de surface prélevée à partir d'un barrage d'une part destinée à une population rurale ne

dépassant pas les 3000 habitants, ou de réduire la pollution d'une eau de rejet, telles que les eaux de rejets d'huileries d'olive (ERHO) d'autre part, que nous nous sommes intéressés, en utilisant les techniques membranaires, en particulier l'ultrafiltration (**Borsani et al.,1996 ; Mameri et al., 2000 ; Drouiche et al., 2001**) pour réduire la charge de l'eau brute, ainsi que la photooxydation par UV/H₂O₂ pour dégrader les composés récalcitrants (**Doré, 1989; Sapach et Viraraghavan ,1997 ; Andreozzi et al., 2000 ; Beltran et al., 2001 ; Drouiche et al., 2004**). Ces techniques permettent de compléter voire de concurrencer les méthodes physico-chimiques par coagulation-floculation, appliquées couramment dans le traitement des eaux de surface, ou les méthodes physico-chimiques et biologiques appliquées pour le traitement des eaux de rejets (**Borsani et al.,1996 ; Andreozzi et al. , 1998 ; Tsioulpas et al., 2002**).

Ces méthodes classiques comportent des inconvénients tels que la formation de boues dues à l'utilisation des produits chimiques, ou la persistance de la couleur (**Hamdi, 1992 ; Saez et al., 1992**). Ces techniques classiques ne répondent pas toujours aux normes de potabilité de plus en plus strictes ou de celles des eaux de rejets, d'où la nécessité d'intégration des techniques membranaires et photochimiques dans la chaîne de traitement des eaux.

Notre contribution est présentée en deux parties :

- L'une bibliographique, consacrée à des rappels sur les eaux de surface, les rejets aqueux de types domestiques, industrielles et agricoles, les procédés de traitement tels l'ultrafiltration et la photooxydation par UV/H₂O₂, l'aspect économique du traitement et la modélisation est décrite dans les chapitres I,II et III.
- L'autre expérimentale, comprenant le matériel et méthodes utilisées ainsi que la discussion des résultats obtenus est présentée dans les chapitres IV et V.

Enfin, une conclusion et des recommandations sont énoncées.

I.1 GENERALITES

Les eaux de surface constituent un réservoir naturel d'eaux douces afin d'approvisionner les populations pour leurs usages domestiques, agricoles et industriels.

Ces eaux proviennent des précipitations qui rythment les saisons durant l'année, consacrant ainsi le cycle perpétuel de l'eau. Les eaux superficielles représentent les eaux circulant sur les continents du globe.

La composition de ces eaux résulte de leur contact avec les terrains traversés, de la faune et de la flore rencontrées au cours de leur cheminement. Elles sont composées de matières en suspension, colloïdales et dissoutes (**Gomella et Guerrée, 1978**).

- Les suspensions où les phénomènes physiques liés à la masse l'emportent sur ceux de surface et englobent les solides, les liquides non miscibles, les gaz non dissous ainsi que les organismes vivants issus de la faune et de la flore.

Lorsque les conditions sont favorables, ces particules peuvent s'agglomérer sous l'effet de forces de liaisons de Van Der Waals. Ces suspensions sont le siège d'interactions électrostatiques fréquentes. Elles tendent à se séparer du liquide par sédimentation ou émersion. Ces congglomérats sont souvent contrecarrés par le phénomène d'hydratation des molécules d'eau.

- Inversement pour les colloïdes, les forces de surface sont prépondérantes par rapport à celles de masse. Leur dispersion stable est due au mouvement brownien et des forces électrostatiques de surface. Ces colloïdes s'entourent d'ions et de molécules d'eau qui s'opposent à la coalescence.

C'est ainsi qu'il apparaît une double couche :

- L'une où les molécules d'eau liées aux colloïdes constituent la couche d'adsorption.

- La seconde, une zone diffuse où les ions sont soit attirés électrostatiquement par la particule, soit s'écartent sous l'effet de l'agitation thermique. La charge électrostatique globale du colloïde peut être non nulle lorsque les deux effets ne se compenseraient pas. C'est ainsi qu'il existe un gradient de concentration ionique dans les deux couches qui correspond à un gradient de potentiel. Ce qui conduit à l'existence d'un potentiel zeta, qui représente le potentiel régnant à la limite de la couche d'adsorption et de la couche diffuse. C'est une fraction du potentiel régnant à

la surface de la particule colloïdale. Cette grandeur en présence de molécules liées à la particule empêche la coalescence de se produire. Elle s'exprime par la formule :

$$Z = \frac{4 \times \pi \times e \times q}{D} \quad (I.1)$$

Z : potentiel zeta (V).

e : épaisseur de la couche diffuse (m).

q : charge de l'entité mobile par unité de surface (C).

D : constante diélectrique du milieu (SI).

Ce sont, ce potentiel zeta et la couche de molécules liées à la particule, qui offrent une résistance au rapprochement des particules, de telle sorte que les forces de Van der Waals ne puissent les réunir en amas plus gros (figure I.1).

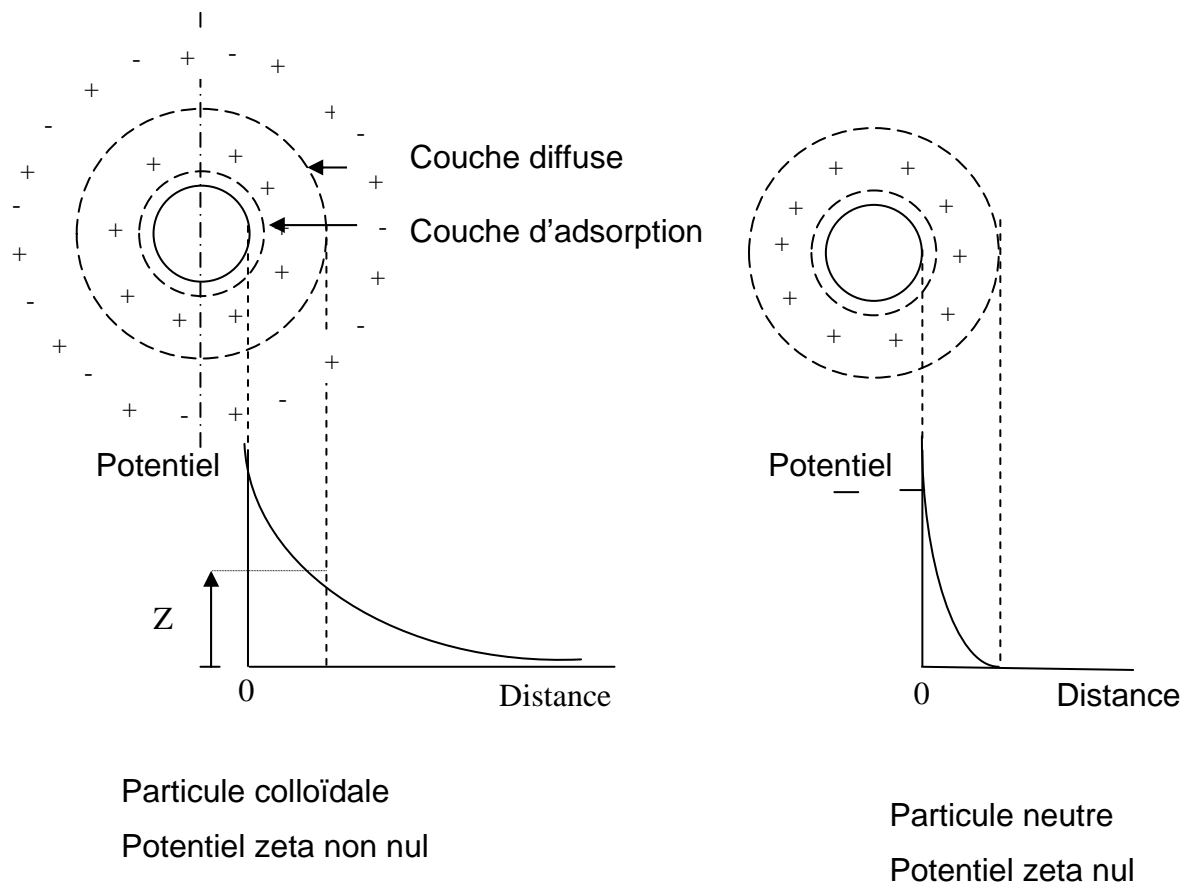


Fig. I.1: Colloïdes et potentiel zeta (Gomella et Guerrée, 1978)

Pour les colloïdes hydrophobes tels les métaux, l'action de facteurs abaissant le potentiel zeta sera prépondérante dans la coagulation. Pour les colloïdes hydrophiles de types organiques, le potentiel zeta influe peu sur la coagulation.

En effet, l'épaisseur de la couche d'eau liée sera importante, et c'est l'action de facteurs extérieurs agissant sur la coagulation ou la destruction de cette couche qui permettra la coagulation.

Les charges des particules colloïdales peuvent être positives ou négatives. Le potentiel zeta permet de mesurer cette charge.

- La matière dissoute est à l'état moléculaire. Elle est sous forme non dissociée ou faiblement dissociée en ions et en molécules totalement ionisées. Les premières sont surtout de grosses molécules organiques ou macromolécules et des sels minéraux. Les secondes concernent une partie des substances organiques et la plupart des sels minéraux.

I.2 CARACTERISTIQUES DES EAUX DE SURFACE

La composition de ces eaux dépend principalement de la nature des terrains traversés. On retrouve principalement (tableau I.1) :

- Les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , ...
- Les anions HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ...
- Le gaz carbonique CO_2 provenant surtout de l'atmosphère, du métabolisme végétal et microbien ou de l'attaque du calcaire par les acides organiques de l'eau.
- L'oxygène et l'azote issus en grande partie de l'atmosphère.
- Les matières organiques d'origine naturelle. Elles peuvent provenir du sol où se trouvent accumulées des matières végétales en décomposition et de digestions animales. Des produits organiques complexes peuvent être produits par une vie biologique intense. Ainsi, le produit du métabolisme des algues ou des champignons conduit à des substances très nombreuses ayant des propriétés organoleptiques telles que les odeurs, les goûts et les couleurs.

Les eaux de surface sont peu chargées en matières organiques quand elles ont une minéralisation moyenne ou élevée, avec un pH supérieur ou égal à la neutralité. Les eaux à forte teneur en matières organiques d'origine naturelle sont souvent acides et faiblement minéralisées. Ces substances humiques sont

constituées d'acides humiques et fulviques de grand poids moléculaire, dotées d'un grand nombre de groupes fonctionnels : carboxyle, hydroxyle phénolique et alcoolique, méthoxyle, amines, acides aminés, etc. Ils forment facilement des complexes métalliques, en particulier avec le fer (**Gomella et Guerrée, 1978**).

Tableau I.1: Matière d'origine naturelle (Gomella et Guerrée, 1978)

Etat / Origine	Suspension grossière	Colloïdal ou suspension très fine	Gazeux dissous ou émulsion	Dissous non ionisé	Ions ⁺	Ions ⁻
Sols et rochers	Argile (au sens granulomet.) Sables	Argile (au sens minéralogique) SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Montmorillonites, Kaolinites, Atapulgités, etc.	CO ₂		Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Traces de la plupart des cations	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HSiO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₃ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , OH ⁻ , F ⁻ Traces de la plupart des anions
Atmosphère			N ₂ , O ₂ , CO ₂ , SO ₂		H ⁺ , traces de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
Organiques décomposition	Déchets Organiques	Colorants organiques naturels - humate - tannins, etc.	CO ₂ , NH ₃ , O ₂ , N ₂ , H ₂ S, CH ₄ , H ₂ Gaz complexes odorants	Colorants végétaux, Corps organiques divers, Produits du métabolisme des organismes vivants	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ Corps organiques faiblement ionisés	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , OH ⁻ , HS ⁻ Radicaux organiques
Organismes vivants	Crustacés Mollusques Poissons Algues Éléments figurés Phytoplancton Zooplancton	Virus Bactéries Saprophytes Pathogènes Algues				

I.3 LES PARAMETRES DE QUALITE DES EAUX DE SURFACE

Le choix de ces paramètres dépend de l'objectif de traitement recherché. Parmi les composés innombrables qui peuvent être rencontrés dans ces eaux, un choix judicieux de ces paramètres s'impose, qui implique un nombre relativement restreint d'analyses physico-chimiques et bactériologiques.

L'analyse de ces eaux est décrite dans des ouvrages spécialisés où sont consignées les méthodes analytiques standards couramment utilisées.

Les paramètres concernant les eaux de surface sont ainsi résumés (**Gomella et Guerrée, 1978 ; Lefebvre, 1995**):

I.3.1 Les paramètres physico-chimiques

I.3.1.1 La turbidité

La turbidité est le caractère trouble d'une eau qui traduit la présence de matières insolubles : colloïdes et/ou matières en suspension d'origine minérale, organique et biologique. Cette turbidité doit être éliminée pour permettre à l'eau une bonne désinfection. Elle est mesurée en unités néphélométrie (NTU)

I.3.1.2 La couleur

La couleur est due le plus souvent à la présence de matières organiques dissoutes ou colloïdales issues de la décomposition de la faune et de la flore. Ce sont, en général, les substances humiques (acides humiques et fulviques) qui confèrent à l'eau une forte coloration. La couleur doit donc être éliminée pour rendre l'eau agréable à boire.

I.3.1.3 Les matières en suspension (MES)

Les matières en suspension sont des composés dont l'origine peut être minérale ou organique. A ces composés s'ajoutent les micro-organismes tels que les bactéries, planctons, algues et virus. Elles sont responsables de la turbidité et de la couleur.

La connaissance du poids et du volume de ces substances dans l'eau est nécessaire pour la détermination des dimensions des ouvrages de traitement et d'adduction.

I.3.1.4 Le pH

Le pH est un paramètre important dans le domaine du traitement des eaux. Il détermine la qualité de celles-ci vis-à-vis des ouvrages de traitement et d'adduction (agressivité, corrosivité et entartrage), ainsi que les traitements de correction apportées aux eaux avant et après traitement.

Pour les eaux de consommation, le pH doit être compris entre 6,5 et 8,5.

I.3.1.5 Les cations et les anions

Au cours de son ruissellement ou son cheminement au sein de la croûte terrestre, l'eau attaque les sols et les roches. Une grande partie de substances minérales se trouve dissoute dans l'eau suivant des processus complexes (hydrolyse, oxydation, carbonatation,...).

Les éléments présents dans l'eau en quantité importante sont :

*pour les cations: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , NH_4^+ .

*pour les anions: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- .

Ces différents éléments déterminent la minéralisation de l'eau et lui donnent son goût.

I.3.1.6 Le carbone organique total (COT)

Le COT est la teneur en carbone liée à la matière organique. La mesure de la quantité du CO_2 dégagé après une oxydation complète de la matière organique donne la valeur du COT. La teneur en COT reste relativement faible dans les eaux de surface.

I.3.1.7 Substances extractibles au chloroforme (SEC)

C'est une méthode basée sur l'extraction directe liquide-liquide au chloroforme. Elle permet d'apprécier (en mg/l) les pollutions des eaux brutes et de suivre l'amélioration de la qualité des eaux au cours des différentes étapes d'un traitement jusqu'à l'affinage.

I.3.1.8 Minéralisation totale (Résidu Sec)

Parmi les éléments présents dans l'eau en quantité notable, on trouve les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{-2} , NO_2^- , NO_3^- . Ce sont ces éléments qui déterminent la minéralisation de l'eau. Après une évaporation à 100-105°C d'une eau débarrassée de ses matières en suspension, on obtient un résidu sec dont le poids est presque égal à la somme des poids des ions déterminés par l'analyse chimique complète. Le résidu sec donne une idée sur la teneur des sels minéraux présents dans l'eau. Sa valeur ne saurait dépasser 1,5 g.l⁻¹ dans les eaux de surface.

I.3.1.9 Résistivité

La résistivité qui est l'inverse de la conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$), est liée à la quantité des ions présents et à leur mobilité en fonction de la température. Dans les solutions diluées et lorsque les corps sont totalement dissociés, la résistivité est approximativement en relation linéaire avec l'inverse de la concentration ionique. La résistivité diminue chaque fois que les sels se trouvent dissous en quantité importante dans l'eau. Elle s'exprime en $\Omega.\text{cm}$ à une température donnée.

I.3.1.10 L'alcalinité

L'alcalinité détermine la teneur en ions hydroxydes, carbonates et bicarbonates présents dans l'eau. Elle représente respectivement l'alcalinité caustique, carbonatée et bicarbonatée.

I.3.2 Les paramètres bactériologiques

I.3.2.1 Les germes tests

Les germes tests de la contamination fécale recherchée dans les eaux de boisson sont principalement (**Gomella et Guerrée, 1978**) :

- E. coli,
- Les Streptocoques fécaux ;
- Les Clostridium sulfitoréducteurs.

Ces micro-organismes d'origine fécale, animale ou humaine, sont apportés par les rejets d'eaux résiduaires urbaines effectués dans l'environnement.

Les eaux de surface (rivières, lacs naturels ou artificiels) sont plus contaminées que les eaux souterraines.

Ces micro-organismes et leurs sous-produits toxiques représentent donc des cibles à haut risque sanitaire qu'une filière de traitement doit atteindre.

La réglementation requiert l'absence de germes tests de contamination fécale dans tout échantillon de 100 ml d'eau analysée.

A ces micro-organismes s'ajoutent les virus (bactériophages, entérovirus) qui affectent la santé de l'homme, et de ce fait ils doivent être éliminés afin d'éviter toute maladie infectieuse.

I.4 TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE

Les eaux de surface sont rarement utilisables directement. En effet, elles nécessitent des traitements adéquats qui la rendent aptes à servir dans tel ou tel domaine de la vie courante, en respectant préalablement les normes requises.

L'objet du traitement étant de ramener les teneurs des éléments contenus dans l'eau, sous formes de suspensions, colloïdes ou dissous, en dessous des valeurs fixées par les normes de qualité édictées par les organismes nationaux ou internationaux tels que l'OMS (voir annexes).

L'élimination totale ou partielle de ces corps présents dans l'eau, nécessite l'application séparée ou conjointe des méthodes suivantes (**Gomella et Guerrée, 1978**) :

- L'extraction, c'est-à-dire un transfert de masse solide-liquide, liquide-liquide ou gaz-liquide telles que : le dégrillage, le tamisage, la sédimentation, la filtration, la flottation, l'adsorption, le dégazage, l'échange ionique, le transfert ionique, l'ultrafiltration, la centrifugation, etc.
- La modification d'état ou de structure telles que : la précipitation des colloïdes, la transformation des ions en sels solides ou en gaz, la désagrégation des molécules en molécules plus petites ou plus simples, la formation de molécules plus complexes par addition ou substitution, la destruction des organismes ou micro-organismes vivants.
- La combinaison de la modification d'état ou de structure et de l'extraction.
En pratique, L'extraction finale est souvent accompagnée au préalable d'une transformation d'état ou de structure.

En ce qui nous concerne, nous expliciterons les méthodes utilisées dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine en particulier sur l'étape de désinfection et ses sous produits ainsi que celles utilisées dans notre étude à savoir, les techniques à membranes notamment l'ultrafiltration et la photoxydation par UV/H₂O₂, appelée procédé d'oxydation avancée (POA).

I.4.1 Les procédés de désinfection conventionnels

La désinfection consiste en une élimination et/ou une inactivation des bactéries, parasites et autres micro-organismes présents dans l'eau naturelle. Il ne s'agit pas d'une élimination totale au sens d'une stérilisation. Certains germes banals peuvent demeurer, l'objectif visé est l'absence de germes pathogènes.

La désinfection de l'eau n'est pas l'action unique d'un ajout de désinfectant en étape ultime de traitement, il convient plutôt de raisonner selon une approche multibarrière. Chaque étape d'une filière de traitement adaptée à une qualité d'eau donnée participe en effet à la désinfection. C'est le cas notamment de la clarification qui peut éliminer jusqu'à 3 Ulog de bactéries et 2 à 3 Ulog de virus ou parasites **(Deguin, 1996)**.

L'absence de turbidité et le minimum de matières organiques réductrices avant l'étape ultime de désinfection contribuent avec le respect des CT (concentration désinfectant x temps de contact avec l'eau) à une bonne efficacité des

agents désinfectants et à limiter la production éventuelle de sous-produits réactionnels.

D'une façon générale, plus les doses de désinfectants nécessaires seront faibles et injectées le plus tard possible dans la filière de traitement, moins le risque de former des sous-produits sera grand (**Deguin, 1996**).

I.4.1.1 Définition et réglementation

La désinfection consiste à éliminer physiquement des micro-organismes (bactéries, virus, parasites, levures, algues, moisissures) ou animalcules (crustacés, nématodes, larves...) de l'eau et/ou inactiver chimiquement ou physiquement les micro-organismes.

L'objectif visé n'est pas une stérilisation de l'eau, c'est-à-dire l'absence de toute vie microbologique, mais l'absence d'organismes pathogènes (tableau I.3).

L'efficacité de la désinfection se mesure en pourcentage d'abattement (élimination physique) et/ou d'inactivation (action chimique d'un produit désinfectant ou physico-chimique d'un rayonnement UV) des micro-organismes présents dans l'eau.

En France, les limites de qualité microbiologique d'eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine sont indiquées au travers de deux paramètres :

- Coliformes thermotolérants : $2 \cdot 10^4$ u/100ml
- Streptocoques fécaux : 10^4 u/100ml

Il s'agit là de germes indicateurs de contamination fécale, lesquels peuvent être accompagnés ou non de pathogènes, ces derniers étant pratiquement tous d'origine fécale.

C'est sur le principe de l'absence de germes indicateurs de pollution fécale qu'est justement basée l'exigence réglementaire du contrôle de l'eau pour la juger apte à la consommation.

L'absence de spores de Clostridium sulfite-réducteurs dans 20 ml sera ainsi un indicateur d'efficacité du traitement de clarification de l'eau.

Cette assurance qualité intègre évidemment une hiérarchisation des risques : d'abord couvrir le risque à court terme, c'est-à-dire microbiologique qui peut ne dépendre que de la consommation d'un seul verre, puis celui à moyen terme qui nécessite de consommer l'eau pendant des semaines et des mois (nitrates ou fluor

par exemple), enfin celui à long terme qui s'évalue en fonction de la consommation d'eau durant toute une vie (produits cancérigènes par exemple) (Deguin, 1996).

Tableau I.3 : Directive UE et Réglementation Française

Paramètres	Unités	Directive UE		France
		N°80/778/CEE de juillet 80	Proposition 95/C 131/03 d'avril 1995	Décrets 89-3 et 90-330
Coliformes totaux	u/100 ml	0	(0 comme indicateur pour contrôle après mesure corrective)	0 sur au moins 95% des échantillons prélevés
Coliformes thermotolérants	u/100 ml	0	-	0
E.coli	u/100 ml	-	0	-
Streptocoques fécaux	u/100 ml	0	0	0
Spoires de clostridiiums sulfito-réducteurs	u/20 ml	-	0	1 (spore)
Germes totaux revivifiables à 37 °C après 24h à 22°C après 72h	u/ml u/ml	- (*) - (*)	Comme indicateur sans changement anormal après mesure corrective	(a) (b)
Germes pathogènes		Absence	Absence	Absence
Salmonelles	u/5l	(**)	-	0
Staphylocoques	u/100 ml	(**)	-	0
Entérovirus	u/10 ml	(**)	-	0
Bactériophages fécaux	u/50 ml	(**)	-	0
<p>* niveau guide uniquement 10u/ml pour les germes totaux revivifiables à 37°C après 24h et 100u/100 ml pour ceux à 22°C après 72h (a) et (b) valeurs de référence uniquement en distinguant : -les eaux sorties stations : (a) 2u/ml (b) 20u/ml - les eaux distribuées : (a) 10u/ml (b) 100u/ml (**) Paramètres à rechercher pour compléter l'examen microbiologique. De plus, les eaux ne devraient pas contenir de parasites, d'algues et d'animalcules.</p>				

Un sous-produit de désinfection est le résultat de la réaction chimique d'un composé inorganique ou organique, présent dans l'eau avec l'agent oxydant introduit

pour réaliser le traitement et/ou l'inactivation des micro-organismes ou animalcules. Ces sous-produits sont très nombreux et peuvent présenter des risques sanitaires différents selon leur nature et leur concentration.

Sur environ un millier de molécules susceptibles d'être présentes dans l'eau, l'OMS en 1994 a retenu une liste de 23 composés en fixant des niveaux guides pour 15 d'entre eux, ne disposant pas de donnée adéquate pour recommander des valeurs basées sur la santé pour les autres (tableau I.4).

L'union Européenne, dans sa proposition de la révision de la directive d'avril 1995, a axé son choix sur les molécules susceptibles de présenter un risque de produire un cancer supplémentaire sur un million (10^{-6}) pour une personne qui consommerait 2 litres d'eau pendant 70 ans.

L'OMS pour sa part ne retient que le risque d'un cancer supplémentaire sur 100000 (10^{-5}). Concernant les sous-produits de désinfection, l'union européenne a choisi trois molécules cibles avec les valeurs suivantes :

- | | |
|------------------------|--------|
| - Bromates | 10µg/l |
| - Bromodichlorométhane | 15µg/l |
| - Chloroforme | 40µg/l |

Pour les deux derniers, les prélèvements doivent être effectués en sortie de l'unité de traitement et la teneur maximale admissible pour le bromodichlorométhane peut être portée à 25 µg/l à condition d'abaisser dans le même temps la teneur maximale admissible pour le chloroforme à 30 µg/l, soit un total de 55 µg/l pour les deux composés.

Les valeurs retenues sur les trois molécules cibles correspondent à des risques de $3,5 \cdot 10^{-5}$ pour les bromates, $4 \cdot 10^{-5}$ pour le bromodichlorométhane et $5 \cdot 10^{-5}$ pour le chloroforme (**Deguin, 1996**).

Tableau I.4 : Valeurs guides des sous-produits de désinfection selon l'OMS en 1994. P=Provisoire ; DI=Données insuffisantes

Sous-produits de désinfection	Valeurs guides	Remarques
Inorganiques		
Bromates	25 µg/l P	risque 7.10^{-5}
Chlorites	200 µg/l P	
Chlorate		
Organiques		
-Chlorophénols		
2 chlorophénols		DI
2,4 chlorophénol		DI
2,4,6 chlorophénol	200 µg/l	risque 10^{-5}
- Formaldéhyde	900 µg/l	
- MX ou (3 chloro 4(dichlorométhyl) 5 hydroxy 2(5H)furanone)		DI
- Trihalométhanes		
bromoforme	100 µg/l	
dibromochlorométhane	100 µg/l	
bromodichlorométhane	60 µg/l	risque 10^{-5}
chloroforme	200 µg/l	risque 10^{-5}
- Acides chloroacétiques		
acide monochloroacétique		DI
acide dichloroacétique	50 µg/l P	
acide trichloroacétique	100 µg/l P	
- Trichloroacetaldehyde (hydrate de chloral)	10 µg/l P	
- Chloropropanones		DI
- Haloacétonitrile		
dichloroacétonitrile	90 µg/l P	
dibromoacétonitrile	110 µg/l P	
dibromoacétonitrile		
bromochloroacétonitrile		DI
trichloroacétonitrile	1 µg/l P	
- Chlorure de cyanogène	70 µg/l en CN	
- Chloropicrine		DI

I.4.1.2 Maîtrise de la désinfection

La désinfection est considérée comme une action multibarrière liée à la qualité de l'eau brute à traiter (**Deguin, 1996**).

- S'il s'agit d'une eau superficielle nécessitant un traitement complet de clarification (préoxydation, floculation, décantation, filtration, postoxydation), chaque étape de la filière interviendra dans l'élimination et/ou l'inactivation des micro-organismes et des animalcules présents. L'étape ultime appelée couramment « désinfection » vient en garantie d'efficacité.
- S'il s'agit d'une eau karstique qui connaît des épisodes turbides, un traitement d'élimination de la turbidité contribuera à la désinfection qui ne nécessitera plus en étape ultime qu'une dose faible d'agent désinfectant pour garantir une fiabilité de qualité bactériologique et un effet bactériostatique suffisant dans le réseau de distribution.

De plus en plus, ce type d'eau karstique fait appel au traitement de filtration sur membranes par fibres creuses (micro ou ultrafiltration), lequel offre un temps de réaction rapide face à l'apparition d'épisodes turbides et permet, sous réserve de contrôler efficacement l'intégrité des membranes, de garantir une qualité d'eau traitée excellente et constante.

- S'il s'agit d'une eau souterraine nécessitant une élimination de sels dissous par oxydation précipitation-filtration ou non, un agent désinfectant en étape ultime sera ajusté pour garantir l'efficacité de la désinfection.

Dans tous les cas, on pratiquera une étape ultime de désinfection avec un effet rémanent avant envoi de l'eau dans le réseau si on souhaite disposer d'une action bactériostatique dans celui-ci.

La mise en œuvre de l'étape ultime de désinfection d'une eau sera efficace que si elle est débarrassée préalablement de sa turbidité et des matières réductrices dissoutes consommatrices d'agent oxydant désinfectant (NH_4^+ , NO_2^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , matières organiques) (**Deguin, 1996**).

Le rôle de l'étape ultime de désinfection, selon l'agent utilisé, est double. Un rôle d'inactivation des micro-organismes résiduels du traitement et de celui de la mise à disposition d'une teneur résiduelle d'agent bactériostatique pour le séjour de l'eau dans le réseau de distribution, ou seulement le rôle d'inactivation.

Deux aspects primordiaux sont à prendre en considération : le produit CT (concentration x temps de contact) et la rémanence du résiduel désinfectant. Ces aspects varient d'un désinfectant à l'autre (tableau I.5).

A noter que le CT s'entend en temps réel de contact du désinfectant à la concentration C dans l'eau, ce qui sous-entend une connaissance précise de l'hydraulique des capacités de contact utilisées, et un contrôle maîtrisé des doses appliquées de désinfectant.

Les principaux désinfectants utilisés et les règles essentielles de leur mise en œuvre sont indiqués ci-dessous (**Deguin, 1996**).

Dans l'ordre de fréquence d'utilisation des désinfectants en Europe, nous pouvons citer :

- le chlore ou l'hypochlorite de sodium ou de calcium.
- l'ozone.
- le bioxyde de chlore.
- les rayons UV.

Certains pays utilisent aussi parfois la chloramination.

- **Le chlore**

Le chlore ou l'hypochlorite est de loin le désinfectant le plus disponible et donc le plus utilisé dans le monde. Dans l'eau, le chlore se dissout pour former de l'acide hypochloreux (HOCl) en équilibre selon le pH avec l'ion hypochlorite (ClO⁻). C'est la forme moléculaire HOCl qui est la plus bactéricide. Aussi a-t-on intérêt à respecter un pH peu alcalin (< 8) pour ne pas compromettre l'efficacité de la désinfection.

Un temps d'exposition minimal est nécessaire entre la dose de chlore appliquée et l'eau pour garantir l'efficacité de la désinfection.

Pour une eau correctement prétraitée : teneurs faibles en turbidité, en carbone organique dissous (COD) et en matières minérales (Fe, Mn, NH₄⁺, NO₂⁻), il est admis de respecter un CT de l'ordre de 15 (g.mn.m⁻³) soit par exemple 0,5 mg/l de chlore libre pendant 30 minutes ou encore 0,25 mg/l pendant 1 heure.

Une élévation de température de l'eau entraîne généralement une efficacité accrue du désinfectant même si dans le même temps elle abaisse légèrement la proportion de HOCl par rapport à ClO⁻ (**Deguin, 1996**).

Tableau I.5 : Conditions habituelles de mise en œuvre de l'étape ultime de désinfection pour inactiver bactéries et virus avec des abattements respectifs de l'ordre de 4 et 3 Ulog

	Chlore	Ozone	Bioxyde de chlore	Monochloramine	UV
CT (g.mn.m ⁻³)	10 à 20	1,6	10 à 15	90 à 120 ^{***}	≥25 (mW.s.cm ⁻²)
Concentration résiduelle départ réseau pour effet bactériostatique *	0,1 à 0,6 mg/l	-	0,1 à 0,3 mg/l	0,3 à 0,8 mg/l	-
Rémanence**	Bonne (quelques heures à plusieurs dizaines)	Faible (quelques secondes à plusieurs minutes)	Bonne (quelques heures à plusieurs dizaines)	Très bonne (plusieurs jours)	Sans

* Il s'agit d'une fourchette indicative représentative de la plupart des installations ; selon l'efficacité des filières de traitement et l'état du réseau de distribution, les valeurs à appliquer pourront s'écarter quelque peu de cette fourchette.

** Limitée à une appréciation qualitative avec un ordre de grandeur de la durée : celle-ci étant aussi fonction de l'efficacité des filières de traitement et de l'état du réseau de distribution.

*** CT correspond à l'inactivation de 2Ulog environ pour les bactéries. Pour les virus, multiplier d'un facteur 20 environ 2Ulog.

- **L'ozone**

Classiquement, en étape ultime de désinfection, l'ozone est mis en contact avec l'eau en deux compartiments, le premier servant à satisfaire la demande résiduelle en ozone de l'eau et le second au maintien du CT de $1,6 \text{ g.mn.m}^{-3}$ nécessaire à une désinfection efficace.

En général, dans le premier compartiment, l'eau circule à contre-courant du bullage d'ozone et dans le second, elle circule à co-courant. La combinaison la plus utilisée pour respecter un CT de 1,6 est un maintien de 0,4 mg/l d'ozone résiduel pendant 4 minutes. Ce CT ne peut être respecté que si la demande immédiate en ozone est totalement satisfaite en sortie du premier compartiment et pour ce faire, l'eau à traiter doit être correctement prétraitée et présenter notamment des teneurs résiduelles en carbone organique dissous (COD) et en réducteurs minéraux (NO_2^- , Fe^{2+} , Mn^{2+}) les plus constantes et les plus réduites possibles.

Il est fréquent de compléter la désinfection à l'ozone par l'ajout d'une faible dose de chlore destinée à maintenir une action bactériostatique dans le réseau de distribution. Ceci est lié à la très faible rémanence de l'ozone résiduel dans l'eau (quelques minutes) (**Deguin, 1996**).

- **Le bioxyde de chlore**

Il est moins utilisé que l'ozone ou le chlore mais il semble connaître un regain d'intérêt en raison de certaines qualités que l'on peut résumer ainsi :

- son action bactéricide n'est pas affectée par un pH alcalin comme cela est le cas pour le chlore.
- il ne réagit pas avec les bromures comme cela est le cas pour l'ozone et le chlore.
- il ne forme pas de produits de chloration (chloramines, THM, chlorophénols pour citer les plus connus).

Son action biocide est équivalente à celle du chlore en nécessitant des doses inférieures pouvant dans certains cas aller jusqu'à deux fois moins (cas des pH élevés). En général, pour une eau correctement prétraitée, l'application d'un CT de 10 g.mn.m^{-3} garantit une bonne efficacité de désinfection au bioxyde de chlore. Enfin, son pouvoir rémanent dans l'eau est souvent supérieur à celui du chlore.

Toutefois, ses handicaps sont :

- Sa mise en œuvre qui nécessite une préparation précautionneuse pour éviter tout risque d'explosion.
- La production de sous-produits oxychlorés (chlorites et chlorates) qui résultent de l'oxydation de substances réductrices présentes dans le réseau **(Deguin, 1996)**.

- **Les rayons UV**

Connus depuis longtemps pour leur effet germicide, les rayons UV trouvent leur application dans des secteurs divers (milieu hospitalier, industrie pharmaceutique, agro-alimentaire...).

Les UV bactéricides sont émis dans la bande 200 à 280 nm (UV C) avec un maximum d'efficacité à 254 nm.

Les UV agissent sur l'ADN et l'ARN des cellules en produisant :

- un effet bactériostatique par inhibition de la réplication de l'ADN,
- un effet bactéricide par gonflement puis éclatement de la membrane,
- un effet virulicide.

L'efficacité de la désinfection varie avec la quantité d'UV reçue et l'intensité des rayons. La notion de dose d'exposition (D) exprime le temps d'exposition (t) en secondes (variables selon les micro-organismes) multiplié par l'intensité (I) de la radiation :

$$D = I.t \text{ (mW.s.cm}^{-2}\text{)}$$

L'intensité de radiation exprime l'énergie appliquée par surface de l'aire périphérique de la chambre irradiée.

Pour une eau correctement prétraitée c'est-à-dire sans turbidité et faiblement chargée en matières organiques, il est recommandé d'appliquer une dose minimale de 25 mW.s.cm⁻² pour s'assurer de l'efficacité d'une bonne désinfection. Elle correspond à un abattement de 4 Ulog de la quasi majorité des bactéries et virus présents dans l'eau.

L'inconvénient des UV, est qu'ils ne présentent pas de pouvoir rémanent **(Deguin, 1996)**.

- **Les chloramines**

L'emploi de chloramines est plus répandu aux USA qu'en Europe.

La mise en œuvre se fait par injection de chlore et d'ammoniac. L'introduction de chlore après l'ammoniac est préférable pour réduire la formation de sous-produits chlorés.

C'est la monochloramine qui est la plus désinfectante. Elle est obtenue en maintenant un défaut de chlore par rapport à la stoechiométrie (5 mg Cl₂ par mg N – NH₄⁺) et un pH voisin de 9.

Le pouvoir bactéricide de la monochloramine est très inférieur à celui du chlore mais son pouvoir rémanent est long, ce qui en fait un intérêt pour maintenir un état bactériostatique dans les réseaux longs.

La réaction lente de formation de la chloramine et le moindre pouvoir bactéricide obligent à prendre des CT élevés de l'ordre de 100 g.min.m⁻³ pour garantir une bonne efficacité de désinfection, soit par exemple 0,8 g/m³ pendant 2 heures.

En présence de virus, le CT doit être fortement augmenté 10 à 30 fois selon les virus en accroissant notamment le temps de contact (**Deguin, 1996**).

- *Les inconvénients de la chloration*

La mise en œuvre de la désinfection aux agents chlorés (**Johnson et Jolley, 1990**) présente des inconvénients, notamment :

- Interactions avec la matière organique dissoute provoquant des sous-produits indésirables et diminuant sa stabilité.

Certains de ces sous-produits sont maintenant connus (**Rook, 1974**) : Ce sont les trihalométhane ainsi que d'autres haloformes parmi lesquels on peut citer la chloropicrine, l'hydrate de chloral, les acides chloroacétiques ou les haloaldehydes (**Krasner et al., 1989**).

- Difficultés de mise en œuvre et de standardisation pour assurer un fonctionnement correct.

La chloration n'est pas un procédé unique et universel et si ses applications sont très nombreuses, il est bien difficile de trouver un embryon de structure permettant de les réglementer ou de les standardiser. La bonne pratique de désinfection doit tenir compte du type d'agent utilisé, du type de contamination à

éliminer (bactéries, virus, parasites), des variations de matières dissoutes consommatrices de chlore, de la turbidité et de la température des eaux. Ainsi il devient délicat de bien choisir à chaque instant la dose et le temps de contact nécessaires à une bonne assurance qualité de l'eau produite avec le minimum de sous-produits et une désinfection totale. L'examen de la littérature ou des différentes pratiques montre une grande diversité de réalisations prenant en général des marges de manœuvre de doses ou de temps de contact afin de se prémunir contre tout risque à court terme.

D'autre part, pour obtenir une présence effective de désinfectant dans la majorité des branches des réseaux et compte tenu de la demande en chlore de l'eau produite, la post-chloration n'est pas négligeable et parfois renforcée par des postes de rechloration en réseau. Cette consommation de chlore est due à la matière organique dissoute tant carbonée qu'azotée.

L'ennemi principal du chlore se présente sous une forme diffuse encore mal analysée que l'on appelle la matière organique dissoute (MOD) composée entre autres d'acides aminés, de protéines, d'acides humiques, de composés biodégradables ou réfractaires.

Après les paramètres vitaux tels que toxiques ou microorganismes pathogènes, la MOD est véritablement l'objectif à abattre dans les filières de potabilisation. Des filières biologiques ont ainsi été mis en œuvre dans lesquelles la suppression de la préchloration et l'élimination régulière de la MOD s'effectuent de manière naturelle dans les étapes biologiques de filtration sur sable ou sur contacteurs à charbon actif en grain (**Bouillot et al. 1991**). Il est ainsi possible de réduire considérablement la demande en chlore de l'eau simultanément au carbone organique dissous biodégradable (CODB). La chloration n'apparaît alors plus qu'en faible dose en fin de filière non pas pour assurer la désinfection mais pour être utilisée dans le réseau.

L'ozonation, les rayonnements UV ou les membranes sont des désinfectants qu'il ne faut pas négliger et qui permettent de désinfecter sans désagréments mais sans obtenir de résiduel dans les réseaux.

Si l'on admet que la chloration puisse être supprimée en usine en présence d'une eau d'une grande qualité. Il devient délicat de supposer un réseau de grande ville sans désinfectant résiduel. Malheureusement la chloration en réseau n'est pas un rempart pour maintenir la qualité d'une eau imparfaitement traitée en usine.

La solution pour la protection des réseaux réside soit dans l'augmentation des doses de chlore avec les inconvénients qui en découlent ou dans la rupture de la chaîne alimentaire par la réduction du CODB dans l'eau produite (**Levi et al.,1992**).

I.4.2 Les nouveaux procédés de désinfection

La recherche du traitement de l'eau sans chlore s'est développée au fur et à mesure de la mise en place des outils et des stratégies permettant d'obtenir une qualité d'eau produite qui limite les sous-produits de chloration et assure le maintien de la qualité des réseaux. Le chlore génère des sous-produits par interaction avec la matière organique dissoute et n'est pas dénué de risques sanitaires. La stabilité de l'eau dans les réseaux ne peut être assurée, qu'en présence d'un fort résiduel de chlore, si la quantité de carbone organique dissous biodégradable (CODB) de l'eau traitée est élevée. Il a été démontré que les réseaux alimentés en eau sans CODB et sans chlore sont saints (**Levi et al., 1992**). C'est pourquoi les techniques nouvelles telles que les bioréacteurs, les oxydations poussées ou les membranes sont développées dans le but de réduire la matière organique dissoute et plus particulièrement le CODB et permettre d'améliorer les ensembles homogènes que constituent les filières de traitement et leurs réseaux.

L'industrie de l'eau potable, plus que toute autre, doit se soumettre à des contraintes de production qualitatives et quantitatives, sans aucune interruption ou défaillance. Il faut donc, avec une matière première de qualité variable et souvent médiocre, produire sans cesse des volumes gigantesques répondant à de strictes normes de qualité et distribuer le produit fini au sein de chaque foyer.

- *Les nouveaux outils en développement*

L'objectif de l'eau sans chlore : réduire la MOD et plus particulièrement le CODB. Cette action permet aussi de réduire la demande en chlore permettant de diffuser plus loin et plus facilement le chlore dans le réseau.

Les principaux outils sont les suivants :

➤ *Contacteurs biologiques à charbon actif*

De nombreux travaux menés sur ce thème ont déjà permis de construire des contacteurs permettant de réduire le CODB dans de grandes proportions tout en réduisant le génie civil nécessaire. Les bactéries se développent naturellement sur le support microporeux et biodégradable le CODB de l'effluent tout au long de la colonne de filtration. En période chaude, une stratification s'observe tant au niveau de la biomasse que de l'élimination carbonée. De nouvelles générations de ces bioréacteurs sont à l'étude afin d'obtenir, non pas une élimination totale du CODB qui n'est pas nécessaire, mais une réduction à des valeurs très faibles qui ont été évaluées comme compatibles avec une limitation de la croissance bactérienne dans les réseaux (**Servais et al., 1991**).

➤ *Ozonation catalytique*

L'ozonation permet de transformer le carbone organique réfractaire en carbone organique biodégradable. Cette conversion exige alors le passage sur des supports biologiques afin que la biodégradation se réalise. Une oxydation plus poussée de la MOD par l'ozone pourrait conduire à la minéralisation du COD et à sa disparition. Les travaux portant sur l'utilisation couplée de l'ozone et d'un catalyseur au titane permettent d'envisager cette oxydation puissante. Ainsi, il a été obtenu une réelle élimination de COT sur une eau par simple passage sur des pilotes d'ozonation catalytiques (**Paillard et al., 1991**).

➤ *Traitement par les membranes*

A partir d'une certaine microporosité, les membranes sont à même de permettre, sous réserve d'une pression assez élevée, une réduction considérable du carbone organique dissous et plus particulièrement du CODB. Les résultats obtenus sur une filière pilote alimentée en eau de surface ont montré que le CODB est éliminé à 100% et le COD autour de 80% pendant que l'eau est totalement stérilisée. L'obtention de cette qualité d'eau pure, qui doit rester parfaitement compatible avec

les normes de potabilité ne peut se faire qu'avec des membranes dont la porosité se situe au-delà de l'ultrafiltration (Levi et al., 1992).

I.4.2.1 Les techniques à membranes

I.4.2.1.1 Définitions

Les techniques à membranes (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle) sont des procédés physiques de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes permselectives sous l'action d'un gradient de pression. En effet, ce sont des procédés de filtration en milieu liquide qui utilisent des membranes dont les diamètres de pores (figure I.2) diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration puis à la nanofiltration et enfin à l'osmose inverse (Maurel, 1993).

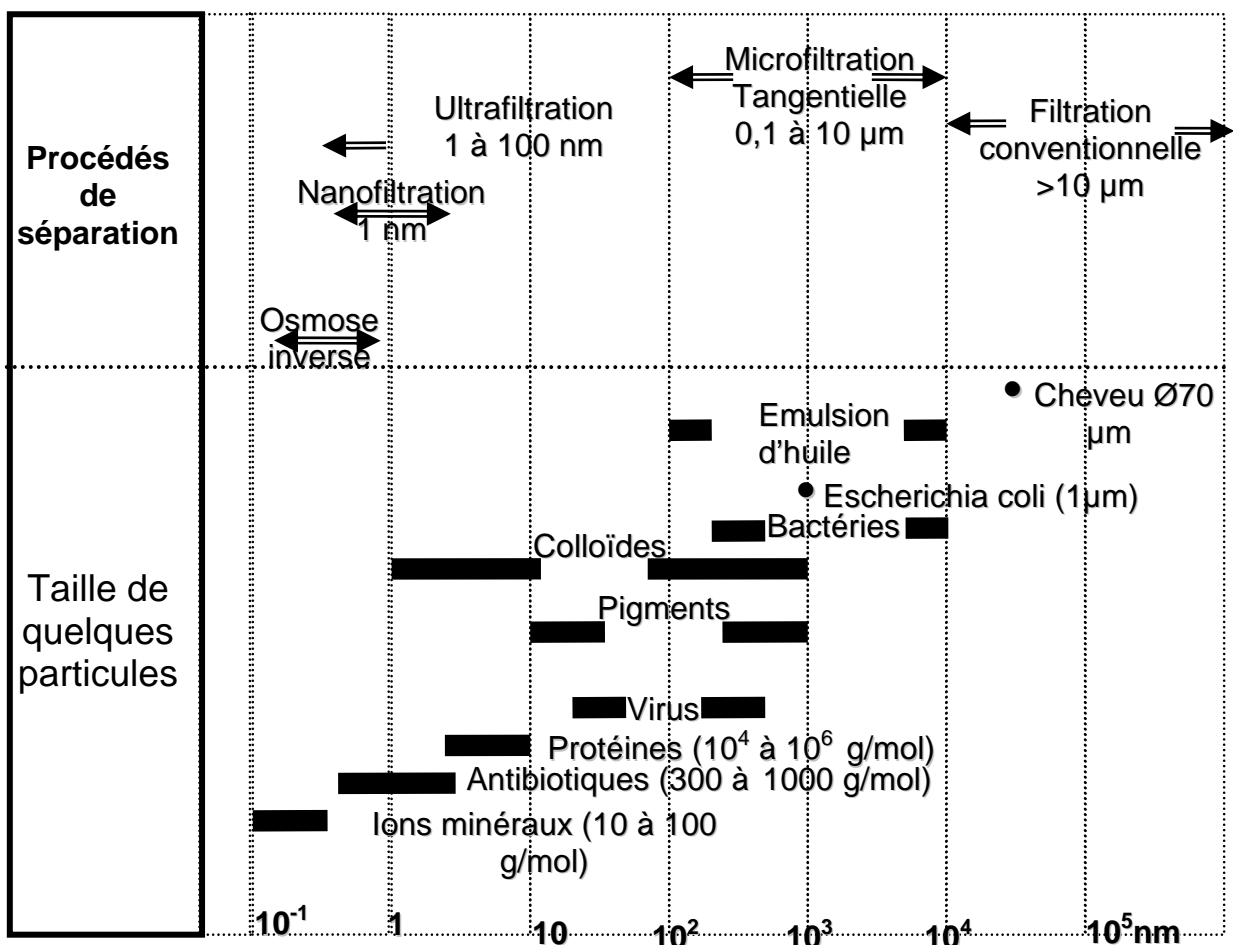


Fig.I.2 : Domaines d'application des techniques à membranes (Maurel, 1993)

- **L'ultrafiltration**

Elle utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. Elle fonctionne en phase liquide homogène. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Les applications sont nombreuses telles que :

- la concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés) ;
- l'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usages domestique, industriel, agricole ou médical (**Maurel, 1993**).

- **La microfiltration tangentielle**

C'est un procédé de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Ce procédé permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenus par complexation, précipitation ou floculation.

Pour minimiser les phénomènes de colmatage et éviter que des particules solides pénètrent dans les pores des membranes, on a souvent intérêt à utiliser des membranes d'ultrafiltration pour effectuer une opération de microfiltration. Inversement, une membrane de microfiltration peut devenir une membrane d'ultrafiltration (1 à 100 nm) ou même d'osmose inverse (en dessous de 1nm) par suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine (membrane dynamique) (**Maurel, 1993**).

➤ *L'écoulement tangentiel. Le Taux de conversion*

Les techniques séparatives à membranes sont des procédés physiques de séparation qui utilisent les propriétés de tamisage moléculaire d'une membrane poreuse balayée par le liquide contenant les constituants à séparer.

Lors d'une filtration classique, la suspension à traiter est amenée perpendiculairement au média filtrant : une accumulation de matières se produit formant une couche qui diminue la porosité et, par là même, le débit de filtration.

Dans le cas des techniques à membranes, l'écoulement du fluide à filtrer est continu et tangentiel. La solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes :

- une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_p) ;
- une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée concentrat ou rétentat (débit Q_c), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane telle que :

$$Q_0 = Q_p + Q_c \quad (1.6)$$

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0} \quad (1.7)$$

Le flux valorisé est, selon le cas, le perméat ou le concentrat.

L'écoulement tangentiel permet d'éviter, autant que faire se peut, l'accumulation continue sur la membrane des espèces (particules, molécules, ions) retenues par cette dernière (**Maurel, 1993**).

➤ *La sélectivité ou le taux de rejet de la membrane*

Elle est en général définie par le taux de rejet de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est capable de retenir.

$$Tr = \frac{C_0 - C_p}{C_0} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (1.8)$$

C_0 =concentration de l'espèce à retenir dans la solution.

C_p =concentration de la même espèce dans le perméat.

Dans le cas de l'osmose inverse, le soluté est souvent le chlorure de sodium (NaCl), compte tenu du fait que la déminéralisation des eaux est l'application la plus importante. On trouve ainsi couramment des membranes d'osmose inverse qui ont été développées soit pour le dessalement de l'eau de mer et qui ont un taux de rejet au chlorure de sodium de 99% environ, soit pour le dessalement des eaux saumâtres et qui ont un taux de rejet au NaCl de 96% et cela dans des conditions opératoires déterminées (pression, température, taux de conversion,...).

Pour l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est en général caractérisée par le seuil de coupure qui peut être défini comme étant la masse molaire M (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale de l'ordre de 90% d'une macromolécule déterminée. Cette notion est spécifique à l'ultrafiltration, elle n'a pas de sens en osmose inverse dans la mesure où des entités chimiques de même taille peuvent avoir, dans les mêmes conditions opératoires, des taux de rejet très différents. Elle n'a pas non plus de sens en microfiltration malgré une certaine analogie sur le plan des mécanismes, les espèces retenues (micro-organismes, boues) ne pouvant être définies ni par une masse molaire ni par une taille en dehors d'un diamètre apparent ou équivalent.

Quant à la microfiltration tangentielle, et compte tenu de la remarque ci-dessus, le taux de rejet de la membrane est en général caractérisé par son diamètre de pore (**Maurel, 1993**).

❖ Mécanismes de transfert

Plusieurs théories ont été avancées pour décrire les transferts de matière à travers les membranes semi-perméables et expliquer le mécanisme de la sélectivité des membranes. Les modèles les plus connus sont :

- Le modèle de type « solubilisation-diffusion » qui s'applique relativement bien aux membranes d'osmose inverse ;
- le modèle basé sur la notion de « capillaires » qui, en fonction de leurs dimensions, arrêtent ou laissent passer certaines molécules ou particules ; ce modèle s'applique relativement bien aux membranes de microfiltration et, avec certaines réserves, aux membranes d'ultrafiltration ;

- le modèle de type phénoménologique ou « boîte noire » de **Kedem et Katchalsky**, qui est très général et s'applique aussi bien à l'osmose inverse qu'à l'ultrafiltration.

Pour notre étude, nous détaillerons seulement le modèle de type capillaire.

- *Mécanisme du type capillaire*

Cette théorie consiste à considérer les membranes comme un milieu poreux constitué d'une multitude de capillaires ; dans ce cas, le taux de rejet et la perméabilité peuvent être déterminées à partir du diamètre de pore, du nombre de pores et de leur courbe de distribution.

Le flux de solvant à travers une telle membrane peut être déterminé par la loi de **Poiseuille** :

$$J_v = \frac{N \times \pi \times d^4}{128\mu} \times \frac{\Delta P}{z} \quad (1.9)$$

J_v : débit volumique de solvant par unité de surface de membrane ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

d : diamètre de pore (m).

μ : viscosité dynamique du solvant (Pa.s).

ΔP : différence de pression (Pa).

z : épaisseur effective de la membrane (m).

N : nombre de pores par unité de surface de membrane (m^{-2}).

Le nombre de pores par unité de surface peut être relié à la porosité par la relation :

$$N = 4\xi / \pi d^2 \tau \quad (1.10)$$

ξ = porosité de la membrane (rapport du volume total des pores de la membrane à son volume apparent).

τ = facteur de tortuosité (rapport de la longueur moyenne d'un pore à l'épaisseur de la membrane), d'où :

$$J_v = \xi d^2 \Delta P / 32 \mu \tau z \quad (1.11)$$

- *Sélectivité ou taux de rejet des membranes microporeuses : cas de l'ultrafiltration*

Une membrane d'ultrafiltration est caractérisée, du point de vue sélectivité, par la courbe de rétention $Tr=f(M)$. La position et l'allure de la courbe de rétention dépendent des caractéristiques de la membrane telles que l'homogénéité de la répartition des diamètres de pore ainsi que de variables externes telles que la vitesse de circulation et la pression de fonctionnement.

Le taux de rejet des membranes microporeuses, telles que celles d'ultrafiltration et de microfiltration, résulte d'un « effet tamis », c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir. Les molécules ou particules plus petites que les pores ne sont pas retenues : leur taux de rétention est nul.

En première approximation, on peut utiliser la relation qui donne le diamètre de **Stokes** d_s (nm) de l'espèce à retenir en fonction de sa masse molaire M (g/mol) :

$$d_s = 0,076 M^{0,4} \quad (I.12)$$

A l'effet tamis, s'ajoute un effet d'exclusion stérique traduisant l'impossibilité pour une molécule d'approcher la paroi d'un pore de la membrane à une distance inférieure à son rayon ($d_s/2$).

La relation de **Ferry** rend compte de cet effet :

$$Tr = [1 - (1 - \Phi^2)]^2 \quad (I.13)$$

avec $\Phi = d_s/d$ et d diamètre de pore.

- *Influence de la pression sur le taux de rejet des membranes d'ultrafiltration*

Puisque la sélectivité est déterminée uniquement par les dimensions moléculaires du soluté et les dimensions de pore de la membrane, le taux de rejet devrait être indépendant de la pression appliquée, ce qui caractérise les membranes du type capillaire et les différencie des membranes du type diffusionnel.

Toutefois, certaines membranes du type capillaire ont des taux de rejet qui diminuent lorsque la pression appliquée augmente, ce qui peut s'expliquer par une déformation élastique de la membrane avec augmentation du rayon de pore, ou bien par une déformation des molécules de soluté qui peuvent alors passer travers des pores plus petits (**Maurel, 1993**).

❖ Phénomène de polarisation

Les membranes utilisées pour effectuer des séparations à l'échelle moléculaire ou particulaire, auront une accumulation progressive des espèces (molécules ou particules) arrêtées à la surface de la membrane. C'est le phénomène de polarisation de concentration.

Si l'on appelle C_m la concentration du soluté arrêté près de la membrane et C_o la concentration moyenne du soluté dans la solution, le facteur de polarisation est défini par la relation :

$$\gamma = C_m / C_o \quad (I.14)$$

La polarisation est un phénomène réversible qui disparaît si le gradient de transfert est annulé.

Le phénomène de polarisation a pour conséquences :

- Une diminution du flux de perméat, due à la résistance supplémentaire à la filtration provenant des dépôts résultant d'une augmentation de la concentration.
- Une variation de la sélectivité.

Une augmentation de la concentration près de la membrane peut se traduire soit par une augmentation de la concentration dans le perméat, soit par une diminution lorsqu'il y'a dépôt et que celui-ci joue le rôle d'une deuxième membrane.

- Un colmatage dû à des formations de gel.

Des phénomènes secondaires peuvent se produire lorsque la concentration C_m atteint certaines valeurs. Dans le cas de l'ultrafiltration, la concentration en macromolécules à la surface de la membrane peut atteindre la concentration de gel C_g à partir de laquelle le soluté est sous forme quasi solide (**Maurel, 1993**).

❖ Phénomènes du colmatage

C'est l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, excepté la compaction et la modification chimique. Ce sont des phénomènes physiques, chimiques, biologiques, se produisant à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux, dont la conséquence est une obstruction des pores entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.

En l'absence de colmatage, pour une solution dépourvue de soluté susceptible d'être retenu par la membrane, le débit volumique de perméat J ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) peut se mettre sous la forme :

$$J = (\Delta P - \Delta \Pi) / \mu R_m \quad (I.15)$$

Avec ΔP (Pa) différence de pression de part et d'autre de la membrane,

$\Delta \Pi$ (Pa) différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane,

μ (Pa.s) viscosité dynamique du perméat,

R_m (m^{-1}) résistance hydraulique de la membrane.

Lorsque la membrane se colmate, une résistance supplémentaire R_s s'ajoute à la résistance de la membrane R_m :

$$J = (\Delta P - \Delta \Pi) / \mu (R_m + R_s) \quad (I.16)$$

Le terme R_s inclut les résistances dues à l'adsorption R_a , au dépôt irréversible ou réversible R_d , à la couche limite de polarisation R_{lim} :

$$R_s = R_a + R_d + R_{lim} \quad (I.17)$$

➤ *Mécanismes du colmatage*

Le colmatage d'une membrane peut résulter :

- d'une obstruction des pores à l'intérieur même de la membrane (colmatage en profondeur), qui se rencontre surtout en ultrafiltration et en microfiltration,
- de phénomènes d'adsorption à la surface des membranes microporeuses telles que l'ultrafiltration ou la microfiltration.

L'adsorption membranaire peut être déterminée à l'aide des isothermes d'adsorption obtenues en régime statique, sans perméation de paroi. Ces isothermes suivent, en général, la loi de **Freundlich** :

$$\lg(x/m) = \lg Cte + (1/n) \lg C \quad (I.18)$$

avec x quantité adsorbée, m quantité d'adsorbant, C concentration du soluté, (1/n) compris entre 0,2 et 0,7.

- de dépôt de matières par convection. Le flux de matière apportée à la paroi de la membrane par convection doit être éliminé en permanence par la contrainte de cisaillement à la paroi, c'est-à-dire par la force exercée par le fluide en écoulement tangentiel sur un élément de surface de la membrane.

❖ **Performances et sélectivité**

➤ *Densité de flux volumique ou débit spécifique*

Pour une sélectivité donnée, le débit volumique par unité de surface (ou densité de flux volumique) doit être le plus élevé possible de manière à minimiser la surface de filtration à mettre en œuvre et, par là même, l'investissement.

En pratique, les débits spécifiques augmentent lorsque l'on passe de l'osmose inverse à la microfiltration bien que les gradients de transfert diminuent à cause des phénomènes de polarisation (tableau I.6).

Tableau I.6 : Débit volumique spécifique des différentes techniques à membranes

	Perméabilité A $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$	Pression appliquée ΔP (10^5 Pa ou bar)	Pression efficace $\Delta P - \Delta \Pi$ (10^5 Pa ou bar)	Débit volumique spécifique $J=A (\Delta P - \Delta \Pi)$ $L.h^{-1}.m^{-2}$
Osmose inverse	0,5 à 1,5	30 à 80	20 à 40	10 à 60
Nanofiltration	2,5 à 5	10 à 40	20	50 à 100
Ultrafiltration	50 à 100	1 à 5	1 à 5	50 à 500
Microfiltration	300 à 1500	0,5 à 1,0	0,5 à 1,0	150 à 1500

➤ *Sélectivité*

En général, la sélectivité des techniques à membranes n'est pas parfaite, sauf dans certains cas en microfiltration et en ultrafiltration, et cela pour plusieurs raisons :

- pour les membranes denses, le mécanisme de transfert étant de type « solubilisation-diffusion », on constate presque toujours une diffusion de l'espèce retenue ;
- pour les membranes microporeuses, le mécanisme de transfert étant de type capillaire, le taux de rejet peut être égal a priori à l'unité, dans la mesure où la dimension de la particule ou de la molécule est très grande par rapport au diamètre des pores de la membrane. Toutefois, il faut tenir compte d'une déformation possible des molécules ou des particules ainsi que d'une éventuelle hétérogénéité des diamètres de pores de la membrane.

➤ *Influence de la température*

Lorsque la température augmente, le débit de perméat à travers une membrane d'osmose inverse, d'ultrafiltration ou de microfiltration augmente d'environ 3% par

degré Celsius, ce qui correspond approximativement à une augmentation inversement proportionnelle à celle de la viscosité du solvant (**Maurel, 1993**).

❖ Avantages et inconvénients

En pratique, les techniques à membranes se trouvent souvent en concurrence avec des procédés plus conventionnels (tableau I.7). Les avantages et inconvénients des techniques à membranes sont :

- Pour les avantages, elles opèrent à température ambiante en général. C'est une séparation physique et non chimique, sans changement de phase, ce qui permet d'être moins polluant et relativement plus économe en énergie. Elles peuvent fonctionner en continu et sont automatisables.
- Pour les inconvénients, elles subissent le colmatage qui nécessite des nettoyages périodiques. La sélectivité imparfaite des membranes. La durée de vie limitée des membranes. Circulation tangentielle du liquide à filtrer à des vitesses relativement élevées, ce qui augmente la consommation d'énergie.

Tableau I.7 : Comparaison des différentes techniques à membranes

	Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
Diamètre des pores (nm)	< 0,5	= 1	1 à 100	10 ² à 10 ⁴
Espèces retenues	Sels	Petites molécules (M > 300 g/mol)	Macromolécules, colloïdes	Particules colloïdes
Mécanisme et transfert	Solubilisation Diffusion	Solubilisation Diffusion + capillaire	Capillaire	capillaire
Rôle de la pression osmotique	Importante ^(****)	Moyenne	Faible	Négligeable
Pression appliquée (en 10 ⁵ Pa ou bar)	30 à 80	10 à 40	2 à 10	0,2 à 2
Débits volumiques spécifiques ^(**) (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	10 à 60	50 à 100	50 à 500	150 à 1500
Procédés concurrents	Evaporation Electrodialyse Echange d'ions	Echange d'ions chromatographie	Précipitation chimique chromatographie sur gel dialyse	Centrifugation filtration sur diatomées

^(*) Notion assez théorique puisque le mécanisme de transfert est de type diffusionnel

^(**) Les valeurs données n'ont rien d'absolu.

^(****) $\Pi = 25$ bar pour l'eau de mer.

I.4.2.1.2 Applications

Les techniques séparatives par membranes ont été appliquées comme procédé de désinfection.

L'élimination des micro-organismes par les membranes est indépendante de la qualité de la ressource et n'est fonction que du seuil de coupure absolu de la membrane et de la conception du module avec lequel elle est mise en œuvre, ce qui assure à ce procédé une efficacité constante.

(Mandra et al., 1995) ont comparé les performances de 5 membranes (tableau I.9) en tant que procédé de clarification et de désinfection : deux membranes organiques fibres creuses de microfiltration et d'ultrafiltration de seuil de coupure respectifs 0,2 μm et 0,01 μm , deux membranes céramiques de microfiltration et d'ultrafiltration (seuil de coupure de 0,2 μm et 0,005 μm) et une membrane d'osmose inverse spirale.

Tableau I.9 : Caractéristiques des membranes

Membranes	Type	Seuil de coupure*	Constitution	Structure	Surface filtrante module	Fonctionnement de l'étude
1	Ultrafiltration	0,01 μm	Organique	Fibre creuse Peau interne	7,2 m ² ou 50 m ²	Frontal ou tangentiel
2	Microfiltration	0,2 μm	Organique	Fibre creuse Peau externe	1 m ²	Frontal
3	Microfiltration	0,2 μm	Céramique	Tubulaire Peau interne	1 m ²	Tangentiel
4	Ultrafiltration	0,005 μm				
5	Osmose inverse	(< 1 nm)	Composite	Spirale	2 m ²	Tangentiel

* défini par le fabricant

Chacune de ces membranes est efficace en tant que procédé de clarification pour éliminer les particules et plus fiable qu'une étape de clarification

conventionnelle. De plus, elles possèdent toutes de réelles propriétés de désinfection mais certaines, telles que les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration céramiques testées, ainsi que celles d'osmose inverse sont moins performantes que ce que laissait présager leur seuil de coupure, du fait de problèmes de structure ou d'étanchéité. Des 5 membranes testées, seule la membrane d'ultrafiltration organique assure une totale élimination des micro-organismes, y compris des virus. (tableaux I.10 et I.11) (Mandra et al., 1995).

Tableau I.10 : Elimination des kystes de protozoaires. Concentrations moyennes dans les ressources et le perméat
() : Nombre d'analyses effectués

Ressource	Micro-organismes	EB	UF Organique	MF Céramique	MF Organique
Eau du réseau	Giardia (nb/l)	5.10^3	0 (2)		
Eau de surface	Giardia (nb/l)	380	0 (8)	0 (2)	0 (5)
	Cryptosporidium (nb/l)	230	0 (7)	0 (2)	0 (5)

Tableau I.11 : Efficacité désinfectante comparée de l'UF et de la chloration dans le cas d'un défaut d'intégrité

		Kystes de Giardia	Oocystes de Cryptosporidium	Entérovirus
Concentration dans l'eau d'alimentation (nb/l)		$1,1.10^5$	$7,1.10^4$	3.10^6
Concentration dans le perméat d'ultrafiltration (nb/l)	Ultrafiltration Module intègre	< 1 (> 5 log)	< 1 (> 4,8 log)	< 1 (> 6,5 log)
	Module UF 1 fibre/15000 cassée	$1,6.10^2$ (2,8 log)	$3,6.10^1$ (3,3 log)	$6,3.10^3$ (2,7 log)
Efficacité d'une chloration pour CT de 10 à 20 mg.mn/l, à 5°C et pH = 6 à 7		2 log	< 0,5 log	2 log (1) > 4 log (2)

(1) d'après **Bosch, 1989**

(2) d'après **Hoff, 1987**

Les micro-organismes pathogènes à transmission hydrique constituent un risque potentiel important sur le plan de la santé publique. Les normes de potabilité française (voir annexes) imposent, dans l'eau distribuée, l'absence permanente de coliformes thermotolérants et de streptocoques fécaux et, pour 95% des analyses, de coliformes totaux. L'élimination des micro-organismes constitue donc un objectif essentiel d'une chaîne de traitement d'eau potable.

Dans la mesure où cet objectif n'est pas assuré avec une totale fiabilité par les procédés de traitement conventionnels (coagulation, décantation, filtration), ceux-ci doivent être complétés par un procédé de désinfection, dont l'efficacité est fonction de la concentration initiale en micro-organismes, de la dose de désinfectant, de la qualité de l'eau traitée, du temps de contact du désinfectant et de l'hydraulique du contacteur qui sont autant de paramètres qui limitent la fiabilité du procédé.

Par contre, dans le cas de la filtration sur membrane, l'élimination des micro-organismes est assurée par un procédé de séparation physique dont l'efficacité est indépendante de la qualité de l'eau brute et est uniquement fonction de la taille des pores de la membrane et de la configuration du module. La filtration sur membranes d'ultrafiltration et de microfiltration est utilisée comme procédé de clarification et, pour certaines, de désinfection physique dans 40 usines de production d'eau potable dans le monde, ce qui représente une capacité totale de plus de 100000 m³/j. Il existe en outre de l'ordre de 2500 installations d'osmose inverse et de nanofiltration dans le monde, ce qui représente une capacité de 4 millions m³/j. La plupart ont comme objectif le dessalement et l'adoucissement d'eaux très chargées en minéraux, ce n'est que très récemment que ces technologies sont envisagées comme procédé d'élimination de la matière organique et des micro-organismes, notamment en traitement d'eau de surface.

En conclusion, l'utilisation des procédés membranaires pour la clarification et la désinfection des eaux potables est une technique émergente dont les premières applications industrielles sont apparues dans la deuxième moitié de la décennie 1980.

Aujourd'hui, ces techniques doivent être considérées comme une véritable alternative aux traitements plus conventionnels de clarification physico-chimique et de désinfection chimique (comme la chloration par exemple) (**Anselme et al. 1992**).

II.1 GENERALITES

L'utilisation massive des eaux à des fins domestiques, industrielles et agricoles entraîne des pollutions de plus en plus complexes, rendant difficile le traitement de ces eaux de rejets. Ces nuisances nous amènent à chercher les procédés les plus adéquats afin de réduire la charge polluante voire l'éliminer avec une efficacité maximale tant du point de vue de la rentabilité de l'opération que de celui de son coût économique.

II.2 CARACTERISTIQUES DES EAUX DE REJETS

La variation quasi illimitée des espèces présentes dans ces eaux de rejets en fonction de la provenance de la source de pollution, ne permet pas d'établir une composition générale de ces eaux sans étudier le problème de manière spécifique en fonction du type de la pollution produite.

Cependant, à titre d'illustration de notre étude, et tenant compte de cette diversité des eaux de rejets, nous présenterons les caractéristiques des eaux de rejets domestiques (**Gomella et Guerrée, 1978**) et de celles qui font l'objet de notre étude, c'est-à-dire le cas des eaux de rejet d'huilerie d'olive (ERHO) (**Andreozzi et al., 1998; Mameri et al., 2000**).

II.2.1 Cas des eaux de rejet domestique

Elles contiennent des matières minérales et organiques (**Gomella et Guerrée, 1978**) sous diverses formes : en suspension, colloïdes et molécules ; ainsi que des bactéries et virus (tableau II.1).

Tableau II.1 : Composition d'une eau de rejet domestique

Etat (mg/l)	Minérales	Organiques	Totales
MES	25	65	90
Matières dissoutes	80*	80	160
Total	105*	145**	250

* : Valeurs pouvant varier fortement en fonction de la minéralisation initiale de l'eau alimentant le foyer domestique.

** : Dont 40 % de matières azotées, 50 % de glucides et 10 % de graisses.

II.2.2 Cas des eaux de rejet d'huilerie d'olive

Elles proviennent du lavage des olives destinées à la production d'huile d'olive dans des usines de types traditionnelles ou modernes. C'est ainsi que de nombreuses études et analyses (**Andreozzi et al., 1998; Mameri et al., 2000**) ont donné la composition suivante (tableau II.2) :

Tableau II.2 : Composition d'une eau de rejet d'huilerie d'olive

Paramètre	Valeur moyenne
pH	4,3
DCO (mg O ₂ /l)	32000
Huile et graisse (mg/l)	954
MES (mg/l)	30000
Conductivité (10 ⁻³ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	10

II.3 LES PARAMETRES DE QUALITE DES EAUX DE REJETS

L'appréciation globale de la qualité d'une eau de rejet est basée sur le suivi des paramètres (**Gomella et Guerrée, 1983**) suivants :

- Poids et volume de matières en suspension, en séparant les matières décantables et les autres;
- poids des matières en solution;
- répartition des matières en organiques et minérales;
- demande biochimique en oxygène (DBO);
- demande chimique en oxygène (DCO);
- toxicité.

II.3.1 Définitions

- La DBO représente la quantité d'oxygène consommée lors de l'oxydation des composés du carbone par voie biologique à la température de 20 °C dans l'obscurité. Par convention, les mesures de DBO sont limitées durant les cinq premiers jours. Elle évalue la teneur en matières organiques biodégradables, exprimée en mg O₂/l.

- La DCO représente la quantité d'oxygène consommée par les matières réductrices contenues dans l'effluent. L'oxydant utilisé est le bichromate de potassium en milieu sulfurique à ébullition pendant deux heures. Elle évalue la teneur en matières organiques totales, biodégradables ou non et s'exprime en mg O₂/l.

- La toxicité, par le biais du test équitox permet de montrer la présence dans l'eau de substances inhibitrices de l'action biologique.

C'est une notion très générale et dépend de nombreux facteurs (microorganisme, poisson, homme, l'âge de l'individu, etc.) qu'il faudrait préciser. Certains toxiques peuvent empêcher la biodégradation des eaux de rejets ou la minéralisation biologique des boues.

- Comme la DCO, le carbone organique total (COT) permet d'estimer la quantité totale de matières organiques présentes dans l'eau. Elle se mesure à l'aide d'un appareil d'oxydation.

- Les produits azotés peuvent être décelés sous forme organique ou minérale (ammoniaque, nitrites, nitrates). La teneur en azote organique et ammoniaque est donnée par la mesure de l'azote Kjeldahl total.

Pour le cas des effluents domestiques, les teneurs respectives sont de :

8 à 40 mg/l de N d'azote organique, 12 à 50 mg/l de N d'ammoniaque et des traces de nitrates et nitrites.

- Dans les effluents bruts, le phosphore est sous forme organique et inorganique avec les teneurs de 2 à 5 mg/l de P pour le phosphore organique, et de 4 à 15 mg/l de P pour le phosphore minéral.

Le phosphore est essentiel pour le déroulement des activités biologiques. Pour cela, il est important de connaître la teneur en orthophosphates qui sont directement assimilables dans les processus biologiques.

Le déroulement des processus aérobies exige la présence minimale d'azote et de phosphore dans le milieu nutritif. Les teneurs minimales sont de 5% pour l'azote et de 1% pour le phosphore par rapport à la DBO. C'est toujours le cas des effluents domestiques mais ce n'est pas le cas des autres effluents industriels.

II.3.2 Germes pathogènes et virus

La présence de ces organismes vivants a été constatée en particulier dans les effluents urbains (tableau II.3) : bactéries, microchampignons, protozoaires, etc. ainsi que des virus (**Bechac et al, 1984**).

L'activité biologique due à la présence de ces organismes vivants permet d'envisager un traitement biologique de l'effluent, en favorisant à l'aide de techniques appropriées, le développement des germes utiles au détriment des autres qui présentent un danger potentiel pour l'hygiène.

Tableau II.3 : Composition d'un effluent urbain

Germes	Valeur moyenne / 100 ml
Coliformes totaux	180.10 ⁶
Coliformes fécaux	40.10 ⁶
Streptocoques fécaux	4.10 ⁶

En ce qui concerne les pathogènes, le nombre moyen de particules virales serait de 10³ dans 100 ml, celui des salmonelles de l'ordre de 10², avec de très larges variations selon l'état sanitaire de la collectivité : un certain nombre d'échantillons peut en effet se révéler négatif pour ces derniers germes.

II.4 LES DIFFERENTS TRAITEMENTS DES EAUX DE REJETS

Parmi les différentes étapes de traitement utilisées dans le traitement de ces eaux, nous citerons en particulier l'étape de désinfection complémentaire par différents procédés : physico-chimiques, biologiques, à membranes et photochimiques.

II.4.1 L'ozone

L'ozone est utilisé en désinfection des eaux usées, notamment aux Etats Unis. Il permet l'amélioration de la qualité physico-chimique de l'effluent lors du traitement. L'activité bactéricide et virulicide est très bonne.

En solution aqueuse, l'ozone réagit instantanément avec les composés minéraux réducteurs, tels le fer ferreux, le manganèse, les nitrites... Il ne réagit pas avec l'ammoniaque aux pH usuels des eaux usées domestiques. L'action de l'ozone sur les matières organiques est également rapide et poussée (**Langlais et al., 1992**).

Les propriétés oxydantes de l'ozone font que la désinfection d'un effluent urbain par ozonation s'accompagne d'une amélioration sensible de la qualité de cet effluent urbain. Il est possible d'observer des abattements de la DCO et de la DBO de l'ordre de 20%. La couleur est également éliminée à 90%, et l'effluent est réoxygéné.

L'ozone étant très actif vis-à-vis de la matière organique, les taux de traitement à mettre en œuvre lors de l'ozonation des eaux usées dépendent de la qualité physico-chimique de l'effluent à désinfecter.

L'ozone est reconnu pour son très large spectre germicide : Les virus (**Evison, 1978 ; Harakeh et Butler, 1985**), les bactéries et les protozoaires sont sensibles à l'action de l'ozone (tableau II.4). Les virus montrent une plus grande sensibilité à l'ozone qu'au chlore et il en est de même de certains protozoaires parasites plus particulièrement étudiés dans le cadre de la désinfection des eaux potables (**Perrine et al., 1990**) : *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium* et les amibes des genres *Acanthamoeba* et *Naegleria*.

Des tests de toxicité effectués sur des poissons, des crustacés et des algues n'ont pas permis de mettre en évidence l'induction d'une quelconque toxicité (**Langlais, 1988**).

Tableau II.4 : Exemple de désinfection par l'ozone des eaux usées épurées à Saint Michel en Grèves (France). Le taux de traitement est de 10 mg/l d'ozone. Le résiduel d'ozone est de 0,1 mg/l

	Amont ozone	Aval ozone	Abattement
Coli. Totaux	$2,9 \cdot 10^5$	45	3,8 unités log.
Coli. Thermotolérants	$1,3 \cdot 10^5$	7	4,2 unités log.
DCO (mg O ₂ /l)	50	40	20%
MES (mg/l)	9	7	20%
NO ₂ mg/l)	0,06	< 0,005	> 90%
Couleur (mg Pt.Co/l)	60	6	90%

II.4.2 L'acide peracétique

Ce désinfectant présente différentes caractéristiques favorables à son utilisation en désinfection d'eaux usées; son potentiel bactéricide est reconnu et utilisé en industrie. Il ne forme pas de sous-produit toxique rémanent et les produits de décomposition sont biodégradables.

L'acide peracétique (APA) est un mélange d'acide acétique et de peroxyde d'hydrogène. C'est un désinfectant principalement utilisé en industrie agro-alimentaire. Il est commercialisé à différentes concentrations (généralement 10% d'APA). Son activité désinfectante est basée sur la libération d'oxygène actif. Le produit de dégradation est l'acide acétique, composé parfaitement biodégradable.

Un des inconvénients majeurs de l'utilisation de l'APA en désinfection d'eaux usées est l'augmentation non négligeable de la DBO₅ et de la DCO qu'elle provoque (de 20 à 60%). L'APA n'augmente pas la toxicité des effluents sous réserve d'avoir un temps de contact suffisant et une disparition des résiduels d'acide peracétique et de peroxyde d'oxygène.

Différentes études de désinfection d'eaux usées par l'acide peracétique ont montré sa capacité à éliminer les germes témoins de contamination fécale. Une dose de 5 à 7 mg/l et un temps de contact supérieur à 10 minutes permettent d'abattre plus de 3 unités log de coliformes thermotolérants sur des effluents secondaires (**Langlais et Triballeau, 1992**). Sur les effluents bruts dégrillés, une dose de 20 mg/l n'est pas suffisante pour parvenir au même résultat (**Langlais et Triballeau, 1992**). L'efficacité virucide de l'acide peracétique est par contre nettement moins bonne sur les entérovirus : dans les conditions de traitement des effluents secondaires, l'abattement obtenu est inférieur à 1 unité log (**Lefevre et al., 1992**).

II.4.3 Le chlore et l'hypochlorite de sodium (Javel)

Le chlore peut être utilisé soit sous forme gazeuse, soit sous forme d'hypochlorite en phase gazeuse. C'est un puissant oxydant chimique qui peut conduire aux réactions suivantes :

- oxydation des espèces réduites,
- réactions d'addition avec certains composés organiques,
- action désinfectante sur la plupart des micro-organismes.

Son efficacité dépend de la dose utilisée, du temps de contact et des caractéristiques physico-chimiques de l'effluent. Avant d'exercer son action germicide, il va donc réagir rapidement avec certains composés pour donner des produits qui ne sont pas ou faiblement désinfectants. Cela peut entraîner une surconsommation de réactifs et la production de sous-produits indésirables. Les composés qui peuvent réagir sont par ordre réactionnel :

- les réducteurs minéraux et organiques tel que Fe, Mn, sulfures, nitrites, cyanures qui conduisent à la formation de produits sans action germicide.
- les composés organiques qui réagissent pour donner des haloformes, dérivés halogénés, formés à partir de cétones, polyphénols et acides humiques, dont certains pourraient être cancérigènes.
- les composés azotés minéraux et organiques tels que l'ammoniaque, les amines, les protéines pour former des chloramines au pouvoir germicide.

Ce n'est qu'ensuite que le chlore présent dans la solution sous forme de chlore libre pourra exercer son action biocide. On conçoit que la désinfection par le chlore sera

d'autant plus efficace qu'elle fera suite à un traitement complet et performant de l'élimination de la pollution organique et azotée.

En conséquence, plus le traitement sera poussé et moins il sera nécessaire d'utiliser des doses de chlore importantes pour réagir et conserver un résiduel suffisant en sortie seul garant de l'activité désinfectante.

La persistance de composés indésirables formés lors de la désinfection peut nécessiter un traitement de déchloration. Ce traitement met en œuvre un composé réducteur (bisulfite, anhydride sulfureux) qui élimine instantanément les composés chlorés.

Un traitement de déchloration entraîne un surcoût de 20 à 30% (**Audic, 1990**) mais permet de limiter considérablement l'effet toxique des sous-produits.

II.4.4 Le dioxyde de chlore

Le dioxyde de chlore est employé en désinfection des eaux usées réutilisées pour l'irrigation des zones maraîchères depuis une vingtaine d'années en Israël (**Narkis et al., 1988**). En France, il existe quelques applications de désinfection d'eaux usées dans les zones particulièrement sensibles (baignades, conchyliculture) (**Dernat et al., 1992**).

L'activité oxydante et le caractère radicalaire du dioxyde de chlore lui donnent d'excellentes propriétés virulicides et bactéricides dans une large place de pH. On pense que la réaction du ClO_2 avec les acides aminés vitaux est l'un des processus dominants de son action sur les bactéries et les virus (**Narkis et al., 1988**).

L'action du dioxyde de chlore été spécialement étudiée sur des effluents urbains (**Narkis et al., 1988 ; Dernat et al., 1992 ; Hoff et al., 1980**).

- les résultats montrent une bonne efficacité biocide sur les populations rencontrées en eaux résiduaires. Cette activité biocide sur les coliformes totaux, les coliformes totaux, les streptocoques, E.coli... est bien évidemment en relation directe avec le degré d'épuration de l'eau (**Narkis et al., 1988**).
- on n'observe pas de surconsommation en dioxyde de chlore due à la présence d'azote ammoniacal (**Narkis et al., 1988**).
- ClO_2 ne forme pas de THM (**Doré et al., 1990**) et n'oxyde pas les bromures susceptibles de former des bromates et des dérivés organiques bromés indésirables.

- Enfin, l'efficacité du dioxyde de chlore ne dépend pas du pH, ceci permet de traiter des effluents dont le pH est très élevé.

II.4.5 Les ferrates FeO_4^{2-}

C'est un réactif digne d'intérêt car la valence de 6 du fer confère à ce produit un pouvoir oxydant très important surtout aux très faibles pH. Les ferrates sont généralement décrits dans la littérature comme des puissants biocides dont l'action n'est cependant effective que pendant les premières minutes de traitement (**Waite, 1981**).

Des études comparatives avec d'autres antiseptiques largement utilisés en traitement des eaux, tels que le chlore, ont montré que les ferrates étaient tout aussi efficaces. *E.coli* est très rapidement détruite, même à des doses très faibles (2 à 10 ppm).

En complément, le fer participe à la coagulation et à l'élimination des phosphates. La capacité de coagulation des ferrates est étroitement liée à l'origine minérale ou organique des colloïdes en suspension dans les effluents à traiter. Les ions ferrates seraient de très bons agents de coagulation des matières minérales (5 ppm). Par contre, leur comportement serait médiocre sur des effluents organiques tels qu'on les rencontre dans les eaux résiduaires urbaines (**Waite, 1984**). Si l'on envisageait son utilisation pour la désinfection tertiaire des effluents, il serait nécessaire de prendre en compte l'augmentation de la concentration en fer et de la coloration de l'effluent.

II.4.6 Lagunage tertiaire

Technique d'épuration très répandue à travers le monde aussi bien dans les régions chaudes et tropicales que sous les climats froids, le lagunage total était utilisé dès le début du 20^{ème} siècle, aux Etats-Unis et représenté dès les années 40 dans les pays méditerranéens et la ceinture intertropicale (Inde, Afrique orientale et du sud, Australie, Brésil et Israël).

En Europe du nord, d'abord utilisé en traitement tertiaire dans les années 20 en Allemagne (1920 ; Munich ; 230 ha de plan d'eau), ce procédé ne fut utilisé en lagunage total qu'à partir des années 40 au Danemark, en Suède puis en Allemagne,

ce n'est que dans les années 60 que le lagunage apparaît en France, notamment sur le littoral languedocien (1964 ; le Grau du Roi ; 22 ha de plan d'eau). Couramment utilisée et implantée en milieu rural pour des petites collectivités, cette technique d'épuration proprement dite fait également l'objet d'importantes réalisations (Rochefort ; 32 ha de plan d'eau).

Cependant, le lagunage tertiaire reste encore aujourd'hui marginal (13% des installations de lagunage naturel en 1990) (**Santistevé, 1990**).

Contrairement aux autres procédés d'épuration tels que les boues activées, les biofiltres ou les lits bactériens dits « intensifs », le lagunage se distingue par son caractère « extensif ».

Le lagunage tertiaire, par opposition au lagunage total, primaire, secondaire, naturel ou aéré, est basé sur le même principe épuratoire, sa vocation étant de recevoir des effluents ayant au préalable subi un traitement autre que par lagunage (boues activées, lits bactériens...). Son rôle principal est la désinfection de l'eau traitée avant son rejet en milieux sensibles ou sa réutilisation. Ses nombreuses autres fonctions sont, soit d'affiner l'épuration, soit de remédier à d'éventuels dysfonctionnements sur la station, comme des fuites de boues, soit encore de protéger le milieu récepteur.

Tout comme pour le lagunage naturel, les lagunes tertiaires, essentiellement à microphytes (algues planctoniques et benthiques, zooplancton, phytoplancton et cultures microbiennes en suspension) sont composées d'un ou de plusieurs bassins où séjourne une eau usée épurée.

Dans ce milieu, où est maintenue une tranche d'eau permanente, un écosystème et des cycles biologiques se mettent en œuvre naturellement (**Lesavre, 1990**). Outre les conséquences sur l'épuration résiduelle des eaux, les mécanismes désinfectants dus au lagunage tertiaire sont basés sur plusieurs facteurs :

- l'influence de la variation du pH provenant de l'activité algale.
- la dispersion des micro-organismes dans un milieu limité en substrats ou la température n'est pas toujours optimale à leur développement.
- les phénomènes de compétition nutritive, de prédation, d'antibiose et de production de substances antimicrobiennes par les algues et les végétaux.
- la décantation des matières en suspension où se trouvent fixés certains micro-organismes.

- l'action germicide des rayons UV de la lumière et du soleil sur la couche superficielle des lagunes qui se renouvelle en permanence par les courants de convection.

Vu le peu d'informations disponibles dans la littérature, on peut constater que les critères de dimensionnement du lagunage tertiaire restent encore peu précis et peu étudiés.

Or, les performances désinfectantes semblent surtout dépendre du temps de séjour, de la surface relative et du nombre de bassins comme en lagunage total. Cependant, les filières amont, les problèmes de surcharges saisonnières, qu'elles soient pluviales ou estivales, ont des influences non négligeables. Les abattements bactériens sont donc très variables et dépendent de l'effluent, du lagunage et de la saison. Cette dernière influence s'exerce aussi bien directement sur les germes eux-mêmes qu'indirectement sur les autres composants biotiques de l'écosystème, tels le zooplancton et le phytoplancton dont le développement est déterminé par des variables climatiques (**Legendre et al., 1984**). Il semblerait néanmoins que plus le temps de séjour, la surface relative et le nombre de bassins augmentent, plus les performances s'en trouvent améliorées.

Ce procédé permet une bonne intégration de ces installations dans le paysage naturel, une absence d'éléments électromécaniques et d'équipement en béton, une faible exploitation associée à une faible maintenance, des coûts de mise en œuvre et de fonctionnement réduits et une capacité à supporter des à-coups de charge rendent ce procédé très intéressant. En outre, cette réserve d'eau est le seul moyen de stockage avant réutilisation ou rejet des eaux, chose qui parfois peut s'avérer très utile.

Les principaux défauts sont l'importante occupation au sol ($5 \text{ m}^2/\text{EH}$, soit 5 hectares pour une station de 10000 EH), bien qu'en lagunage total, la surface soit double ($10 \text{ m}^2/\text{EH}$), ainsi qu'une baisse d'efficacité désinfectante en période hivernale.

II.4.7 Infiltration-percolation

Apparue dans les années soixante aux États-Unis (**Bower et al., 1974**), ce procédé d'épuration aérobie consiste à infiltrer des effluents à travers un terrain

naturel (sol) ou reconstitué (sable) à raison de quelques centaines de litres d'effluent par mètre carré de massif filtrant et par jour.

Depuis les années 80, ce procédé a fait l'objet de plusieurs études.

Les premières expérimentations menées à Port-Leucate de 1980 à 1984 ont montré l'intérêt de ce procédé pour améliorer l'abattement bactérien dans des eaux usées urbaines (**Ringuelet, 1983**).

Le procédé s'est avéré efficace non seulement sur la désinfection microbiologique mais aussi en tant que traitement de finition de la pollution organique. Des études ont par la suite tenté de modéliser le phénomène d'infiltration (**Schmitt, 1989**). Ceci a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres et de proposer des modèles de calcul des espérances d'abattelements bactériens.

Cependant, la nature même des phénomènes mis en jeu (épuration biologique) ainsi que la variabilité des conditions de fonctionnement (nature de l'effluent, modifications du massif filtrant) nécessitent une caractérisation expérimentale précise des mécanismes épuratoires.

On distingue 3 processus liés à l'infiltration-percolation (**Lefevre, 1988 ; Schmitt, 1989**) : la filtration, l'adsorption et la dégradation microbienne.

- la filtration concerne les matières en suspension (MES) contenues dans l'eau qui seront retenues physiquement par le massif filtrant en fonction de la nature et la granulométrie du sable. Plus le sable est grossier, plus profonde sera la pénétration des MES et plus le colmatage se fera en profondeur. Plus le sable est fin, moins les MES pénétreront dans le massif et plus le colmatage se fera en surface. A plus ou moins long terme, les MES colmatent le filtre, ce qui peut perturber les vitesses d'infiltration (**Lefevre, 1988**). Les bactéries adsorbées sur les MES se retrouveront aussi filtrées et donc éliminées.

- au contact du sable, les micro-organismes libres ou fixés sur des MES subissent un phénomène d'adsorption sur les grains (**Lefevre, 1988**). Il se constitue alors, surtout dans la partie supérieure du massif filtrant, un film biologique riche en bactéries correspondant à une tranche de filtre contaminé.

- les micro-organismes ainsi fixés pourront survivre en utilisant la pollution dissoute (matière organique, ions ammonium et phosphates...). Inévitablement, un certain nombre de germes disparaîtront. Cette élimination est le résultat de phénomènes de

prédation, de parasitisme, de compétition nutritive et de production de substances antibactériennes (**Lefevre, 1988 ; Schmitt, 1989**).

Le métabolisme des micro-organismes nécessite des échanges gazeux avec le milieu environnant (eau, air). Il y'a donc consommation d'oxygène pour minéraliser la matière organique et nitrifier l'azote minéral. Inversement, la dégradation de la matière organique produit du CO₂. Le renouvellement de l'air dans le massif filtrant est donc une condition impérative pour l'épuration de la pollution dissoute. C'est pourquoi il est toujours nécessaire d'utiliser une alimentation discontinue afin de permettre à l'air de circuler dans le massif filtrant.

Les paramètres influençant ces phénomènes sont liés à la nature du massif filtrant (granulométrie, hauteur de matériau) et aux conditions hydrauliques de fonctionnement, notamment la charge hydraulique appliquée, soit en continu, soit par batchées.

Le matériau employé est le plus souvent du sable. Il doit être choisi de façon à trouver un compromis entre la filtration pour une efficacité désinfectante qui nécessite une granulométrie fine mais aussi les contraintes hydrauliques et l'aération qui nécessitent une granulométrie plus grosse (**Guilloteau, 1992**).

Les performances épuratoires du massif dépendent du temps de séjour moyen de l'effluent. De même, certains auteurs estiment que l'abattement bactérien est en conséquence proportionnel à ce dernier paramètre (**Schmitt, 1989**).

D'autres travaux pilotes ont également montré l'importance du couple granulométrie/hauteur de sable sur l'objectif de désinfection (**Legéas et al., 1994**). Alors qu'un mètre de sable fin permettait des abattements significatifs de la charge en germes fécaux (4 à 5 ULog), un mètre de sable grossier ne suffisait pas pour dépasser un timide abattement d'une unité logarithmique.

Tout comme le lagunage tertiaire, l'infiltration-percolation ne nécessite pas d'ouvrages sophistiqués ni d'équipements électromécaniques si l'alimentation est gravitaire, et s'intègre bien dans l'environnement naturel.

Peu onéreuse en investissement et en fonctionnement, cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être très sensible aux variations de qualité d'eau, notamment aux MES, ce qui nécessite une exploitation suivie et soutenue. Le risque de colmatage est grand, ce qui préfigure des risques non négligeables de détérioration rapides des performances désinfectantes, par perçage du filtre. On

déconseillera donc ce procédé en sortie d'un lagunage naturel ou des développements d'algues souvent inévitables seraient compromettants.

Par ailleurs, pour une bonne oxygénation du massif et un maintien de l'efficacité du système, la répartition de l'effluent sur le massif est à optimiser. Des « engazonnages » peuvent alors s'envisager. Enfin, un avantage est sa faible occupation du sol (0,3 m²/EH), ce qui, par rapport au lagunage tertiaire, est considérablement réduit (plus de dix fois moins encombrant).

II.4.8 Le peroxyde d'hydrogène

Utilisé seul, le peroxyde d'hydrogène (annexes) a un bon pouvoir désinfectant à de fortes concentrations comme l'ont montré de nombreuses études :

Au regard de ces résultats (tableau II.5), il est donc admis que les performances du peroxyde d'hydrogène sont insuffisantes pour décider de l'utilisation de H₂O₂ seul dans la désinfection de l'eau destinée à la consommation humaine ou des eaux résiduaires. Par contre, il trouve de nombreuses applications dans l'industrie agro-alimentaire et dans le milieu médical.

L'activité biocide du peroxyde d'hydrogène peut être très nettement améliorée par la présence de catalyseurs (dérivés enzymatiques ou bien des ions métalliques associés à des intermédiaires organiques réducteurs tels que l'acide ascorbique **(Simpson et al., 1988 ; Rayab-Depre, 1982)**).

Une étude réalisée sur un effluent domestique après traitement biologique **(Rayab-Depre, 1982)** montre que l'ajout de peroxyde d'hydrogène à 10 mg/l associé à de l'acide ascorbique (10 mg/l) et 0,5 mg/l de Cu²⁺ élimine 99% des germes totaux après un temps de contact de 60 mn.

Tableau II.5 : Teneurs en H₂O₂ comme désinfectant

Espèces	Concentrations en H ₂ O ₂	Références
Virus de la poliomyélite	0,7 à 3%	Lansteiner et al., 1910
Algues (<i>Oscillatoria subsescens</i>)	1,7 ppm	Barroin et al., 1986
<i>Escherichia coli</i> .	68 ppm en 70 mn	Colobert et al., 1962
<i>Salmonella typhi</i>	90 ppm en 120 mn	Yoshpe–Purer et al., 1968
Spores (<i>Bacillus subtilis</i>)	10 à 20%	Swartling et al., 1968

II.4.9 Les membranes

Les membranes de filtration sont utilisées depuis plusieurs années déjà dans le domaine du traitement des eaux usées, principalement en étape de désinfection des eaux usées destinées à être recyclées en cycle court, dans des immeubles par exemple. La filtration sur membrane est une technique séparative. Le seuil de coupure dépend de la porosité de la membrane : en eaux usées, seules la microfiltration (dixième de micron) et l'ultrafiltration (centième de micron) sont utilisées.

Les équipements proposés sont généralement des appareils compacts, entièrement automatisés, fonctionnant par cycle de filtration. Des décolmatages automatiques sont effectués régulièrement (toutes les 10 à 60 mn) et une régénération des membranes par nettoyage chimique est nécessaire périodiquement. Le fonctionnement automatique de ces installations a permis de développer des unités de traitement autonomes destinées, dans la plupart des cas, à réaliser en une même étape la séparation des matières en suspension et la désinfection des effluents recueillis. En effet, on rencontre le plus souvent les procédés de filtration sur membrane dans les filières de traitement d'eaux usées en aval d'une étape biologique (boue activée ou biofiltre) (Langlais et al., 1992).

De par la nature même du procédé, une séparation physique suivant un seuil de coupure plus ou moins fin, l'effluent traité se trouve débarrassé de tous les solides en suspension, des colloïdes et, par voie de conséquence, de toute la pollution soluble : le taux de matières en suspension et la turbidité sont complètement abattus,

l'effluent est limpide même s'il peut rester coloré par les matières organiques dissoutes.

La membrane se comportant comme une barrière physique arrête tous les micro-organismes de taille supérieure au seuil de coupure ainsi que ceux adsorbés sur les particules. Le coût du procédé reste cher et implique un recyclage de l'effluent traité, comme c'est le cas au Japon et aux Etats-Unis où les eaux usées traitées d'immeubles collectifs sont parfois réutilisées pour l'alimentation des chasses d'eaux des toilettes. On peut aussi noter qu'une station d'épuration (3000 m³/j) équipée d'une filtration tertiaire sur membrane après décantation et filtration biologique (trickling filter) fonctionne avec succès en Australie depuis 1991.

II.4.10 Les rayonnements ultraviolets

Les rayonnements ultraviolets (UV) sont aujourd'hui couramment employés en désinfection des eaux usées épurées notamment aux Etats-Unis et au Canada. Les principaux avantages de cette technologie sont une absence de stockage et de manipulation de produits chimiques, une absence de modification de la physico-chimie de l'effluent traité, des temps de contacts courts et une emprise au sol et au génie civil peu important. L'activité bactéricide et virucide est bonne. L'action sur les formes de résistance des microbes est relativement faible.

Les rayonnements UV sont des ondes électromagnétiques dont le spectre se situe entre 100 et 400 nm et qui véhiculent une énergie importante. Les rayons UV dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 280 nm sont germicides, avec une efficacité maximale à 254 nm. L'action germicide des UV est essentiellement localisée au niveau des molécules d'acides nucléiques (ADN et ARN) : l'énergie photonique des UV provoque la création, sur ces molécules, de doubles liaisons entre des nucléotides thymines adjacents. Ceci conduit à un blocage de la réplication du matériel génétique, arrêt de la multiplication cellulaire et mort des cellules.

Les sources lumineuses utilisées en désinfection par UV sont des lampes à vapeur de mercure, métal choisi car il présente une raie de résonance à 253,7 nm, ce qui est très proche de la bande d'efficacité optimale pour la désinfection. Une décharge électrique entre les deux électrodes de la lampe provoque l'excitation des atomes de mercure, qui émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe. Les

lampes à vapeur de mercure basse pression (ou lampes monochromatiques) émettent principalement à 253,7 nm et sont généralement employées en désinfection des eaux usées épurées. Les lampes à vapeur de mercure moyenne et haute pression (ou lampe polychromatiques) ont un spectre d'émission beaucoup plus large et continu. Leur température de fonctionnement est plus élevée.

La quantité de micro-organismes inactivés lors de la désinfection dépend directement de la quantité d'énergie germicide (dose d'UV) délivrée. La loi d'inactivation est de la forme :

$$N = N_0 e^{-kD} \quad (II.1)$$

avec N le nombre de germes après désinfection, N_0 le nombre initial de germes, k un coefficient d'inactivation propre à chaque micro-organisme et D la dose d'UV délivrée.

La dose d'irradiation UV est une fonction de l'intensité UV dans la zone irradiée (I en mW/m^2) et du temps de séjour de l'effluent dans cette zone (t en s) selon la relation :

$$D \text{ (mW/cm}^2 \text{ ou mJ/cm}^2\text{)} = Ixt \quad (II.2)$$

Sur site, les lampes UV sont placées dans des chenaux en béton ouverts ou dans des canalisations fermées. Elles sont disposées parallèlement ou perpendiculairement au flux d'eau. Les temps de contact sont courts, de l'ordre de 10 à 20 s.

L'efficacité de la désinfection par UV est fonction de deux catégories de paramètres : des paramètres de fonctionnement et des paramètres de l'effluent.

Paramètres de fonctionnement

Le vieillissement des lampes : d'une manière générale, les lampes à vapeur de mercure basse pression ont une durée de vie d'un an et demi. La puissance émise représentant 65% de la puissance initiale après un an de fonctionnement ; le dimensionnement d'une installation de désinfection par UV doit donc être effectuée en prenant en compte la dose délivrée en fin de vie des lampes.

L'encrassement des gaines de quartz : les lampes UV sont enserrées dans des gaines de quartz qui assurent leur protection physique. Les gaines sont soumises à un encrassement progressif dû au dépôt, à leur surface, de composés organiques

et / ou inorganiques comme le calcium, le fer et le phosphate. La rapidité et la nature de l'encrassement dépendent de la qualité de l'effluent. Le nettoyage des gaines peut être chimique par trempage pendant quelques minutes dans une solution d'acide phosphorique ou citrique (pour les lampes basse pression) ou mécanique par raclage (pour les lampes hautes pression).

Paramètres de l'effluent

Pourcentage de transmission UV : ce paramètre reflète en quelque sorte la capacité qu'a la lumière UV à pénétrer un fluide. L'intensité UV moyenne dans la zone irradiée sera d'autant plus faible que le pourcentage de transmission de l'effluent sera faible. Le pourcentage de transmission d'un effluent est lié à la présence, dans cet effluent, de molécules pouvant absorber la lumière UV (acides humiques, fer).

Matières en suspension : les matières en suspension abritent des bactéries et des virus et les protègent ainsi des UV. Par ailleurs, elles absorbent une partie de la lumière UV et en ce sens diminuent le pourcentage de transmission de l'effluent.

La dose d'UV requise pour l'inactivation totale diffère pour chaque type de micro-organisme (tableau II.6). D'une manière générale, les formes de résistance comme les kystes ou les spores résistent bien à l'action des UV. En revanche, l'action des UV vis-à-vis des virus est bonne.

Tableau II.6 : Résistance relative des différents micro-organismes au rayonnement ultra-violet, par rapport à *Escherichia coli*, d'après (Huff et Smith, 1965)

Bactéries	Résistance relative
Bacillus anthracis (forme végétative)	1,3
Bacillus anthracis (spore)	6,6
Clostridium botulinum	1,6
Pseudomonas aeruginosa	1,6
Salmonella typhosa	1,0
Staphylococcus aureus	1,0

Streptococcus pyrogenes	0,6
Virus	
Bactériophage E.coli	1,0
Adenovirus type 3	0,7
Poliovirus type 1	1,0
Champignons	
Aspergillus niger	50
Penicillium chrysogenus	8

Quelques données représentatives de la littérature concernant les performances des UV pour la désinfection des germes témoins de contamination fécale, à la fois en conditions de laboratoire et sur site, sont montrées au tableau II.7. A dose UV similaire, les abattements obtenus sont plus élevés en laboratoire qu'en conditions d'exploitation. Des abattements de 3 à 4 unités log. sont couramment obtenus en désinfection industrielle.

Tableau II.7 : Données de la littérature concernant les performances de la désinfection UV vis-à-vis des germes témoins de contamination fécale (**Darby et al., 1993**). E.Coli = Escherichia coli, CT = coliformes totaux, CTT = coliformes thermotolérants, SF = streptocoques fécaux

Référence	Organisme	Abattement	Conditions
Baron et al., 1994	CTT	4,1 – 5,1	Terrain
	SF	3,3 – 4,1	
Chang et al., 1985	E.coli	5,3	Laboratoire
Comes et al., 1992	CTT	3,0 – 4,0	Terrain
	SF	3,0 – 4,0	
Johnson et Qualls, 1984	CT	3,2	Terrain
Whitby et al., 1984	CT	4,0	Terrain
	CTT	4,5 – 5,5	
	SF	4,5 – 5,5	

Les abattements obtenus par désinfection UV vis-à-vis des coliformes thermotolérants permettraient donc le respect des recommandations d'hygiène concernant ces germes. La destruction des œufs d'helminthes doit toutefois être effectuée préalablement à l'étape de désinfection, par exemple à l'aide d'une filtration sur sable.

Le degré de désinfection obtenu par rayonnement ultraviolet dépend de la quantité d'énergie absorbée par les micro-organismes irradiés.

Cette quantité d'énergie est fonction des facteurs suivants :

- puissance de la radiation utile émise.
- puissance disponible pour la réaction photochimique avec les micro-organismes.
- temps d'irradiation.

Ces différents points sont développés ci-après.

Le spectre d'absorption du rayonnement U.V. par les micro-organismes est large : pour la plupart de ceux-ci, l'absorption se situe entre 200 et 300 nm, avec un maximum de 260 nm. Dans cette gamme, le rendement du rayonnement U.V. émis par une lampe à mercure à basse tension de vapeur, est de 35%, alors qu'il est seulement de 8% par une lampe à haute tension : de plus, le prix d'une lampe à basse tension de vapeur est moins élevé et sa durée de vie plus longue. Ajoutons que, dans le cas des lampes à haute tension de vapeur, il y'a une forte émission de rayons infrarouges qui nécessitent souvent l'obligation de dispositifs de refroidissement encombrants et coûteux.

En conclusion, il apparaît intéressant d'utiliser pour la désinfection, des lampes à décharge à basse tension de vapeur de mercure, de faible diamètre, éventuellement équipées de pièges froids.

Si nous supposons la surface rayonnante d'une lampe entourée d'eau à irradier, la puissance par unité de surface de la lampe peut être identifiée par la connaissance de la puissance électrique admise dans la lampe, le rendement du rayonnement U.V. et la surface de la lampe. Cette puissance spécifique est atténuée par l'absorption du rayonnement dans l'eau et par le fait qu'une radiation électromagnétique rayonnant dans toutes les directions, diminue par unité de surface en fonction du carré de la distance de la source.

Mathématiquement, l'absorption dans l'eau s'exprime, suivant la loi de Lambert-beer, par la formule :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-k(x-\frac{d}{2})} \quad (II.3)$$

dans laquelle :

I_0 : intensité du rayonnement à la surface de la lampe (W/cm^2)

I : intensité du rayonnement à une distance $x - d/2$ de la surface de la lampe (W/cm^2)

x : distance entre l'axe de la lampe et le point d'intensité I

d : diamètre de la lampe (cm)

k : coefficient d'absorption de l'eau (cm^{-1}) mesuré à la longueur d'onde de 253,7 nanomètres.

Ce coefficient est défini par les impuretés présentes dans l'eau, tant celles en solution que les solides suspendus. Ces impuretés font croître le coefficient d'absorption.

Cette loi devient :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-k(x-\frac{d}{2})} \cdot \frac{(\frac{d}{2})^2}{x^2} \quad (II.4)$$

Pour tenir compte de la distance entre la source et la cible à atteindre, et donc de la dispersion du rayonnement.

Le nombre de photons présents par unité de surface, est équivalent à la puissance spécifique. Les photons n'entrent que partiellement en collision avec les molécules des micro-organismes dont l'activation empêche leur reproduction.

Etant donné que chaque micro-organisme présente une composition chimique et des dimensions différentes, les chances d'une collision d'activation diffèrent d'un micro-organisme à l'autre.

Le temps joue ici un rôle prépondérant, car c'est le nombre de photons émis pendant le temps d'irradiation qui définit la probabilité d'une réaction. Le produit du temps et de la puissance correspond à l'énergie dont la valeur par unité de surface est appelée dose.

Pour chaque micro-organisme, la dose nécessaire pour désactiver une fraction donnée est différente. Pour la plupart d'entre eux, la diminution de la population est uniquement fonction de la dose administrée.

L'équipement employé pour irradier un liquide peut être conçu de différentes façons ; la plus commune est de faire passer l'eau dans une chambre d'irradiation ou des lampes ont été fixées. Pour atteindre un bon résultat de désinfection, il est évident

que la dose par unité de volume d'eau irradiée doit être aussi homogène que possible. Cela peut être atteint de deux manières éventuellement combinées :

- une distribution des lampes dans la chambre d'irradiation, réalisée de façon aussi homogène que possible, en tenant compte de la diminution de la puissance résultant de l'absorption du rayonnement et de la distance entre les lampes. Il faut prévoir plusieurs lampes, et afin de réaliser un champ homogène, elles doivent être équidistantes. Pour obtenir le meilleur résultat, la distance à observer entre les lampes et les parois de la chambre, doit être de l'ordre de la moitié de celle réalisée entre les lampes ; plus ces distances sont petites, plus l'homogénéité du champ est satisfaisante.

- un parcours de l'eau aussi turbulent que possible dans la chambre, afin d'homogénéiser la dose, ce qui peut être réalisé en travaillant avec un nombre de Reynolds élevé et/ou par un écoulement de l'eau perpendiculairement aux lampes.

Dans le premier cas, l'écoulement est laminaire et le coefficient d'absorption très élevé ; la dose moyenne atteinte n'est que la moyenne logarithmique des doses maximales et minimales. Pour atteindre une dose élevée, deux solutions se présentent, comportant les combinaisons suivantes :

- un écoulement laminaire, avec coefficient d'absorption bas.
- un coefficient élevé, avec un écoulement turbulent.

De ce qui précède, il ressort qu'il est plus économique de combiner un régime turbulent, une forte densification des lampes et une grande puissance spécifique.

L'efficacité de la désinfection de l'eau au moyen du rayonnement ultraviolet est essentiellement fonction des éléments suivants :

- intensité de la lampe U.V. utilisée : lampe de faible diamètre.
- rendement du rayonnement utile (c'est-à-dire à 254 nm) : lampe à basse tension de vapeur.
- coefficient d'absorption de l'eau.
- type des micro-organismes présents.
- mode de construction de la chambre d'irradiation.
- disposition des lampes.

Le temps d'irradiation ne joue qu'un rôle relatif ; en effet, il est possible d'augmenter la dose moyenne d'irradiation en augmentant la dose moyenne d'irradiation en augmentant ce temps, mais ceci signifie que le débit traitable diminue pour une puissance électrique donnée.

Les facteurs qui jouent un rôle dans l'efficacité de la désinfection de l'eau par rayonnement ultraviolet étant connus, on peut considérer que la qualité de la lampe utilisée et le type de construction des chambres d'irradiation deviennent prépondérants.

II.4.11 Les procédés d'oxydation avancée

Historiquement, l'oxydation chimique simple par le biais de réactifs chimiques ayant un fort pouvoir oxydant tels que le chlore, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène... a servi comme désinfectant dans le traitement des eaux comme procédé unique ou complémentaire (**Gomella et Guerrée, 1978 ; Gilles, 1999**).

- Actuellement, pour augmenter l'efficacité du traitement par oxydation, des combinaisons de deux oxydants ou d'un oxydant et d'un rayonnement UV ont été utilisées. En effet, la performance du traitement est ainsi nettement améliorée par la formation de radicaux libres très réactifs vis à vis des composés récalcitrants présents dans l'eau. Ce traitement poussé, appelé procédé d'oxydation avancée (POA) permet de traiter l'effluent selon ses caractéristiques et notamment de sa charge plus ou moins diluée. :
- Les combinaisons O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV sont surtout utilisées en traitement tertiaire d'affinage sur effluent dilué pour réduire la matière organique réfractaire, les micropolluants et la couleur.
- L'oxydation catalytique par H_2O_2/Fe^{2+} à pH acide (réactif de Fenton) permet un abattement partiel de la matière organique et s'applique à des DCO allant jusqu'à 2000 mg/l, mais produisant des quantités importantes d'hydroxyde ferrique.
- L'oxydation catalytique à chaud et sous pression, H_2O_2 avec catalyseur à base de fer traite des DCO jusqu'à 20 g/l.
- L'oxydation par voie humide à l'oxygène à chaud (200 à 320°C) et sous pression (50 à 200 bar) en présence ou non de catalyseur permet de traiter la DCO jusqu'à 200 g/l.

Les avantages de ce procédé par rapport à ceux conventionnels de types biologique ou physico-chimique sont nombreux tels que :

- fonctionnement du procédé,
- fonctionnement sans surveillance,

- pas de déchets secondaires,
- capacité à traiter des déchets et composition variables.

Toutefois, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique.

L'équipement le plus approprié est déterminé à partir des caractéristiques chimiques de l'effluent.

II.5 ASPECT ECONOMIQUE

L'application de tout procédé de traitement devrait être accompagné d'une étude technico-économique. En effet, elle permet d'estimer le prix de revient du traitement par rapport à la rentabilité de l'opération.

Selon **Shen et Probstein, 1979**, l'estimation du coût de l'opération d'ultrafiltration, tenant compte la consommation de l'énergie électrique, le prix et la durée de vie des membranes est donnée par la relation suivante :

$$K = K_c A + K_p Q_v \Delta P_f + K_p Q_w P_a \quad (II.5)$$

Où:

$K_c A$ = prix de l'investissement, proportionnel à la surface de la membrane (A)

$K_p Q_v \Delta P_f$ = prix de l'énergie due à la variation de pression pour un débit tangentiel (Q_v).

$K_p Q_w P_a$ = prix de l'énergie relié au débit de perméat (Q_w) pour une pression transmembranaire moyenne (P_a).

Le coefficient K_c dépend du prix et de la durée de vie de la membrane :

$K_{c1} = 0,086 \times 10^{-4} \$ m^{-2} s^{-1}$ pour une membrane PCI d'une durée de vie de deux ans

$K_{c2} = 0,146 \times 10^{-4} \$ m^{-2} s^{-1}$ pour une membrane Ceraver d'une durée de vie de cinq ans

Les coefficients K_{c1} et K_{c2} ont été obtenus pour différentes durée de vie de membranes pour différents prix de membrane ($150 \$ m^{-2}$ et $630 \$ m^{-2}$ pour les membranes PCI et Ceraver, respectivement). Les prix des membranes sont bien connues mais leur durée de vie est plus difficile à déterminer car elle dépend de

leurs utilisations et de leurs nettoyages. La membrane organique peut être remplacée après deux ans. Les membranes céramiques ont une durée de vie de l'ordre de 5 ans (**Porter, 1979 ; Bariou et al., 1989**).

Le coefficient K_p dépend du prix de l'électricité :

$K_p = 3,74 \times 10^{-9} \text{ \$ J}^{-1}$ pour les deux membranes.

Le débit de perméat est relié au flux de perméat par l'équation :

$$Q_w = J_v A \quad (\text{II.6})$$

d'où, en combinant les équations (II.5) et (II.6), on obtient :

$$K/Q_w = K_p Pa + (1 + K_p Q_v \Delta P_f / K_c A) K_c / J_v \quad (\text{II.7})$$

Où, K/Q_w est le prix global par m^3 .

Les variations de K/Q_w avec la vitesse U pour différentes pressions Pa permettent de trouver les conditions optimales pour la vitesse U et la pression Pa (**Bariou et al., 1989**).

La modélisation est une méthode qui consiste à créer des modèles pour concevoir, étudier ou optimiser des objets, des systèmes ou des processus (molécules, composants électroniques, processus industriels, dispositifs, programmes informatiques). Elle utilise l'outil informatique pour substituer ou ajouter à l'expérimentation et au prototypage réels une analyse par modèles et simulation **(Eyheramendy, 2005)**.

Autrement dit, c'est la représentation plus au moins approchée d'un processus. Il en existe plusieurs types, mais lorsque l'ensemble du processus soumis à un examen est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques, on dit alors qu'on a affaire à un modèle mathématique **(Perrin et Scharff, 1995)**.

Le modèle permet donc de faire des prévisions, de formuler des recommandations en vue d'une optimisation éventuelle du phénomène.

III.1 PLANIFICATION D'EXPERIENCES

Les deux grandes étapes qui encadrent l'expérimentation sont, en amont : la planification des expériences, et en aval : l'analyse des données.

La planification nécessite impérativement que puisse être établie par l'expérimentateur une relation de cause à effet entre certains paramètres du phénomène (appelés facteurs), qui sont supposés influencer le comportement du phénomène, et d'autres (appelés réponse) qui caractérisent le résultat du phénomène **(Perrin et Scharff, 1995)**.

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$$

Avec :

Y : la réponse

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$: les facteurs.

Le schéma de la boîte noire (figure III.1) représente très bien cette situation, dans laquelle les entrées sont les facteurs et les résultats sont les réponses **(Perrin et Scharff, 1995)**.

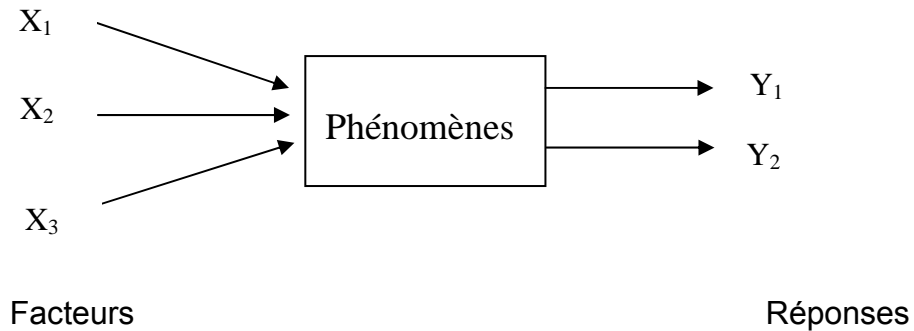


Fig.III.1 : Schéma de la boîte noire

Dans notre cas, X_1 représente la concentration en H_2O_2 (mmol/l).

X_2 représente la concentration en phénol (mmol/l).

X_3 représente le temps d'irradiation (mn).

X_4 représente la température de la solution ($^{\circ}C$).

X_5 représente le pH.

X_6 représente la dureté de la solution (mg/l $CaCO_3$).

III.2 DEFINITION

Un plan d'expérience (Design Of Experiments ou DOE) est une méthode stratégique optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé. Les résultats de ces simulations peuvent être exploités de différentes manières pour en extraire des informations sur les influences des paramètres du problème (**Delauche, 2003**).

L'ensemble des conditions expérimentales imposées aux facteurs est appelé le plan d'expérience.

III.3 NOTIONS SUR LES PLANS D'EXPERIENCES

On se sert la plupart du temps des plans d'expériences pour construire un polynôme qui modélise la performance ciblée d'un système. Ces termes seront les paramètres ou (X_i) du problème, et ses coefficients refléteront leur importance spécifique sur la performance ciblée. On choisira le plan en fonction du polynôme qui correspond le mieux au processus que l'on souhaite modéliser. On peut aussi exploiter un plan pour définir seulement des tendances sans se préoccuper de la

construction d'un polynôme. Dans cette discipline, les paramètres sont nommés "facteurs" de dessin ou de bruit (**Delauche, 2003**).

III.3.1 Avantages des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences permet de tirer d'un nombre d'essais donné un maximum d'informations crédibles concernant l'influence des facteurs. Elle permet notamment de maximiser le ratio informations recueillies/ nombre d'essais réalisés. Elle offre ainsi la possibilité de quantifier et de hiérarchiser les effets d'un grand nombre de facteurs du système étudié, et cela avec un nombre d'essais relativement faibles, c'est-à-dire dans le minimum de temps et de coûts (**Schimmerling, 1998**).

III.3.2 Domaines d'application des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont habituellement appliqués dans la recherche et le développement de nouveaux produits ou procédés.

Pour le domaine industriel, les plans d'expériences peuvent s'appliquer à tous les stades de la vie d'un produit (tableau III.1), que ce soit pour optimiser les performances du produit ou du procédé de fabrication, ou pour résoudre des problèmes de fabrication (**Schimmerling, 1998**).

Tableau III.1 : Principales activités d'application des plans d'expériences

Principale activités concernées
Etudes de marketing
Choix des principes technologiques et des matériaux
Définition des produits ou des procédés (Détermination des performances nominales, tolérances)
Amélioration des produits ou de procédé
Essais de qualification (fiabilité, environnement)
Résolution des problèmes qualité en fabrication

III.3.3 Différents modèles

- **Modèle linéaire sans interactions**

$$Y(X) = b_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i \quad (\text{III.1})$$

Ce modèle nécessite $n+1$ simulations pour être défini. Il est souvent utilisé pour faire du "factor screening", c'est à dire identifier par une approche de type analyse de sensibilité les facteurs non critiques pour éventuellement les éliminer du processus d'optimisation qu'ils alourdissent inutilement. L'efficacité de cette méthode et de certaines de ses variantes est discutée dans le modèle suivant :

- **Modèle linéaire avec toutes les interactions**

$$Y(X) = b_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum c_{ij} X_i X_j + \sum h_{ijk} X_i X_j + \dots + \sum \rho_{ijk\dots n} X_i X_j X_k \dots X_n \quad (\text{III.2})$$

Ce modèle nécessite au moins $2n$ simulations pour être défini. Bien sûr, si l'on estime que l'un des termes n'est pas intéressant, on ne le fera pas apparaître dans le polynôme et l'on s'économisera ainsi une simulation. C'est généralement le cas des interactions d'ordre supérieur à 2 qui ont très rarement un rôle significatif à jouer d'un point de vue physique.

- **Modèle linéaire avec interactions d'ordre 1**

$$Y(X) = b_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum c_{ij} X_i X_j \quad (\text{III.3})$$

Ce modèle nécessite au moins $n+1+n(n-1)/2$ simulations pour fixer ses coefficients. Il est utilisé notamment lorsque l'on cherche la direction d'un optimum.

- **Modèle du second degré**

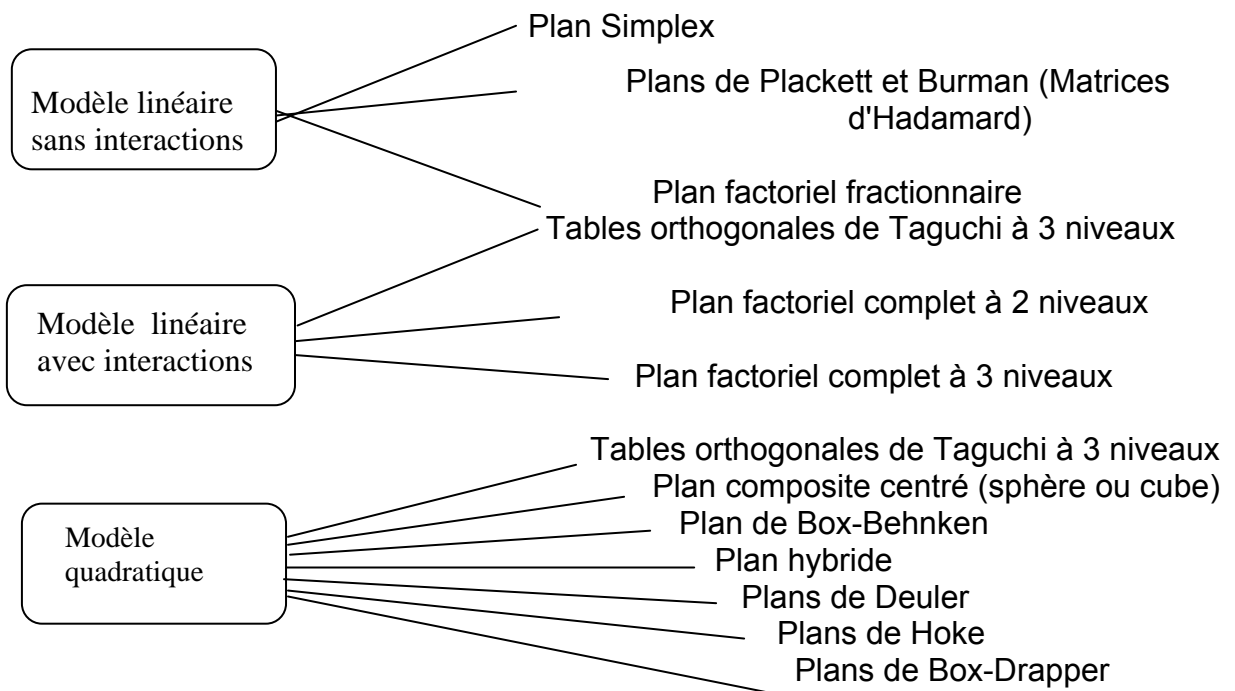
$$Y(X) = b_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum c_{ij} X_i X_j + \dots + \sum e_{ii} X_i^2 \quad (\text{III.4})$$

C'est le modèle factoriel auquel on a ajouté les termes quadratiques, il nécessite donc au moins $2n+1+n(n-1)/2$ simulations pour être complètement défini. Il est utilisé lorsque l'on veut localiser l'optimum : dans ce cas, on fait l'hypothèse qu'il se trouve

dans le domaine de validité du polynôme, ou des facteurs présente un optima (Delauche, 2003).

VI.3.4 Différents plans d'expériences

On choisit un polynôme et un plan d'expérience en fonction du problème à résoudre. Il en existe de nombreux plan d'expérience (Delauche, 2003).



III.3.4.1 Matrices d'Hadamard

Les matrices d'Hadamard ou Plackett et Burman sont des matrices d'expériences dont les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts, notés généralement -1 et +1 (ou même – et +). Le nombre d'expériences N qui les compose est toujours un multiple de 4 (Perrin et Scharff, 1995).

Les matrices d'Hadamard constituent l'une des méthodes les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimental donné ; c'est le criblage. Elles permettent de calculer les « poids » relatifs des facteurs étudiés sur la réponse mesurée. Cependant, bien que permettant d'obtenir des résultats quantitatifs, les matrices d'Hadamard doivent plutôt être utilisées pour séparer le facteur en plusieurs classes suivant leur influence sur la réponse. Aussi, seront distingués des facteurs importants, moyens ou négligeables.

Les matrices d'Hadamard permettent de calculer le effets de k facteurs, avec $k \leq N-1$ où N est le nombre d'expériences (**Perrin et Scharff, 1995**).

La construction de la matrice d'Hadamard est illustrée au tableau III.2, indiquant la ligne de départ en fonction du nombre k de facteurs à étudier et le nombre N d'expériences obtenues (**Perrin et Scharff, 1995**).

Tableau III.2 : Premières lignes de la matrice d'Hadamard

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	Ligne de départ
$k \leq 3$	4	++-
$4 \leq k \leq 7$	8	+++--
$8 \leq k \leq 11$	12	++-+++--
$12 \leq k \leq 15$	16	++++-+--+----
$16 \leq k \leq 19$	20	+---++++-+-----+-
$20 \leq k \leq 23$	24	+++++-+--+---+-----

III.3.4.2 Matrices factorielles complète 2^n

Une matrice factorielle complète, notée 2^k , est obtenue en formant toutes les combinaisons de deux niveaux (ou modalité, ou états, codés arbitrairement (-1) et (+1) de chacun des k facteurs (**Perrin et Scharff, 1995**).

Ces matrices permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions deux à deux, trois à trois, etc. jusqu'à l'interaction générale entre les k facteurs (**Perrin et Scharff, 1995**).

La matrice d'expérience factorielle complète ici, notée 2^4 , est formée des 16 combinaisons décrites dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Matrice d'expérience factorielle 2^4

Expérience	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Expérience	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	+	+	+	+	9	-	+	+	+
2	+	+	+	-	10	-	+	+	-
3	+	+	-	+	11	-	+	-	+
4	+	+	-	-	12	-	+	-	-
5	+	-	+	+	13	-	-	+	+
6	+	-	+	-	14	-	-	+	-
7	+	-	-	+	15	-	-	-	+
8	+	-	-	-	16	-	-	-	-

III.4 DEFINITION DES EFFETS PRINCIPAUX ET DES INTERACTIONS

III.4.1 L'effet principal

L'effet principal appelé aussi l'effet simple et défini comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur. Il caractérise l'influence individuelle de ce facteur, et se calcule en faisant la moyenne entre les valeurs obtenues par la différence entre la moyenne des réponses et les valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) ou (-1) (**Perrin et Scharff 1995**).

III.4.2 Les interactions

Elles correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs facteurs (**Perrin et Scharff, 1995**).

III.4.2.a Interaction deux à deux

On dit qu'il y a interaction entre les deux variables X_1 et X_2 si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau (-1) ou (+1) de l'autre.

Dans notre étude les interactions deux à deux à étudier seront : X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{23} , X_{24} , X_{35} , X_{34} , où X_{12} désigne l'interaction entre les variables X_1 et X_2 , et donc l'interaction entre la concentration en eau oxygénée et celle du phénol. Il en est de même pour l'ensemble des interactions restantes.

Ces interactions se calculent en faisant d'abord leurs produits, puis par la différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1) (**Perrin et Scharff, 1995**).

III.4.2.b Interaction de plusieurs facteurs

Ce type d'interaction se traduit par les différentes combinaisons des variables associées, dans notre cas les interactions seront les suivantes :

$$X_{123}, X_{124}, X_{134}, X_{234}, X_{1234}$$

Leur détermination revient à faire leurs produits, puis on procède de la même façon que pour la détermination des interactions deux à deux.

Dans notre cas, X_{123} désigne l'interaction mutuelle entre les variables X_1 , X_2 et X_3 . Ceci correspond donc respectivement à l'interaction mutuelle entre la concentration en eau oxygénée, celle du phénol et le temps d'irradiation.

III.5 VALIDATION DU MODELE

Il s'agit de vérifier si le modèle estimé explique correctement les variations de la réponse observée. Le modèle sera considéré comme adéquat si pour une combinaison donnée, l'écart entre la réponse moyenne observée et la réponse moyenne prédite par le modèle est acceptable.

L'équation de la régression est obtenue par application du programme Microsoft Excel® et du logiciel approprié connu sous le nom de S.P.S.S., qui nous a permis de mener cette application à terme.

- **Analyse de la corrélation**

Le coefficient de corrélation R^2 , nous renseignera sur la validité du modèle. Plus ce coefficient est loin de l'unité plus il sera considéré comme médiocre, et donc le modèle qui le fournit est moins représentatif (**Lagrade, 1983**).

- **Analyse des résidus**

Les résidus sont les différences entre la réalité et la représentation. Il y a donc n résidus qu'on obtient par différence entre les valeurs Y réellement observées et celles qui sont fournies par l'équation de la régression, avec n étant le nombre d'essais (**Lagrade, 1983**).

Une étude de la distribution de ces résidus par rapport à l'axe des abscisses reflète plus au moins la validité du modèle. En effet, plus les résidus sont distribués de part et d'autre par rapport à l'axe des abscisses des graphes qui les représentent plus le modèle est bon.

- **Analyse de la régression**

L'examen des graphes des régressions accompagnant le modèle postulé permettra de voir plus clairement la localisation de chaque point expérimental par rapport à sa valeur déterminée à partir de la régression, et donc du modèle, le tout sur le même graphe (**Lagrade, 1983**).

- **Seuil de confiance**

Les résultats qui seront fournis après application de la régression linéaire seront justes à 95 % . 0,05 étant le seuil de confiance généralement adopté en génie des procédés (**Lagrade, 1983**).

Le premier volet de ce travail permet d'étudier l'efficacité de l'opération de traitement par ultrafiltration des eaux de surface selon les normes des eaux de consommation destinées à une population n'excédant pas 3000 habitants.

Une membrane d'ultrafiltration de type organique a été ainsi utilisée pour traiter des eaux prélevées à partir d'un barrage sous diverses conditions expérimentales.

L'effet de la pression transmembranaire ΔP et de la vitesse de recirculation U sur la performance de la membrane a été mesuré.

L'eau brute a été traitée par ultrafiltration sous des conditions optimales des paramètres hydrodynamiques (ΔP et U). Une étude économique du procédé a été aussi effectuée.

Dans le second volet, de façon similaire, il a été question de traiter des eaux de rejet d'huilerie d'olive par UF, sous des conditions hydrodynamiques (ΔP et U) optimales, puis d'appliquer, le cas échéant, le procédé d'oxydation avancé, à savoir : UV/H₂O₂ comme procédé d'affinage.

La composition chimique des rejets d'huileries indique la présence de composés phénolés qui de part leur caractère inhibant pose de sérieux préjudices à l'environnement. Suite à ces données, dans une première étape, nous avons étudié l'élimination en fonction du temps du phénol contenu dans une eau synthétique par procédé UV/H₂O₂, pour différents paramètres physico-chimiques, tels que la concentration de phénol, celle de H₂O₂, le temps d'irradiation par UV, etc. Les conditions optimales ont été déterminées.

Dans une seconde étape, tenant compte des résultats obtenus précédemment, nous avons traité des eaux de rejet d'huilerie d'olive collectées à partir de l'usine de production de l'huile d'olive de Tadmait située à une centaine de kilomètres à l'est d'Alger.

IV.1 ANALYSES ET TRAITEMENT DES EAUX DE BARRAGE

Les essais d'analyses et de traitement ont été menés à partir d'une eau brute de surface provenant des eaux de barrage de la région de Boumerdes, située à une trentaine de kilomètres à l'est d'Alger. La qualité de cette eau a été suivie sous les deux aspects physico-chimiques et bactériologiques: d'une part, par la mesure de quatre paramètres physico-chimiques (**Lefebvre, 1995**) : le pH à l'aide d'un pHmètre MTW,1223; la conductivité avec un conductimètre TOA, CM-8ET; la turbidité avec un turbidimètre HACH, 2100 A et la densité optique à 254 nm et 270 nm par un spectrophotomètre MILTON ROY UV/VIS, spectronic 1201,et d'autre part, par la détermination des germes tests : les coliformes totaux, les streptocoques et les entérovirus, évalués par la détermination de la cellule biologique de comptage, utilisant la méthode de l'étalement sur lame (**ASM, 1987**).

Deux modes opératoires ont été appliqués (figure IV.1).

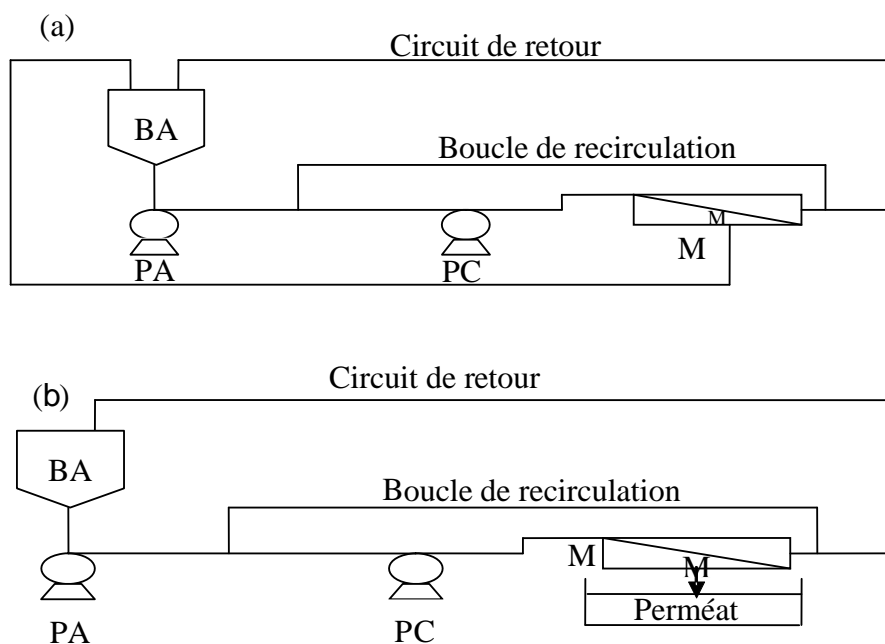


Fig.IV.1 : Ultrafiltration avec (a) et sans recyclage du perméat (b)

M : Membrane d'UF BA : Bac d'alimentation PA : Pompe d'alimentation PC : Pompe de recirculation

Les essais d'ultrafiltration ont été réalisés avec un pilote de type Microlab 130 S fabriqué par la firme Gamma Filtration, France. Il est équipé d'une membrane organique de marque Patterson Candy international (PCI-BX6) avec un seuil de coupure de masse moléculaire 20 kDa. Le module PCI est composé de 18 tubulures de membranes en polysulfone d'une longueur de 1,2 m et d'un diamètre intérieur de 12,5 mm, donnant une surface totale de filtration de 0,86 m².

Le premier mode consiste à ultrafiltrer avec recyclage du perméat. Il permet d'étudier l'influence des paramètres hydrodynamiques (ΔP et U) sur la performance du procédé d'ultrafiltration pour une eau brute donnée. Le second mode permet d'étudier le traitement par ultrafiltration de l'eau brute sans recyclage du perméat. Ces essais ont été effectués à partir d'un bac d'alimentation d'une capacité de 25 litres. La température était de 20°C sous une pression transmembranaire moyenne comprise entre 50 et 350 kPa. Tous les essais ont été reproduits, et l'erreur expérimental ne dépassant pas 8%.

IV.2 ANALYSES ET TRAITEMENT DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE

IV.2.1 Expérience préliminaire. Eau contenant du phénol seul

Avant d'entreprendre les expériences d'analyses et de traitement sur les eaux de rejet d'huilerie d'olive (ERHO), des essais préliminaires ont été réalisés à partir d'une eau désionisée contenant du phénol seul, substance très présente dans notre effluent. Cette étude préliminaire nous permettra de nous renseigner sur les conditions optimales de traitement de notre effluent (ERHO).

L'expérience a été effectuée dans un réacteur cylindrique à l'échelle laboratoire (tableau IV.1), à double paroi avec une circulation d'eau à travers la paroi pour maintenir la température fixe.

Tableau IV.1 : Caractéristiques du réacteur photocatalytique

Paramètre	Valeur
Volume (ml)	150
Débit (ml/s)	14
Temps de séjour (s)	10,71

Ce réacteur est muni d'une lampe à mercure de type katadyn d'une puissance de 14 W, émettant une radiation à 253,7 nm pouvant être considérée comme étant monochromatique.

La solution est homogénéisée par agitation magnétique et recirculée par une pompe centrifugeuse durant toute l'expérience (figure IV.2).

Les échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers et analysés.

La teneur en phénol a été mesurée par un spectrophotomètre UV, MILTON ROY de type Spectronics 1201 à une longueur d'onde de 270 nm.

L'excès de peroxyde d'hydrogène a été déterminé par oxydation au permanganate de potassium (KMnO_4).

La solution synthétique de phénol a été préparée avec une eau désionisée, de concentration comprise entre 50 et 400 mg/l.

La solution de peroxyde a été utilisée à 50 % en masse. Celle-ci est ajoutée en très petites quantités de volume dans le réacteur contenant la solution phénolique. La concentration de peroxyde utilisée varie entre 50 à 200 mM.

La température est maintenue constante durant chaque essai, entre 15 et 50 °C.

L'effet du pH a été étudié pour différentes valeurs comprises entre 1,8 et 10,2 obtenus par l'addition de HCl (1M) ou de NaOH (1M).

L'effet de la dureté, comprise entre 100 et 800 mg/l, a été étudié par la dissolution des quantités variables de CaCO_3 dans le réacteur.

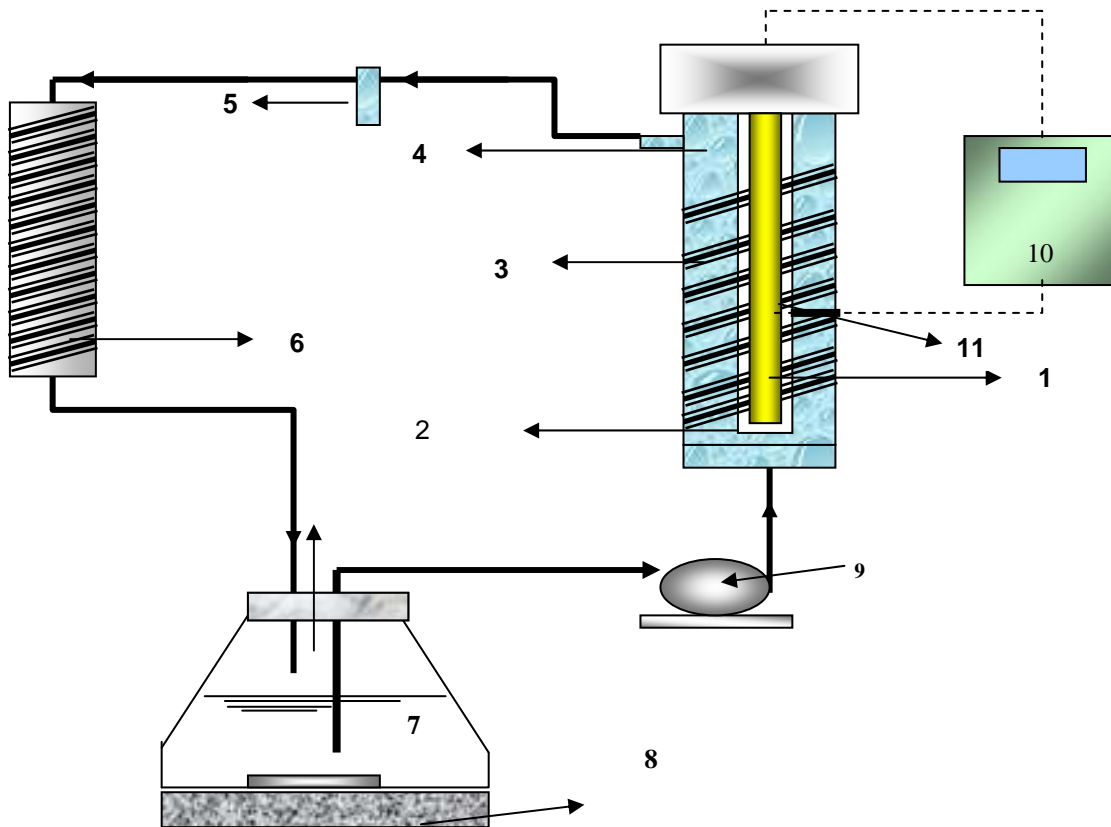


Fig.IV.2 : Réacteur pour le procédé UV/H₂O₂

- 1) Lampe UV
- 2) Jacquette de la lampe en quartz
- 3) Réacteur cylindrique en inox
- 4) Système de refroidissement
- 5) Point d'échantillonnage
- 6) Système de refroidissement à eau
- 7) Eau brute à traiter
- 8) Agitateur magnétique
- 9) Pompe centrifuge
- 10) Alimentation électrique
- 11) Actinomètre

IV.2.2 Analyses et traitement de l'effluent ERHO

Les eaux de rejet d'huilerie d'olive (ERHO) utilisées lors de cette étude ont été recueillies dans des récipients en plastique étanches d'une capacité de 30 litres.

Les échantillons ont été conservés à 20°C jusqu'à utilisation. Les principales caractéristiques de ces eaux ont été suivies par cinq paramètres physico-chimiques qui sont : le pH, la DCO, la quantité des huiles et graisses, le poids des solides en suspension total et la conductivité. Ces paramètres ont été déterminés en accord avec les normes de l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

Les essais d'ultrafiltration ont été effectués avec le même appareil déjà décrit sur la figure IV.1, à savoir le microlab 130 S.

Les membranes PCI (Patterson Candy International) ont été nettoyées avec un détergent anionique de marque Extran AP41 (Merck) à 20 g/l où il a été restitué les perméabilités initiales des membranes. Les deux modes opératoires du procédé UF utilisés sont déjà montrés à la figure IV.1 (a) et (b), avec et sans recyclage du perméat respectivement. Le premier mode permet d'étudier l'influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat. Le second mode opératoire a été utilisé pour étudier la performance de l'ultrafiltration lors de la concentration de l'effluent ERHO. Le perméat ainsi obtenu a été ensuite traité par le procédé d'oxydation avancé.

Les essais par le procédé UV/H₂O₂ ont été menés dans le même type de réacteur (TR 150) cité précédemment à la figure IV.2 du deuxième volet de cette étude.

Toutefois, cette fois-ci l'appareil est à l'échelle pilote. L'élément (7) de l'appareil représentant le bac de la solution à traiter servira cette fois à contenir le perméat après ultrafiltration de la solution d'eau de rejet d'huilerie. La lampe à mercure (Wedeco-Katadyn^R, France) développe cette fois-ci une puissance de 45 W, émettant la même radiation monochromatique à 253,7 nm. La radiation traversant le fluide a été mesurée durant les essais à l'aide d'un actinomètre. Le temps d'exposition est calculé au fur à mesure du temps d'irradiation des molécules par l'ultraviolet.

En mode d'écoulement continu, le volume du photoréacteur (1,82 l) est divisé par la vitesse d'écoulement du liquide (3 à 10 l.h⁻¹). En mode d'écoulement batch,

c'est le temps écoulé multiplié par le volume du photoréacteur, et divisé par le volume total (volumes du réservoir et du photoréacteur, 4,5 l).

La concentration initiale du peroxyde d'hydrogène utilisée est de 20 mmol.l⁻¹, et la solution de perméat a été diluée 7,15 fois avec un tampon de phosphate (pH=6,8) pour conserver la densité optique initiale à des valeurs acceptables pour la pénétration des rayons UV dans le liquide (DO maximal de l'ordre de 5 dans la gamme UV 190-350 nm). Une solution de peroxyde d'hydrogène à 100 mmol.l⁻¹ est utilisée pour vérifier l'oxydation de l'ERHO sans UV.

Pour déterminer l'effet du procédé UV/H₂O₂ sur la décoloration du perméat, l'absorbance UV et visible de la solution a été déterminée durant les essais.

La solution de peroxyde utilisée était de 50% en masse, de concentration 20 mM. La température, constante durant chaque essai, était comprise entre 27 et 37°C. Il a été montré précédemment qu'une augmentation de la température de 10 °C durant l'essai, n'affectait pas les réactions.

Les échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers et analysés.

La décoloration du perméat a été suivie par l'absorbance de la solution, en utilisant un spectrophotomètre (Pastel -UV, Secoman, France) et un tampon de phosphate à pH égal à 6,8 comme témoin à blanc.

Les concentrations en carbone organique total (COT) et en carbone inorganique (CIT) ont été mesurées par le COT mètre (OI Analytical, USA).

La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée en utilisant les tubes DCO fabriqués par Prolabo (France) avec détermination par spectrophotométrie à l'aide d'un photomètre à microprocesseur (MPM 1500 WTW, France). Les concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été déterminées par des pastilles d'analyse de l'eau (Palintest^R, England). Les solides en suspension total (SST) ont été déterminés par pesage des échantillons après séchage à 105 °C durant 12 heures.

Le peroxyde d'hydrogène apporte sa propre DCO. Ce paramètre ne peut pas être utilisé pour caractériser le procédé d'oxydation avancé (POA). Le COT a été utilisé à la place de la DCO pour le procédé UF, plus facile et moins coûteux. Néanmoins, le rapport entre les deux paramètres a été déterminé et la diminution du premier a été corrélée avec le second.

L'excès de peroxyde d'hydrogène a été déterminé par neutralisation avec KMnO₄.

V.1 ANALYSES DES EAUX DE BARRAGE

La composition moyenne de cette eau a été évaluée sous les deux aspects physico-chimiques et bactériologiques (tableau V.1).

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques de l'eau brute

Paramètre	Valeur moyenne mensuelle
pH	7,8-8,1
Conductivité (mS/cm)	1,03-1,20
Turbidité (NTU)	1,2-1,6
Densité optique à 254 nm	0,051-0,068
Densité optique à 270 nm	0,047-0,063
Oxydation KMnO_4 (mg O_2 /l)	3,4-4,2
Coliformes totaux (10^6 ufc / 100ml)	0,35 – 0,77

Ces valeurs montrent une eau faiblement chargée pour l'aspect physico-chimique.

V.2 TRAITEMENT DES EAUX DE BARRAGE PAR ULTRAFILTRATION

Le traitement de ces eaux par ultrafiltration permettrait d'abaisser les valeurs de ces paramètres à des niveaux minimums pouvant répondre ainsi aux normes des eaux de consommation en vigueur.

V.2.1 Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat

L'influence de la pression transmembranaire moyenne ΔP et de la vitesse de circulation tangentielle U sur le flux de perméat J_v a été étudiée avec le perméat recyclé. Les résultats présentés à la figure V.1 montrent que la variation du flux de perméat est pratiquement indépendante de U dans le domaine examiné. Les résultats montrent aussi une relation linéaire entre J_v et ΔP , indiquant que les phénomènes de polarisation et de colmatage ne sont pas prédominants dans les conditions des expériences effectuées, dès lors qu'aux pressions transmembranaires

élevées, les couches de gel (représentées par des flux limites) n'ont pas été observées (Mameri et al., 1996; Belhocine et al., 1998; 2000).

Ces résultats indiquent que l'eau brute contient de faibles concentrations de suspensions solides et de matière organique. Pour le traitement de l'eau brute, la vitesse de recirculation tangentielle $U=0,6$ m/s a été utilisée pour réduire l'impact négatif de la couche de polarisation durant la production de l'eau de consommation avec le procédé d'ultrafiltration sans recyclage du perméat.

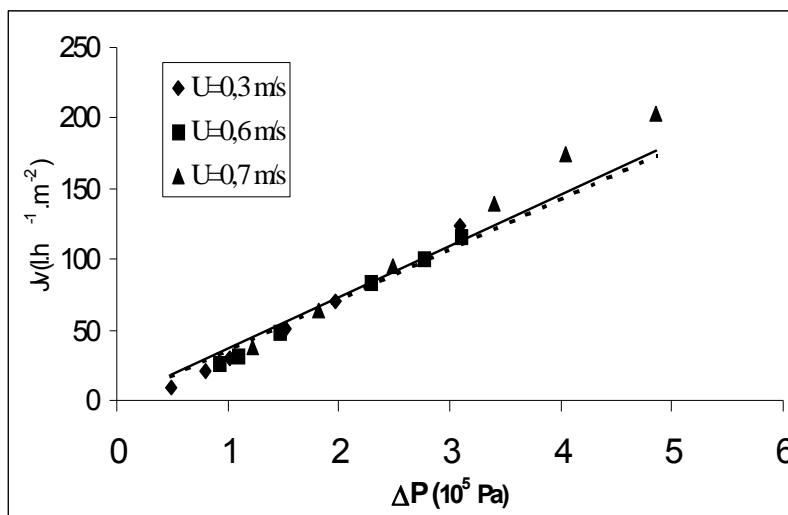


Fig.V.1 : Courbes de polarisation de concentration pour différentes vitesses de recirculation

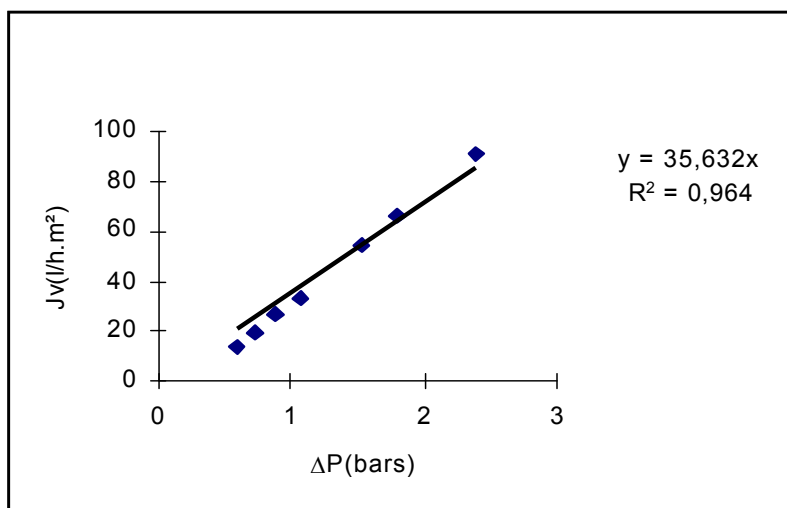


Fig.V.2 : Perméabilité de la membrane.

(♦) Membrane neuve

(-) après l'eau brute ultrafiltrée

La perméabilité de l'eau distillée, représentant un paramètre caractéristique de la membrane d'ultrafiltration, a été déterminée à la fois pour les membranes neuves et à

celles qui ont été soumises à l'ultrafiltration de l'eau brute. Les résultats présentés à la figure V.2, montrent une augmentation linéaire du flux de perméat avec l'augmentation de la pression transmembranaire, qui est en accord avec la loi de Poiseuille. Il apparaît que les perméabilités de l'eau pure sont dans le même ordre de grandeur avec la diminution de la perméabilité de seulement 5% après ultrafiltration de l'eau brute. La perméabilité initiale a été toujours restaurée après l'opération de lavage. Le lavage de la membrane PCI a été effectué en utilisant de l'acide sulfurique dilué (pH=4) à 30°C pendant 15 mn.

V.2.2 Variation des paramètres de qualité de l'eau

La conductivité et le pH du concentrat et du perméat ont été contrôlés durant l'ultrafiltration de l'eau brute à $U=0,6$ m/s. Il a été constaté que la conductivité et le pH des deux types de flux restaient dans le même ordre de grandeur. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la membrane d'ultrafiltration ne peut pas modifier la force ionique de l'eau brute, particulièrement les ions H_3O^+ et la concentration des sels.

Une différence considérable de turbidité a été observée entre les solutions de perméat et de concentrat (figure V.3). En effet, la turbidité des solutions de perméat et de concentrat ont atteint respectivement les valeurs limites de 0,6 NTU et 2,5 NTU. Ces résultats indiquent la propriété de la membrane d'ultrafiltration à retenir la matière en suspension.

Il a été aussi montré que la matière organique naturelle (MON) est retenue par la membrane donnant une solution de perméat moins chargée en matière organique (figure V.4).

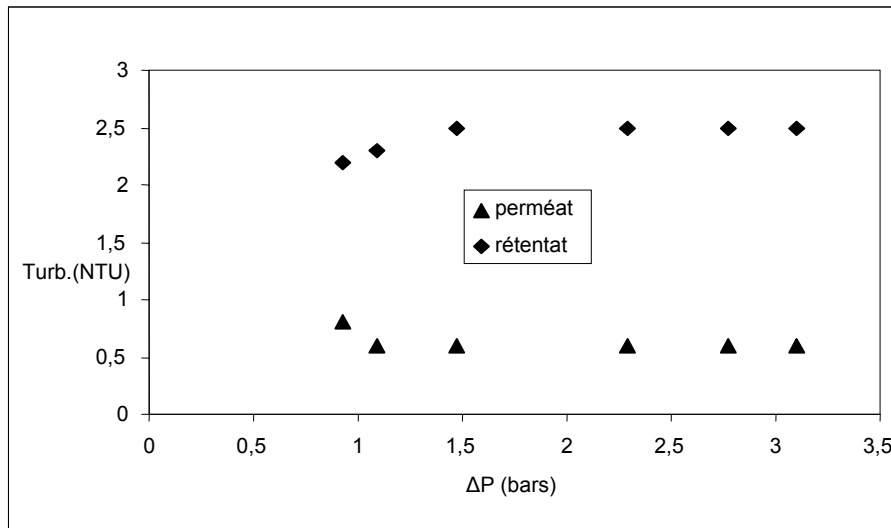


Fig.V.3 : Variation de la turbidité de l'eau brute ultrafiltrée avec recyclage du perméat en fonction de la pression transmembranaire à la vitesse $U=0,6 \text{ m.s}^{-1}$

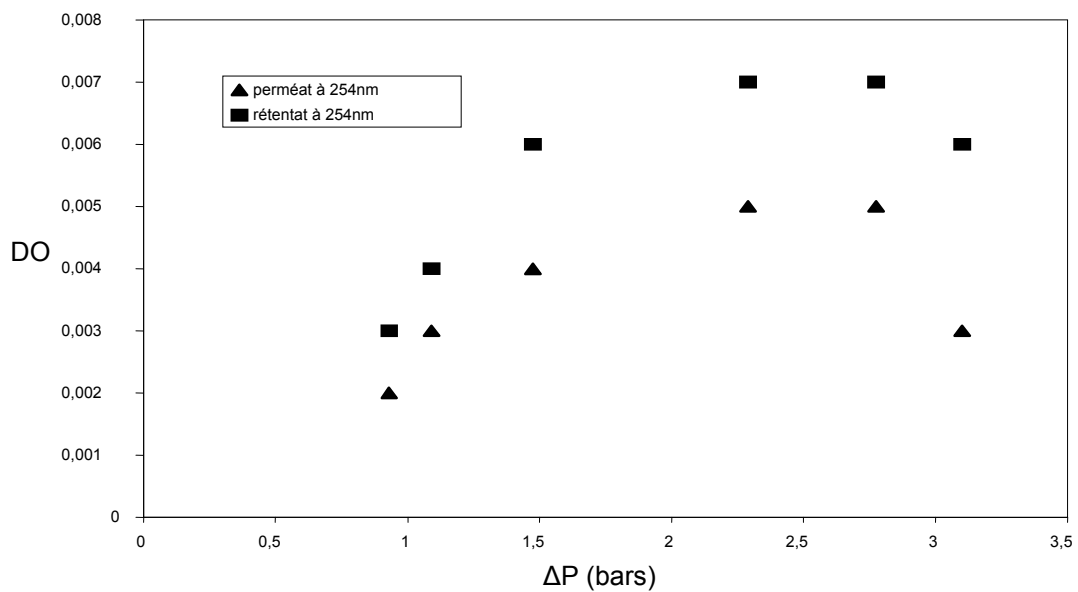


Fig.V.4 : Variation de la densité optique (254 nm) de l'eau brute ultrafiltrée avec recyclage du perméat en fonction de la pression transmembranaire à la vitesse $U= 0,6 \text{ m.s}^{-1}$

Pour mesurer l'efficacité du traitement de l'eau brute par UF, les coefficients observés de turbidité (R_{Tur}) et de densité optique (R_{DO}) ont été déterminés. Les coefficients observés de rétention ont été calculés par les équations suivantes :

$$R_{Tur}(\%) = \left(1 - \frac{Tur_p}{Tur_c}\right) \times 100 \quad (V.1)$$

$$R_{DO}(\%) = \left(1 - \frac{DO_p}{DO_c}\right) \times 100 \quad (V.2)$$

Les valeurs de R_{DO} et R_{Tur} calculées en fonction des vitesses du flux tangentiel U et de la pression transmembranaire ΔP sont pratiquement indépendants de la pression et de la vitesse du flux tangentiel pour la membrane PCI. Elles sont situées entre 20 et 30% pour R_{DO} et autour de 70% pour R_{Tur} . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs (**Brahiti et al., 1994 ; Jolis et al., 1999 ; Van Hoof, 2000**) indiquant que l'ultrafiltration réduit considérablement les suspensions solides et la matière organique.

V.2.3 Traitement de l'eau brute sans recyclage du perméat

Le traitement de l'eau brute a été mené sous les conditions optimales déterminées précédemment lors de l'expérience avec recyclage.

La vitesse du flux tangentiel $U=0,6$ m/s a été choisie comme une valeur optimale pour réduire l'impact négatif de la couche de polarisation durant la production d'eau potable. La pression transmembranaire optimale ΔP retenue a été de $2,5 \cdot 10^5$ Pa donnant un flux de perméat élevé sans varier la porosité de la membrane, qui peut être endommagée par des pressions élevées ΔP . Le flux de perméat (figure V.5) montre un flux initial qui diminue et atteint rapidement une valeur à l'état stationnaire après une période d'équilibre de 0,5 heure. La réduction du flux de perméat après le temps d'équilibre était de 10 % pour la membrane PCI.

Il a été aussi observé que R_{Tur} et R_{DO} atteignaient des valeurs à l'état stationnaire après des périodes d'équilibre similaires au flux de perméat. Ces résultats indiquent qu'il est possible d'obtenir un rendement de l'ordre de 95 à 98 % durant l'opération de longue durée avant que les membranes nécessitent un lavage chimique. La qualité

bactériologique de l'eau a été considérablement améliorée. En effet, des facteurs de réduction de 6Log et 4Log ont été obtenus pour les bactéries et les virus, respectivement (tableau V.2). Ces résultats obtenus sur la qualité de l'eau rassurent aussi bien la population que les entreprises de l'eau.

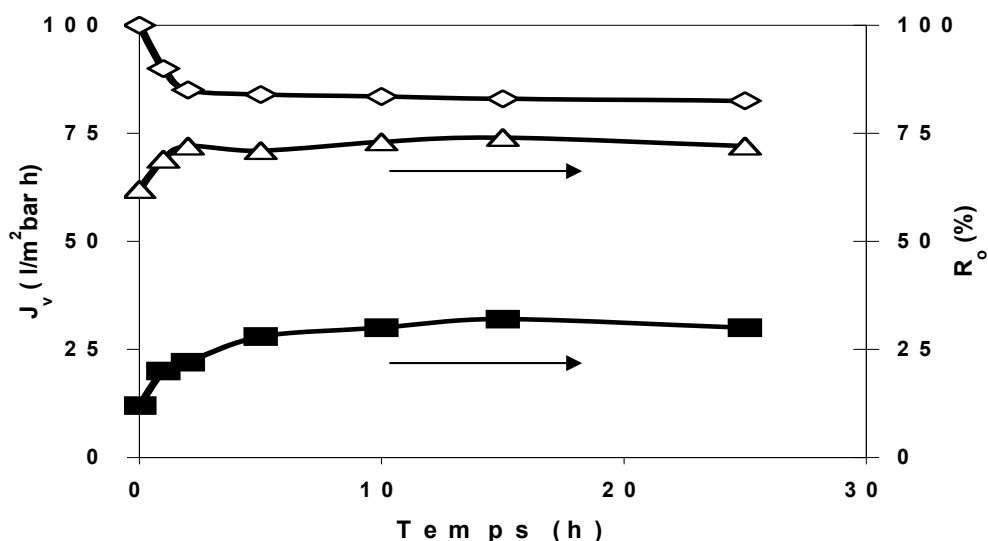


Fig.V.5 : Variation du flux de perméat (\diamond), du taux de rejet relatif à la DO (\blacksquare) et R_o de la turbidité (Δ) au cours du traitement de l'eau brute sans recyclage du perméat à $U=0,6\text{m/s}$, $\Delta P=2,5\text{ bars}$ et $T=20^\circ\text{C}$

Tableau V.2 : Qualité bactériologique de l'eau brute avant et après traitement

Paramètre	Avant traitement (moyenne mensuelle)	Après UF (moyenne mensuelle)
Coliformes totaux	0,35 - 0,77 (10^6 ufc / 100ml)	Indétectable (ufc/100ml)
Groupes de streptocoques	0,3 - 0,5 (10^5 ufc / 100ml)	Indétectable (ufc/100ml)
Entérovirus	3 - 8 (10^5 u / 100ml)	20-50 (u/100ml)

V.3 ESTIMATION ECONOMIQUE DU PROCEDE D'ULTRAFILTRATION

Le choix d'un procédé par rapport à un autre dépend de sa performance et de son coût de réalisation. Son application dans le domaine du traitement des eaux s'est développée de manière croissante dès lors que le prix du matériel d'équipement et d'installation s'est amélioré notablement.

L'évaluation du procédé et de sa performance dépend de plusieurs facteurs. Elle est basée sur la prise en compte de plusieurs éléments permettant la réalisation et le fonctionnement optimal de cette station de traitement. Celle-ci est composée d'équipements divers tels que les modules, les membranes, les pompes d'alimentation et de recirculation, etc.

Les techniques à membranes permettent d'améliorer la qualité de l'eau, cependant il est à noter que le procédé d'ultrafiltration ne nécessite pas des prétraitements d'adoucissement au préalable dépendant du type de la membrane ou de la minéralisation de l'eau. L'unité complète d'UF est présentée à la figure V.6 . L'eau naturelle de surface a été préalablement passée à travers une cartouche filtrante F_1 (100 μ m) comme étape de préfiltration, avant d'être transférée vers le bac d'alimentation T_1 de l'unité d'UF.

La première étape nécessite l'utilisation de la pompe P_1 . L'eau stockée dans le bac d'alimentation T_1 est pompée sous pression choisie vers l'unité d'UF à l'aide de la pompe P_2 . L'eau traitée par l'unité d'ultrafiltration est emmagasinée dans le bac T_2 qui servira pour le réseau d'eau urbaine. La solution concentrée produite par le procédé d'UF est transférée temporairement vers le bac T_3 puis pompée par P_3 vers une aire d'exposition de l'eau éliminée par évaporation naturelle.

V.3.1 Dimensions et évaluation du principal équipement du procédé d'ultrafiltration

- Le procédé d'ultrafiltration répartit en deux l'eau d'alimentation : le perméat produit et le rétentat concentré. La qualité de ces solutions est en relation avec les analyses de l'eau, la pression transmembranaire, le rendement et la concentration du rétentat. Les résultats présentés précédemment font qu'il est possible d'établir des conditions appropriées pour le procédé d'ultrafiltration, qui sont les suivantes :

- Pression transmembranaire allant de 250 à 300 kPa qui offre un perméat à pression élevée sans altérer la porosité de la membrane,
- rendement compris entre 95 et 98 % est obtenu au cours de la longue opération avant que les membranes nécessitent un lavage chimique,
- flux de concentrat avec une solubilité maximum de la matière dissoute.

Ces conditions ont été utilisées pour prédire les dimensions et la conception de l'unité d'ultrafiltration de 20 m³/h.

Les résultats obtenus sont reportés au tableau V.3

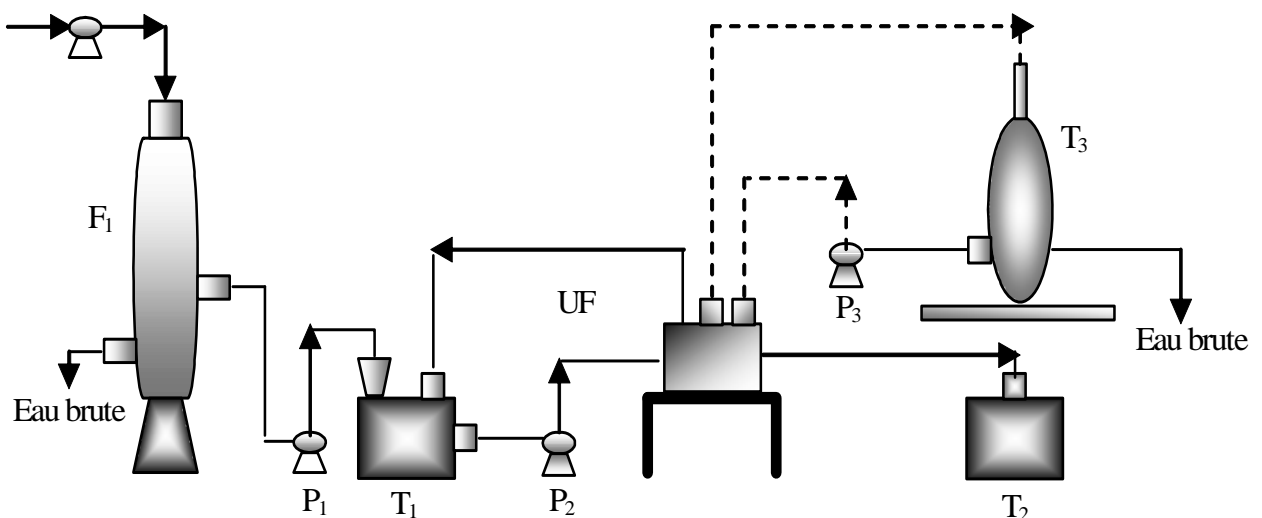


Figure V.6: Schéma complet de l'unité d'ultrafiltration

Tableau V.3 : Prix des modules et des éléments de membrane d'UF

Articles	Nombre	Prix (\$)/unité	Total
Modules d'UF	40	1000	40000
Éléments de membranes (18/module)	40	500	20000
Diaphragmes et parties	/	1700	1700
		Total	61700

Le prix des membranes et des modules d'ultrafiltration est autour de 61700 \$. Il est important d'ajouter le prix de l'opération de nettoyage de la membrane qui nécessite 3 m³ de détergent et une pompe pour l'injection d'une solution de nettoyage pour l'unité d'ultrafiltration et pour toutes les conduites que comprend l'unité. Le prix de l'équipement de nettoyage est estimé à 6825 \$.

L'estimation de tout l'équipement composant l'unité d'ultrafiltration est présentée au tableau V.4. Le coût total est de 104250 \$.

Tableau V.4 : Estimation de l'équipement composant le procédé d'UF

Article de référence	Désignation	Prix (\$)
F3	Cartouche de filtre	3000
P1	Pompe pour le transport de l'eau prétraitée	5500
P2	Air comprimé	5875
T1	Bac de l'eau prétraitée	4000
UF	Unité d'UF	61700
T2	Bac de stockage de l'eau traitée	6700
T3	Bac de la solution concentrée	4000
P4	Pompe d'alimentation d'UF	3000
P5	Pompe pour le transport de la solution concentrée	3650
/	Matériel de nettoyage	6825
	Total	104250

Il est important de considérer le prix induit par l'équipement auxiliaire tel que l'appareil de régulation, les appareils de contrôle et de mesure, les installations d'énergie électrique. L'estimation de ces articles est exprimée en pourcentage du prix principal de l'équipement (tableau V.5).

L'infrastructure en termes de génie civil de l'unité de traitement de la solution concentrée consiste en la réalisation d'une aire réservée d'une surface de 200 m², calculé avec une capacité d'évaporation situé dans l'intervalle 8 à 10.10⁻³ m³/h.m². Le prix des travaux de génie civil est évalué à 14000 \$.

Le lieu où l'unité d'ultrafiltration et la chambre de contrôle etc. vont être installées, ont une aire de surface d'environ 400 m² et leur prix est estimé à 56000\$. Le prix total des travaux de génie civil et de l'infrastructure est de l'ordre de 70000 \$.

Le prix total de réalisation de l'unité de traitement des eaux de surface du barrage de Keddara, est présenté au tableau V.6, obtenu par l'addition du prix des principaux composants précédemment présentés, les prix du transport et de l'installation de l'équipement principal et de leurs pièces de rechange. Leur estimation a été aussi exprimée en pourcentage du prix de l'équipement principal.

Le coût total est obtenu par la multiplication du prix total au précédent par 1,1. L'ajout de 10% de frais annexes représentant les études d'engineering et autres frais

non pris en compte. Le coût total pour la production de 20 m³/h par traitement par ultrafiltration est de 210000 \$.

V.3.2 Performance économique du procédé

La performance du procédé est évaluée sur la base de 8000 h/an de temps d'utilisation du procédé membranaire. Le prix coûtant du m³ d'eau traitée est déterminé en prenant en compte les prix de l'énergie, le prix de remplacement de la membrane, les consommables, le prix de la maintenance, l'intérêt du capital d'investissement et les prix de l'amortissement du capital et des travaux annexes.

Le tableau V.7 donne le prix du procédé d'ultrafiltration. Les prix du consommable sont estimés à 0,005 \$/m³, tandis que les prix de la maintenance et de l'intérêt du capital investi sont fixés à 1,5 et 3% par an du capital d'investissement, respectivement. Une période de quinze années permet d'amortir le prix du capital considéré dans ce procédé. Le prix du travail en Afrique du nord peut être considéré comme négligeable comparé avec les prix des autres postes.

Tableau V.5 : Coûts de l'équipement auxiliaire

Poste	Prix (\$)
Tuyaux et accessoires (20%)	20850
Appareils de régulation (15%)	15640
Appareils de mesure et de contrôle (7%)	7300
Moteur et installation électrique (17%)	17720
Installation de commande électrique (5%)	5200
Total	66720

Tableau V.6 : Prix total pour la réalisation du procédé UF

Poste	Prix (\$)
Principaux matériels	104250
Equipement d'installation (10 %)	10425
Transport du matériel principal (3%)	3130
Equipement auxiliaire	66720
Infrastructure civile et engineering	70000
Pièces de rechange (5%)	5210
Construction du site (1%)	1040
Total	190775
Etudes d'engineering et autres coûts (10 %)	19100

Tableau V.7 : Performance du procédé

Poste	Prix (\$/m ³)
Prix de l'énergie (0,05 \$/kWh)	0,010
Remplacement de la membrane (durée de vie 5 ans)	0,025
Consommables (produits de nettoyage, cartouche de filtration)	0,005
Prix de la maintenance (1,5% par an d'investissement)	0,026
Intérêt du capital d'investissement (3% par année d'investissement)	0,052
Prix de l'amortissement du capital (sur une période de 15 ans)	0,117
Prix de la main d'oeuvre (supposé négligeable)	/
Total (\$/m ³)	0,235

L'estimation globale du procédé d'ultrafiltration donne donc un prix de revient de l'eau de surface traitée à raison de 0,235 \$ le mètre cube seulement. Cette valeur nous conforte sur le choix de notre procédé aussi bien du point de vue de l'efficacité du traitement que de celui de son coût économique.

V.4 ANALYSES DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE

Les principales caractéristiques de ces eaux sont reportées au tableau V.8. Celles-ci montrent des valeurs de paramètres non conformes aux normes requises. En effet, des valeurs très élevées ont été déterminées pour différents paramètres tels la DCO, COT, SST et les huiles et graisses comparativement aux normes admises.

Il est clair que dans ce cas nous avons affaire à un rejet très chargé en espèces polluantes.

Tableau V.8 : Caractéristiques de l'eau de rejet d'huilerie

Paramètre	Valeur
pH	4,5
DCO (mg O ₂ /l)	30000
COT (mg/l)	3300
Huile et graisses (mg/l)	950
Solides en suspension total (mg/l)	28500
Conductivité (10 ⁻³ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	11

V.5 TRAITEMENT DES EAUX DE REJET D'HUILERIE D'OLIVE PAR ULTRAFILTRATION

La production d'huile d'olive entraîne d'importants rejets polluants solides et liquides. Leur traitement par combinaison de procédés chimiques, physiques et/ou biologiques présente des inconvénients tels que la durée de traitement (**Borsani et Ferrando, 1996 ; Androzzzi et al, 1998 ; Tsioulpas et al, 2002**), ou la persistance de la couleur (**Hamdi, 1992 ; Saez et al, 1992**).

Pour traiter efficacement cet effluent, une combinaison de procédés est introduite pour d'une part, obtenir une solution diluée par ultrafiltration (**Borsani et Ferrando, 1996; Mameri et al, 2000**) et d'autre part, éliminer la couleur persistante et dégrader les produits récalcitrants par photooxydation par UV/H₂O₂ (**Legrini et al, 1993 ; Sapach et Viraraghaven, 1997 ; Von Gunten et Oliveras, 1997; Ho et Bolton, 1998 ; Beltran et al, 1999 ; Wenzel et al, 1999; Androzzzi et al, 2000; Beltran et al, 2001**).

L'élément principal inhibant les procédés biologiques étant les phénols, nous nous sommes intéressés à déterminer les conditions optimales de fonctionnement du procédé POA UV/H₂O₂ en fonction de différents paramètres opératoires. Un modèle mathématique a été utilisé pour minimiser la charge expérimentale en ne s'intéressant qu'aux paramètres les plus influents.

V.5.1 Traitement d'une eau contenant du phénol seul

Il s'agit d'utiliser un modèle d'essais factoriels pour déterminer l'effet de chaque paramètre expérimental sur la performance du procédé (POA) en utilisant H₂O₂ et UV, ainsi que l'établissement d'un modèle mathématique avec un minimum d'essais. Ce modèle mathématique peut être utilisé pour expliquer le phénomène ou de prévoir la performance de ce procédé sans effectuer d'essais. Cette dernière utilisation peut être considérée comme une simulation (**Duea et Girault, 1978**).

Dans ce but, la matrice d'Hadamard a été utilisée. C'est un modèle expérimental fréquemment utilisé pour déterminer l'effet des paramètres dans un domaine expérimental résultant d'une classification par rapport à la signification statistique de leur influence sur la réponse du système. Cette matrice permet de déterminer l'influence de K facteurs avec $K \leq N - 1$, où N est le nombre d'essais (**Perrin et Scharff, 1995**).

Une solution synthétique de phénol a été utilisée comme une solution standard pour tester la propriété des essais factoriels pour évaluer la dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂. Pour ce faire, la relation entre la réponse du paramètre de fonction représentant la concentration du phénol restante, et les variables opérationnelles X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ et X₆ représentant la concentration de peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale de phénol, le temps d'irradiation, la température, le pH et la dureté de la solution à traiter, a été déterminée.

La première étape de la méthode consiste en l'élaboration d'une matrice d'Hadamard où il est possible de déterminer l'influence du paramètre sur la réponse Y. Dans une seconde étape, la matrice d'Hadamard complète a été appliquée pour fournir une information au sujet du modèle et des possibilités de son amélioration (**Goupy, 1988**).

La validité du modèle mathématique représentée par la régression linéaire a été estimée par l'approche des points suivants : les coefficients significatifs, l'analyse du

coefficient de détermination (r^2), l'analyse des résidus, l'intervalle de régression et de confiance (**Lagrade, 1983**).

Les résultats obtenus avec les essais factoriels ont été aussi comparés par l'étude expérimentale. Les conditions optimales de fonctionnement du procédé POA UV/H₂O₂ lors de l'élimination du phénol ont été déterminées.

V.5.1.1 Influence des UV et de H₂O₂ seuls sur le traitement de la solution phénolique

Sur la figure V.7 sont reportés les résultats obtenus par le traitement de la solution phénolique par la lumière ultraviolette (UV seul), par le peroxyde (H₂O₂ seul) et par combinaison des deux (UV/H₂O₂). Les résultats indiquent que les concentrations restantes du phénol sont constantes après un temps de réaction d'irradiation UV de 120 mn. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'irradiation UV, lorsqu'elle est appliquée en courte exposition, n'est pas efficace pour la dégradation des polluants.

D'autre part, H₂O₂ utilisé seul donne des résultats similaires avec l'UV seul, bien que la concentration en H₂O₂ est de l'ordre de 100 mmol. Cependant, UV et H₂O₂ combinés apportent une réduction drastique de la concentration de phénol de la solution traitée.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le radical hydroxyl OH°, qui est un oxydant fort, est généré par la photolyse de H₂O₂ par UV, rendant possible la dégradation des molécules de phénol présent dans la solution (**Chiron et al., 2000**).

Il est clair que le procédé est efficace lorsque le traitement physique (irradiation par UV) et le traitement chimique (oxydation par H₂O₂) sont combinés.

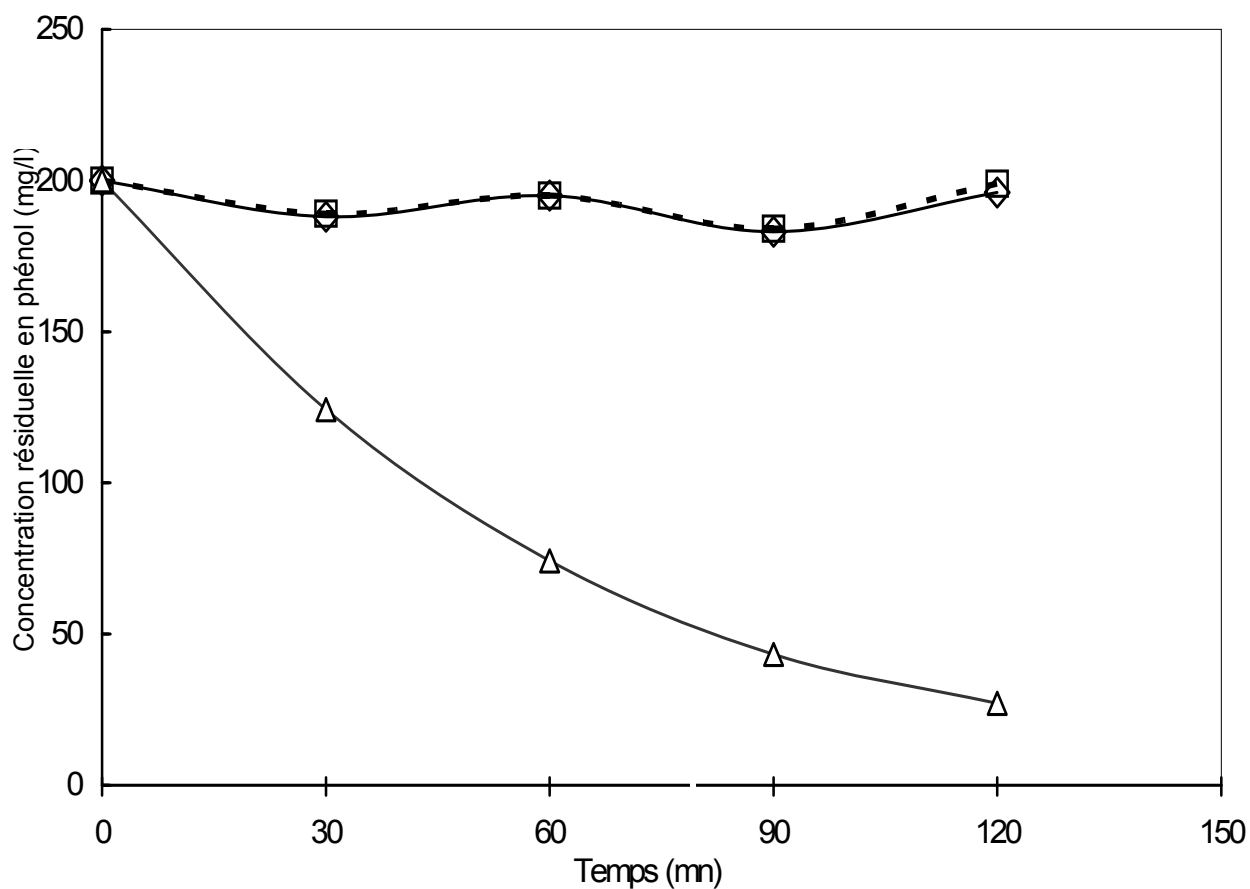


Fig. V.7 : Variation de la concentration restante du phénol pour différents traitements

$C_{0\text{phé}} = 200 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100 \text{ mmol/l}$

(Δ) Traitement par UV/H₂O₂, (□) Traitement par UV et (◇) Traitement par H₂O₂

V.5.1.2 Modèle mathématique

Dans l'établissement de l'étude factorielle en utilisant la matrice d'Hadamard, les niveaux extrêmes (+1 : niveau élevé et -1 : niveau bas) devaient être choisis pour chaque paramètre expérimental utilisée dans cette étude (tableau V.9).

Tableau V.9 : Paramètres retenus pour l'établissement du modèle mathématique

Paramètre (X _i)		(-1)	(+1)
X ₁	H ₂ O ₂ (mmol)	50	200
X ₂	Phénol (mmol)	2,12	4,25
X ₃	Temps d'irradiation (mn)	30	120
X ₄	Température (°C)	20	50
X ₅	pH	1,8	10,2
X ₆	Dureté de la solution (mg CaCO ₃ /l)	100	800

La matrice d'Hadamard a été construite (tableau V.10.a) et les résultats ont été obtenus par l'application de la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus présentés au tableau V.10.b montrent que les coefficients B₁, B₂, B₃ et B₄ ne sont pas négligeables. En effet, ces valeurs sont plus grandes que les valeurs des écarts standards et nécessitent d'être pris en compte. Ces coefficients indiquent que les paramètres expérimentaux tels que la concentration de H₂O₂, la concentration initiale de phénol, le temps d'irradiation et la température sont significatifs sur la vitesse de dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂. D'autre part, les coefficients B₅ et B₆ qui sont liés au pH et à la dureté de la solution à traiter, sont pratiquement négligeables. En effet, les écarts standards des coefficients B₅ et B₆ indiquent que ces paramètres ont une faible influence sur la performance du procédé POA.

Tableau V.10.a : Matrice d'Hadamard

Essais	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
1	1	1	1	-1	1	-1
2	-1	1	1	1	-1	1
3	-1	-1	1	1	1	-1
4	1	-1	-1	1	1	1
5	-1	1	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1
7	1	1	-1	1	-1	-1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Tableau V.10.b : Coefficients de la matrice d'Hadamard

Coefficients	Valeurs
B ₀	167,7
B ₁	33,3
B ₂	-108,0
B ₃	50,2
B ₄	-25,5
B ₅	0,19
B ₆	0,35

La seconde étape consiste en la construction d'un modèle mathématique, qui prend en compte seulement les paramètres ayant une signification statistique. Dans ce but, 2⁴ factoriel modèles de matrice ont été utilisées (tableau V.11). L'avantage de l'utilisation de cette conception est d'observer la dégradation du phénol avec un nombre minimum d'essais. Le modèle mathématique a été amélioré étape par étape. Premièrement, le modèle linéaire a été utilisé sans tenir compte des interactions du paramètre. Les résultats obtenus ont été estimés en utilisant le coefficient (r^2), les résidus ainsi que l'analyse de l'intervalle de régression et de confiance pour estimer la validité du modèle sans interactions (Lagrade, 1983) en linéarité.

Tableau V.11 : 2⁴ modèles de matrice factorielle

Essais	Variables codifiées				Variables naturelles				Concentration de phénol résiduelle (mg/l)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	(Y)
1	1	1	1	1	200	400	120	50	70,86
2	1	1	1	-1	200	400	120	20	87,26
3	1	1	-1	1	200	400	30	50	323,00
4	1	1	-1	-1	200	400	30	20	290,00
5	1	-1	1	1	200	200	120	50	50,75
6	1	-1	1	-1	200	200	120	50	43,75
7	1	-1	-1	1	200	200	30	20	100,2
8	1	-1	-1	-1	200	200	30	50	113,34
9	-1	1	1	1	50	400	120	20	329,26
10	-1	1	1	-1	50	400	120	50	275,00
11	-1	1	-1	1	50	400	30	50	385,00
12	-1	1	-1	-1	50	400	30	20	380,00
13	-1	-1	1	1	50	200	120	50	160,00
14	-1	-1	1	-1	50	200	120	20	10,17
15	-1	-1	-1	1	50	200	30	50	20,43
16	-1	-1	-1	-1	50	200	30	20	74,63

La détermination du coefficient ($r^2 = 0,72$) montre une valeur faible comparée à l'unité. Ceci indique que le modèle linéaire convient peu aux résultats expérimentaux sans tenir compte des effets d'interaction.

On tenant compte des deux types d'interactions, il est possible d'obtenir un coefficient de détermination r^2 de l'ordre de 0,96. Il est clair dans ce cas que le modèle du second ordre convient mieux aux résultats expérimentaux que la première approche. Cependant, l'analyse des résidus indique que la distribution de référence de l'abscisse n'est pas uniforme. En conséquence, le modèle a été étendu pour considérer toutes les interactions existantes entre les paramètres. Dans le dernier cas, le coefficient de corrélation voisin de l'unité ($r^2 = 0,99$) a été obtenu, et le modèle mathématique résultant est en accord avec la validité des critères du modèle (tableau V.12).

Tableau V.12 : Résultats obtenus par le modèle mathématique

Modèle	Modèle sans interactions	Modèle avec interactions deux à deux	Modèle avec interactions d'ordre multiple
Coefficient de corrélation (r^2)	0,72	0,96	0,99
Analyse des résidus.	Distribution non uniforme	Distribution non uniforme	Distribution uniforme
Analyse des régressions	Moyenne	Bonne	Très bonne

L'équation mathématique obtenue par la méthode des moindres carrées est la suivante :

$$\begin{aligned}
 Y = & -193,345466 + 1,17684339 X_1 + 1,54367308 X_2 - 1,005026 X_3 - 6,17063443 X_4 \\
 & - 0,00395244 X_{12} - 0,00348682 X_{13} + 0,00640827 X_{14} - 0,00116229 X_{23} \\
 & + 0,01500932 X_{24} + 0,08305249 X_{34} - 0,00014844 X_{124} \quad (V.3)
 \end{aligned}$$

V.5.1.3 Influence du pH initial et de la dureté de la solution sur les cinétiques de dégradation du phénol par UV/H₂O₂

L'effet du pH sur la cinétique de dégradation du phénol par UV/H₂O₂ est présenté à la figure V.8a. Nous constatons que la concentration restante du phénol atteint rapidement la valeur seuil de 50 mg/l, et cela quel que soit la valeur initiale du pH. Ces observations confirment les résultats des prédictions des essais factoriels.

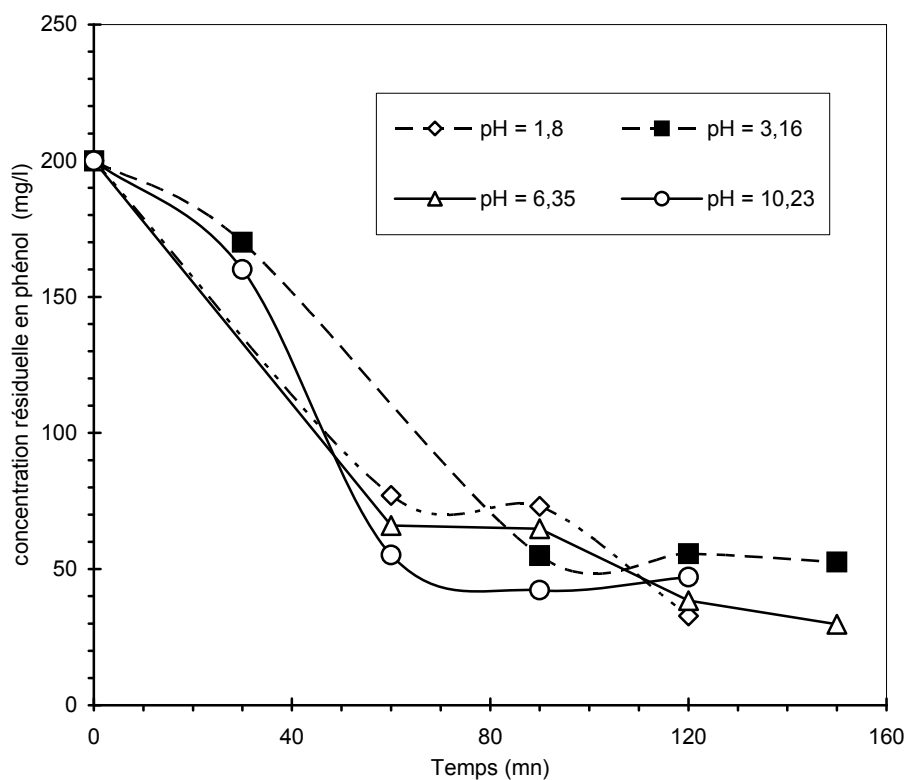


Fig.V.8a : Influence du pH sur la cinétique de dégradation du phénol par le procédé UV/H₂O₂
C_{phé} = 200 mg/l, T = 25 °C et C_{H₂O₂} = 100 mmol/l

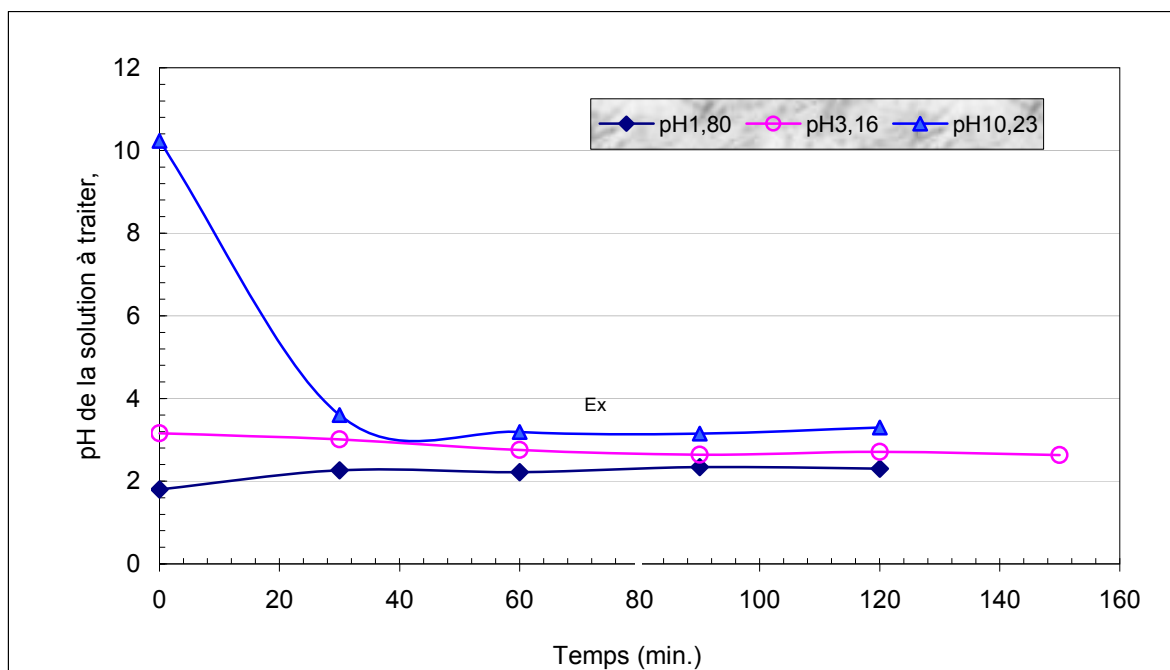


Fig.V.8b : Variation du pH au cours de la dégradation du phénol par UV/H₂O₂ aux différents pH initiaux.
 $C_{\text{phé}} = 200 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ °C}$ et $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100 \text{ mmol/l}$

Le pH a été contrôlé durant les différents essais. Les résultats présentés à la figure V.8b indiquent que le pH de la solution atteint rapidement la valeur de l'ordre de 3. Ces résultats peuvent être expliqués par une performance similaire du procédé UV/H₂O₂ pour les différents pH initiaux. D'autre part, la valeur du pH obtenue est semblable à celle de la solution saturée en gaz de CO₂ : pH=3,9 (**Stumm et Morgan, 1972**). Ceci montre que les atomes au sein du groupement phenyl des molécules de phénol sont transformées par le procédé d'oxydation en gaz CO₂, qui par la saturation de la solution tend vers un pH d'équilibre. Une explication similaire a été proposée par (**Crittenden et al., 1999**) qui a construit un modèle cinétique par le procédé UV/H₂O₂ en considérant la variation du pH durant l'expérience où les acides minéraux et le dioxyde de carbone sont formés comme des produits finaux d'oxydation.

La figure V.9 présente l'effet de la dureté de la solution, comprise entre 100 et 800 mg CaCO₃/l sur la vitesse de dégradation du phénol. Le domaine de concentration de CaCO₃ correspond à la variation de ce paramètre dans les eaux d'Afrique du nord (de surface et souterraines).

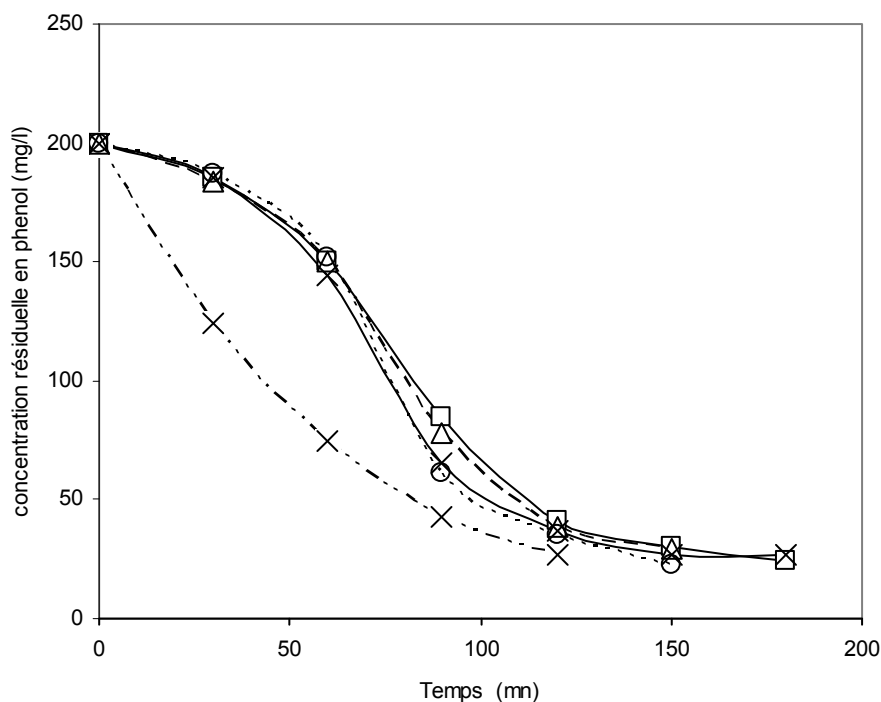


Fig.V.9 : Influence de la dureté sur la cinétique de dégradation du phénol par

UV/H₂O₂. C₀phé = 200 mg/l, T=25 °C, C_{H₂O₂}=100 mmol/l

(□) TAC = 800 mg CaCO₃/l

(Δ) TAC= 600 mg CaCO₃/l,

(○) TAC = 400 mg CaCO₃/l

(◇) TAC = 100 mg CaCO₃/l

(X) TAC = 0 mg CaCO₃/l

Les résultats indiquent que l'addition des ions CO₃²⁻ n'a pas d'effet sur la performance de la dégradation du phénol dans le réacteur du POA. En effet, une performance similaire a été obtenue avec une dureté comprise entre 100 et 800 mg CaCO₃/l. Ces résultats confirment aussi ceux obtenus à partir du modèle de la matrice d'Hadamard.

D'autre part, ces résultats n'étaient pas attendus puisque les précédentes recherches ont montré que les diverses substances inorganiques ainsi que la matière organique contenues dans les eaux naturelles réduisent toujours l'efficacité de l'oxydation des polluants cibles par la consommation de quantités significatives de radicaux hydroxyles dans le système UV/H₂O₂. Ces substances sont appelées radicaux hydroxyles épurateurs et les ions carbonates et bicarbonates sont considérées comme les plus communs radicaux hydroxyles épurateurs dans les eaux

naturelles (**Crittenden et al., 1999**). Les ions carbonates et bicarbonates réagissent avec OH° pour produire les radicaux carbonate $\text{CO}_3^{\circ-}$ et HCO_3° qui sont considérés comme étant de faibles oxydants (**Glaze et Kang, 1988**). La performance du réacteur UV/ H_2O_2 dans cette étude, utilisant la dureté de l'eau comprise entre 100 et 800 mg CaCO_3/l peut être expliquée par le fait que l'addition de carbonate peut exercer un effet jusqu'à ce que la concentration seuil soit atteinte et au-delà de cette valeur où l'effet devient négligeable. Pour cette étude, la concentration limite est de l'ordre de 100 mg CaCO_3/l . Pour confirmer cette explication, une comparaison des résultats obtenus des différentes duretés et ceux obtenus de la solution synthétique sans dureté (sans ajout de CaCO_3) a été réalisée (figure V.9). Il est clair que la performance du procédé augmente avec la solution de phénol sans ajout d'ions carbonate. La dégradation du phénol est plus rapide que celle obtenue avec les diverses duretés des solutions. Ces résultats confirment la validité de l'hypothèse précédente et démontre que les valeurs élevées et la variation de la dureté dans les eaux d'Afrique du nord annule l'effet de ce paramètre par rapport à la performance de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ comme POA.

V.5.1.4 Optimisation du procédé

L'effet de la concentration de H_2O_2 sur la performance du procédé a été étudié. Les résultats, présentés à la figure IV.10, montre un diminution de la concentration du phénol durant la première heure, puis la concentration du phénol restante tend vers des concentrations limites dépendant des concentrations initiales de phénol. Les résultats obtenus montrent aussi qu'un excès de peroxyde d'hydrogène produit un effet inhibiteur.

En effet, à des concentrations élevées (plus de 50 mmol/l), la concentration de phénol restante augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de H_2O_2 , indiquant que la performance a été réduite. Ce phénomène a été rapporté dans des études antérieures (**Andreozzi et al., 2000 et Crittenden et al., 1999**), indiquant qu'il est possible de situer la valeur de la concentration de H_2O_2 au delà d'autres additions qui ne sont pas effectives pour la consommation du substrat.

D'autre part, la cinétique de dégradation du phénol est plus rapide avec des concentrations de H_2O_2 de l'ordre de 50 mmol/l comparées à celles obtenus avec d'autres concentrations de H_2O_2 . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'excès de H_2O_2 peut produire d'autres produits oxydants tels que H_2O° qui possède un

faible pouvoir oxydant comparé à celui de OH° et ainsi réduit considérablement la performance du procédé POA (Kharoune, 2000).

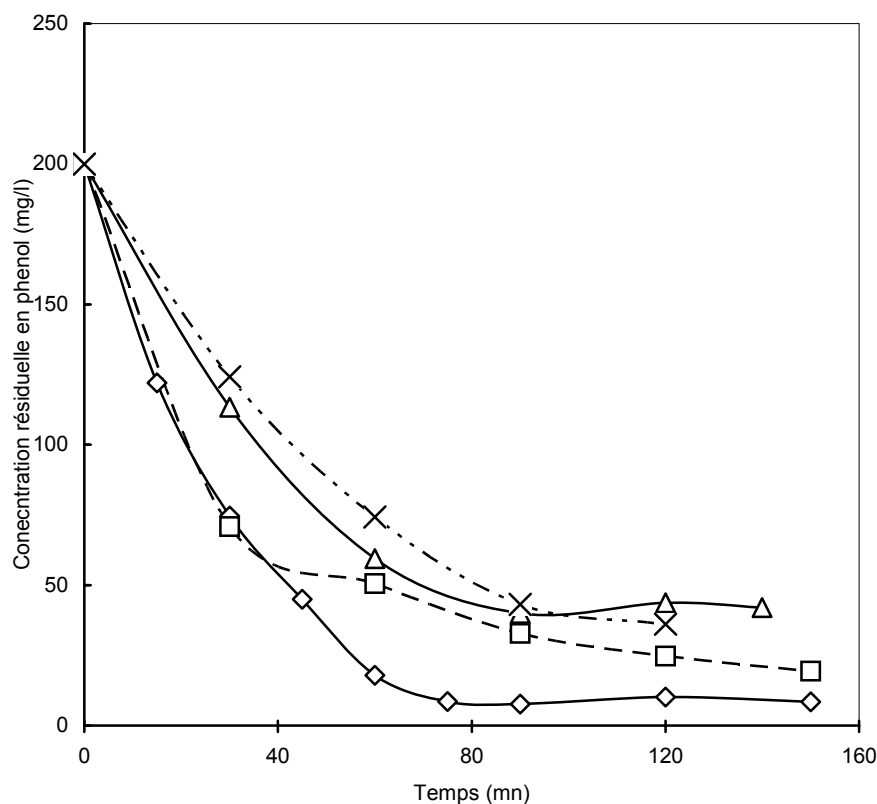


Fig.V.10 : Influence de la teneur en eau oxygénée sur la cinétique de dégradation du phénol par UV/ H_2O_2

$C_{\text{ophé}} = 200 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ \text{C}$

(X) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mmol/l}$; (Δ) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 200 \text{ mmol/l}$; (\square) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100 \text{ mmol/l}$; (\diamond) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ mmol/l}$

L'effet de la concentration initiale du phénol sur la cinétique de dégradation du phénol par le procédé UV/ H_2O_2 a été étudié. Les résultats (figure V.11) montrent qu'entre 90 et 95 % de la teneur en phénol a été éliminée par le procédé POA pour des concentrations initiales en phénol comprises entre 100 et 400 mg/l et une concentration initiale optimale de peroxyde de 50 mmol/l. Il est important de noter que le temps nécessaire pour obtenir cette performance dépend considérablement de la concentration initiale de phénol.

D'autre part, le meilleur taux de dégradation est obtenue pour des teneurs initiales en phénol égales à 200 mg/l ($C_{\text{ophé}} = 200 \text{ mg/l}$). En effet, une forte dégradation de phénol (de l'ordre de 95%) a été atteinte avec un temps d'irradiation de moins d'une heure. Ce n'est pas le cas pour les autres concentrations où le temps nécessaire pour obtenir cette performance est beaucoup plus long.

Ces résultats impliquent qu'il y'a un rapport optimal concentration de phénol-concentration en H_2O_2 ($C_{phé}/C_{H_2O_2}$) pour le traitement des solutions phénoliques par le procédé UV/ H_2O_2 . En rapportant l'abattement de la concentration en phénol en fonction de $C_{phé}/C_{H_2O_2}$ (les concentrations sont exprimées en mg/l pour le phénol et en grammes pour H_2O_2), il a été démontré que le rapport optimal était de 120 (figure V.12).

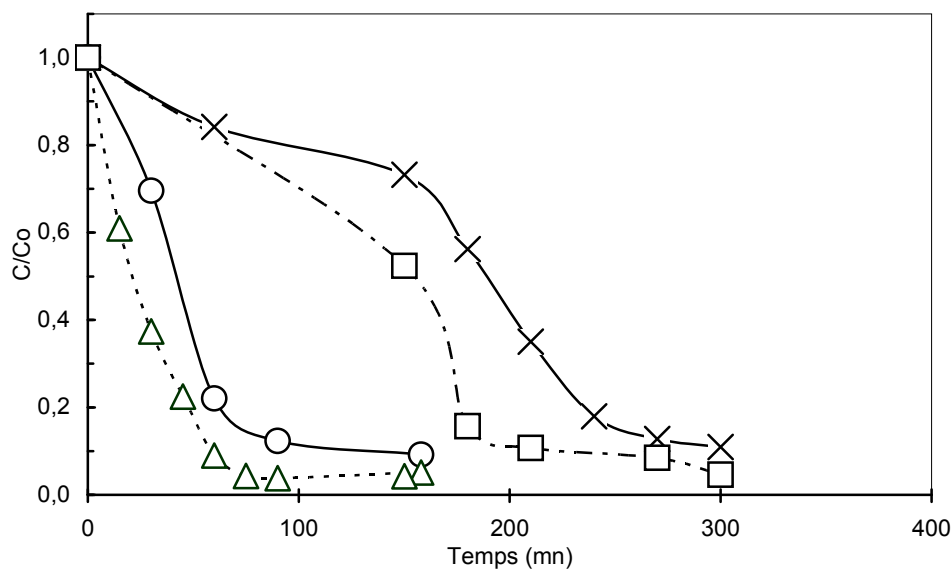


Fig.V.11 : Influence de la teneur initiale en phénol $C_{0phé}$ sur la cinétique de dégradation du phénol par UV/ H_2O_2

$C_{H_2O_2} = 50$ mmol/l et $T = 25^\circ C$

(□) $C_{0phé} = 400$ mg/l

(X) $C_{0phé} = 300$ mg/l

(Δ) $C_{0phé} = 200$ mg/l

(O) $C_{0phé} = 100$ mg/l

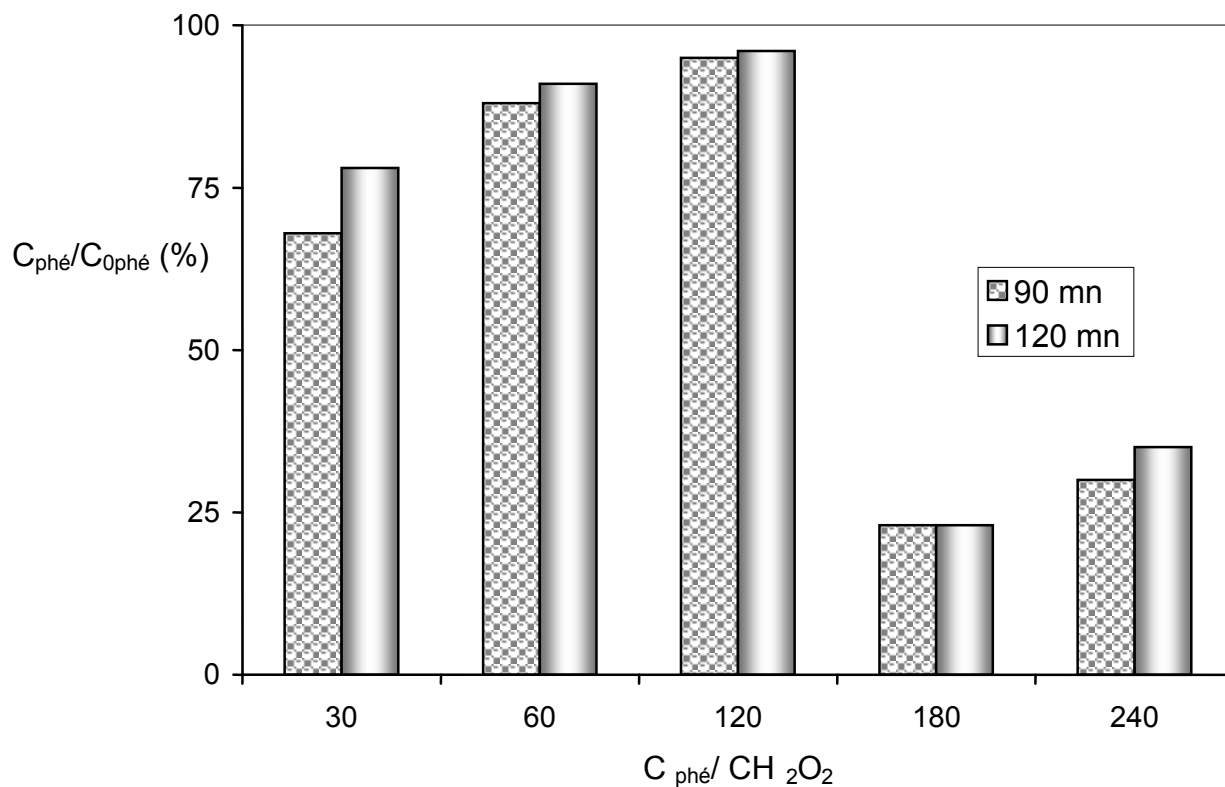


Fig.V.12 : Influence du rapport phénol (mg)/H₂O₂(g) sur le taux d'abattement du phénol
T=25 °C

L'effet de la température sur la performance du procédé UV/H₂O₂ a été étudié sur la base du rapport optimal de 120 déterminé précédemment. Les résultats obtenus, présentés à la figure V.13, indiquent l'existence d'une température optimale à T=20°C. En effet, à cette température un plus grand abattement de concentration de phénol et un faible temps nécessaire d'irradiation ont été obtenus comparativement aux autres températures utilisées.

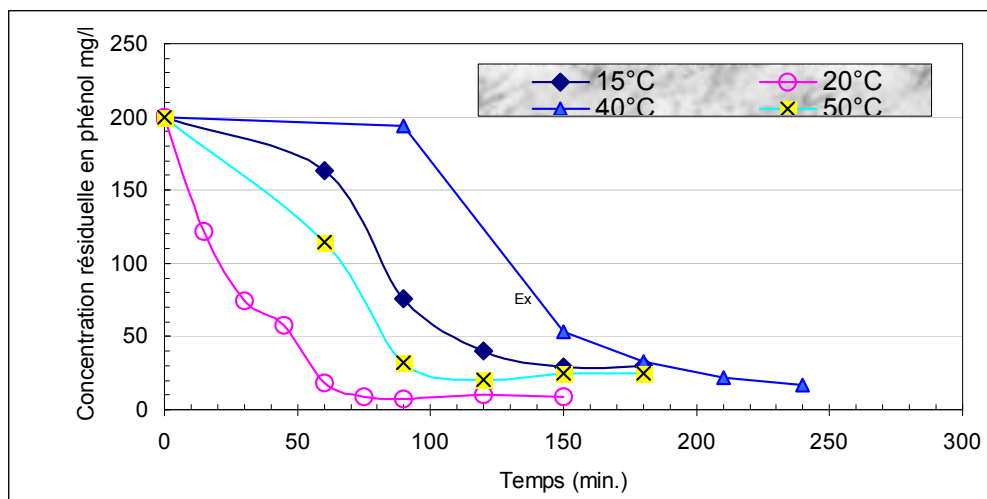


Fig.V.13 : Influence de la température sur la dégradation du phénol par le système UV/H₂O₂

$$C_{0\text{phé}} = 200 \text{ mg/l} \text{ et } C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ mmol/l}$$

Il ressort de cette étude préliminaire sur la dégradation du phénol par le système UV/H₂O₂ que des conditions opératoires optimales ont été déterminées confirmant les résultats calculés par le modèle mathématique préalablement établi. Fort de ces résultats, l'étude du traitement d'un rejet d'huilerie riche en polyphénols peut être mise en œuvre.

V.5.2 Ultrafiltration de l'effluent de rejet liquide d'huilerie

V.5.2.1 Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux et la qualité du perméat

L'influence de la pression transmembranaire moyenne ΔP et de la vitesse tangentielle U sur le flux de perméat J_v a été étudiée en utilisant le système de recirculation du perméat (figure V.1a). Dans ce cas la concentration de l'ERHO reste égale à la concentration initiale. Les résultats obtenus, présentés à la figure V.14, indiquent que la polarisation et les flux limites apparaissent à toutes les vitesses tangentielles. Ces flux limites augmentent avec U et ont été obtenus sous la pression transmembranaire moyenne de l'ordre de 0,15 MPa. Cette pression transmembranaire

et la valeur la plus élevée de U ($U=0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) ont été choisies comme conditions optimales pour les essais de concentration puisque elles permettent un flux de perméat maximum.

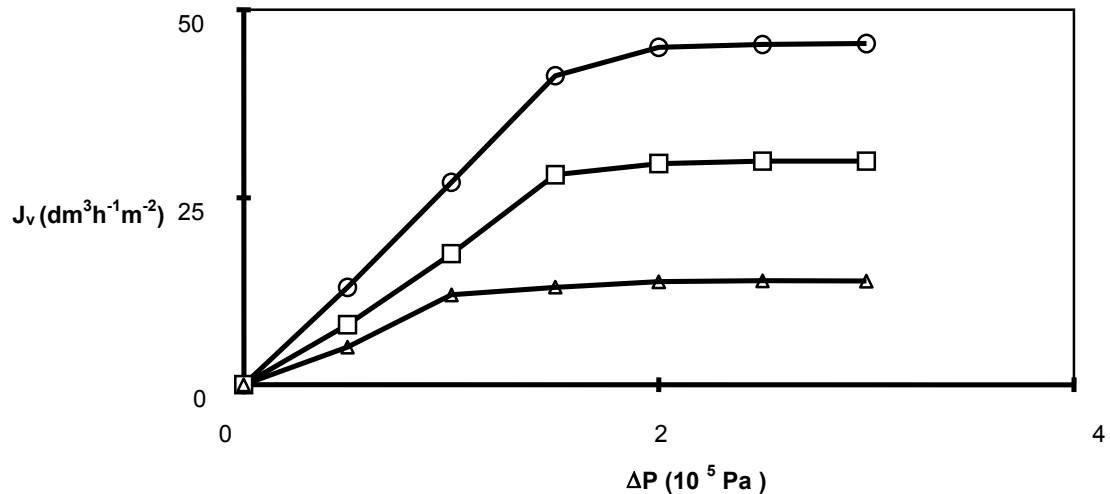


Fig.V.14 : Influence de la pression transmembranaire moyenne ΔP et de la vitesse tangentielle U sur le flux de perméat J_v , $T = 25^\circ\text{C}$ et C_0 constante.
(O) $U = 0,4 \text{ m/s}$, (□) $U = 0,25 \text{ m/s}$ et (Δ) $U = 0,13 \text{ m/s}$.

Pour mesurer l'efficacité de la technique d'ultrafiltration dans la réduction des polluants récalcitrants, un coefficient de rétention apparent a été utilisé. Ce coefficient utilisant le paramètre de la DCO a été calculé par l'équation suivante :

$$R_{\text{DCO}} (\%) = (1 - \text{DCO}_p / \text{DCO}_c) \times 100 \quad (\text{V.4})$$

Les valeurs de R_{DCO} calculées pour différentes valeurs de U et ΔP , présentées à la figure V.15, montrent que les taux de rétention apparents sont pratiquement indépendants de la pression transmembranaire et de la vitesse tangentielle et sont donc dans le même ordre grandeur, entre 90 et 96 %. Au vu du seuil de coupure de la membrane PCI, les valeurs de R_{DCO} obtenus indiquent qu'une membrane dynamique a

été formée au niveau de la peau de la membrane, permettant d'obtenir des valeurs de R_{DCO} proche de 100%.

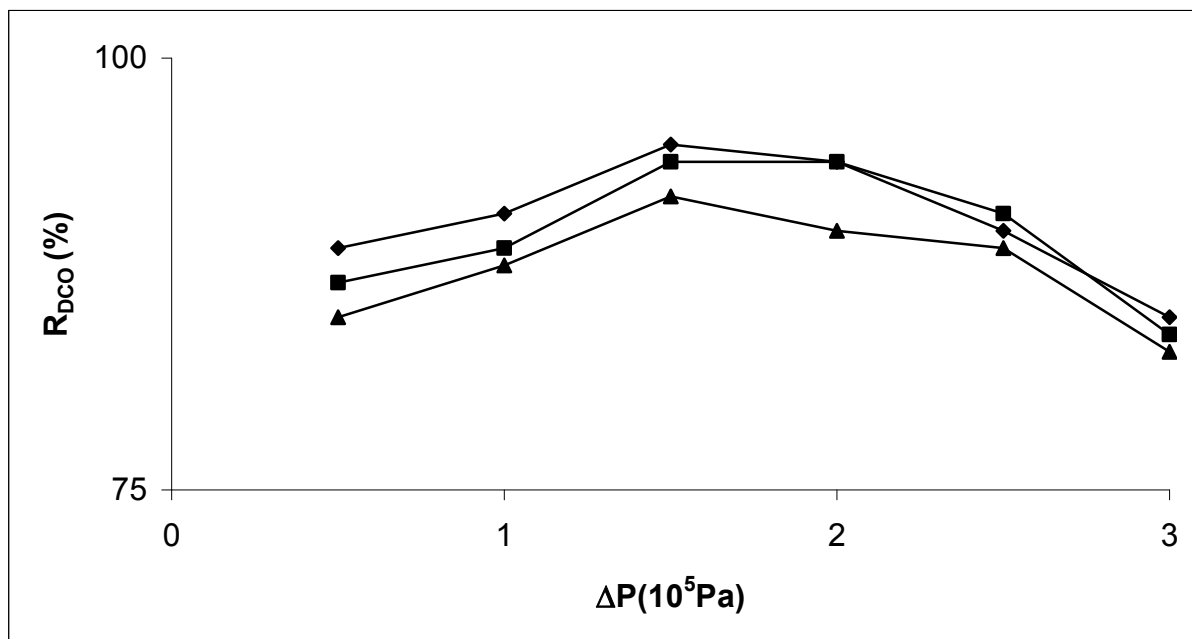


Fig.V.15 : Influence de la pression transmembranaire moyenne ΔP et de la vitesse tangentielle U sur le taux de rejet apparent (R_{DCO}), $T = 25^\circ\text{C}$ et C_0 constante.

(Δ) $U = 0,4$ m/s, (\square) $U = 0,25$ m/s et (\diamond) $U = 0,13$ m/s

V.5.2.2 Essais de concentration

Les essais de concentration ont été effectués sous les conditions optimales déterminées précédemment. Le procédé d'ultrafiltration sans recirculation du perméat a été utilisé (figure IV.1b). Les résultats obtenus, présentés à la figure V.16, indiquent que le flux de perméat diminue. Toutefois, rapidement, après 10 minutes, il atteint un état stationnaire d'une valeur de l'ordre de $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Le taux de rejet atteint aussi la valeur stable de 94 % après 10 minutes, confirmant ainsi la formation de la membrane dynamique décrite précédemment. Ce perméat avec une DCO de l'ordre de 1800 mg O_2/l , n'est pas complètement aux normes requises (tableau V.13), bien que la DCO diminue autour de 94 % . En effet, il est encore intensément coloré. Il est important de

noter que ces résultats confirment l'efficacité de l'UF dans la production de solution diluée qui peut être plus facilement traitée par le POA UV/H₂O₂.

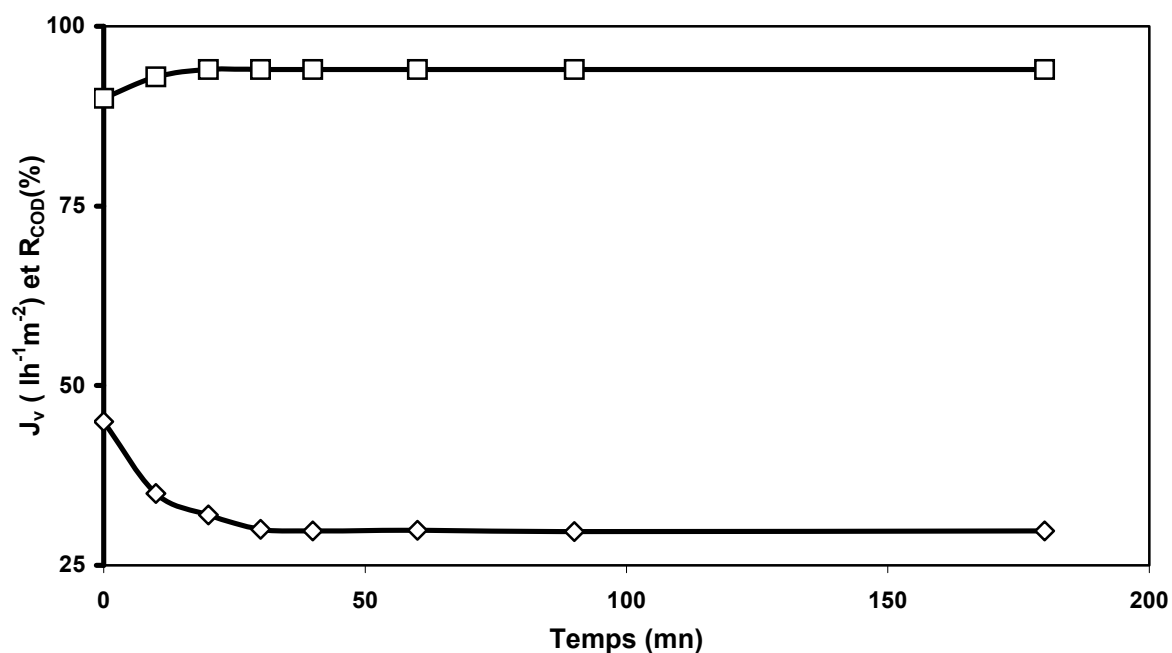


Fig.V.16 : Variation du coefficient apparent de taux de rejet et du flux de perméat durant l'essai de concentration. $U = 0,4$ m/s, $T = 25^\circ C$ et $\Delta P = 0,15$ MPa. (\diamond) flux de perméat et (\square) R_{DCO}

Tableau V.13 : Principaux résultats du procédé combiné UF, UV/H₂O₂ et normes de rejets

Paramètre		UF	H ₂ O ₂ /UV	Normes de rejets*
DCO	Valeur initiale, mg/l	30000	252	<125
	Valeur finale, mg/l	1800	ND	
	Rendement, %	94	ND	
COT	Valeur initiale, mg/l	ND	821	
	Valeur finale, mg/l		17	
	Rendement, %			
SST	Valeur initiale, mg/l	28500	-	<35
	Valeur finale, mg/l	0		
	Rendement, %	100		

*Directives françaises du 22 décembre, 1994.
ND, non déterminé.

V.5.3 Traitement complémentaire de l'effluent par UV/H₂O₂

Le traitement par ultrafiltration de ces eaux de rejet ne suffit pas pour satisfaire les normes requises, et nécessite donc un post-traitement adéquat. Notre choix du procédé complémentaire s'est porté sur l'application d'un procédé d'oxydation avancé (POA) par les UV en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). En effet, la présence de produits récalcitrants dans ces eaux tels que les phénols rend indispensable l'application de ce nouveau procédé (Doré, 1989; Sapach et Viraraghavan, 1997; Beltran et al., 1999; Chiron et al., 2000).

V.5.3.1 Procédé UV/H₂O₂ en mode batch

Les premiers essais avec la solution de perméat ont été conduits avec une radiation ultraviolette seule, ou avec le peroxyde d'hydrogène seul. Dans ces conditions, les concentrations de COT sont restées constantes après un temps d'exposition de 40 minutes (figure V.17).

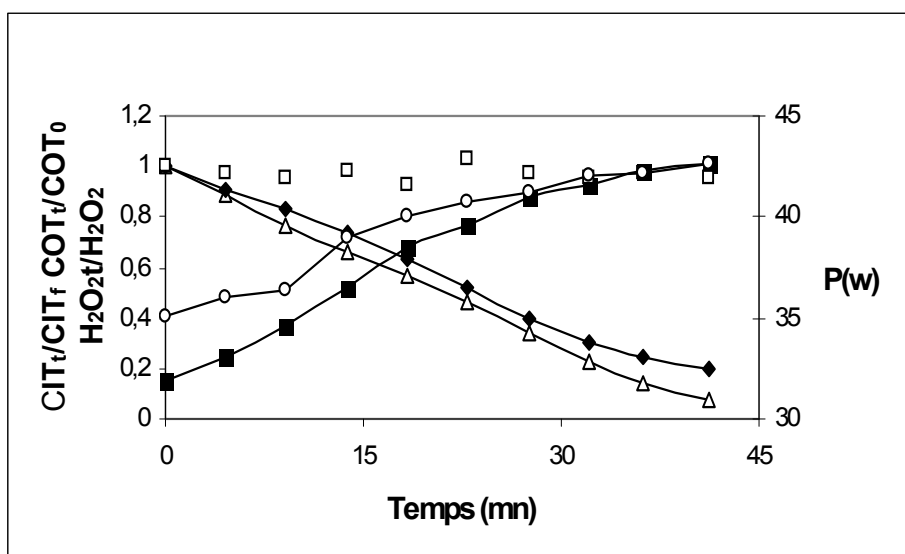


Figure V.17 : Variation de la concentration relative de H₂O₂ (Δ), du COT (◆), du CIT (■) et de la puissance rayonnante P (○) durant le procédé UV/H₂O₂ en mode batch ; COT relatif avec UV sans peroxyde d'hydrogène (□)

L'exposition avec la radiation UV seule, aussi bien que H_2O_2 seul, ne sont pas efficaces pour dégrader les polluants, bien que la concentration du peroxyde était de 100 mmol.l^{-1} - cinq fois plus concentrée que les essais effectués ci-dessous.

Par contre, la combinaison des UV et H_2O_2 entraîne une importante réduction de la concentration de la solution de COT, résultant une augmentation de la concentration du CIT. En effet, plus de 80 % de COT a été réduit après 40 mn (figure V.17). Le COT final obtenu est de 17 mg.l^{-1} . Considérant le rapport DCO/COT identique avant et après le procédé UV/ H_2O_2 , le COT final correspond à la DCO finale de 52 mg/l , qui est au dessous des normes requises (tableau V.13).

Ces résultats peuvent être expliqués comme suit :

- Premièrement, le radical hydroxyle OH° , oxydant puissant, est généré par photolyse de H_2O_2 , permettant ainsi la dégradation des molécules des polluants récalcitrants présentes dans la solution de perméat (**Chiron et al., 2000**). La consommation du peroxyde durant les essais indique que la réduction de la concentration de H_2O_2 suit la diminution de COT (figure V.17).
- Deuxièmement, la puissance rayonnante P enregistrée par un actinomètre augmente avec le temps d'exposition. La figure V.18 présente le spectre d'absorption entre 200 et 500 nm de la solution de perméat pour différents intervalles de temps. Dans le domaine des UV, les mesures d'absorbance sont dues à l'absorption des composés aux longueurs d'onde utilisées.

L'élimination de ces composés est évidente : plus de 75 % de l'absorbance initiale s'annule après 40 mn d'irradiation, confirmant ainsi les mesures d'énergie rayonnante effectuées par l'actinomètre. Dans le domaine du spectre visible, l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour divers temps d'exposition, présentée à la figure V.18, indique une réduction drastique de la couleur. De plus, l'élimination complète de la couleur a été achevée après 25 mn d'irradiation. Enfin, malgré le système de réfrigération, la température de la solution augmente résultant de l'échange de chaleur entre la solution de perméat et la gaine de la lampe. Il est clair que tous les composés absorbant sur les longueurs d'onde utilisées sont oxydés efficacement par l'utilisation du POA confirmant ainsi l'efficacité du procédé POA UV/ H_2O_2 comme procédé d'affinage.

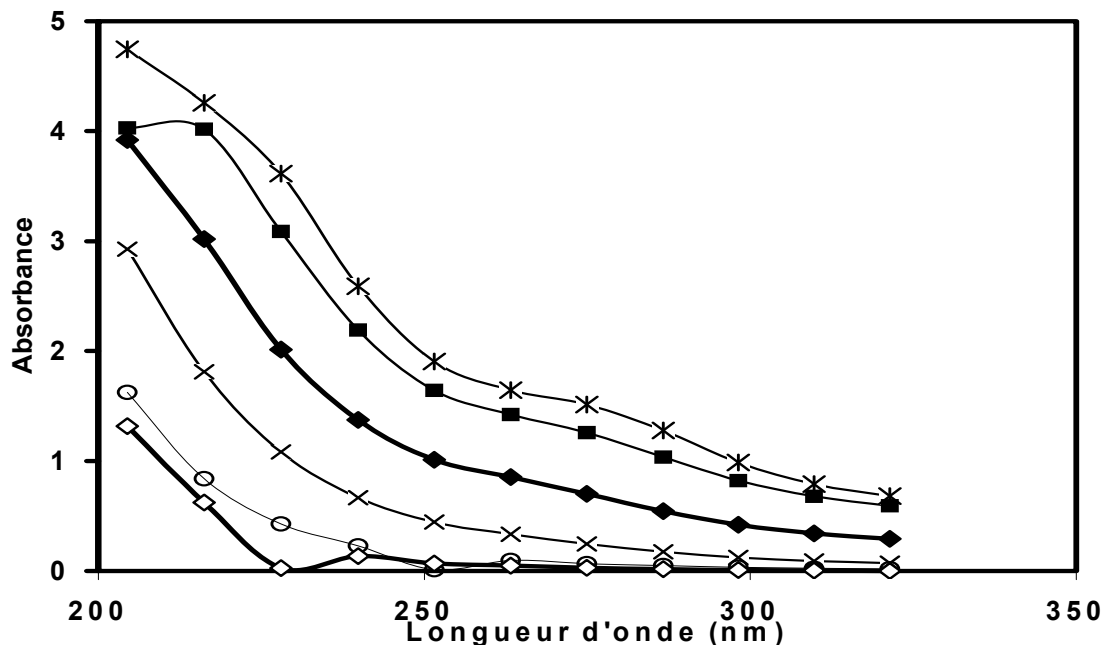


Figure V.18 : Variation de l'absorbance de la solution de perméat par UV/H₂O₂ en fonction de la longueur d'onde à différents temps d'exposition (t_e) en mode batch

(* $t_e=0$ mn, (■) 4.5 mn, (◆) 13.5 mn, (×) 22.5 mn, (○) 36 mn et (◇) 40.5 mn

V.5.3.2 Procédé UV/H₂O₂ en mode continu

La seconde étape consistait à traiter l'ERHO en mode continu. Les essais en continu ont été effectués à des vitesses de circulation comprises entre 3 à 9,8 l.h⁻¹, correspondant à des temps d'exposition allant de 11 à 35 mn. Pour chaque vitesse de circulation le COT et le CIT ont été déterminés après avoir atteint le régime permanent, qui est au moins de trois fois le temps d'exposition. Les résultats de la figure V.19 montrent que le traitement du perméat par POA en mode continu a été efficacement réalisé. En effet, l'élimination du COT obtenu avec un temps d'exposition de 35 mn était de 56 %. Le COT final obtenu avec ce temps d'exposition était de 36 mg/l. Ces résultats sont légèrement inférieurs à ceux obtenus en mode batch.

Par rapport à la couleur, les résultats obtenus en mode continu, présentés à la figure V.20, confirment l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ pour obtenir une décoloration totale du perméat, avec un temps d'exposition de l'ordre de 35 mn.

Ces résultats indiquent que la combinaison de la technique d'UF et du POA par UV/H₂O₂ peut être utilisée avec succès pour traiter l'ERHO, pour peu que le perméat soit dilué avant le procédé POA.

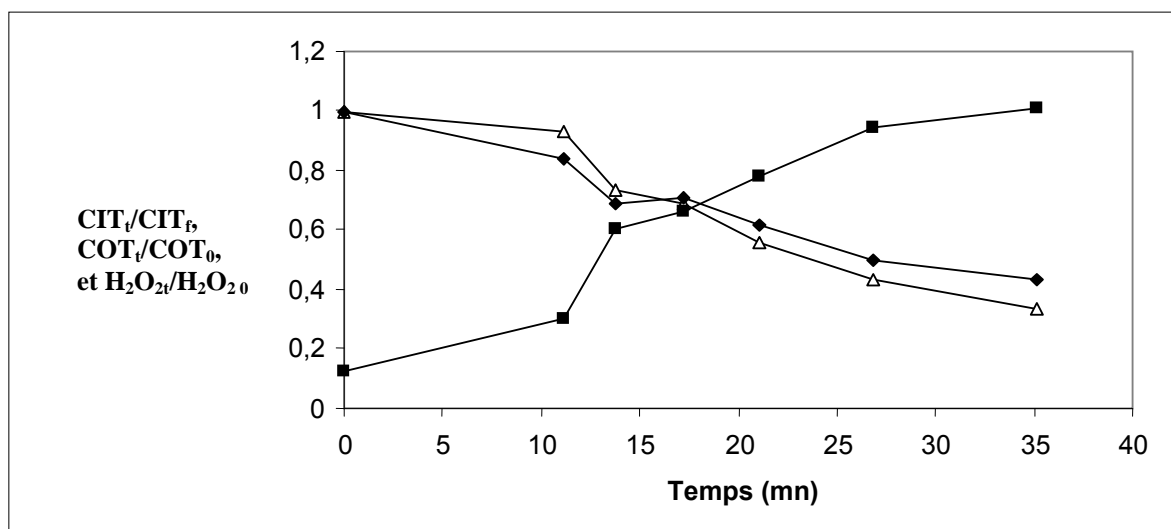


Figure V.19 : Variation de la concentration relative de H₂O₂ (Δ), du COT (◆), et du CIT (■) durant le procédé UV/H₂O₂ en mode continu

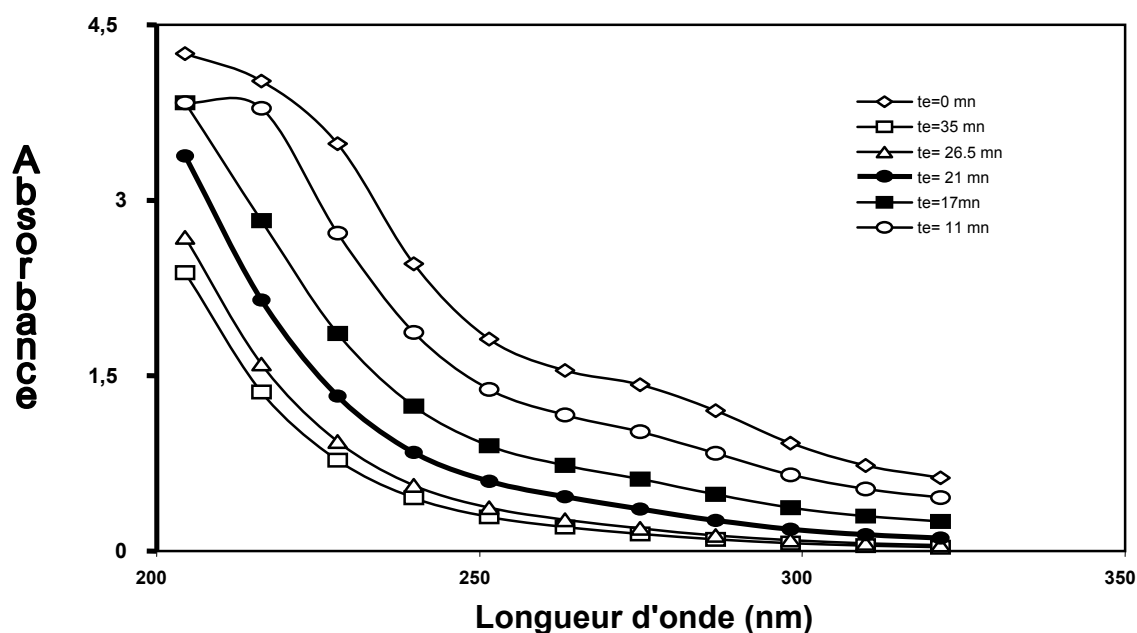


Figure V.20 : Variation de l'absorbance de la solution de perméat par UV/H₂O₂ en fonction de la longueur d'onde à différents temps d'exposition (t_e) en mode continu.

Les analyses d'eaux brutes de surface et de rejet prélevées respectivement dans un barrage et dans une huilerie d'olive, ont été effectuées par le suivi de plusieurs paramètres physico-chimiques ou biologiques telles que: pH, conductivité, turbidité, densité optique, DBO, etc., facilement accessibles expérimentalement.

Il s'en est suivi le traitement par ultrafiltration de ces eaux brutes, qui a été mené d'abord en mode discontinu pour choisir les paramètres hydrodynamiques optimaux (pression transmembranaire et vitesse de circulation), puis en mode continu afin de traiter ces eaux les amenant ainsi aux normes de potabilité, ou à celles de rejet le cas échéant.

- Pour les eaux de surface, l'ultrafiltration apparaît efficace pour la réduction de la matière en suspension et de la matière organique naturelle présentes dans l'eau brute. Les résultats obtenus indiquent qu'il est possible de produire de l'eau potable à partir d'une eau de surface.
En parallèle, une estimation économique du procédé de traitement par ultrafiltration de ces eaux, a montré un prix raisonnable de l'eau traitée à raison 0,235 \$ par m³.
- Pour le traitement des eaux de rejet d'huilerie d'olive, il a été procédé de la même démarche que celle pratiquée pour les eaux de surface. D'abord fixer des paramètres optimaux pour la pression transmembranaire et la vitesse de circulation, puis effectuer le traitement pour atteindre les normes de rejet en vigueur.

L'ultrafiltration réduit considérablement la charge du polluant contenu dans les eaux de rejet d'huilerie d'olive avec un taux de rejet R_{DCO} de l'ordre de 94%. Le reste des substances présentes dans le perméat ne permet pas d'utiliser ou de rejeter ce perméat tel quel (persistance de la couleur et de la turbidité), et donc un traitement tertiaire étant nécessaire.

Préalablement, des essais factoriels ont été utilisés permettant de déterminer les paramètres expérimentaux significatifs pour le traitement du phénol présent dans l'eau par le procédé d'oxydation UV/H₂O₂. L'utilisation de la matrice d'Hadamard

prenant en compte tous les effets d'interactions apparaît comme étant un moyen efficace d'obtention d'un modèle mathématique conforme avec la validité des critères. Les prévisions données par le modèle des essais factoriels ont été confirmées par les expériences actuelles. Il a été montré que la cinétique de dégradation du phénol n'est pas influencée par le pH ou par la dureté de l'eau à traiter. D'autre part, les concentrations initiales de H_2O_2 , du phénol et la température influent considérablement sur l'efficacité du procédé d'oxydation. Les valeurs optimales obtenues sont de 20°C et 120 mg/g pour la température et le rapport $C_{\text{phénol}}/H_2O_2$ respectivement.

Enfin, le procédé d'oxydation avancée (POA) UV/ H_2O_2 peut être introduit en combinaison avec l'ultrafiltration pour compléter le traitement. Les résultats obtenus en batch et en continu ont montré que cette technique (POA) permet l'obtention d'une eau traitée en accord avec les normes requises. De plus, l'effluent final est complètement décoloré.

Le procédé combiné peut traiter l'ERHO avec un temps court (de l'ordre de 1,5 h pour le procédé global), avec une excellente efficacité en termes de DCO, COT, SST et décoloration. Malgré que la dilution devrait être faite avant le procédé POA, la combinaison proposée de l'UF et de l'UV/ H_2O_2 est plus efficace et profitable que d'autres procédés tels que les biotraitements qui nécessitent plus de 10 jours (Tsioulpas et al., 2002) ou le peroxyde d'hydrogène seul qui donne seulement 50% de décoloration (Flouri et al., 1996).

Les travaux de recherche menés au cours de cette étude ont permis de mettre en évidence la capacité du procédé à membrane, à savoir l'ultrafiltration, à traiter efficacement aussi bien des eaux peu chargées, telles les eaux de surface, que des eaux fortement chargées : les eaux de rejet d'huilerie d'olive. Toutefois, pour les ERHO nous avons affiné le traitement par le procédé d'oxydation avancé UV/ H_2O_2 .

C	Concentration de la solution (mol.l ⁻¹)
Co	Concentration initiale du perméat (mol.l ⁻¹)
Cp	Concentration du perméat (mol.l ⁻¹)
Jv	Flux volumique (l.h ⁻¹ .m ⁻²)
L	Longueur de la membrane (m)
Lp	Perméabilité hydraulique de la membrane (l.h ⁻¹ .m ⁻² bar ⁻¹)
ΔP	Pression transmembranaire (bars)
P1	Pression d'entrée du fluide (bars)
P2	Pression de sortie du fluide (bars)
Tr	Taux de rejet observé (%)
S	Section de la membrane (m ²)
T	Température (°C)
U	Vitesse de recirculation (m.s ⁻¹)
P	Puissance rayonnante (W)
COT	Carbone organique total (mg.l ⁻¹)
COD	Carbone organique dissous (mg.l ⁻¹)
CIT	Carbone inorganique total (mg.l ⁻¹)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ .l ⁻¹)
MES	Matières en suspension (mg.l ⁻¹)
SST	Solides en suspension totale (mg.l ⁻¹)
UF	Ultrafiltration
DO	Densité optique
CT	Concentration x Temps de contact (g.mn.m ⁻³)
Turb.	Turbidité (NTU)
Tr(DO)	Taux de rejet de la densité optique (%)
Tr(turb.)	Taux de rejet de la turbidité (%)
POA	Procédé d'oxydation avancée
ERHO	Eaux de rejet d'huilerie d'olive

- ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A et MAROTTA R** (2000) The oxidation of metal (N-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis. *Water Res.* **34**(2) 463-472.
- ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, MAROTTA R et SANCHIRICO R** (2000) Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. *Water Res.* **34** (2) 620-628.
- ANDREOZZI R, LONGO G, MAJONE M et MODESTI M** (1998) Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME) : Study of Ozonation coupled with anaerobic digestion. *Water. Res.* **32** (8) 2357-2364.
- ANSELME C, CHEVALIER MR, MAZOUNIE P et MALLEVIALLE J** (1992) Applications industrielles de l'ultrafiltration pour la production d'eau potable. Bilan de fonctionnement des installations. Perspectives d'évolution. *Tech.Sci.Munic.* **9** 403-408.
- ASM** (1987) *Manual of Methods for General Bacteriology*. Am. Soc. for Microbiol., Washington, DC.
- AUDIC JM** (1990) Evolution des technologies d'élimination des micro-organismes. In : *lframer-actes de colloques.* **11** 133-148.
- BARIOU B, MAMERI N, PORTIER M et POYEN S** (1989) Turbulence promotion in ultrafiltration : influence of the membrane prices. *Récents Progrès en Génie des Procédés* **3** 351-356.
- BARROIN G et FEULLADE M** (1986) Hydrogen peroxide as a potential algicide for *oscillatoria rubescens* D.C. *Water Research* **20**(5) 619-623.
- BARON J, CORRE S, DENIS P, DUFFAUT JC, PATRIS T et PRIGENT JP** (1994) Désinfection par ultra-violets des effluents issus d'une station d'épuration : étude pilote dans la région brestoise. *T.S.M.* **5** 263-267.
- BECHAC JP, BOUTIN P, MERCIER B et NUER PC** (1984) *Traitement des eaux usées*. Editions Eyrolles, Paris.
- BELHOCINE D, MOKRANE H, GRIB H, PAUSS A et MAMERI N** (2000) Membrane fouling during recovery of papain enzyme. *Chem. Eng. J.* **76**(3) 189-196.
- BELHOCINE D, GRIB H, ABDESMED D, COMEAU Y PAUSS et MAMERI N** (1998) Optimization of plasma protein concentration by ultrafiltration. *J. Membr.Sci.* **142** 159-171.
- BELTRAN FJ, RIVAS J, ALVAREZ PM, ALONSO MA et ACEDO B** (1999) A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenanthrene and Nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** 4189-4199.
- BELTRAN J, TORREGROSA J, DOMINGUEZ JR et PERES JA** (2001) Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. *Chemosphere.* **42** 351-359.
- BERSILLON JL, ANSELME C, MALLEVIALLE J, APTEL P et FIESSINGER F** (1989) L'ultrafiltration appliquée au traitement de l'eau potable: le cas d'un petit système. *Eau Ind. Nuisances* **1** 61-64.
- BORSANI R et FERRANDO B** (1996) Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries. *Desalination* **108** 281-286.
- BOSCH A, TARTERA C, GAJARDO R, DIEZ JM et JOFFRE J** (1989) Comparative resistance of bacteriophages active against *bacteroides fragilis* to inactivation by chlorination or ultraviolet radiation. *Water Science and Technology WSTED4* **21**(3) 221-226.
- BOUILLOT P, SERVAIS P, BILLEN G et LEVI Y** (1991) Elimination du Carbone Organique Dissous Biodégradable durant la filtration biologique sur charbon actif en grains. *Soumis à Rev. Sc. Eau. Résumé dans TSM,* **9**, 418.

- BOUWER H, RICE RC et ESCARCEGA ED** (1974) High rate land treatment. I: Infiltration and hydraulic aspects of the Flushing Meadows project. *J. Wat Pollut. Control Fed.* **46** 834-843.
- BRAHITI SE, DAKHI S, ABDESMED D, GAID A et MAMERI N.** (1994) Traitement tertiaire des eaux usées par ultrafiltration. *Trib. CEBEDEAU.* **571** (5) 39-43.
- BRUGGER A** (2000) Reuse of filter backwash water using ultrafiltration technology. *Filtr. Sep.* **37** (1) 22-26.
- CHANG JC, OSSOFF SF, LOBE DC, DORFMAN MH, DUMAIS CM, QUALLS RG et JOHNSON JD** (1985) UV inactivation of pathogenic and indicator microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* **49** 1361-1365.
- CHIRON S, FERNANDEZ-ALBA A, RODRIGUEZ A, et GARCIA-CALVO E** (2000) Pesticide chemical oxidation state of the art. *Water Res.* **34** (2) 366-377.
- COLOBERT L, MONTAGNON B, NOFRE C et CIER A** (1962) Effet microbiocide sur *Escherichia coli* de systèmes générateurs du radical libre hydroxyle. *Annales de l'Institut Pasteur.* **101** 278-291.
- COMES P** (1992) Impact de la désinfection de l'effluent d'une station d'épuration en zone côtière méditerranéenne. In: *Gérer les eaux usées en zones littorales.* Cong. AGHTM, Montpellier, 31 mars -2 avril 1992, 167-178.
- CRITTENDEN JC, HU S, HAND DW et GREEN SA** (1999) A kinetic model for UV/H₂O₂ Process in a completely mixed batch reactor. *Water Res.* **33**(10) 2315-2328.
- DARBY JL, SNIDER KE et TCHOBANOGLIOUS G** (1993) Ultraviolet disinfection for wastewater reclamation and reuse subject to restrictive standards. *Water Environ. Res.* **65** (2) 169-180.
- DEGUIN A** (1996) Maîtrise de la désinfection de l'eau et des sous-produits de désinfection. *TSM-L'Eau*, N°7-8, 516-523.
- DELAUCHE F** (2003) Optimisation du rendement paramétrique de microsystème (MEMS). Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II.
- DERNAT M et POUILLOT M** (1992) Theoretical and practical approach to the disinfection of municipal waste water using chlorine dioxide. In: *Gérer les eaux usées en zones littorales.* Cong. AGHTM, Montpellier, 31 mars -2 avril 1992.
- DORE M** (1989) *Chimie des oxydants et traitement des eaux.* Edition technique et documentation Lavoisier, Paris.
- DORE M, POUILLOT M et DERNAT M** (1990) Utilisation du bioxyde de chlore pour l'utilisation des eaux potables. *Journées Information Eaux Poitiers.*
- DROUCHE M, LOUNICI H, MAMERI N, PIRON D et KHARROUNE M** (2001) Economic study of the treatment of surface water by small ultrafiltration units. *water SA,* **27**(2) 199-204.
- DROUCHE M, LOUNICI H, BELHOCINE D, GRIB H, PIRON DL et MAMERI N** (2001) Utilisation of factorial experiments for the UV/H₂O₂ process in a batch reactor, *Water SA* **27**(4) 551-557.
- DROUCHE M, LE MIGNOT V, LOUNICI H, BELHOCINE D, GRIB H, PAUSS A et MAMERI N** (2004) A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques, desalination **169** 81-88.
- DUEA P et GIRAULT M** (1978) *Analyse de la variance et plans d'expériences.* Editions Willey Interscience, Paris.
- EVISON LM** (1978) Inactivation of enteroviruses and coliphages with ozone in waters and wastewaters. *Prog. Water Technol.* **10** 365-374.
- EYHERAMENDY D** (2005) Modélisation et calcul scientifique. www.univ-lyon1.fr

- FLOURY F, SOTIRCHOS D, IOANNIDOU S et BALIS C** (1996) Decolorization of olive mill liquid wastes by chemical and biological means. *Int. Biodeterior. and Biodegrad.* **1** 189-192.
- GILLES P** (1999) Lutte contre la pollution des eaux. Finitions à haute performance. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie industriel.* G 1330, 1-12.
- GLAZE WH et KANG JW** (1988) Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies. *J.AWWA.* **78** 57-63.
- GOMELLA C et GUERREE H** (1978) Le traitement des eaux publiques industrielles et privées. Editions Eyrolles, Paris.
- GOMELLA C et GUERREE H** (1983) Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales. Editions Eyrolles, Paris.
- GOUPY J** (1988) La méthode des plans d'expériences. Editions Dunod, Paris.
- GRAEFF C, ANDRIESEN H et CARO C** (1988) Désinfection des eaux par rayonnement ultraviolet. *L'eau, L'industrie, les nuisances,* N° 118, 29-30.
- GUILLOTEAU JA** (1992) Traitement des eaux résiduaires urbaines par infiltration – percolation. Diplôme de Doctorat. Université Louis Pasteur, 145p.
- HAMDI M** (1992) Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **37**(2) 155-164.
- HARAKEH MS et BUTLER M** (1985) Factors influencing the ozone inactivation of enteric viruses in effluent. *Ozone science and Engineering* **6** 235-243.
- HOFF JC et GELDREICH EE** (1981) Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants. *J. AWWA* **73**(1) 40.
- HO TL et BOLTON JR** (1998) Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. *Water Res.* **32**(2) 489- 497.
- HOFF JC** (1987) Strengths and weaknesses of using CT values to evaluate disinfection practice. *Proceedings AWWA seminar. Assurance of adequate disinfection, or CT or not CT.* AWWA, Denver, Colorado, 49-65.
- HUFF CB et SMITH J** (1965) Study of ultraviolet disinfection of water and factors in treatment efficiency. *Public Health Rep.* **52** (7) 2007-2018.
- HUSTON PL et PIGNATELLO JJ** (1999) Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* **33**(5), 1238-1246.
- INCE NH** (1999) Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water SA* **33**(4), 1080-1084.
- JOHNSON JD et JOLLEY RL** (1990) Water Chlorination: The challenge. In: JOLLEY RL, CONDIE LW, JOHNSON JD, KATZ S, MATTICE JS and JACOBS VA(eds). *Water Chlorination. Chemistry environmental Impact and Health Effects.* vol.6. Lewis Publishers. 21-27.
- JOHNSON JD et QUALLS RG** (1984) Ultraviolet disinfection of a secondary effluent : measurement of dose and effects of filtration. EPA-600/2-84/160, PB85-114023, US EPA, Cincinnati, OH.
- JOLIS D, HIRANO R et PITT P** (1999) Tertiary treatment using microfiltration and UV disinfection for water reclamation. *Water Environ. Res.* **71**(2) 224-231.
- KHAROUNE M** (2000) Traitements photochimiques et biologiques des additifs éthers de l'essence sans plomb : ETBE, MTBE et TAME. Doctorate Thesis of the Univ. Of Technol. Of Compiegne, France.

- KRASNER SW, McGUIRE MJ, JACANGELO JG, PATANIA NL, REAGAN KM et AIETA EM** (1989) The occurrence of disinfection by products in US drinking water. *J. AWWA*, **81**(8) 41-53.
- LAGRADE JD** (1983) Initiation à l'analyse des données. Ed. Dunod, Paris.
- LANGLAIS B** (1992) Study of the nature of the byproducts formed and the risks of toxicity when disinfecting a secondary effluent with ozone. In: *Gérer les eaux usées en zones littorales*. Cong. AGHTM, Montpellier, 31 mars -2 avril 1992, 179-188.
- LANGLAIS B, DENIS P et FAIVRE M** (1992) La microfiltration, moyen de désinfection d'un effluent après traitement biologique. *L'eau, l'industrie, les nuisances* **157** 42-45.
- LANGLAIS B** (1988) La désinfection des effluents rejetés dans la zone littorale: Procédés de substitution de substitution à la chloration. *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* **118** 2-3.
- LANGLAIS B et TRIBALLEAU S** (1992) Test on the disinfection of a secondary effluent using peracetic acid. In: *Gérer les eaux usées en zones littorales*. Cong. AGHTM, Montpellier, 31 mars -2 avril 1992, 339-344.
- LANSTEINER K et LEVADITI C** (1910) *Annales de l'Institut Pasteur* **24** (2) 833.
- LEFEBVRE E** (1995) Etude par des paramètres globaux de la matière organique d'eaux brutes et clarifiées. *Rev. Sci. Eau* **8** (2) 125-150.
- LEFEVRE F** (1992) Peracetic acid disinfection of secondary effluent discharged off coastal seawater. In: *Gérer les eaux usées en zones littorales*. Cong. AGHTM, Montpellier, 31 mars -2 avril 1992, 199-208.
- LEFEVRE F** (1988) Epuration des eaux usées urbaines par infiltration-percolation. Etude expérimentale et définition de procédés. Diplôme de Doctorat. USTL de Montpellier, 246p.
- LEGEAS M, CARRE J, BERNAT C et BOBULESCO N** (1994) Traitement d'un effluent primaire par infiltration : influence de la granulométrie du sable. *Sci. Tech. Eau*. **27** N°2, mai, 19-25.
- LEGENDRE P, BALEUX B et TROUSSELIER M** (1984) Dynamics of pollution – indicator and heterotrophic bacteria in sewage treatment lagoons. *Appl. Environ. Microbiol.* Sept. 586-593.
- LEGRINI O, OLIVEROS E et BRAUN AM** (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93** (2) 671-698.
- LESVRE J** (1990) Techniques de décontamination des eaux résiduaires urbaines. Agence de l'Eau Seine Normandie. Rapport 70p.
- LEVI Y, CAVARD J et RANDON G** (1992) Vers l'eau sans chlore: les techniques nouvelles en développement. *TSM-L'eau* N°9 425-429.
- LIN CF, LIN TY et HAO OJ** (2000) Effects of humic substance characteristics on UF performance. *Water Res.* **34** (4) 1097-1106.
- MAGARA Y, KUNICANE S et ITOH M** (1998) Advanced membrane technology for application to water treatment. *Water Sci. & Technol.* **37** (10) 91-99.
- MAMERI N, HALET F, DROUCHE M, GRIB H, LOUNICI H, PAUSS A, PIRON DL et BELHOCINE D** (2000) Treatment of olive oil mill washing water by ultrafiltration. *Can. J. Chem.Eng.* **78** (3) 590-595.
- MAMERI N, ABDESMED D, BELHOCINE D, LOUNICI H, GAVACH C, SANDEAUX J et SANDEAUX R** (1996) Treatment of fishery washing waters by ultrafiltration. *J. Chem. Biotechnol.* **67** 169-175.

- MANDRA V, BAUDIN I et ANSELME C** (1995) Les techniques séparatives par membranes : procédé de désinfection. T.S.M. L'Eau, N°3, 219-227.
- MAUREL A** (1993) Techniques séparatives à membranes. Considérations théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. J 2790, 1-24.
- NARKIS N, OFFER R et BETZER N** (1988) Chlorine dioxide as a disinfectant at each step of the advanced treatment of effluents intended for reuse. 61 th Annual Conference of WPCF Dallas.
- PAILLARD H., DORE M. et BOURBIGOT MM** (1991) Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment. C.R. 10^e Cong. Mondial sur l'ozone, I.O.A. Monaco, 313-329.
- PERRIN R et SCHARFF JP** (1995) Chimie industrielle. Editions Masson, Paris.
- PERRINE D, BARBIER D, GEORGES P et LANGLAIS B** (1990) Cinétique d'action du chlore et de l'ozone sur les trophozoites et les kystes d'amibes libres des genres naegleria et acanthamoeba. J. français d'hydrol. **21** (1) 113-121.
- PORTER MC** (1979) Membrane filtration. In Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. Ed. P.A. Schweitzer, McGraw-Hill, New York. 269-285.
- RAYAB-DEPRE NJ** (1982). Water disinfection with hydrogen peroxide-ascorbic acid-copper (II) system. Applied and Environmental Microbiology **44** 555-560.
- RINGUELET R** (1983) Un bel exemple d'épuration des eaux domestiques poussé jusqu'à la décontamination fécale avec des méthodes naturelles, douces et rustiques. T.S.M., avril, 187-201.
- ROOK JJ** (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural. Wat. Treat. Exam. **23** 234-243.
- SAEZ L, PEREZ J et MARTINEZ J** (1992) Low molecular weight phenolics attenuation during simulated treatment of wastewaters from olive oil mills in evaporation ponds. Water Res. **26**(9) 1261-1266.
- SAPACH R et VIRARAGHAVAN T** (1997) Introduction to the use of hydrogen peroxide and ultraviolet radiation: an advanced oxidation process. J. Environ. Sci. and Health, Part A: Environ. Sci. and Eng. and Toxic and Hazardous Subst. Contr. **32**(8) 2355-2366.
- SCHIMMERLING P** (1998) Pratique des plans d'expériences. Ed. Technique et Documentation, Paris.
- SCHMITT A** (1989) Modélisation de l'épuration par infiltration. Diplôme de Doctorat, USTL de Montpellier, 261p.
- SERVAIS P., BILLEN G., VENTRESQUE C. et BABLON G.** (1991) Microbial activity in GAC filters at the Choisy-le-Roi treatment plant. J.A.W.W.A. **83**(2) 62-68.
- SHEN JJS et PROBSTEIN RF** (1979) Turbulence promotion and hydrodynamic optimization in an ultrafiltration process. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **18**(3) 547.
- SHIRAIISHI Y, HARA H, HIRAI T et KOMASAWA I** (1999) Deep desulfurization process for light oil by photosensitized oxidation using a triplet photosensitizer and hydrogen peroxide in an oil-water twophase liquid- liquid extraction system. Ind. Eng. Chem. Res. **38**(4), 1589-1595.
- SIMPSON JA, CHEESEMAN KH, SMITH SE et DEAN RT** (1988). Free radical generation by copper ions and hydrogen peroxyde. Biochem.J. **254** 519-523.
- STUMM W et MORGAN JJ** (1972) Aquatic Chemistry. Willy Interscience Publication, NewYork.
- SUNDSTROM DW, WEIR BA et REDIG KA** (1990). Destruction of mixtures of pollutants by UV/catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. In: ACS Symp. Ser. (Emerging Technol. Hazard. Waste Manage.) 313-317.

- SWARTLING P et LINDGREN B** (1968). The sterilizing effect against bacillus subtilis spores of hydrogen peroxide at different temperatures and concentrations. *J. Dairy Res.* **35** 423-428.
- TAZI-PAIN A, FAIVE M et BOURBIOT M** (1992) Comparaison des techniques membranaires pour le traitement des eaux de surface chargées en matières organiques: perspectives d'évolution. *Tech.Sci.Munic.* **9** 411-415.
- TSIOULPAS A, DIMOU D, ICONOMOU D et AGGELIS G** (2002) Phenolic removal in olive mill wastewater by strains of pleurotus spp. in respect to their phenol oxidase activity. *Bioresour. Technol.* **84** 251-257.
- VAN HOOFF S** (2000) Semi dead-end ultrafiltration in potable water production. *Filtr. Sep.* **37**(1) 28-30.
- VON GUNTEN U et OLIVERAS Y** (1997) Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hydrobromous acid: Implication on water treatment and natural systems. *Water Res.* **31**(4) 900-906.
- WAITE TD** (1981) Treatment of domestic water for Reuse with Iron (VI) ferrate. *Cem. Water Reuse* **2** 541.
- WAITE TD** (1984) Oxidation and Coagulation of waste Water Effluent utilizing ferrate (VI) ion. *Stud. Environ. Sci.* **23** 407.
- WANG YH et HONG CS** (1999) Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. *Water Res.* **33** (9) 201-203.
- WENZEL A, GAHAR A et NIESSNER R** (1999) TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Water Res.* **33** (4), 937-946.
- WHITBY GE, PALMATEER G, COOK WG, MAARSCHALKERWEERD J, HUBER D et FLOOD K** (1984) Ultraviolet disinfection of secondary effluent. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* **56** 844-850.
- YOSHPE-PURER et EYLAN E** (1968) Disinfection of water by hydrogen peroxide. *Health Lab. Sci.* **5** 233-238.
- YUASA A** (1998) Drinking water production by coagulation-microfiltration and adsorption-ultrafiltration. *Water Sci.Technol.* **37** (10) 135-146.

ANNEXE 1

Tableau I.2a : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine
selon les normes Algériennes

Concentrations maximales admissibles algériennes (chimiques et bactériologiques)
pour des eaux différentes
Normes homologuées

Paramètres	Unité	Niveau guide	Concentration maximale admissible	Méthodes	Observations
1- Eau transportée sous canalisation					
1.1- Eau traitée relevée à l'entrée du réseau					
Coliformes fécaux	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	Turbidité < 1 NTU pour la désinfection au chlore, il est préférable que le pH < 6
Coliformes	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	Chlore libre résiduel 0,2 à 0,5 mg/l après 30 mn. (minimum de contact)
1.2- Eau non traitée à l'entrée du réseau					
Coliformes fécaux	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	Dans 98% des échantillons examinés au cours de l'année dans le cas de gros débit et d'échantillons prélevés en nombre suffisant
Coliformes	Nbr. /100ml	-	< 10	NA 764	Occasionnellement, mais jamais des prélèvements consécutifs
1.3- Eau prélevée dans le réseau			0	NA 764	
Coliformes fécaux	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	
Coliformes	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	Dans 98% des échantillons examinés au cours de l'année dans le cas de gros débit et d'échantillons prélevés en nombre suffisant
Coliformes	Nbr. /100ml	-	< 10	NA 764	Occasionnellement, mais jamais des prélèvements consécutifs
2- Eau de boisson en bouteille					

Coliformes	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	La source doit être exempte de contamination fécale.
3- Eau potable de source					
Coliformes	Nbr. /100ml	-	0	NA 764	Avertir la population de javelliser ou faire bouillir l'eau, au cas où l'on arrive pas à respecter les valeurs indicatives.
Germes totaux 37°C 24h 22°C 24h	Nbr. /1ml Nbr. /1ml	10 100	- -	NA 763	Dans une eau traitée, le dénombrement des germes totaux effectué à l'extrémité du réseau de distribution ne doit pas excéder 20 fois le taux obtenu en début de réseau, dans 90% des échantillons analysés au cours de l'année.
Streptocoques fécaux	Nbr. /100ml	-	0	NA 765 Où NA 766	
	Nbr. /10	-	0	NA 6869 Où NA 6870	

Facteurs physico-chimiques

Paramètres	Unité	Niveau guide	Concentration maximale admissible	Méthodes	Observations
pH	1		2000	NA 751	
Conductivité	µs/cm à 23 °C	-	2000	NA 749	En correspondance avec la minéralisation des eaux
Résidu sec	mg/l après séchage à 105°C	-	500	NA 6356	
Dureté totale	mg/l CaCO ₃	200	200	NA 752	
Calcium		75	150	NA 1655	
Magnésium	mg/l	-	200	NA 752 Et NA 1655	
Sodium	mg/l	-	20	NA 1652 Et NA 1653	
Potassium	mg/l	-	20	NA 1652 Et NA 1653	
Sulfates	mg/l	200	400	NA 6361	
Chlorures	mg/l	200	500	NA 6362	
Nitrates	mg/l	-	50	NA1656	
Nitrites	mg/l	-	0,1	NA 1657	
Ammonium	mg/l	0,05	0,5	NA 1879 Et NA 1852	
Phosphate	mg/l	-	0,5	NA 2364	
Oxydabilité au KMnO ₄	mg/l	-		NA 2064	Mesure faite à chaud et en

					milieu solide
Oxygène dissous	mg/l	-		NA 1654	
Aluminium	mg/l	-	0,2	NA 6372	

Facteurs indésirables ou toxiques

Paramètre	Unité	Concentration Maximale Admissible	Méthodes	Observations
Argent	Mg/l	0,05	NA 6673	
Arsenic	Mg/l	0,05	NA2363	
Baryum	Mg/l	01	NA6074	
Cadmium	Mg/l	0,01	NA2362	
Cyanures	Mg/l	0,05	NA1766	
Chrome	Mg/l	0,05	NA6375	
Cuivre	Mg/l	1,5	NA2362	
Fer	Mg/l	0,3	NA2422	
Fluor	Mg/l	2	NA6377	
Manganèse	Mg/l	0,5	NA6376	
Mercure	Mg/l	0,001	NA 2761 ou 2763	
Plomb	Mg/l	0,05	NA 2364	
Hydrogène sulfuré	µg/l	0,02	NA 6335	Non décelable organiquement
Sélénium	µg/l	0,61	NA6364	
Zinc	µg/l	05	NA2364	
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	µg/l	0,2		<i>Substance de référence</i> Fluoranthène Benzo «3,4 Fluoranthène Benzo11,&2 Fluoranthène Benzo 3,4 pyrène Benzo 1,12 pérylène Indo(1,2,3)Pyrène HAP Totaux 4 µg/Là titre indicatif
Pesticides et produits apparentés Au total Par substance individualisée	µg/l µg/l	0,5 0,1	NA6368	<u>Insecticides</u> Organochlorés persistants Organophosphorés Carbamates <u>Herbicides</u> <u>Fongicides</u> <u>POB & POT</u>
Détergents	µg/l	0,2	NA2423	
Phénols	µg/l	2	NA2065	
Hydrocarbures dissous ou émulsionnés Huiles minérales	µg/l		NA6367	

ANNEXE 2

Tableau I.2b : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine selon les normes Françaises**A) Paramètres organoleptiques**

L'eau ne doit pas présenter :

1. Une coloration dépassant 15 mg/l de platine en référence à l'échelle Platine/Cobalt.
2. Une turbidité supérieure à une valeur équivalente à 2 unités Jackson.
3. D'odeur, de saveur, pour un taux de dilution de 2, à 12 °C et de 3, à 25 °C.

B) Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux

1. A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude, la température ne doit pas dépasser 25 °C.
2. Le pH doit être supérieur ou égal à 6,5 unités pH et inférieur ou égal à 9 unités pH ; cette obligation ne s'applique pas aux eaux conditionnées non minérales.
3. Pour les substances suivantes, les valeurs des concentrations doivent être inférieures aux valeurs indiquées ci-après :
 - chlorures 200 mg/l (Cl)
 - sulfates 250 mg/l (SO₄)
 - magnésium 50 mg/l (Mg)
 - sodium 150 mg/l (Na) avec un percentile de 80
 - Potassium 12 mg/l (K)
 - aluminium total 0,2 mg/l (Al)
4. (A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude, pour lesquelles la valeur de 0,5 mg/l (Al) ne doit pas être dépassée.)
5. La quantité de résidus secs, après dessiccation à 180 °C, doit être inférieure ou égale à 1 500 mg/l.

C) Paramètres concernant des substances indésirables

1. Pour les substances suivantes, les valeurs des concentrations doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées ci-après :
 - nitrates 50 mg/l (NO₃)
 - nitrites 0,1 mg/l (NO₂)
 - Ammonium 0,5 mg/l (NH₄)
 - azote Kjeldahl 1 mg/l (en N) N de NO₃ et NO₂ exclus
2. L'oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO₄), mesurée après 10 minutes en milieu acide, à chaud, doit être inférieure ou égale à 5 mg/l en oxygène.
3. La teneur en hydrogène sulfuré doit être telle que ce composé ne soit pas détectable

organoleptiquement.

4. La valeur de la concentration en hydrocarbures dissous ou émulsionnés, après extraction au CCl₄, doit être inférieure à 10 microgrammes par litre.
5. La teneur en phénols doit être telle que les composés ne soient pas détectables organoleptiquement après ajout de chlore. En cas de détection, la concentration en phénols, exprimés en indice phénol C₆H₅OH, doit être inférieure ou égale à 0,5 µg/l, les phénols naturels ne réagissant pas au chlore étant exclus.
6. Pour les substances suivantes, les valeurs de concentrations doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées ci-après :
 - agents de surface réagissant au bleu de méthylène 200 µg/l (exprimés en lauryl-sulfate)
 - Fer 200 µg/l (Fe)
 - manganèse 50 µg/l (Mn)
 - cuivre 1 mg/l (Cu)
 - zinc 5 mg/l (Zn)
 - Phosphore 5 mg/l (P₂O₅)
 - argent 10 µg/l (Ag)
7. La teneur en fluor doit être inférieure à 1 500 microgrammes par litre (F) pour une température moyenne de l'aire géographique considérée comprise entre 8 °C et 12 °C et à 700 microgrammes par litre (F) pour une température moyenne de l'aire géographique considérée comprise entre 25 °C et 30 °C. Pour les températures moyennes comprises entre 12 °C et 25 °C, la teneur limite en fluor est calculée par interpolation linéaire.

D) Paramètres concernant des substances toxiques

Pour les substances suivantes, les valeurs des concentrations doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées :

- arsenic 50 µg/l (As)
- cadmium 5 µg/l (Cd)
- cyanures 50 µg/l (CN)
- chrome total 50 µg/l (Cr)
- Mercure 1 µg/l (Hg)
- Nickel 50 µg/l (Ni)
- Plomb 50 µg/l (Pb)
- antimoine 10 µg/l (Sb)
- sélénium 10 µg/l (Se)
- hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A.) :
 - pour le total des 6 substances suivantes : 0,2 µg/l fluoranthène, benzo (3,4) fluoranthène, benzo (11,12) fluoranthène, benzo (3,4) pyrène, benzo (1,12) pérylène, indéno (1, 2, 3-cd) pyrène,
 - benzo (3,4) pyrène 0,01 µg/l

E) Paramètres microbiologiques

1. L'eau ne doit pas contenir d'organismes pathogènes, en particulier de salmonelles dans 5 litres d'eau prélevée, de staphylocoques pathogènes dans 100 millilitres d'eau prélevée, de bactériophages fécaux dans 50 millilitres d'eau prélevée et d'entérovirus dans un volume ramené à 10 litres d'eau prélevée.

2. 95 % au moins des échantillons prélevés ne doivent pas contenir de coliformes dans 100 millilitres d'eau.
3. L'eau ne doit pas contenir de coliformes thermotolérants et de streptocoques fécaux dans 100 millilitres d'eau prélevée.
4. L'eau ne doit pas contenir plus d'une spore de bactéries anaérobies sulfito-réductrices par 20 millilitres d'eau prélevée.
5. Lorsque les eaux sont livrées sous forme conditionnée, le dénombrement des bactéries aérobies revivifiables, à 37 °C et après 24 heures, doit être inférieur ou égal à 20 par millilitre d'eau prélevée ; à 22 °C et après 72 heures, il doit être inférieur ou égal à 100 par millilitre d'eau prélevée. L'analyse est commencée dans les 12 heures suivant le conditionnement.
(Décret n° 90-363 du 5 avril 1995)
6. "Lorsque les eaux sont livrées sous forme conditionnée, l'eau ne doit pas contenir de *Pseudomonas aeruginosa* dans 100 millilitres".
(Décret n° 90-330 du 10 avril 1990)

F) Pesticides et produits apparentés

Pour les insecticides organochlorés persistants, organophosphorés et carbamates, les herbicides, les fongicides, les P.C.B. et P.C.T., les valeurs des concentrations doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées ci-après :

a) par substance individualisée 0,1 µg/l à l'exception des substances suivantes :

- Aldrine et dieldrine 0,03 µg/l (Décret n° 95-363 du 5 avril 1995)
- Heptachlore et époxyde d'heptachlore 0,03 µg/l

b) pour le total des substances mesurées 0,5 µg/l
(Décret n° 95-363 du 5 avril 1995)

G) Paramètres concernant les eaux adoucies livrées à la consommation humaine

Les eaux adoucies livrées à la consommation humaine doivent satisfaire, en outre, aux exigences suivantes :

1. La dureté totale ne doit pas être inférieure à 15 degrés français.
2. L'alcalinité ne doit pas être inférieure à 2,5 degrés français.
Ces dispositions ne sont pas applicables aux eaux adoucies ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude.

ANNEXE 3

Tableau II.4 : Normes de rejet des eaux selon les normes Algériennes

PARAMETRES	UNITES	VALEURS MAXIMALES
Températures	C°	30
PH	"	5,5 à 8,5
Mes	mg / l	30
DBO5	"	40
DCO	"	120
Azote Kjeldahl	"	40
Phosphates	"	02
Cyanures	"	0,1
Aluminium	"	5
Cadmium	"	0,2
Chrome 3 +	"	3,0
Chrome 6 +	"	0,1
Fer	"	5
Manganèse	"	1
Mercure	"	0,01
Nickel	"	5
Plomb	"	1
Cuivre	"	3
Zinc	"	5
Huiles et Graisses	"	20
Hydrocarbures	"	20
Phénols	"	0,5
Solvants organiques	"	20
Chlore actif	"	1,0
PCB	mg / l	0,001
Détergents	"	2
Tensio-actifs anioniques	"	10

ANNEXE 4**SITUATION DE LA RETENUE DE KEDDARA**

Jusqu'en avril 1987 les eaux souterraines sont restées la seule source de production d'eau potable avant que la capitale ne soit renforcée par la mobilisation d'une quantité supplémentaire d'eau en provenance des oueds Isser et Keddara.

Le barrage de Keddara est situé sur le territoire de la wilaya de Boumerdes à 8 km au sud de la localité de Boudouaou et à 40 km à l'est d'Alger.

Ce barrage est alimenté par l'oued Isser, dont les eaux sont emmagasinées au barrage de Beni Amrane, qui a une capacité de stockage de 16 millions de m³. Le transfert de cette eau vers le barrage de Kaddara est assuré par une station de pompage dont la capacité de refoulement est de 7 m³.s⁻¹.

En plus des eaux de l'oued Isser, le barrage de Keddara de capacité égale à 145 millions de m³ reçoit les eaux de l'oued de Keddara ainsi que le trop plein du barrage Hamiz destiné à l'agriculture.

Le transfert de l'eau du barrage de Keddara vers la station de traitement de Boudouaou se fait par gravité.

ANNEXE 5**DETERMINATION DE LA DENSITE OPTIQUE**

Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert : $DO = \varepsilon lc$, qui exprime que la densité optique (DO) d'une solution d'une substance absorbante dans un solvant non absorbant est proportionnelle à l'épaisseur l de la solution traversée et à la concentration de la solution C .

ε est le coefficient d'extinction molaire, qui dépend de la substance absorbante, de la température et de la longueur d'onde du faisceau incident.

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- la lumière est monochromatique,
- les solutions sont très diluées,
- il n'y'a pas de réflexion, de diffusion ou de fluorescence du faisceau incident.

ANNEXE 6

DETERMINATION DE LA TURBIDITE

Les techniques de turbidimétrie sont encore utilisées pour estimer la richesse d'une suspension à cause de leur simplicité, mais en contrepartie, en tant que méthodes visuelles, elles sont peu précises (**AUDIGIE et al. 1989**).

La turbidimétrie consiste à apprécier la densité d'un trouble dans un milieu donné, dû à la présence de matières en suspension : argiles, limons, grains de silice, matières organiques, etc.

La mesure de la turbidité de l'eau au laboratoire est basée sur l'effet Tyndall ou l'opacimétrie (**RODIER, 1989**). L'effet Tyndall est pratiqué pour la mesure des faibles turbidités (eau de boisson), l'opacimétrie est appliquée aux eaux de forte turbidité (eaux résiduaires). Quel que soit le principe utilisé l'appareil nécessite un étalonnage.

L'effet Tyndall

Un liquide trouble s'éclaire vivement lorsqu'il est traversé par un faisceau lumineux, c'est le phénomène dit de Tyndall, dû aux particules insolubles en suspension diffusant latéralement une partie des rayons lumineux.

L'intensité de la lumière diffractée dépend de certains facteurs. Elle est liée au nombre et à la dimension des particules, à leur indice de réfraction ainsi qu'à celui du liquide dans lequel elles sont en suspension. Elle est fonction aussi de la longueur d'onde, de la lumière incidente et de la direction de l'observation. Enfin elle peut varier avec la température. L'intensité de la lumière diffractée par les particules sphériques de substances non absorbantes est donnée par la formule de Rayleigh :

$$I = I_0 K \frac{Nu^2}{\lambda^4} \sin^2 \varphi$$

I : Intensité de la « lumière Tyndall » dans une direction faisant un angle φ avec le faisceau initial.

I_0 : Intensité du rayon initial.

N : Nombre de particules courant la direction dans le volume éclairé.

U : Volume des particules.

λ : Longueur d'onde de la radiation utilisée.

L'opacimétrie

Les éléments en suspension dans un liquide absorbent certaines radiations. Cette absorption dépend principalement du nombre des particules en suspension, de leur dimension, de l'épaisseur du liquide traversé et enfin de la longueur d'onde de la radiation incidente. Lorsque l'absorption propre du liquide est négligeable, le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise permet, entre certaines limites, de connaître le nombre de ces particules. On admet alors la validité de la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell C$$

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité transmise.

L : Epaisseur traversée en cm.

C : Concentration en mole.l⁻¹.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

La formule théorique relative à l'absorption peut être calculée à partir de la formule de Rayleigh et devient dans ce cas :

$$I = I_0 \exp(-KN_1 d^3 / \lambda^4)$$

d : Diamètre des particules.

N_1 : Nombre de particules dans l'unité de volume.

Facteurs influençant les mesures de turbidité

L'intensité de la radiation émergente dépend de la dimension et du nombre de particules en suspension ainsi que des indices de réfraction.

Pour une concentration donnée, l'effet optique d'une suspension augmente avec les dimensions des particules, tant que les dimensions sont inférieures à $\lambda/2\pi$; au delà, l'effet optique diminue avec leurs dimensions.

Donc, si deux suspensions examinées dans les mêmes conditions donnent des effets optiques identiques, il faut être certain que les particules sont du même ordre de grandeur pour conclure à l'égalité des concentrations. Pour le nombre de particules, la confrontation montre qu'il n'y a pas de formule théorique permettant de relier l'absorption ou la diffusion à la masse de matières en suspension pour tous les cas possibles.

Aussi, pour avoir des mesures précises, devrait-on établir des courbes d'étalonnage avec des caractéristiques identiques à celles des troubles à mesurer. Dans la pratique, on se borne seulement à faire des comparaisons avec des troubles standards.

Pour l'influence des indices de réfraction, on note que deux suspension de même matière, de concentration et de dimensions particulières identiques réalisées dans des liquides différents ne donnent pas le même effet optique, ceci est dû aux indices de réfraction du liquide et du solide.

ANNEXE 7**DETERMINATION DE L'OXYGENE
CONSOMME PAR LES MATIERES ORGANIQUES DE L'EAU**

Ce test conventionnel a pour but d'estimer la teneur en matières organiques présentes dans l'eau, où d'autres substances réductrices peuvent interférer (**RODIER, 1989**).

Il s'agit d'évaluer en milieu acide ou alcalin la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique d'origine animale ou végétale.

La méthode en milieu alcalin consiste à introduire dans un erlenmeyer 200 ml d'eau à analyser et 5 ml de solution saturée de NaHCO_3 .

Placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante et porter à ébullition. Ajouter 20 ml de solution de KMnO_4 (N/80), ramener à l'ébullition, la maintenir pendant 10 minutes. Refroidir rapidement sous un courant d'eau froide, ajouter 20 ml de solution de sulfate ferreux ammoniacal (N/80).

Titrer par le KMnO_4 jusqu'à l'apparition d'une coloration rose faible mais persistante. Soit V le nombre de ml de solution de KMnO_4 utilisés.

Vérifier le titre de la solution de KMnO_4 en effectuant un essai témoin avec 200 ml d'eau distillée. Soit V' le nombre de ml de solution de KMnO_4 nécessaires.

L'oxygène cédé par le KMnO_4 , exprimé en mg.l^{-1} , est donné par $\frac{V - V'}{2}$.

ANNEXE 8

DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO)

La mesure de la DCO selon la méthode standard (APHA, 1985) consiste à :

- Prendre 2 ml de réactif de digestion* avec 1 ml de réactif d'acide sulfurique** dans des tubes spécifiques. Après mélange, les tubes doivent être immédiatement fermés pour éviter toute évaporation due à la chaleur de la réaction exothermique.
- Bien mélanger les tubes au vortex et laisser refroidir.
- Mettre le bloc chauffant en marche à 148 °C pendant au moins 30 mn.
- Ajouter 2 ml d'échantillon à analyser au tube préparé, fermer le tube et agiter.
- Positionner les tubes dans le bloc chauffant préalablement préchauffé, régler le minuteur sur 120mn. Après minéralisation des tubes échantillons, le bloc chauffant s'arrête.
- Sortir les tubes, les laisser refroidir et les agiter.
- Effectuer la lecture sur le photomètre à 600 nm.

La DCO de l'échantillon est ainsi déduite de la courbe d'étalonnage.

* Le réactif de digestion est obtenu par dissolution de 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ préalablement chauffé à 103 °C pendant 2 heures dans 500 ml d'eau distillée. Ajouter 167 ml de H_2SO_4 concentré avec 33,3 g de $HgSO_4$ dissous à température ambiante et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée.

** Le réactif d'acide sulfurique est obtenu en ajoutant Ag_2SO_4 à H_2SO_4 concentré avec un taux de 5,5 g de Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4 .

ANNEXE 9

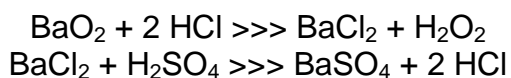
EAU OXYGENEE

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène (dioxyde d'hydrogène) fait partie des *peroxocomposés*, qui sont des composés qui contiennent dans leur molécule des "ponts peroxydes" -O-O-

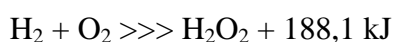
Le peroxyde d'hydrogène H-O-O-H ou H₂O₂ peut être considéré comme la molécule de base de ces composés.

C'est un produit industriel important en raison notamment de son pouvoir oxydant. On l'utilise en pharmacie comme antiseptique, mais aussi dans beaucoup d'autres secteurs.

C'est **THENARD**, en 1818, qui découvre l'eau oxygénée par acidification d'une solution de peroxyde de baryum (BaO₂) par l'acide sulfurique H₂SO₄ dilué, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique HCl :



HCl se reformant, il joue donc le rôle d'un catalyseur. Le peroxyde de baryum est lui-même obtenu par traitement de l'oxyde de baryum BaO, par le dioxygène O₂. Actuellement plusieurs procédés sont utilisés pour préparer l'eau oxygénée, qui sont à base d'auto-oxydation d'un composé organique : certains composés agissent (à froid) avec O₂ pour donner un peroxyde qui se décompose pour libérer le peroxyde d'hydrogène + un produit d'oxydation; par ailleurs ce dernier pouvant être réduit catalytiquement par l'hydrogène H₂, on peut créer un cycle, avec régénération du réactif. Le procédé à la 2-éthylanthraquinone (noté Q) est actuellement le plus utilisé (85% de la production mondiale), il peut être schématisé comme suit : Q est réduite par H₂ en hydroquinone (avec catalyseur), qui est alors oxydée par O₂ de l'air pour donner un mélange d'hydroxy-hydroperoxydes, qui par décomposition donne H₂O₂ tout en régénérant le réactif. Le résultat global en fin de cycle correspond à :



Propriétés physiques

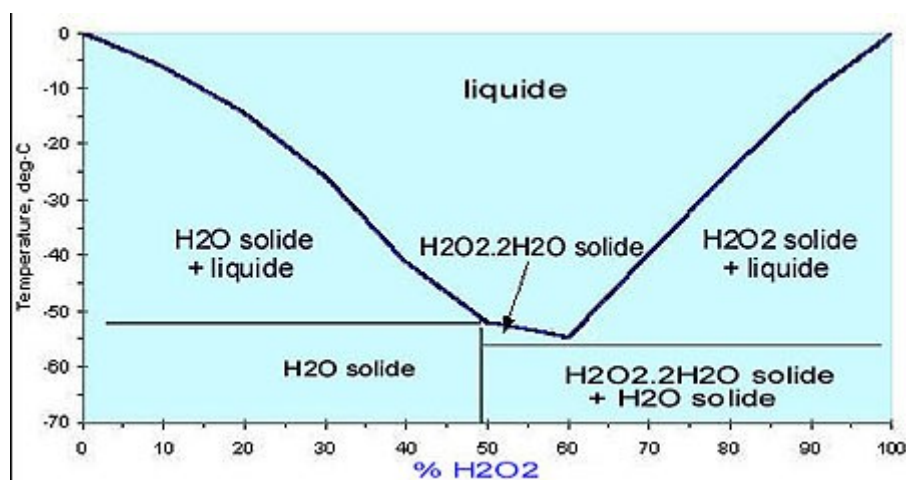
H_2O_2 pur 100 % ($M=34,01$ g/mol), n'existe pas dans le commerce (caractère explosif !):

- Liquide sirupeux, bleuâtre, à odeur "nitreuses"
- Densité à 4°C = 1,465
- Température de fusion = -0,89 °C
- Chaleur de fusion = 367.64 kJ/kg (au point de fusion)
- Température de solidification = vers -2 °C
- Température d'ébullition = 151,4 °C
- Chaleur spécifique d'évaporation = 46,65 kJ/mole

On trouve dans le commerce :

- H_2O_2 à 3% (en poids ou m/m),
- H_2O_2 à 10 volumes,
- H_2O_2 à 100 volumes ,
- H_2O_2 à 30% environ ou 110 volumes (le "Perhydrol"),
- H_2O_2 à 35% (m/m),
- H_2O_2 à 50% (m/m),
- H_2O_2 à 70% (m/m)

Diagramme des phases liquide-solide



Caractéristiques des produits industriels courants

% H ₂ O ₂ (m/m)	30	35	50	70
Titre (volume*)	110	130	200	300
Densité à 20°C (2)	1110	1130	1200	1290
Point de fusion (°C)	-20	-33	-51	-39
Point d'ébullition (°C, 1 atm)	106	108	114	125
Chaleur de décomposition à 25°C (3)	-95	-	-95,4	-96,2

* en litre, (2) ; en kg/m³ ; (3) en kJ/mol

Compléments d'informations sur le produit à 35%
(utilisé surtout en traitement des eaux pour potabilisation).

- Aspect : liquide
- Couleur : incolore
- Odeur : légèrement piquante
- Quantité H₂O₂ par litre : 395 g
- Quantité H₂O₂ par kg : 350 g
- pH (20°C) : < 5
- Pression de vapeur (20°C) : 17 mbar (ou hPa)
- Solubilité dans l'eau (20°C) : soluble en toutes proportions
- Décomposition thermique : => 108°C

Impuretés :

- Substances extractibles au chloroforme : < 50 mg/kg ou ppm
- Nitrates : < 20 ppm
- Phosphates : < 10 ppm
- Étain : < 10 ppm
- autres métaux : < 0,2 ppm

Informations écologiques

Effets écotoxiques :

- Effets biologiques : toxique pour organismes aquatiques.
- Toxicité sur les poissons : CL50 (Leuciscus idus) = 35 mg/l / 48 h.

Autres indications concernant l'écologie :

- Produits de décomposition : eau et oxygène.

En cas d'utilisation appropriée, aucune perturbation dans les stations d'épuration n'est à craindre.

Titre

Le "titre" ou "volume" (titre volumique) d'une eau oxygénée correspond au volume, exprimé en litres, de l'oxygène gazeux O₂ (dioxygène), mesuré dans les conditions de Température et de Pression Normales (TPN), dégagé par 1 litre d'eau oxygénée lors de sa décomposition.

Ainsi par exemple : de l'eau oxygénée "à 100 volumes" signifie qu'un litre de cette eau oxygénée peut libérer 100 litres de dioxygène dans les conditions dites "normales".

Nota - Rappel TPN : Température = 0°C, et Pression = 1 atmosphère (atm) (1,013 bar ou hPa, ou 101 325 Pa).

et sous ces conditions, l'on a la relation :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{titre volumique} / 11,2$$

avec, [H₂O₂] qui est la concentration molaire exprimée en mol.l⁻¹

Nota : quantité peu précise sujette à diverses causes d'erreurs.

Remarque :

Une solution molaire de H₂O₂, soit 34,01 g/l, peut donc dégazer ½ mole d'oxygène, soit 11,2 litres,

et le % massique [% H₂O₂] est donc relié au volume libérable, par la relation :

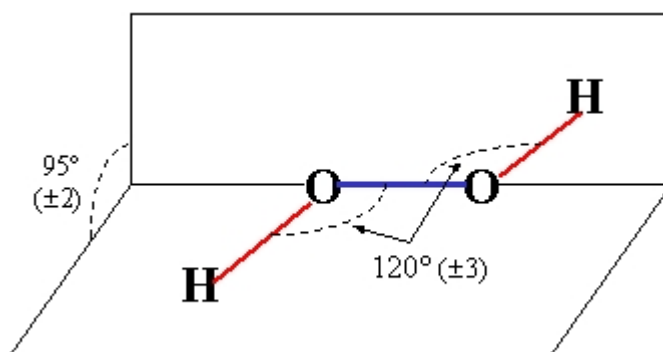
$$\text{volume (litre)} = ([\% \text{H}_2\text{O}_2] \times (d_{20} / 100) \times 11,2) / 34,01$$

avec, d₂₀ = densité en kg/m³

Exemple : une solution à 35% ([% H₂O₂]_{mas} = 35), contient donc 35g de H₂O₂ pour 100 g de solution,

et compte tenu de la densité (1130 kg/m³ ou 1,13 g/ml) , 39,55 g pour 100 ml ou 395,5 g/litre, ce qui correspond à (395,5/34.01)= 11,62 moles de H₂O₂, soit en volume (11,62 x 11,2) = 130 litres (environ).

Propriétés chimiques

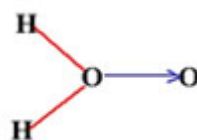


Formule :

M = 34,01 g/mol

Le pont peroxyde -O-O- serait pratiquement linéaire : distance O-O d'environ 1,49 Angström (Å)

et les liaisons O-H de distance d'environ 0,97 Å (10^{-10} mètre ou dix milliardième de mètre).

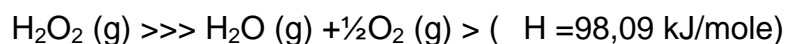


Toutefois une forme tautomère de type  n'est pas à exclure.

Les monoergols telles que l'eau oxygénée sont des molécules "instables". On obtient, par passage sur un catalyseur, une réaction de décomposition ou *dismutation* avec émission d'un gaz pouvant être éjecté.

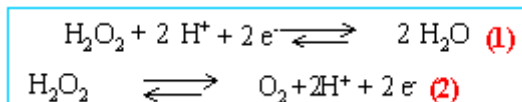
Et à température ordinaire, H_2O_2 est instable et se décompose facilement, avec libération d'oxygène O_2

Équation de dismutation de l'eau oxygénée :



En fait, les deux demi-équations électroniques d'oxydoréduction sont les suivantes :

(H_2O_2 / H_2O et couple associé : O_2 / H_2O_2)



(1 = H_2O_2 oxydant, 2 = H_2O_2 réducteur).

>> potentiels standard des couples oxydoréducteurs :

(mv = millivolts)

- $H_2O_2 / H_2O > E^\circ = 1776 \text{ mv}$
- $O_2 / H_2O_2 > E^\circ = 680 \text{ mv}$

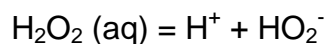
La dismutation est catalysée, entre autres, par les sels dissous (en milieu homogène), ce qui explique la relation entre la stabilité des solutions et la minéralisation de l'eau.

A noter que les ions phosphates, tartrates et salicylates peuvent *stabiliser* les solutions, probablement par complexation. Par ailleurs, l'eau oxygénée peut être considérée comme un *acide faible*. Le maximum de stabilité se situe entre des valeurs de pH de 3,5 - 4,5.

Remarques :

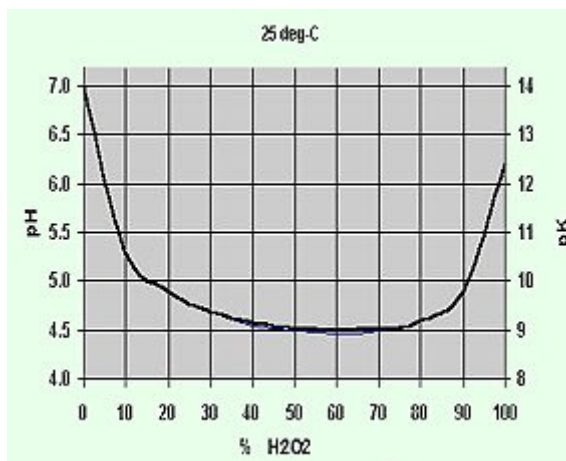
Les réactions d'oxydations peuvent être violentes, voire explosives, avec un certain nombre de composés organiques : acétone, alcools...mais aussi avec le papier, le bois, la paille ou les textiles, qui sont susceptibles de s'enflammer spontanément.

Constante d'équilibre :

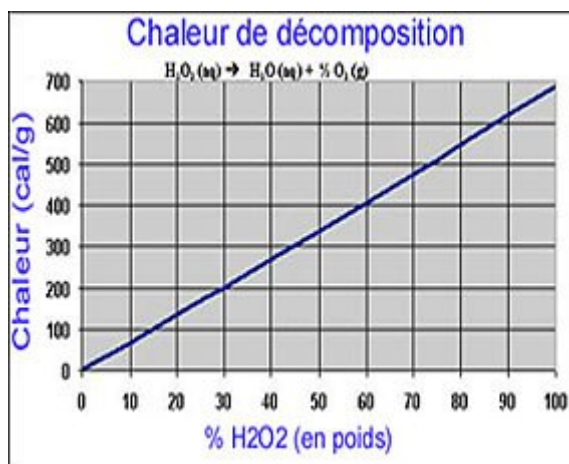


à 25°C, $K = [(\text{H}^+)(\text{HO}_2^-)] / (\text{H}_2\text{O}_2) = 2.24 \times 10^{-12}$

Soit, selon le pH et en fonction du % H_2O_2 :



Quantités de chaleur :



Chaleur de vaporisation en fonction du % H₂O₂ :



UTILISATIONS

On l'utilise dans :

- la Pharmacopée : antiseptique local \ hémostatique local (Bactéricide, Fongicide, Virucidie),
- le Blanchiment de la pâte à papier, des textiles,
- la Stérilisation de matériel et d'emballage agro-alimentaire,
- le Nettoyages des réseaux d'eau chaude sanitaire (prévention de la Legionellose) :
il s'agit d'une technologie ancienne associant de l'eau oxygénée et un catalyseur (sel d'argent). Agréée par le ministère de la santé.
- la Synthèse de dérivés peroxydés, de composés oxygénés, par exemple les acides peroxycarboxyliques (PCA) qui sont des oxydants très utilisés en tant qu'agents de désinfection et de blanchiment; et en en chimie organique.

- *Le Traitement des eaux :*
 - Traitement des eaux résiduaires urbaines :
 - la *désulfuration* au peroxyde d'hydrogène en réseau et sur station est une des principales utilisations du peroxyde d'hydrogène dans ce domaine. La réaction conduit à du soufre colloïdal ou du sulfate en fonction de la valeur du pH.
 - Le peroxyde constitue également une excellente source d'oxygène pour pallier des carences en oxygène sur des traitements biologiques (son caractère biocide ne se manifeste que pour des dosages élevés).
 - Destruction sélective des bactéries filamenteuses (antibulking).
 - Production d'eau potable :
 - les propriétés désinfectantes sont mises à profit pour les traitements de désinfection des canalisations et réservoirs d'eau potable avant mise en service ou lors d'opérations de maintenance.
 - traitements par oxydation à l'aide des systèmes O_3/H_2O_2 ou H_2O_2/UV mis en œuvre seuls ou couplés à un traitement sur charbons actifs sont très bien adaptés à l'élimination de polluants organiques divers dans des eaux de nappes (composés aromatiques, organochlorés...)
 - éliminer des résiduels d'ozone ou de chlore, composés sur lesquels il réagit rapidement et quantitativement.
 - Traitement des eaux résiduaires industrielles :

Hormis les utilisations précédentes que l'on peut retrouver en industrie (désulfuration dans les raffineries, en agro-alimentaire, dans les tanneries et l'industrie papetière...) le peroxyde d'hydrogène permet de résoudre de nombreux problèmes de pollution :

 - élimination des cyanures (industrie du traitement de surface des métaux et dans l'industrie chimique).
 - élimination du chlore dans des effluents (principalement de l'industrie chimique). L'avantage de H_2O_2 dans ce domaine est de ne pas apporter de salinité complémentaire comme le font les réducteurs habituellement utilisés et d'offrir la possibilité de réduire une éventuelle pollution organique (la réaction avec le chlore génère des espèces oxydantes très réactives).
 - activation de l'eau oxygénée par des ions ferreux (procédé FENTON) :

permet l'élimination de la DCO réfractaire soit,

- en pré-traitement pour transformer de la DCO réfractaire en DCO biodégradable,
- en traitement principal,
- ou en traitement tertiaire de finition pour atteindre les valeurs de rejet imposées. Dans ce dernier cas, d'autres modes d'activation peuvent être envisagés (ozone ou UV).
Le procédé FENTON a été développé dans des domaines industriels variés au cours de ces dernières années.
- Traiter des problèmes spécifiques comme la réduction du chrome VI en chrome III, la transformation du ferrocyanure en ferricyanure ou encore l'élimination des nitrites (dans des conditions définies).
 - Traitement des sols : le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé de deux manières, en réactif d'oxydation avec la mise en œuvre d'un procédé type FENTON ou comme source d'oxygène dans la " bioremediation " in situ en particulier pour l'élimination des hydrocarbures.

Stockage

Le peroxyde d'hydrogène et ces solutions aqueuses sont généralement stockés dans des récipients en aluminium (qui doit être d'une pureté égale ou supérieure à 99,5%) ou en acier inoxydable.

Certaines matières plastiques sont compatibles avec H_2O_2 (<50%) :

- le polyéthylène : il existe le polyéthylène basse densité (PEBD) dit aussi linéaire, ou le polyéthylène haute densité (PEHD),
- le polychlorure de vinyle (PVC) : plutôt fretté polyester,
- le Téflon ou polytétrafluoroéthylène (PTFE) : polymère vinylique, sa structure (mais pas son comportement) est aussi similaire à celle du polyéthylène.

Nota : des orifices de respiration doivent munir les récipients.

Le verre teinté peut être utilisé pour de petits volumes.

Mode de conditionnement :

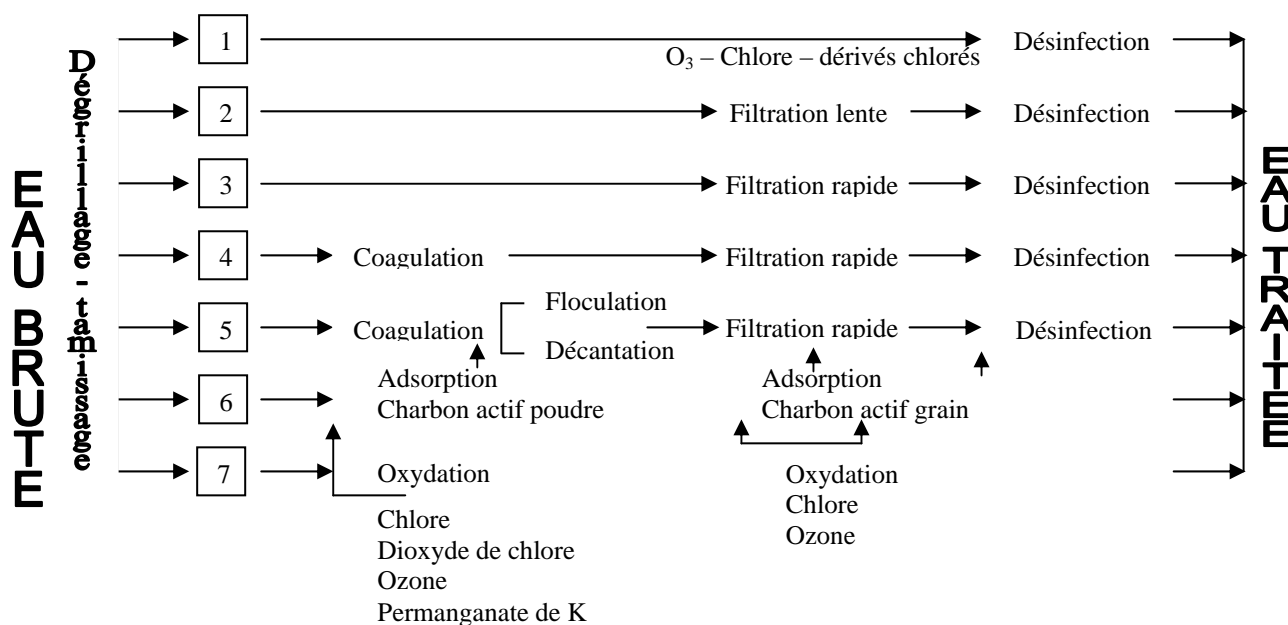
- Emballages,
- Fûts en polyéthylène de 65 kg,
- Camions citernes (10 à 20 tonnes).

Dilution : ne devrait être effectuée qu'avec des eaux douces chimiquement pures (absence de matières organiques et métalliques).

Lien web sur H_2O_2 > <http://www.h2o2.com/index.html>

ANNEXE 10

PRINCIPALES FILIERES DE TRAITEMENT DES EAUX



COAGULATION-FLOCCULATION-DECANTATION, FILTRATION RAPIDE, FILTRATION LENTE :
Revue de l'efficacité des micro-organismes et des paramètres associés

	Coagulation - floculation - décantation (% de rétention)	Filtration rapide (% de rétention)	Coagulation - floculation - décantation - filtration (% de rétention)	Filtration lente (% de rétention)
Bactéries				
Coliformes totaux	87-99,997 ^{*b} //74 – 97 ^m	10-97 ^{*b} //50-98 ^m	74-99,8 ^a //99,4-99,9998 ^{*b} //79,8-99,9//90-99	45-99,7//85-99,98
Coliformes Thermotolérants	88-99,997 ^{*b} //76 – 83 ^m	0-98 ^{*b}	99,7-99,997 ^{*b}	85-99,8 ^g
Flore hétérotrophe	62,5 [*] -99,- ^{*b}	17-99,8 ^{*b}	46-99,8 ^a //88,7-99,992 ^{*b} //38-99,9 ^c	43-97//88-91,4 ^g
Pseudomonas	0-98,8 ^{*b}	99,1-99,8 ^{*b}	99,7-99,99 ^{*b}	
Streptocoques fécaux	87-99,97 ^{*b}	0-99,6 ^{*b}	99,9-99,97 ^{*b}	
Staphylococcus aureus	0-96 ^{*b}	0-96 ^{*b}	80-96 ^{*b}	
Virus	78-97 ^{*b} //88-95 ^m	90 ^{*b} //10-98 ^m	90-99 ^a //97,8-99,7 ^{*b} //90-99,7 ^h	92-96//98,2-99,997 ^h
Entérovirus	31-90 ⁿ //99->99,8	78-95	91-99//>99,2->99,9	
Protozoaires			30,5->99,9//99,2->99,5//79,3-99,92	98-99,99 ^d //89-96
Giardia sp.	58-99 ^m //>93,4-98,2 ^{*o}		92,2->99,4//99,7-99,96	27-68
Cryptosporidium sp.	74,1-87,4 ^{*o}			
Métazoaires				
Amibes			90-99 ^d	
Autres				
Algues	85-99 ^b		60-90 ^d	
Turbidité	40-96 ^m		61-92,7	27-39
Particules			59-99,6	96,8-98,5 ^g

ملخص :

يقدم هذا العمل في محورين. الأول يسمح بتقدير إمكانية استخدام أسلوبية الترشيح الغشائي الفائق (UF) لمعالجة المياه المنخفضة التحميل القادمة من السد من أجل توفير الماء للشرب لمجموعة سكانية من حوالي 3000 نسمة . وقد تم تحديد نوعية المياه عن طريق قياس التعكرية وتركيز المادة العضوية. وتشير النتائج إلى تخفيض معتبر للمواد العالقة والمادة العضوية ، بالإضافة إلى تحسين النوعية البكتريولوجية للماء المعالج. ويشير التقييم الاقتصادي لأسلوبية الترشيح الغشائي الفائق (UF) انطلاقاً من وحدة ماء شروب بـ 20 م³/سا إلى أن سعر المتر المكعب من الماء المعالج هو 0.235 \$ فقط. ويتمثل المحور الثاني، في معالجة مياه عالية التحميل قادمة من نفايات معصرة زيتون، عن طريق تركيب كل من أسلوبية الترشيح الغشائي الفائق (UF) وأسلوبية الأكسدة المتقدمة (POA) بواسطة UV/H₂O₂. وتظهر النتائج إزالة أكثر من 90 % من نسبة المواد الصلبة والكربون العضوي.

مفاتيح : المياه السطحية، مياه النفايات معصرة زيتون ، أسلوبية الترشيح الفائق (UF)، أسلوبية الأكسدة المتقدمة (POA) .

RESUME :

Ce travail est présenté en deux volets. Le premier, permet d'évaluer la possibilité d'utilisation du procédé d'ultrafiltration pour le traitement des eaux faiblement chargées issues d'un barrage pour fournir de l'eau potable à une population de l'ordre de 3000 habitants. La qualité de l'eau a été déterminée par la mesure de la turbidité et de la concentration de la matière organique. Les résultats indiquent une réduction importante des matières en suspension et de la matière organique, ainsi qu'une amélioration de la qualité bactériologique de l'eau traitée. L'évaluation économique du procédé d'ultrafiltration à partir d'une unité d'eau potable de 20 m³/h indique que le prix du mètre cube d'eau traitée est de 0,235 \$ seulement.

Le second volet, consiste à traiter des eaux fortement chargées provenant du rejet d'une huilerie d'olive, par combinaison des procédés d'ultrafiltration et d'oxydation avancée (POA) par UV/H₂O₂. Les résultats montrent une élimination de plus de 90% du taux de matières solides et de carbone organique.

Mots clés : Eaux de surface, Eaux de rejet d'huilerie d'olive, Ultrafiltration, Procédé d'oxydation avancée.

Abstract:

This work is presented in two pivots. The first, allows to evaluate the possibility of using the proceeding of ultrafiltration for the processing of feebly loaded waters coming from a dam to provide the drinking water to a population of about 3000 people. The quality of the water has been determined by measuring the turbidity and the concentration of organic substances. The results indicate an importante reducing of substances in suspension and organic substance in addition to an improvement of the bacteriological quality of the processed water. The economical evaluation of the ultrafiltration proceeding starting from a unit of drinking water of 20 m³/h indicate that the price of the cubic meter of treated water is of 0,235\$ only.

The second pivot, consists of processing exceedingly loaded waters coming from the reject of olive oil-shop, by combining both the process of ultrafiltration and the advanced oxidation process (AOP) by UV/H₂O₂ .

The results show an elimination of more than 90% of the rate of solid substances and organic carbon.

Key words: Surface waters, Waste waters of olive mill, Ultrafiltration, Advanced oxidation process.