

Université Blida 1
Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Gestion Durable Des Déchets Et Procédés De Traitement

Intitulé du mémoire

**VALORISATION ET
CARACTERISATION D'UN SOUS-
PRODUIT DES STATIONS DE
DESSALEMENT DES EAUX DE MERS,
LA SAUMURE**

Présenté par:

Melle AMOURA Samah
Mr BOUDJENIHA Ilyes

Encadré par:

Dr. TAOUALIT Nadjat

2024-2025

Remerciements

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail. Nous remercions sincèrement notre promotrice Mme Taoualit Nadjet pour sa disponibilité, ses conseils et son accompagnement tout au long de ce travail. .

Nous remercions également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, pour le temps qu'ils y ont consacré et pour leurs remarques et suggestions qui ne manqueront pas d'enrichir nos connaissances.

Un grand merci à toute l'équipe pédagogique et administrative de l'université, pour la qualité de la formation qu'on a reçu durant notre parcours. Chaque enseignant a contribué, à sa manière, à nous apporter les outils nécessaires pour réussir.

Nous n'oublions pas de remercier les équipes techniques des stations de dessalement de Zéralda et de Cap Djinet, qui nous ont accueillis avec gentillesse et professionnalisme. Leur aide dans la collecte des données et des échantillons a été précieuse pour la réalisation de ce travail.

Un immense merci à nos familles, pour leurs soutiens inconditionnels, leurs encouragements constants et leurs patiences tout au long de nos études. Ce mémoire est aussi le fruit de leur présence et de leur confiance.

Nous remercions également nos amis proches, pour leur soutien moral, leur aide dans les moments de doute, et les instants de détente qui nous ont permis de garder le cap. Merci aussi à nos collègues de promotion, avec qui nous avons partagé cette aventure universitaire : discussions, entraide, révisions, stress et fous rires.

À toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont soutenu et encouragé dans la réalisation de ce mémoire : Merci du fond du cœur

Résumé

الملخص

في ظل التناقص المستمر لموارد المياه العذبة، أصبح تحلية مياه البحر حلاً استراتيجياً، خاصة في الجزائر التي تواجه إجهاداً مائياً متزايداً. إلا أن هذه التقنية تُنتج ناتجاً جانبياً يُعد إشكالياً، وهو المياه المالحة المركزة (الساومور)، والتي قد تُحدث تأثيرات سلبية على النظم البيئية البحرية.

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للساومور الناتجة عن محطات التحلية في الجزائر، مع التركيز على سبل الاستفادة منها وتثمينها. تم جمع عينات من محطتي زرادة (الجزائر) ورأس جنات (بومرداس)، وتحليلها مخبرياً لتحديد نسب الأملاح والعناصر الكيميائية المختلفة) مثل Na^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cl^- ، SO_4^{2-} ...).

سمحت النتائج باختبار عدة طرق للتثمين، منها: استرجاع المغنيسيوم على شكل $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، واسترجاع الكالسيوم على شكل CaCO_3 ، بالإضافة إلى إنتاج الكلور الغازي لصناعة ماء الجافيل. تساهم هذه الحلول في تقليل الأثر البيئي للساومور وتحويلها إلى مورد اقتصادي.

وبالتالي، لا ينبغي اعتبار الساومور مجرد نفايات، بل مورداً قابلاً للتثمين، مما يجعل هذا البحث جزءاً من توجه أشمل نحو الاقتصاد الدائري والإدارة المتكاملة للموارد المائية.

الكلمات المفتاحية: تحلية المياه، المحلول الملحي، الاستعادة، الإدارة المستدامة، الجزائر، الاقتصاد الدائري، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، CaCO_3 ، المبيض، محطات تحلية المياه.

Abstract

In response to the growing scarcity of freshwater resources, seawater desalination has become a strategic solution, particularly in Algeria, which faces increasing water stress. Although necessary, this process produces a problematic by-product: brine, a highly saline solution that can have harmful effects on marine ecosystems. This thesis is part of a sustainable waste management approach and aims to study the physico-chemical characterization of brine generated by Algerian desalination plants, as well as the possibilities for its valorization. Samples were collected from two sites (Zéralda and Cap Djinet) and analyzed in the laboratory to determine concentrations of dissolved salts and other components (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.). The results enabled the exploration of several valorization methods: recovery of magnesium as $\text{Mg}(\text{OH})_2$, calcium as CaCO_3 , and gaseous chlorine for bleach production. These approaches offer promising prospects to reduce the environmental impact of desalination and to economically exploit saline waste. Thus, brine can be considered not merely as waste, but as a valuable resource, aligning this study with the broader objectives of circular economy and integrated water resource management.

Keywords: Desalination, Brine, Recovery, Sustainable management, Algeria, Circular economy, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Bleach, Desalination plants.

Résumé

Face à la raréfaction des ressources en eau douce, le dessalement de l'eau de mer s'impose comme une solution stratégique, particulièrement en Algérie, confrontée à un stress hydrique croissant. Ce procédé, bien que nécessaire, génère un sous-produit problématique : la saumure, une solution hautement saline susceptible d'impacter négativement les écosystèmes marins.

Ce mémoire s'inscrit dans une démarche de gestion durable des déchets et vise à étudier la caractérisation physico-chimique de la saumure issue de stations de dessalement algériennes, ainsi que les possibilités de sa valorisation. Les échantillons ont été collectés sur deux sites (Zéralda et Cap Djinet) et analysés en laboratoire pour déterminer la concentration en sels dissous et autres composants (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.).

Les résultats obtenus ont permis d'expérimenter différentes voies de valorisation : récupération du magnésium sous forme de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, du calcium sous forme de CaCO_3 , et du chlore gazeux pour la fabrication d'eau de Javel. Ces approches offrent des perspectives de réduction des impacts environnementaux du dessalement et de valorisation économique des rejets salins.

Ainsi, la saumure peut être considérée non comme un simple déchet, mais comme une ressource valorisable, inscrivant cette étude dans le cadre plus large de l'économie circulaire et de la transition vers une gestion intégrée des ressources en eau.

Mots-clés : Dessalement, Saumure, Valorisation, Gestion durable, Algérie, Économie circulaire, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Eau de Javel, Stations de dessalement

Sommaire

Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur le dessalement des eaux de mer	3
1.1. Schéma général d'une installation de dessalement	4
1.2 Principales techniques de dessalement	6
1.2.1 Osmose inverse	6
1.2.1.1 Rejet de système l'osmose inverse	9
1.2.2 Électrodialyse (ED) et Électrodialyse inverse (EDR)	9
1.2.2.1 Rejet du système d'électrodialyse (ED)	10
1.2.3 Distillation Thermique de dessalement (Multi-Étages (MSF) et Multi-Effets (MED))	12
.....	13
1.2.3.1 Rejet du système de distillation thermique	14
1.3 Dessalement des eaux de mer en Algérie	14
1.3.1 Principales stations de dessalement en Algérie	15
1.3.2 Technologies utilisées	16
1.3.4 Impacts environnementaux et gestion des rejets	16
Chapitre 2 : Saumure : Caractéristiques et Valorisation	18
2-1 Origine de la saumure	18
2.2 Saumure des Stations de Dessalement	19
2.2.1 Osmose Inverse (OI)	19
2.2.2 Distillation Thermique (MED/MSF)	19
2.2.3 Électrodialyse Inverse (EDR)	19
2.3 Formation et Composition du la Saumure dans le Dessalement	20
2.4 Principales différences entre la saumure issue des procédés thermiques, de l'osmose inverse et de l'électrodialyse	20
2.5 Caractéristiques physico-chimiques de la saumure	22
2.5.2 Caractéristiques Chimiques	23
2.5.3 Paramètres Environnementaux	25
2.5.4 Exemple d'évolution de la saumure des usines de dessalement par osmose inverse (2001-2021)	26
2.5.5 Facteurs influençant la composition physico-chimique de la saumure	28

Sommaire

2.5.5.1	Qualité de l'eau d'alimentation	28
2.5.5.2	Variation climatique et saisonnière	29
2.5.5.3	Techniques de dessalement	29
2.4.5.4	Méthode de rejet	30
2.6	Impacts environnementaux des rejets de saumure	30
2.6.1	Impact des rejets de saumure du dessalement sur la santé marine	30
2.6.2	Impacts potentiels de la salinité de la saumure sur la faune (vertébrés et invertébrés)	31
2.6.3	Impact sur Flore (Herbes marines)	34
2.6.4	Impact sur les Microbiomes (Bactéries, Archées, Champignons, Microalgues)	34
2.7	Stratégies de gestion et de valorisation de la saumure	35
Chapitre 3 : Matériel et Méthodes		37
3.1	Produits utilisés	36
3.2	Matériel utilisé	37
3.3	Caractérisation physico-chimique de la saumure	38
3.4	Caractérisations des échantillons	38
3.4-1	Détermination de la teneur en magnésium et en calcium (dureté totale : ions $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	38
3.4.2	Détermination de la teneur en calcium (Ca^{2+})	40
3.4.3	Détermination de la teneur en magnésium (Mg^{2+})	41
3.4.4	Déterminations de la teneur en chlorures (Cl^-) par la méthode Mohr	41
3.4.5	Déterminations de la teneur en bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-})	42
3.4.6	Détermination de la teneur en sodium (Na^+)	44
3.4.7	Détermination de la teneur en potassium (K^+)	45
3.4.8	Détermination de la teneur en lithium (Li)	47
3.4.9	Déterminations de la teneur en sulfate (SO_4)	49
3.5	Valorisation des saumures	49
3.5.1	Précipitation du magnésium à partir de la saumure	49
3.5.2	Vérification de la pureté et de l'identité du précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	51
3.5.3	Précipitation du calcium à partir de la saumure	52
3.5.4	Vérification de la pureté et de l'identité du précipité de $\text{Ca}(\text{CO}_3)$	53
3.5.5	Récupération de chlorure ce forme gazeuse pour la formation de d'eau de javel	55
3.5.6	Dosage du Chlore Actif dans l'eau de Javel Produite	57
3.5.7	Taux de la récupération de Chlore Actif	58
Chapitre 4 : Résultats et discussions		59
4.1	Caractéristiques techniques et paramètres d'exploitation des stations de dessalement	58

Sommaire

4.2 Caractéristiques de la saumure	59
4.3 Résultats de précipitation de magnésium	62
4.4 Résultats de précipitation de calcium	63
4.5 Résultats des chlorures récupérés	64
Conclusion générale	67

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
Ca^{2+}	Ions Calcium
Cl^-	Chlorure ionique
CO_3^{2-}	Carbonate d'ions
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
EC	Conductivité Électrique (Conductivité Électrique)
ED	Electrodialyse
EDR	Electrodialyse Inverse
HCO_3^-	Bicarbonate ionique
K^+	Ions Potassium
MED	Distillation Multi- Effets (Distillation multi-effets)
MIT	Institut de technologie du Massachusetts
Mg^{2+}	Ion Magnésium
MSF	Flash Multi-Stage (Distillation multi-étagée)
Na^+	Ions sodium
NTU	Unité de turbidité néphélométrique
OI	Osmose Inverse
pH	Potentiel Hydrogène
RO	Osmose inverse (Osmose Inverse)
SAR	Taux d'adsorption du sodium
SO_4^{2-}	Sulfate d'ions
TDS	Total des solides dissous (Solides Dissous Total)
ZLD	Zéro Décharge Liquide (Rejet liquide nul)

Liste des Figures	
Figure 1.1 Schéma général de dessalement	5
Figure 1.2 Schéma d'osmose inverse	8
Figure 1-3 Schéma de dessalement par électrodialyse	10
Figure 1-4 Schéma de Distillation Thermique	13
Figure 1-5 Salinité de surface annuelle moyenne en mer Méditerranée pour la période	17
Figure 4-1 Courbe d'étalonnage Sodium	60
Figure 4-2 Courbe d'étalonnage Potassium	60
Figure 4-3 Courbe d'étalonnage Lithium	61

Liste des tableaux	
Tableau 2.1 Différences entre les saumures issues des différents procédés de dessalement	21
Tableau 2-2 Caractéristiques Physiques de la saumure	23
Tableau 2-3 Caractéristiques chimique de la saumure	24
Tableau 2-4 Paramètres Environnementaux de la saumure	25
Tableau 2-5 Evaluation de saumure des usines de dessalement 2001-2021	27
Tableau 3-1 Produits utilisés	36
Tableau 3.2 Matériels utilisée	37
Tableau 4- 1 Paramètres techniques des stations de dessalement	58
Tableau 4- 2 Résultats des analyses physico-chimiques de la saumure	59
Tableau 4.3 Résultats de précipitation de magnésium	63
Tableau 4.4 Résultats de précipitation de calcium	64

Introduction Générale

Avec l'augmentation croissante de la demande en eau douce et la raréfaction des ressources naturelles, les technologies de dessalement de l'eau de mer ont pris une place essentielle dans la gestion mondiale de l'eau. De nombreux pays, notamment dans les régions arides, y ont recours pour faire face au stress hydrique et assurer un approvisionnement continu en eau potable.

L'Algérie est particulièrement touchée par cette problématique. En raison des conditions climatiques récentes, marquées par de longues périodes de sécheresse et une irrégularité des précipitations, le pays subit une pression accrue sur ses ressources en eau. La surexploitation des nappes phréatiques et des barrages aggrave ce déficit, d'où le recours à des solutions alternatives. Ainsi, l'Algérie a investi dans le développement d'unités de dessalement de l'eau de mer. Plusieurs stations sont en service le long du littoral méditerranéen, contribuant significativement à l'alimentation en eau potable des populations et des secteurs industriels. [1]

Cependant, le dessalement produit un sous-produit problématique : la saumure. Issue du processus de séparation du sel et de l'eau, elle est hautement saline et contient divers éléments chimiques comme le magnésium, le calcium, les sulfates, et des métaux lourds. Son rejet dans la mer peut causer un déséquilibre écologique.

Une concentration excessive de sels dans les zones côtières modifie la salinité et perturbe la faune et la flore marines. Les résidus de produits de traitement, tels que les anti-incrustants ou désinfectants, aggravent cette pollution. Le littoral algérien, riche en biodiversité et important pour la pêche et le tourisme, pourrait en être affecté.

Il est donc essentiel d'explorer des solutions pour limiter les effets négatifs de la saumure. Plutôt que de la considérer comme un déchet, des pistes de valorisation doivent être envisagées : extraction de sels et minéraux, réutilisation industrielle, ou procédés innovants réduisant son impact environnemental.

Ce travail de recherche s'inscrit dans une réflexion sur la gestion durable des sous-produits de dessalement. L'objectif du mémoire est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de la saumure issue des stations algériennes de dessalement et d'analyser les options de valorisation possibles. À partir d'études de terrain et d'analyses en laboratoire, il vise à proposer des solutions adaptées au contexte algérien afin de limiter les impacts environnementaux et transformer cette contrainte en opportunité. [2]

La valorisation des sous-produits issus du dessalement, notamment la saumure, revêt une importance capitale tant sur le plan environnemental qu'économique.

Traditionnellement, la saumure est rejetée dans le milieu naturel, ce qui peut entraîner une augmentation locale de la salinité et perturber les écosystèmes marins. Des études ont montré que ces rejets peuvent provoquer une stratification des couches d'eau, réduisant le brassage entre les eaux de surface et de fond, et affectant ainsi la faune et la flore locales. [3]

Pour atténuer ces impacts, des initiatives visent à transformer la saumure en produits chimiques utiles. Par exemple, des chercheurs du MIT ont démontré qu'il est possible de convertir une partie de ces déchets en substances telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide chlorhydrique (HCl), qui ont des applications industrielles variées.

De plus, des entreprises comme SUEZ développe des filières de valorisation des saumures, permettant de diminuer les rejets dans le milieu naturel et de créer de nouvelles matières, contribuant ainsi à des projets de dessalement plus durables. [3]

En Algérie, des recherches ont été menées sur la valorisation des saumures des stations de dessalement, montrant que ce sous-produit peut être transformé en une ressource précieuse, contribuant ainsi à la gestion durable des ressources en eau.

En somme, la valorisation des sous-produits du dessalement permet non seulement de réduire l'impact environnemental des rejets de saumure, mais aussi de générer des ressources supplémentaires, renforçant ainsi la durabilité et l'efficacité des processus de dessalement. [4]

Dans ce contexte, nous avons réalisé ce travail dont le mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Chapitre 1 : Généralités sur le dessalement des eaux de mer : qui présente un aperçu sur les différentes techniques de dessalement et leurs impacts environnementaux, avec un accent particulier sur la production de saumure.
- Chapitre 2 : Saumure – Caractéristiques et Valorisation : qui décrit la composition chimique de la saumure et explore ses différentes possibilités de valorisation
- Chapitre 3 : Matériel et méthodes : ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale qui expose le déroulement du travail de terrain, les techniques d'échantillonnage et les analyses réalisées sur la saumure.
- Chapitre 4 : Résultats et Discussion : où les résultats obtenus sont présentés et discutés afin d'évaluer la faisabilité des solutions de valorisation proposées.

À partir de l'interprétation générale des résultats expérimentaux, nous présentons une conclusion générale avec quelques perspectives à envisager pour la suite de ce travail.

Chapitre 1

Généralités sur le dessalement des eaux de mer

L'eau douce est une ressource vitale, mais inégalement répartie dans le monde. De nombreuses régions, notamment en zones arides, font face à un stress hydrique aggravé par la croissance démographique, l'urbanisation et les changements climatiques .[5]

Le dessalement de l'eau de mer est devenu une solution stratégique pour répondre à ces enjeux. Il permet d'obtenir de l'eau potable en éliminant les sels dissous, principalement à l'aide de procédés thermiques (MED, MSF) et membranaires comme l'osmose inverse (OI), la plus utilisée. [6]

Les techniques de dessalement ont connu une évolution significative au fil des années. Grâce aux progrès technologiques, elles sont devenues plus efficaces, bien que des défis subsistent, notamment la forte consommation énergétique et la gestion de la saumure, sous-produit hautement salin. [7]

Ce sous-produit peut avoir un impact important sur les écosystèmes marins s'il n'est pas correctement géré. Des recherches se multiplient pour proposer des solutions de valorisation durables.

En Algérie, pays confronté à une pénurie croissante d'eau douce, le dessalement joue un rôle essentiel. Plusieurs stations côtières fonctionnent déjà, utilisant l'osmose inverse pour assurer l'alimentation en eau potable. En 2025, le pays comptait plus de 13 stations opérationnelles réparties sur le littoral, représentant une capacité de production de plus de 2,5 millions de mètres cubes par jour. Une extension de ce réseau est en cours, avec de nouveaux projets en phase d'étude ou de construction .[8]

Ce chapitre vise à présenter les principales technologies de dessalement utilisées à l'échelle mondiale, en mettant l'accent sur les procédés les plus courants et leur application dans le contexte algérien. Cette introduction permettra d'établir les bases nécessaires pour comprendre la production de la saumure, un sous-produit du dessalement dont la gestion et la valorisation seront abordées dans les chapitres suivants.

1.1. Schéma général d'une installation de dessalement

Une installation de dessalement est un ensemble d'infrastructures permettant d'extraire le sel et les impuretés de l'eau de mer ou de l'eau saumâtre pour produire de l'eau potable ou utilisable pour des besoins industriels. (Figure 1.1)

Principales étapes :

1. Prise d'eau de mer : Captation de l'eau brute.
2. Prétraitement : Filtration pour éliminer les particules et micro-organismes.
3. Dessalement : Généralement par osmose inverse ou électrodialyse.
4. Post-traitement : Reminéralisation et ajustement du pH.
5. Stockage et distribution : L'eau traitée est stockée pour être utilisée.
6. Rejet de la saumure : Évacuation du concentré de sel dans l'environnement ou valorisation.

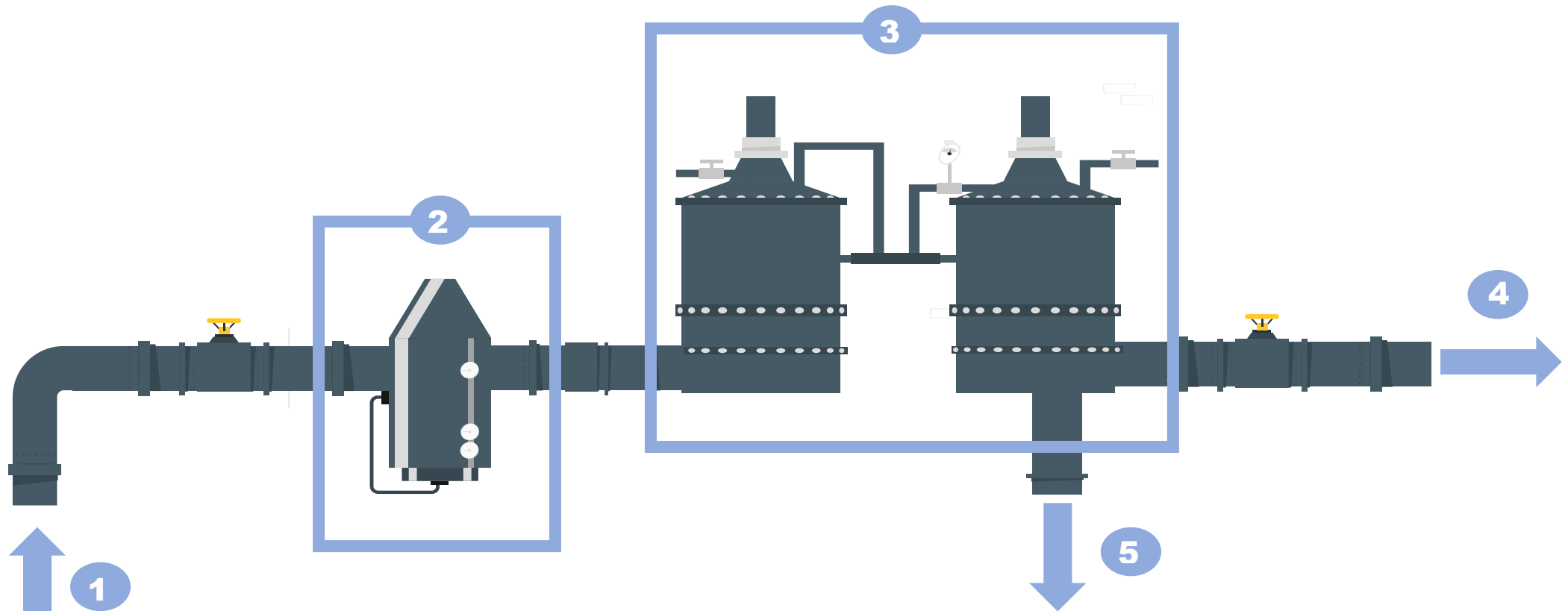


Figure 1.1 : Schéma général d'une installation de dessalement

1. Eau de mer
2. Prétraitement
3. Installation de traitement

4. Eau douce
5. Saumure

1.2 Principales techniques de dessalement

Le dessalement de l'eau de mer est essentiel pour fournir de l'eau douce dans les régions où les ressources en eau potable sont limitées. Plusieurs techniques ont été développées pour éliminer le sel de l'eau de mer, chacune ayant ses propres avantages et inconvénients, mais elles génèrent toutes un sous-produit appelé *saumure*, une solution concentrée en sel dont la gestion est un enjeu environnemental majeur. Voici les principales méthodes utilisées :

1.2.1 Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de purification de l'eau qui utilise une membrane semi-perméable pour éliminer les impuretés dissoutes et les contaminants. En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique naturelle, l'eau est forcée à travers la membrane, laissant derrière elle les substances indésirables telles que les sels, les bactéries et les particules. [9] (Figure 1.2)

Ce procédé est largement utilisé dans diverses applications, notamment :

- Désalinisation de l'eau de mer : L'osmose inverse permet de produire de l'eau potable à partir d'eau de mer en éliminant les sels dissous. [9]
- Traitement des eaux usées : Elle est utilisée pour purifier les eaux usées industrielles et municipales, en éliminant les contaminants organiques et inorganiques. [9]
- Production d'eau ultrapure : Dans les industries pharmaceutiques et électroniques, l'osmose inverse est employée pour produire de l'eau de haute pureté nécessaire aux processus de fabrication. [9]

Les systèmes d'osmose inverse sont composés de plusieurs éléments clés :

- Préfiltration : Élimine les particules en suspension et le chlore qui pourraient endommager la membrane. [9]
- Pompe à haute pression : Fournit la pression nécessaire pour forcer l'eau à travers la membrane. [9]
- Membrane semi-perméable : Agit comme une barrière, ne laissant passer que les molécules d'eau et retenant les contaminants. [9]

- Post-filtration : Affine la qualité de l'eau en éliminant les éventuels résidus restants .[9]

Bien que l'osmose inverse soit efficace pour produire de l'eau de haute qualité, elle présente certaines limitations, notamment une consommation énergétique élevée et la production de rejets concentrés en contaminants. Des recherches sont en cours pour améliorer l'efficacité énergétique des systèmes d'osmose inverse et réduire leur impact environnemental .[10]

En résumé, l'osmose inverse est une technologie essentielle pour le traitement de l'eau, offrant une solution efficace pour la purification et la désalinisation, avec des applications variées dans de nombreux secteurs industriels.

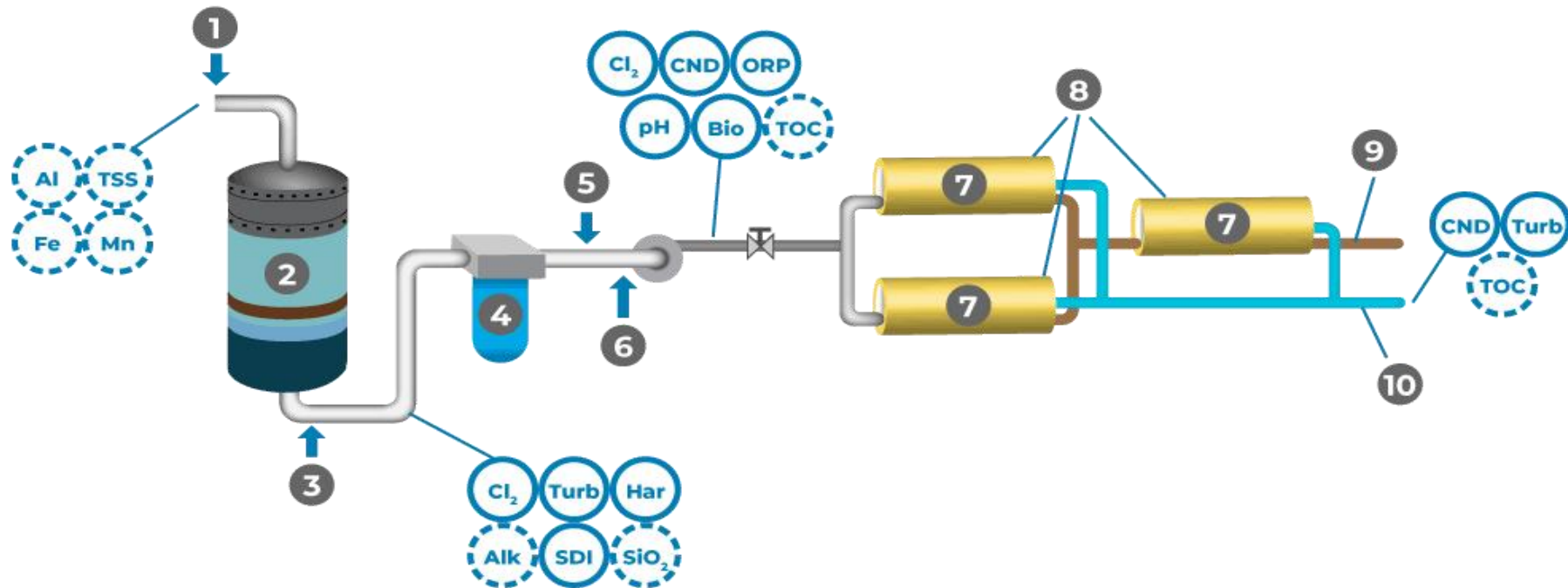


Figure 1.2 Schéma d'Osmose Inverse [10]

- 1 Aide à la filtration
- 2 Préfiltration (optionnel)
- 3 Chloration
- 4 Filtre à cartouche
- 5 Antitartre
- 6 Déchloration

- 7 Membrane RO (osmose inverse)
- 8 Biocide et nettoyant pour membrane
- 9 Rejet (la saumure)
- 10 Eau traitée

1.2.1.1 Rejet de système l'osmose inverse

En général Le rejet de l'osmose inverse correspond à la saumure concentrée qui contient les impuretés, sels et contaminants retenus par la membrane semi-perméable. Ce rejet peut représenter 40 à 60 % du volume d'eau traitée, selon la qualité de l'eau brute et l'efficacité du système. [11]

Exemple typique :

- Si on alimente le système avec 100 litres d'eau brute :
 - 40 à 60 litres seront de l'eau traitée (perméat).
 - 40 à 60 litres seront rejetés sous forme de saumure.

Ce ratio dépend de plusieurs facteurs :

- Qualité de l'eau brute (plus elle est salée, plus le taux de rejet est élevé).
- Efficacité des membranes et des pompes haute pression.
- Optimisation du système (certains systèmes avancés réduisent le rejet à **30-40 %**).

1.2.2 Électrodialyse (ED) et Électrodialyse inverse (EDR)

Le dessalement par électrodialyse (ED) (EDR) est un procédé qui utilise un champ électrique et des membranes échangeuses d'ions pour extraire les sels dissous de l'eau. [12] Ce processus permet d'obtenir de l'eau dessalée, tout en générant un résidu sous forme de saumure, qui contient une concentration élevée de sels. (Figure1.3)

Principe du procédé

L'électrodialyse repose sur l'application d'un champ électrique entre une anode (+) et une cathode (-), provoquant la migration des ions dissous dans l'eau: [13]

- Les cations (Na^+ , Ca^{2+} ...) se dirigent vers la cathode en traversant les membranes cationiques.
- Les anions (Cl^- , SO_4^{2-} ...) se dirigent vers l'anode en traversant les membranes anioniques.

Les membranes sont disposées de manière alternée, formant ainsi des compartiments distincts: [13]

- Un compartiment où l'eau est appauvrie en sels (eau dessalée).

- Un compartiment où les sels sont concentrés (saumure).

Éléments clés du dessalement par électrodialyse. [13]

- Champ électrique : force motrice permettant le déplacement des ions.
 - Membranes échangeuses d'ions : membranes cationiques et anioniques permettant une séparation sélective.
 - Compartiments alternés : assurent la séparation entre l'eau dessalée et la saumure.
- Source d'énergie électrique : indispensable pour générer le champ électrique.

Utilisations de l'eau dessalée par électrodialyse. [13]

- Production d'eau potable dans les régions où l'eau est saumâtre.
- Irrigation agricole, en réduisant la teneur en sels des eaux utilisées.
- Industrie, notamment dans les secteurs nécessitant une eau à faible salinité (alimentation, pharmacie, électronique).

1. L'eau de mer

2. Membrane sélective Na^+

3. Membrane sélective Cl^-

4. Saumure

5. Eau douce

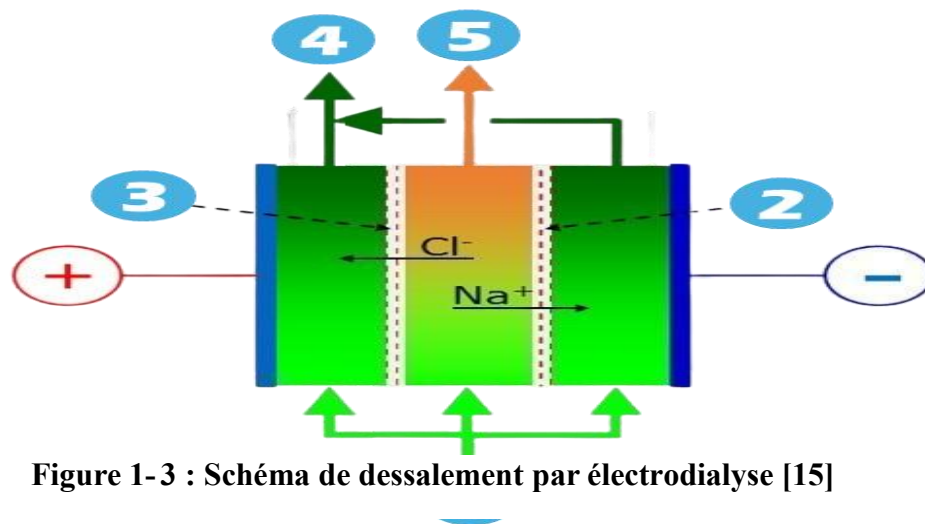


Figure 1-3 : Schéma de dessalement par électrodialyse [15]

1.2.2.1 Rejet du système d'électrodialyse (ED)

En général, le rejet du système d'électrodialyse correspond à la saumure concentrée, qui contient les sels et impuretés extraits de l'eau brute par les membranes échangeuses d'ions sous l'effet d'un champ électrique. Ce rejet représente généralement 20

à 40 % du volume d'eau traitée, selon la qualité de l'eau brute et les paramètres du système .[14]

Exemple typique :

Si on alimente le système avec 100 litres d'eau brute :

- 60 à 80 litres seront de l'eau traitée (désalinisée).
- 20 à 40 litres seront rejetés sous forme de saumure.

Ce ratio dépend de plusieurs facteurs :

- Qualité de l'eau brute (plus elle est salée, plus le taux de rejet est élevé. [15])
- Type et performance des membranes échangeuses d'ions.
- Optimisation du système (certains systèmes avancés réduisent le rejet en améliorant l'efficacité des membranes).

Application à une station de dessalement

Si une station de dessalement traite 100 000 litres (100 m³) d'eau saumâtre par électrodialyse, alors :

- Eau traitée (perméat) : 60 000 à 80 000 litres (60 à 80 m³)
- Rejet de saumure : 20 000 à 40 000 litres (20 à 40 m³)

Le volume exact dépend du rendement du système. Plus l'eau brute est salée, plus la production de saumure sera importante.

1.2.3 Distillation Thermique de dessalement (Multi-Étages (MSF) et Multi-Effets (MED))

La distillation thermique repose sur le changement de phase de l'eau :

- Distillation Multi-Étages (MSF) : L'eau de mer est chauffée et s'évapore en passant par plusieurs chambres à pression décroissante. La vapeur est ensuite condensée pour produire de l'eau dessalée, tandis que la saumure est extraite du système. [16]
- Distillation Multi-Effets (MED) : L'évaporation se fait en plusieurs effets successifs, où la chaleur de la vapeur est réutilisée pour maximiser l'efficacité énergétique et limiter la consommation d'énergie. [16]

Éléments clés du dessalement thermique

- Source de chaleur : énergie thermique nécessaire pour chauffer l'eau de mer.
- Chambres d'évaporation : compartiments où l'eau de mer s'évapore sous pression contrôlée. [16]
- Condenseurs : permettent de récupérer la vapeur d'eau sous forme liquide. [16]
- Rejets de saumure : résidu concentré en sels, souvent rejeté en milieu marin.

Utilisations de l'eau dessalée par distillation thermique

- Approvisionnement en eau potable, notamment dans les pays arides.
- Secteurs industriels, tels que la production d'énergie et la pétrochimie.
- Applications stratégiques, comme les bases militaires et les îles isolées.

Ce procédé est couramment utilisé dans les grandes stations de dessalement, en particulier dans les régions où l'énergie thermique est abondante, comme le Moyen-Orient. Cependant, il génère des quantités importantes de saumure, [17] dont la gestion représente un enjeu majeur. (Figure1.4)

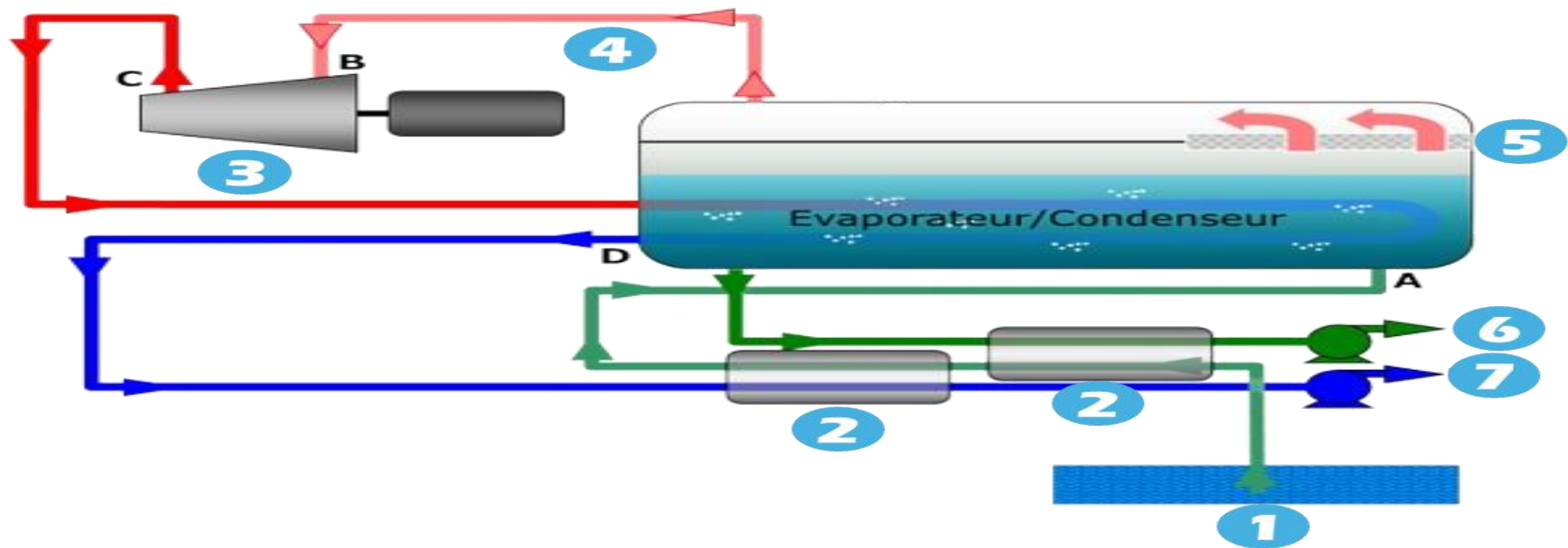


Figure 1-4 : Schéma de Distillation Thermique [17]

1. Eaux de mer
2. Echangeur récupérateur de chaleur
3. Compresseur de vapeur
4. Vapeur

5. Séparateur de gouttes
6. Saumure
7. Eaux douces

1.2.3.1 Rejet du système de distillation thermique

En général, le rejet du dessalement par distillation thermique correspond à la saumure concentrée, qui contient les sels et impuretés extraits de l'eau de mer après évaporation. Ce rejet représente généralement 40 à 50 % du volume d'eau traitée, en fonction de la qualité de l'eau brute et du rendement du système.

Exemple typique :

Si on alimente le système avec 100 litres d'eau de mer :

- 50 à 60 litres seront de l'eau douce produite (distillat).
- 40 à 50 litres seront rejetés sous forme de saumure concentrée.

Ce ratio dépend de plusieurs facteurs :

- Salinité de l'eau brute (plus elle est élevée, plus la concentration en sel du rejet est importante).
- Type de procédé thermique utilisé (Multi-Stage Flash (MSF), Multiple Effect Distillation (MED), etc.).

Efficacité énergétique et taux de récupération du système.

Application à une station de dessalement

Si une station de dessalement traite 100 000 litres (100 m³) d'eau de mer par distillation thermique, alors :

- Eau traitée (distillat) : 50 000 à 60 000 litres (50 à 60 m³)
- Rejet de saumure : 40 000 à 50 000 litres (40 à 50 m³)

Le volume exact dépend du procédé utilisé et des conditions d'exploitation. Plus l'eau brute est salée, plus la saumure rejetée sera concentrée.

1.3 Dessalement des eaux de mer en Algérie

L'Algérie est un pays aride où l'accès à l'eau douce constitue un défi majeur. Avec une disponibilité en eau inférieure à 500 m³ par habitant et par an, le pays est en situation de stress hydrique sévère, selon les seuils définis par l'Organisation des Nations unies (ONU) [18]. Les principales ressources en eau proviennent des barrages, des nappes

souterraines et des eaux de surface, mais celles-ci restent insuffisantes face à une demande croissante due à l'urbanisation rapide, l'industrialisation et la croissance démographique.

Face à cette situation, le dessalement de l'eau de mer s'est imposé comme une solution stratégique pour sécuriser l'approvisionnement en eau potable, notamment pour les grandes villes côtières où la pression sur les ressources conventionnelles est particulièrement forte. L'Algérie a ainsi lancé un vaste programme de construction de stations de dessalement depuis le début des années 2000, faisant du pays l'un des leaders africains et méditerranéens dans ce domaine. [2]

1.3.1 Principales stations de dessalement en Algérie

L'Algérie a mis en place plusieurs stations de dessalement pour répondre aux besoins de sa population. Aujourd'hui, ces infrastructures couvrent environ 17 % des besoins en eau potable du pays, avec une capacité totale dépassant 2,3 millions de m³/jour .[19]

- Hamma (Belouizdad) : 200 000 m³/jour
- Staoueli (Palm Beach) : 10 000 m³/jour
- Aïn Benian : 10 000 m³/jour
- Zéralda : 10 000 m³/jour
- Bordj El Kiffan (Bateau Cassé) : 10 000 m³/jour
- El Marsa : 10 000 m³/jour
- El Magtaa (Mers El Hadjadj) : 500 000 m³/jour
- Arzew : 86 000 m³/jour
- Maacta : 10 000 m³/jour
- Cap Blanc : 300 000 m³/jour
- Koudiet Eddraouch : 300 000 m³/jour
- Fouka : 120 000 m³/jour
- Fouka 2 : 300 000 m³/jour
- Tipaza : 100 000 m³/jour
- Cap Djinet : 100 000 m³/jour
- Cap Djinet 2 : 300 000 m³/jour
- Ténès : 200 000 m³/jour
- Souk Tlata : 200 000 m³/jour
- Honaine : 200 000 m³/jour
- Sonaghter : 200 000 m³/jour
- Skikda : 100 000 m³/jour
- Béni Saf : 200 000 m³/jour
- Tighremt : 300 000 m³/jour

Ces installations visent à augmenter la capacité nationale de dessalement de 1,5 million de m³/jour, portant la capacité totale à environ 5,8 millions de m³/jour d'ici 2030.

Capacité totale et objectifs

- Capacité actuelle : Environ 2,2 millions de m³/jour
- Objectif pour 2024 : Couvrir 42 % des besoins en eau potable par le dessalement
- Objectif pour 2030 : Atteindre 60 % de couverture grâce au dessalement

1.3.2 Technologies utilisées

En Algérie, le dessalement est principalement basé sur la technologie de l'osmose inverse (OI), qui représente plus de 90 % des installations en raison de ses avantages en termes d'efficacité énergétique et de coûts opérationnels réduits par rapport aux procédés thermiques. [19]

Cependant, certaines anciennes stations, notamment celles mises en place dans le cadre des premiers projets, ont recours aux procédés thermiques comme la distillation multi-étages (MSF) et la distillation multi-effets (MED).[20]

L'osmose inverse reste privilégiée car :

- Elle consomme moins d'énergie que les méthodes thermiques.
- Elle ne nécessite pas de source de chaleur externe, ce qui réduit les coûts.
- Elle est plus facile à adapter aux besoins des différentes régions du pays.

1.3.4 Impacts environnementaux et gestion des rejets

Le dessalement en Algérie génère une quantité importante de saumure, qui est souvent rejetée en mer sans traitement spécifique. [21] Ce sous-produit, hautement concentré en sels et enrichi en produits chimiques (anti-incrustants, biocides), peut provoquer une élévation locale de la salinité, une diminution de l'oxygène dissous et perturber les communautés benthiques et pélagiques. [22] C'est dans ce contexte que plusieurs travaux et programmes nationaux explorent des solutions de valorisation de la saumure : extraction de sels métalliques, production de bromure de magnésium, ou encore utilisation en aquaculture afin de limiter son impact environnemental. [21]

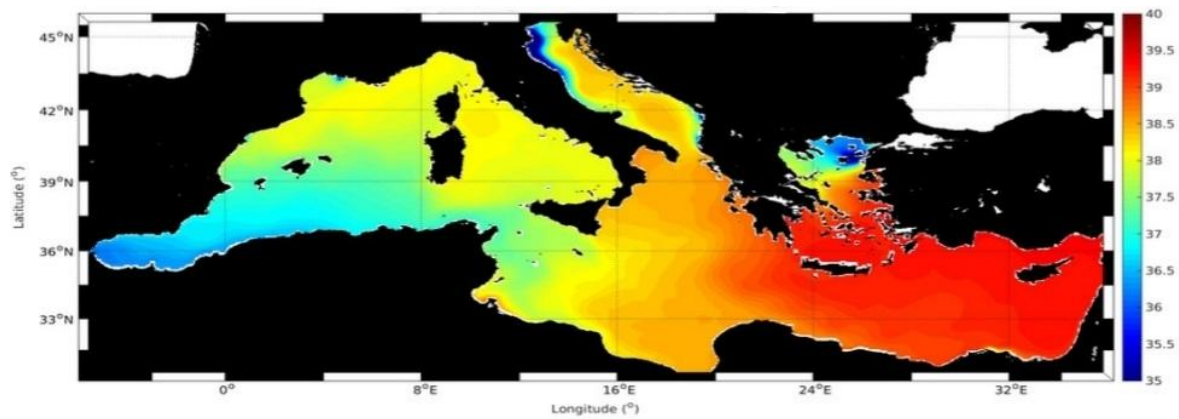


Figure 1-5 Salinité de surface annuelle moyenne en mer Méditerranée pour la période 1987-2013 [26]

La Figure 1.5 montre la salinité moyenne annuelle de surface de la mer Méditerranée entre 1987 et 2013.

On remarque un gradient croissant d'ouest en est, avec des valeurs de 35 à 39,5 g/kg. L'augmentation locale de la salinité, liée aux rejets de saumure des stations de dessalement, peut perturber l'équilibre écologique et la biodiversité marin

Chapitre 2

Caractéristiques et Valorisation de la saumure

Ce chapitre se propose d'analyser en détail les caractéristiques physico-chimiques de la saumure, en mettant en évidence sa composition et ses propriétés spécifiques. Ensuite, il explorera les différentes stratégies de valorisation existantes et leurs potentialités d'application, avec un accent particulier sur les perspectives d'exploitation adaptées au contexte algérien. À travers cette analyse, l'objectif est de démontrer que la saumure, loin d'être un simple déchet, pourrait représenter une ressource précieuse à exploiter dans une logique de gestion durable des déchets issus du dessalement.

2-1 Origine de la saumure

La saumure est une solution aqueuse contenant une concentration élevée de sels dissous, principalement du chlorure de sodium (NaCl). Elle est issue de divers processus naturels et industriels, notamment l'évaporation de l'eau de mer, l'exploitation minière des gisements de sel, le traitement des eaux usées industrielles et, plus particulièrement, les procédés de dessalement de l'eau de mer .[26]

Dans un contexte général, la saumure peut être générée par plusieurs mécanismes :

1 Origine naturelle

- Évaporation de l'eau de mer : Dans les marais salants, l'eau s'évapore sous l'effet du soleil, laissant derrière elle une solution de plus en plus concentrée en sels, jusqu'à la précipitation des cristaux de sel.
- Dépôts salins et sources géothermales : Certaines sources souterraines, en traversant des formations géologiques riches en minéraux, peuvent dissoudre et transporter de grandes quantités de sels, formant ainsi des eaux saumâtres ou des saumures naturelles.
- Lacs salés et mers fermées : Des plans d'eau comme la mer Morte ou le Grand Lac Salé aux États-Unis accumulent de fortes concentrations de sels en raison d'un apport limité en eau douce et d'une forte évaporation.

2.Origine Industrielle et Anthropique

- Exploitation minière : L'extraction du sel par dissolution dans des mines souterraines produit des saumures industrielles.
- Industries chimiques et alimentaires : Certaines industries utilisent des solutions salines concentrées pour la production de chlore, de soude caustique, ou encore pour la conservation des aliments.

- Dessalement de l'eau de mer : Ce processus, largement utilisé pour produire de l'eau potable ou industrielle, génère une saumure qui doit être gérée correctement pour minimiser son impact environnemental. [26]

2.2 Saumure des Stations de Dessalement

Les stations de dessalement ont pour objectif de séparer l'eau douce des sels dissous présents dans l'eau de mer ou dans les eaux saumâtres. Cette séparation génère un sous-produit liquide, la saumure, qui est rejetée en mer ou valorisée dans certaines applications industrielles.

Le processus de dessalement repose sur plusieurs technologies, les plus courantes étant :

2.2.1 Osmose Inverse (OI)

L'osmose inverse est une technologie membranaire qui utilise une pression élevée pour forcer l'eau à travers une membrane semi-perméable, retenant ainsi les sels et autres impuretés.

- Environ 40 à 50 % de l'eau de mer introduite dans le système est convertie en eau douce, tandis que 50 à 60 % est rejetée sous forme de saumure. [28]
- La saumure issue de ce procédé contient une concentration en sels deux fois supérieure à celle de l'eau de mer d'origine. [23]
- Elle peut aussi contenir des traces de produits chimiques utilisés pour le nettoyage des membranes, tels que des anti-incrustants et des biocides. [28]

2.2.2 Distillation Thermique (MED/MSF)

La distillation thermique, notamment par Multi-Stage Flash (MSF) et Multi-Effect Distillation (MED), repose sur l'évaporation et la condensation successives de l'eau pour en extraire les sels.

- La saumure produite dans ces procédés a généralement une température plus élevée et une salinité plus concentrée. [17]
- Bien que ces systèmes produisent une quantité moindre de saumure que l'osmose inverse, l'impact thermique du rejet doit être pris en compte. [17]

2.2.3 Électrodialyse Inverse (EDR)

L'électrodialyse utilise un champ électrique pour déplacer les ions à travers des membranes, séparant ainsi l'eau douce de la saumure.

- Ce procédé est principalement utilisé pour les eaux saumâtres, générant une saumure moins concentrée en sels que l'osmose inverse ou la distillation. [29]
- L'électrodialyse permet parfois une récupération ciblée de certains sels dissous. [29]

2.3 Formation et Composition du la Saumure dans le Dessalement

L'eau de mer contient en moyenne 35 g de sels dissous par litre, principalement du chlorure de sodium, mais aussi du magnésium, du calcium, du potassium et des sulfates. [30] Lors du dessalement, l'eau douce est extraite, concentrant les sels restants dans la saumure.

- Dans un système d'osmose inverse, la saumure rejetée peut contenir jusqu'à 70 g/L de sels. [31]
- Dans les procédés thermiques, la salinité peut dépasser 80 g/L en raison de l'évaporation de l'eau. [31]

En plus des sels, la saumure peut contenir :

- Des métaux lourds issus des matériaux des équipements. [32]
- Des antifouling et biocides ajoutés pour éviter l'encrassement des membranes. [32]
- Des agents antitartres pour limiter les dépôts dans les installations. [32]

La gestion de cette saumure est un enjeu majeur pour minimiser son impact environnemental et optimiser sa valorisation.

2.4 Principales différences entre la saumure issue des procédés thermiques, de l'osmose inverse et de l'électrodialyse

Les principales technologies utilisées pour le dessalement de l'eau de mer sont les procédés thermiques (MSF/MED), l'osmose inverse (OI) et l'électrodialyse (ED/EDR). Chacune de ces technologies produit une saumure avec des caractéristiques distinctes influençant son impact environnemental et son potentiel de valorisation. [31]

Tableau 2.1 Différences entre les saumures issues des différents procédés de dessalement

Critère	Osmose Inverse (OI)	Procédés Thermiques (MSF/MED)	Électrodialyse (ED/EDR)
Concentration en sels	60 à 80 g/L (environ 2× la salinité de l'eau de mer)	80 à 90 g/L (salinité plus élevée due à l'évaporation)	40 à 70 g/L (modérément concentré)
Température de la saumure	Peu élevée (proche de l'eau de mer, +5 à 10°C)	Élevée (40 à 60°C, impact thermique)	Peu élevée (proche de la température ambiante)
Volume de saumure produit	Élevé (~50-60 % du volume d'eau traitée)	Moins important que l'OI mais plus concentré	Modéré (~30-50 % du volume d'eau traitée)
Composition chimique	Sels dissous + anti-incrustants + biocides	Sels dissous + métaux lourds (corrosion) + anti-moussants	Sels dissous + ions concentrés spécifiques (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.)
Impact environnemental	Forte salinité et contamination chimique	Impact thermique et augmentation de la salinité	Moindre impact car plus dilué et sélectif
Consommation énergétique	3 à 6 kWh/m ³ (modérée)	8 à 15 kWh/m ³ (très élevée)	1.5 à 4 kWh/m ³ (faible)
Possibilités de valorisation	Récupération des sels, utilisation en industrie	Extraction de sels et utilisation de la chaleur	Valorisation ciblée des ions (NaCl , Mg^{2+} , etc.)

Principales différences

1. Concentration en sels : La saumure issue des procédés thermiques est la plus concentrée, suivie de celle de l'osmose inverse, tandis que celle de l'électrodialyse est plus modérée.
2. Température de rejet : Seule la saumure des procédés thermiques présente un impact thermique significatif.

3. Volume produit : L'osmose inverse génère plus de saumure que les autres technologies.
4. Consommation énergétique : L'électrodialyse est la plus économe en énergie, suivie de l'osmose inverse, tandis que les procédés thermiques sont les plus énergivores. [17,31]
5. Impact environnemental : L'électrodialyse a l'impact le plus faible, car elle permet un rejet plus contrôlé et une récupération spécifique des ions. [17,31]

2.5 Caractéristiques physico-chimiques de la saumure

Les propriétés physico-chimiques de la saumure varient en fonction de l'origine de l'eau de mer et du procédé de dessalement utilisé. La salinité, le pH, la température et la composition ionique sont influencés par la mer d'où provient l'eau (Méditerranée, Atlantique, golfe Persique, etc.) ainsi que par la technologie appliquée (osmose inverse, distillation thermique, électrodialyse). [33]

Les valeurs présentées dans les tableaux suivants correspondent aux moyennes des principales caractéristiques, car les valeurs exactes dépendent de divers facteurs environnementaux et opérationnels. [34]

2.5.1 Caractéristiques physiques

La saumure issue des stations de dessalement présente plusieurs caractéristiques physiques qui influencent sa gestion et son impact sur l'environnement: [34] (Tableau 2.2)

Tableau 2.2 Caractéristiques physiques de la saumure.

Propriété	Valeur typique	Commentaires
Aspect	Liquide incolore ou légèrement blanchâtre à légèrement trouble	Peut contenir des particules en suspension et des résidus chimiques
Densité	1,05 à 1,25	Dépend de la concentration en sels
Viscosité	Supérieure à celle de l'eau douce	Augmente avec la concentration en sels
Conductivité Électrique	50 à 90 mS/cm	Très élevée, proportionnelle à la salinité
Température	20 à 60 °C	Variable selon le procédé (OI : faible, thermique : élevée)
Salinité	60 à 90 g/L	Environ 2 à 3 fois plus que l'eau de mer

2.5.2 Caractéristiques Chimiques

Principaux Ions Dissous

La composition chimique de la saumure est dominée par des sels dissous, avec des variations selon l'eau d'origine et le procédé utilisé. [34] (Tableau 2.1)

Tableau 2.3 Caractéristiques chimiques de la saumure

Élément / Ion	Concentration typique (mg/L)	Commentaires
Chlorure (Cl^-)	35 000 - 60 000	Majoritaire dans la saumure
Sodium (Na^+)	20 000 - 30 000	Forme du NaCl avec Cl^-
Sulfate (SO_4^{2-})	3 000 - 8 000	Peut précipiter sous forme de sulfate de calcium
Magnésium (Mg^{2+})	1 500 - 3 000	Intéressant pour la récupération industrielle
Calcium (Ca^{2+})	800 - 2 000	Peut causer des dépôts (carbonate/sulfate de calcium)
Potassium (K^+)	300 - 1 500	Présent en plus faible quantité
Bicarbonates (HCO_3^-)	100 - 300	Rôle dans l'équilibre des carbonates
Bore (B^{3+})	4 - 10	Problématique pour l'environnement marin
Fluor (F^-)	1 - 3	Peut provenir des traitements chimiques

Autres Composants

Outre les sels dissous, la saumure peut contenir :

- Matières en suspension : Petites particules non dissoutes pouvant provenir des prétraitements ou des membranes. [34]

- Métaux lourds (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr) : Présents en faible quantité, souvent issus de la corrosion des équipements .[34]
- Produits chimiques résiduels : Biocides, anti-incrustants, anti-moussants utilisés dans les procédés de dessalement. [34]

2.5.3 Paramètres Environnementaux

La saumure rejetée par les stations de dessalement a plusieurs impacts sur l'environnement, liés à ses caractéristiques physico-chimiques et aux conditions de rejet. Voici les principaux paramètres environnementaux à prendre en compte [35] (Tableau 2.4) :

Tableau 2.4 Paramètres Environnementaux de la saumure

Paramètre	Valeur typique	Impact Potentiel
pH	6,5 - 8,5	Peut être modifié par les traitements chimiques
Oxygène Dissous (OD)	Faible	Réduction possible par dégazage dans les procédés thermiques
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	10 - 100 mg/L	Dépend des contaminants organiques présents
Demande Biologique en Oxygène (DBO5)	< 10 mg/L	Généralement faible
Turbidité	1 - 50 NTU	Peut-être élevée si la saumure contient des particules en suspension

2.5.4 Exemple d'évolution de la saumure des usines de dessalement par osmose inverse (2001-2021)

Le Tableau (2.5) ci-dessous présente l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la saumure rejetée par les usines de dessalement par osmose inverse au Qatar, à Oman et aux Émirats entre 2001 et 2021.

Il met en évidence les variations des concentrations en sels dissous, en ions majeurs et en autres paramètres de qualité de l'eau, influencées par les procédés de dessalement et les conditions locales. [36]

**Tableau 2.5 : Evaluation de la saumure des usines de dessalement par osmose inverse
2001-2021**

Paramètre	Oman (RO)	Émirats (RO)	Qatar (RO)
Calcium (mg/L)	417 - 1020	220 - 1180	1350
Magnésium (mg/L)	260 - 1980	311 - 2660	7600
Sodium (mg/L)	1670 - 15,300	311 - 17,700	N/A
Potassium (mg/L)	43.1 - 668	34.1 - 950	N/A
Strontium (mg/L)	11.4 - 28.2	4.56 - 21.10	N/A
pH	3.07 - 7.94	6.38 - 7.87	N/A
Carbonate (mg/L)	N/A	N/A	N/A
Bicarbonate (mg/L)	37 - 859	100 - 656	3900
Chloride (mg/L)	1964 - 77,335	2,933 - 34,839	29,000
Sulfate (mg/L)	1143 - 6139	756 - 4602	3900
Nitrate as NO ₃ (mg/L)	5.2 - 46.7	3 - 47.2	N/A
Fluoride (mg/L)	-	<0.1 - 2.3	N/A
E.C (mS/cm)	9870 -	10,850 - 81,100	N/A
S.A.R (me/L)	15.51 - 64.65	6.8 - 67.25	N/A
S.E.R (me/L)	61.77 - 75.012	31.1 - 74.29	N/A
Langelier Index (me/L)	-0.33 -	-0.28 - 1.2	N/A
Ryzner Index (me/L)	4.38 - 9.27	4.47 - 7.69	N/A
TDS (mg/L)	8,747 - 48,510	3700 - 61,587	N/A
Total ions (mg/L)	8,765 - 48,618	33,765 - 61,645	N/A
Total alcalinité (mg/L)	30 - 794	82 - 538	N/A
Total dureté (mg/L)	2,211 - 9,951	1,730 - 12,872	N/A
Fer (mg/L)	<0.05 -	<0.05 - 0.33	N/A
Manganèse (mg/L)	<0.05 - 0.07	<0.05 - 0.3	N/A
Copper (mg/L)	<0.05	<0.05	N/A
Zinc (mg/L)	<0.05	<0.5	N/A
Chrome (mg/L)	<0.02	<0.05	N/A
Année	2001	2001	2021

2.5.5 Facteurs influençant la composition physico-chimique de la saumure

Plusieurs facteurs influencent la composition physico-chimique de la saumure. Ces facteurs sont les suivants :

2.5.5.1 Qualité de l'eau d'alimentation

La qualité et la quantité de la saumure sont déterminées par la qualité de l'eau d'alimentation dessalée, le prétraitement, le procédé de dessalement et le taux de récupération de l'eau. La quantité de saumure produite dépend de la capacité de l'usine de dessalement et du taux de récupération de l'eau, [37] (figure 4) qui correspond au pourcentage d'eau douce obtenue par rapport au volume total d'eau d'alimentation utilisé. Ainsi, une eau d'alimentation avec une salinité plus élevée produira une saumure plus concentrée si le taux de récupération reste constant.

Par conséquent, une meilleure qualité de l'eau d'alimentation permettra d'augmenter le taux de récupération. De plus, à mesure que le taux de récupération de l'eau augmente, [38] la saumure générée devient plus concentrée mais en quantité moindre.

La conception et le fonctionnement du prétraitement dans le dessalement dépendent fortement de la qualité de l'eau d'alimentation, influençant ainsi la qualité de la saumure rejetée. Une eau d'alimentation de moindre qualité, avec une forte activité biologique, nécessite un prétraitement plus intensif et l'utilisation accrue de produits chimiques tels que des agents antifouling, du chlore et des acides.

Ces substances, essentielles au traitement de l'eau et des canalisations, finissent par se retrouver dans la saumure rejetée, altérant encore davantage sa qualité.

L'encrassement biologique des membranes constitue un problème majeur spécialement dans les usines de dessalement par osmose inverse (RO), augmentant les coûts d'exploitation et de maintenance. Un prétraitement efficace de l'eau d'alimentation est donc indispensable pour optimiser le processus de dessalement. L'utilisation d'une eau d'alimentation de haute qualité dès l'entrée réduit la complexité et le besoin en prétraitement. [40 ,39,37]

Le captage en surface est la méthode la plus couramment employée dans les usines de dessalement. Cependant, il fournit une eau d'alimentation de qualité inférieure nécessitant un prétraitement plus poussé et étant fortement impactée par les variations saisonnières. Les efflorescences légales nuisibles peuvent même entraîner l'arrêt temporaire des installations. À l'inverse, un système de captage souterrain permet d'éviter ces

problèmes en utilisant les couches géologiques comme filtre naturel, améliorant ainsi la qualité de l'eau et, par conséquent, celle de la saumure rejetée. [41]

2.5.5.2 Variation climatique et saisonnière

Les variations climatiques et saisonnières influencent directement la composition et la concentration de la saumure rejetée par les usines de dessalement. Des températures élevées augmentent l'évaporation et la concentration en sels, rendant la saumure plus dense. À l'inverse, des températures plus basses réduisent cette concentration. Une eau d'alimentation plus salée en période sèche entraîne une saumure plus concentrée, nécessitant une gestion plus stricte pour éviter son impact environnemental. [42]

Les températures élevées favorisent aussi la prolifération des micro-organismes et des biofilms, ce qui altère l'efficacité du dessalement et modifie la composition chimique de la saumure. Les efflorescences algales, plus fréquentes en certaines saisons, perturbent le processus de dessalement et influencent la structure de la saumure en augmentant la présence de matière organique et de particules en suspension. Ainsi, la gestion de la saumure doit s'adapter aux variations climatiques pour minimiser son impact environnemental et assurer l'efficacité du dessalement. [42,43]

2.5.5.3 Techniques de dessalement

La température de la saumure produite par les technologies à membranes est très similaire à celle de l'eau de mer environnante, tandis que la saumure issue des technologies thermiques peut être 1,37 à 1,82 fois plus élevée. [39,42]

De plus, la saumure produite par l'osmose inverse de l'eau de mer peut contenir jusqu'à 50 % de solides dissous totaux, incluant divers résidus chimiques issus des processus de prétraitement et de nettoyage [44]. Des composés tels que NaOCl , FeCl_3 , AlCl_3 , H_2SO_4 , HCl et NaHSO_3 sont couramment utilisés lors du prétraitement pour limiter la croissance des algues, minimiser la corrosion, éviter l'entartrage, chlorer l'eau et ajuster le pH. [45]

Le taux de récupération de l'eau est déterminé par le procédé de dessalement et la salinité de l'eau d'alimentation. Étant donné que l'osmose inverse présente un taux de récupération de l'eau variant entre 40 % et 55 %, la saumure générée aura une salinité plus élevée et un volume plus faible à mesure que le taux de récupération augmente.

2.4.5.4 Méthode de rejet

La méthode de rejet de la saumure joue un rôle essentiel dans sa dispersion et son impact environnemental. Le rejet en surface entraîne une accumulation locale de sel, ce qui peut perturber les écosystèmes marins en augmentant la salinité et en réduisant l'oxygène dissous [42,43].

En revanche, le rejet en profondeur permet une meilleure dilution de la saumure, minimisant ainsi ses effets négatifs. La structure de la saumure est influencée par la technique de dessalement utilisée et la qualité de l'eau d'alimentation.

Elle contient des sels dissous, des métaux, ainsi que des résidus chimiques provenant des traitements de prétraitement et de nettoyage. Plus le taux de récupération de l'eau est élevé, plus la saumure est concentrée, ce qui accentue la nécessité d'une gestion efficace de son rejet [46].

2.6 Impacts environnementaux des rejets de saumure

Les rejets de saumure des stations de dessalement ont plusieurs impacts environnementaux, principalement en raison de leur salinité élevée et des produits chimiques résiduels utilisés lors du processus de traitement. Voici les principaux effets :

2.6.1 Impact des rejets de saumure du dessalement sur la santé marine

Les rejets de saumure dans les zones côtières modifient les conditions physico-chimiques du milieu marin, en raison de leur forte salinité et de la présence de substances chimiques. Ces perturbations peuvent affecter divers organismes marins, en particulier les espèces sensibles ou fixées au fond. Ces rejets entraînent les impacts suivants :

1. Altération des conditions physico-chimiques

Les activités humaines, dont le dessalement, altèrent les propriétés physico-chimiques du milieu marin, notamment par l'enrichissement organique, l'hypoxie, et la modification des courants. Le rejet de saumure accentue ces perturbations. [23,47]

2. Augmentation de la salinité et impact benthique

La saumure rejetée entraîne une élévation de la salinité dans les zones côtières, affectant particulièrement les écosystèmes benthiques proches des points de déversement. [48] Cette accumulation compromet la stabilité du sol marin et la diversité des espèces.

3. Toxicité des composants chimiques

Outre sa salinité élevée, la saumure contient souvent des produits chimiques (chlore, acides, antifouling), des métaux lourds, ou encore des agents de prétraitement rarement neutralisés avant rejet [23,49]. Ces substances sont toxiques pour les organismes marins.

4. Effets sur les fonctions biologiques marines

Les composés dissous dans la saumure perturbent les fonctions physiologiques marines comme la respiration, la nutrition, la reproduction, la photosynthèse ou encore l'activité enzymatique. [47,50] Ils peuvent aussi altérer le comportement écologique (stress accru, vulnérabilité aux maladies).

5. Sensibilité des organismes marins

La réponse des espèces marines dépend de leur capacité à réguler la pression osmotique et de leur mobilité. Les organismes sessiles (coraux, algues, plantes) sont plus vulnérables que ceux pouvant se déplacer ou s'adapter [48,51].

6. Stratification et accumulation au fond marin

Du fait de sa densité plus élevée, la saumure s'accumule au fond, entraînant une stratification des couches d'eau qui peut affecter les organismes benthiques sur de grandes distances. [23,50]

7. Effet amplifié par la température

Lorsque la saumure est rejetée à des températures supérieures (jusqu'à +30–40 °C), sa toxicité augmente, notamment pour les métaux et produits chimiques, aggravant ainsi les effets écotoxiques. [49]

2.6.2 Impacts potentiels de la salinité de la saumure sur la faune (vertébrés et invertébrés)

Les espèces marines mobiles peuvent s'adapter aux changements de leur environnement, comme les variations de salinité ou les perturbations de leur habitat, en migrant vers des zones plus adaptées. [39] Selon une expérience menée par [52] De nombreuses espèces évitent les eaux dont la salinité dépasse 50 psu.

La tolérance à une salinité élevée varie selon les espèces :

- Les polychètes et les crabes sont les plus résistants, pouvant survivre à une salinité de 60 psu sur une longue période.
- Les gastéropodes et les bivalves montrent une tolérance modérée.

- Les crevettes, copépodes et amphipodes sont les moins tolérants aux fortes salinités.

Ces différences influencent la composition des communautés marines dans les zones affectées par les rejets de saumure et peuvent entraîner des déséquilibres écologiques.

Des expériences ont été menées sur différentes espèces marines pour évaluer l'impact des rejets de saumure sur leur survie. Deux espèces de poissons et une palourde ont montré une tolérance jusqu'à 45 ppt. Au-delà de 50 ppt, des effets négatifs sont apparus rapidement chez les juvéniles de dorade, avec des mortalités observées dès 24 h à 50 ppt et en 1 h à 70 ppt. [53]

Chez le flet, une salinité de 60 ppt ralentit l'éclosion des œufs, et aucune éclosion n'a été notée au-dessus de 100 ppt [53]. Le médaka japonais, espèce euryhaline, n'a pas présenté de mortalité marquée, mais des altérations physiologiques comme le gonflement réduit de la vessie natatoire et un retard d'éclosion ont été constatés au-delà de 35 ppt. [54]

Une autre étude sur sept espèces a montré que la tolérance varie selon les organismes. Le topsmelt euryhalin était le plus résistant ($EC_{50} = 61,9$ ppt), tandis que des espèces comme l'oursin violet et le dollar des sables présentaient des EC_{50} bien plus faibles, autour de 38–40 ppt. [55]

Chez la seiche, des salinités supérieures à 40 ppt ont réduit la survie embryonnaire et causé un stress osmotique important. L'accumulation de métaux dans la saumure a également perturbé le développement des embryons et favorisé les infections bactériennes, surtout pour les espèces vivant près du fond marin. [40]

Dans la région du Moyen-Orient, des impacts concrets ont été observés : diminution des populations de poissons, mort de coraux et de plancton, ainsi que la dégradation des mangroves, due à la salinité élevée et à l'accumulation de métaux comme le cuivre et le nickel. [56]

2.6.3 Impact sur Flore (Herbes marines)

Les rejets de saumure issus du dessalement ont eu un impact significatif sur la phanérogame marine *Posidonia oceanica*, une espèce clé pour l'écosystème côtier. Cette plante joue un rôle essentiel dans l'abri de nombreuses espèces marines, l'amélioration de la qualité de l'eau, la prévention de l'érosion côtière et la régulation des flux biochimiques. [57] Contrairement à d'autres espèces telles que *Thalassia testudinum*, *Cymodocea nodosa* et *Caulerpa prolifera*, qui tolèrent des salinités allant jusqu'à 37,5 ppt sans effets visibles, *P. oceanica* est très sensible aux élévations de salinité. [57]

Une hausse de seulement 1 à 2 ppt au-dessus de 37–38 ppt a entraîné des altérations physiologiques importantes. À partir de 39,1 ppt, sa structure est perturbée, et à 45 ppt, 50 % des plants meurent en seulement 15 jours. [58] Ces effets se traduisent par une nécrose accrue, une baisse des glucides non structuraux, une réduction de la croissance foliaire, ainsi qu'une diminution de l'activité de la glutamine synthétase et un stress osmotique marqué. [57,58]

Par ailleurs, l'augmentation de la salinité peut réduire le développement racinaire, provoquer une chute des concentrations en ions K^+ et Ca^{2+} , augmenter les niveaux d'osmolytes comme les acides aminés et le saccharose, et favoriser la prolifération d'épiphytes en raison d'un enrichissement en nitrates. [58,59]

2.6.4 Impact sur les Microbiomes (Bactéries, Archées, Champignons, Microalgues)

Le rejet de saumure de dessalement augmente la salinité et introduit des produits chimiques dans le milieu récepteur, altérant les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer et nuisant à la biodiversité et à la productivité des écosystèmes marins. [60,61] La salinité joue un rôle majeur dans la distribution mondiale des bactéries et micro-organismes, influençant leur croissance, structure communautaire et performance fonctionnelle. [60]

Des études ont montré que la tolérance à la salinité varie selon les espèces de phytoplancton : par exemple, *Chlorella vulgaris*, *Isochrysis galbana*, *Skeletonema costatum* et *Tetraselmis suecica* présentent des réponses différenciées au stress salin. [62] Une hausse de la salinité jusqu'à 41–45 ppt perturbe la photosynthèse en désactivant les centres réactionnels des photosystèmes I et II, notamment via l'inhibition de la synthèse de la protéine D1 du PSII.

Chez les cyanobactéries, l'adaptation au stress salin nécessite 12 à 24 h, période durant laquelle elles produisent des osmolytes. [60]

Une baisse rapide de la chlorophylle a (Chl a), indicateur de la biomasse algale, est observée dès les premières heures, liée à la mort des espèces sensibles, tandis que la productivité bactérienne augmente, les bactéries utilisant davantage le carbone organique pour s'adapter au stress osmotique.

En printemps, la communauté microbienne a montré une forte activité métabolique malgré peu de changements de structure, tandis qu'en été, des modifications structurelles ont été observées [60].

2.7 Stratégies de gestion et de valorisation de la saumure

Les stratégies de gestion et de valorisation de la saumure visent à minimiser son impact environnemental tout en explorant des opportunités économiques. Parmi les approches les plus courantes, on trouve :

1. Dilution et rejet contrôlé en mer

Le rejet de la saumure directement dans la mer reste la méthode la plus répandue, principalement en raison de sa simplicité et de son coût relativement faible. Toutefois, afin de limiter les impacts sur les écosystèmes marins, ce rejet est souvent combiné à une dilution avec des eaux de refroidissement industrielles ou un diffuseur multiport pour assurer une dispersion rapide dans la colonne d'eau. [23,24]

Cette méthode n'élimine pas la pollution, mais réduit la concentration locale de sel.

2. Réutilisation de la saumure pour des usages industriels

La saumure concentrée peut être utilisée comme source de sel et de minéraux, notamment dans les industries chimiques, pour la production de chlorure de sodium, magnésium, potassium ou d'autres sels industriels. Certaines installations récupèrent aussi le lithium, un métal critique pour les batteries électriques. [64]

Des technologies comme l'évaporation multi-effets (MED) ou la nanofiltration permettent la séparation et la concentration des différents sels.

3. Valorisation agricole : irrigation contrôlée

Des études ont exploré l'usage de la saumure diluée pour l'irrigation de cultures halophytes (plantes tolérantes au sel) ou pour la reforestation en zones arides. Cela nécessite cependant une évaluation rigoureuse pour éviter la salinisation des sols. [32,65]

L'irrigation avec saumure diluée peut être prometteuse si combinée à des techniques comme le drainage souterrain contrôlé et la rotation des cultures.

4. Production d'énergie à partir de gradients de salinité

Une stratégie émergente consiste à exploiter la différence de salinité entre la saumure et l'eau douce dans des systèmes appelés "Blue Energy", notamment par osmose retardée à pression (PRO) ou électrodialyse inverse (RED). Bien que prometteuse sur le plan énergétique, cette approche reste limitée par les coûts technologiques et la faible maturité industrielle. [66,24]

5. Cristallisation solaire et production de sel

Dans les régions chaudes et arides, la cristallisation solaire est utilisée pour produire du sel à partir de la saumure. Cette méthode, inspirée des salines traditionnelles, est simple, peu coûteuse, mais nécessite de grandes surfaces. [23] Elle est particulièrement adaptée aux pays du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord.

6. Technologies de zéro rejet liquide (ZLD)

Les systèmes ZLD (Zero Liquid Discharge) visent à récupérer totalement l'eau et les sels de la saumure, ne laissant aucun rejet liquide. Bien que très efficaces, ces systèmes sont coûteux, énergivores et donc réservés aux contextes industriels spécifiques à forte valeur ajoutée. [24,64]

Chapitre 3

Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes et instruments utilisés tout au long de notre travail expérimental. Afin d'évaluer les caractéristiques de la saumure issue du dessalement de l'eau de mer, nous avons collecté deux échantillons provenant de stations de dessalement situées en Algérie : la station de Zéralda (Alger) et celle de Cap Djinet (Boumerdès).

Les méthodes d'analyse utilisée, les appareils employés, ainsi que le protocole expérimental suivie à la valorisation des sous-produit issus des saumures de dessalement.

3.1 Produits utilisés

Les produits utilisés sont regroupés dans le Tableau (3.1)

Tableau 3.1: Produits utilisés

Produit	Concentration	Utilisation(s)	Pureté	Provenance
EDTA(acide éthylène diamine tétraacétique)	0.5M	Titration des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (caractérisation + vérification de pureté)	$\geq 99.4\%$	SIGMA-ALDRICH
NaOH(hydroxyde de sodium)	2N	Précipitation du Mg^{2+} (valorisation), titrage sélectif du Ca^{2+} (caractérisation), ajustement de pH	$\geq 98\%$	FLUKA
acide chlorhydrique HCl	0.01N/0.5N	Titration des carbonates et bicarbonates (caractérisation), dissolution des précipités $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 ,	37%	SIGMA-ALDRICH
Tampon ammoniacal pH 10	-	Maintien du pH optimal pour titrage Mg^{2+} / Ca^{2+}	-	Préparé en laboratoire ($\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NH}_4\text{OH}$)
Eriochrome Black T	-	Indicateur pour titrage de Ca^{2+} + Mg^{2+}	$\geq 85\%$	MERCK
Murexide ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$)	-	Indicateur spécifique pour titrage du Ca^{2+}	-	BIOCHEM CHEMOPHARMA
AgNO_3 (nitrate d'argent)	0.1M	Titration des ions Cl^-	99.8%	FLUKA

Acide sulfurique H_2SO_4	98%	acidification pour dosage Javel	95-98%	SIGMA-ALDRICH
K_2CrO_4 (Chromate de potassium)	-	Indicateur visuel pour titrage des chlorures	$\geq 99.0\%$	SIGMA-ALDRICH
Na_2CO_3 (Carbonate de sodium)	2M	Précipitation du Ca^{2+} (valorisation)	$\geq 99.5\%$	MERCK
Phénolphthaléine	0.05%	Indicateur pour CO_3^{2-} (caractérisation)	$\geq 99\%$	BIOCHEM
Rouge de méthyle	-	Indicateur pour HCO_3^- (caractérisation)	$\geq 98\%$	PROLABO
KI (iodure de potassium)	1M	Réaction avec ClO^- pour libérer I_2 (dosage Javel)	$\geq 99.5\%$	CARLO- EBRA
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (thiosulfate de sodium)	0.5M	Titration de l'iode formé $\rightarrow$ dosage de NaClO	$\geq 99.0\%$	SIGMA-ALDRICH
CsCl (chlorure de césium)	0.01M	Réduction des interférences en photométrie (Na^+/K^+)	$\geq 99.9\%$	ALFA -AESAR
KNO_3	2M	Pont salin dans l'électrolyse	$\geq 99.0\%$	MERCK

3.2 Matériel utilisé

Le matériel utilisé dans cette étude est regroupé dans le tableau suivant. (Tableau 3.2)

Tableau 3-2 Matériel utilisé

Matériel / Appareil	Utilisation principale
Photomètre de flamme (Jenway PFP7)	Dosage de Na^+ et K^+ et Li
Réacteurs PEHD (1 L)	Cellules d'électrolyse
Électrodes inox	Oxydation / réduction en électrolyse
Pont salin (tube PVC + mousse + KNO_3) 5cm longueur 2cm diamètre	Connexion ionique en électrolyse

Tubes d'évacuation	Conduite des gaz (Cl_2 et H_2)
Photomètre UV/Vis (Jenway 7305)	Dosage de SO_4

3.3 Caractérisation physico-chimique de la saumure

Mode opératoire

Mesure du pH :

- Calibrer le pH-mètre avec des solutions tampons (pH 4,01 et 7,00).
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée.
- Immerger l'électrode dans l'échantillon.
- Lire la valeur une fois stabilisée.

Mesure de la conductivité, salinité et température :

- Rincer la sonde avec de l'eau distillée.
- Plonger la sonde dans l'échantillon.
- Relever les valeurs :
 - Conductivité (mS/cm)
 - Salinité (g/L)
 - Température ($^{\circ}\text{C}$)

Mesure de la densité (pycnomètre) :

- Nettoyer et sécher le pycnomètre.
- Le remplir avec l'échantillon.
- Le peser avec précision.
- Calculer la densité en g/cm^3 à température ambiante.

Remarques

Toutes les mesures doivent être effectuées à température ambiante (20–25 $^{\circ}\text{C}$).

Répéter chaque mesure **trois fois** pour garantir la fiabilité.

3.4 Caractérisations des échantillons

3.4-1 Détermination de la teneur en magnésium et en calcium (dureté totale : ions

Ca^{2+} + Mg^{2+})

Principe

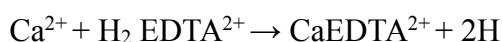
La dureté totale est définie comme la somme des concentrations des ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) dissous dans l'eau. Elle est déterminée par titrage complexométrique à l'aide de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), dont la forme active est l'ion EDTA^{4-} , capable de former des complexes stables avec ces ions.

Le titrage s'effectue à pH 10, maintenu par un tampon ammoniacal, condition optimale pour la complexation.

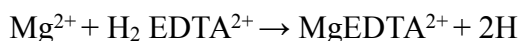
L'indicateur utilisé est l'Eriochrome Black T, qui forme un complexe de couleur rouge-foncé avec les ions métalliques. Lors de l'addition d'EDTA, celui-ci remplace progressivement l'indicateur, entraînant un changement de couleur du rouge-foncé au bleu au point équivalent.

Équations chimiques :

1. Complexation du calcium :



2. Complexation du magnésium :



Mode opératoire

Le principe consiste à prélever un volume fixe ($V = 50 \text{ mL}$) d'un échantillon de saumure afin d'y réaliser les dosages successifs des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par titrage avec l'EDTA :

Dans un bécher contenant 50 mL de l'échantillon saumure, on ajoute successivement :

- Ajouter 4 mL de tampon ammoniacal pH 10,
- Ajouter une petite de spatule de l'indicateur d'Eriochrome Black T (forme solide ou solution alcoolique).
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique avec barreau magnétique.
- La solution devient rouge-foncé, indiquant la présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Le titrage est réalisé avec une solution d'EDTA 0,5 mol/L, en agitant jusqu'au virage de la solution au bleu, correspondant au point équivalent.

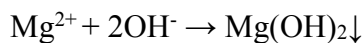
Le volume d'EDTA utilisé est noté V_1 .

Les calculs détaillés sont présentés dans l'annexes A.

3.4.2 Détermination de la teneur en calcium (Ca^{2+})

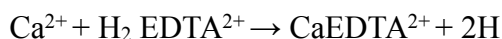
Principe

Le calcium est titré en éliminant d'abord le magnésium par précipitation. En ajustant le pH à 12 avec une solution de NaOH, le magnésium précipite sous forme d'hydroxyde insoluble :



Le calcium, qui reste en solution, est titré avec l'EDTA en présence de murexide comme indicateur. La solution passe de la couleur violette au rose claire au point équivalent.

Équation chimique :



Mode opératoire

Prélever 50 mL d'une autre portion du même échantillon de saumure, dans un bécher.

Ajouter successivement :

- 7 mL de NaOH 2M, afin d'élever le pH à environ 12 (précipitation du Mg^{2+} sous forme de $\text{Mg}(\text{OH})_2$),
- Une petite spatule de murexide, indicateur spécifique au calcium.
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique avec barreau magnétique .
- La solution prend une teinte violette.

Effectuer un titrage avec la même solution d'EDTA 0,5 mol/L, en agitant jusqu'au changement de couleur violet $\rightarrow$ rose.

Le volume d'EDTA utilisé est noté V_2 , correspondant au calcium seul.

Les calculs détaillés sont présentés dans **l'annexes A**.

3.4.3 Détermination de la teneur en magnésium (Mg^{2+})

Principe

La concentration en magnésium est calculée par différence entre la dureté totale ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) et la concentration en calcium :

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]$$

Cette méthode repose sur le fait que, à pH 12, le magnésium précipite sous forme de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tandis que le calcium reste en solution et peut être titré séparément.

Mode opératoire

Le magnésium n'est pas dosé directement.

Sa concentration est calculée par différence entre la concentration totale ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) et la concentration en calcium (Ca^{2+}), obtenues à partir des titrages précédents :]

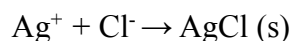
- Des volumes d'EDTA utilisés (V_1 pour la dureté totale, V_2 pour le calcium),
- De la concentration de l'EDTA (0,5 mol/L),
- Et du volume d'échantillon analysé (50 mL).

Les calculs complets sont présentés dans l'annexes A.

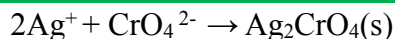
3.4.4 Déterminations de la teneur en chlorures (Cl^-) par la méthode Mohr

Principe

La détermination des ions chlorure en solution repose sur un titrage de précipitation utilisant une solution de nitrate d'argent (AgNO_3). En présence d'ions chlorure, l'addition du nitrate d'argent entraîne la formation d'un précipité blanc d' AgCl , très peu soluble dans l'eau. Ce précipité se forme selon la réaction :



Tant que des ions chlorure sont présents dans la solution, ils réagissent préférentiellement avec les ions argent. Lorsque tous les ions chlorure sont précipités, l'excès d' Ag^+ commence alors à réagir avec l'indicateur ajouté, le chromate de potassium (K_2CrO_4), pour former un précipité rouge-brique de chromate d'argent :



Ce changement de couleur marque le point équivalent du titrage. L'apparition de la teinte rouge-brun caractéristique indique que tous les ions chlorure ont été précipités et que le dosage est terminé. La quantité d' AgNO_3 utilisée permet alors de calculer avec précision la concentration en ions Cl^- dans l'échantillon.

Mode opératoire

Prélever 5,0 mL de l'échantillon de saumure, le transférer dans une fiole jaugée de 100,0 mL, puis compléter au trait avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Transvaser la solution diluée (100 mL) dans un bécher propre, puis :

- Ajouter 2 gouttes d'indicateur de chromate de potassium (K_2CrO_4).
La solution prend une teinte jaune.
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique avec barreau magnétique.
- Démarrer l'agitation, puis titrer goutte à goutte avec une burette contenant une solution de nitrate d'argent (AgNO_3 0,1 mol/L), sous agitation constante.

Arrêter le titrage dès l'apparition persistante d'une teinte rouge-brique, indiquant la formation du précipité de chromate d'argent (Ag_2CrO_4), et donc le point équivalent.

Noter le volume d' AgNO_3 utilisé : V_1 .

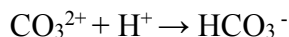
Les calculs détaillés sont présentés dans l'annexes A.

3.4.5 Déterminations de la teneur en bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-})

Principe

La détermination des ions bicarbonate et carbonate en solution se fait par titrage acido-basique avec un acide fort l'acide sulfurique, Les deux espèces, HCO_3^- et CO_3^{2-} , réagissent successivement avec les ions H^+ , permettant ainsi leur distinction par titrage en deux étapes, grâce à l'utilisation d'indicateurs colorés adaptés.

Les ions carbonates, plus basiques, réagissent en premier avec l'acide selon l'équation :



Cette première neutralisation peut être suivie à l'aide de la phénolphtaléine, qui vire du rose à l'incolore lorsque tous les ions carbonate ont été transformés en bicarbonate. Le volume d'acide utilisé jusqu'à ce premier point d'équivalence permet de déterminer la concentration en CO_3^{2-} .

Ensuite, l'acide ajouté poursuit la neutralisation des ions bicarbonate restants :



Ce second point d'équivalence est détecté à l'aide d'un autre indicateur, tel que le rouge de méthyle, dont le changement de couleur indique la disparition des ions HCO_3^- . La quantité totale d'acide consommée entre le début du titrage et ce deuxième point permet d'évaluer la concentration en bicarbonate.

Par la différence entre les deux volumes d'acide, on obtient ainsi séparément la teneur en CO_3^{2-} et HCO_3^- dans l'échantillon analysé.

Mode opératoire

Prélever 50 mL de l'échantillon de saumure dans un bécher propre.

Placer le bécher sur un agitateur magnétique, ajouter un barreau aimanté et démarrer l'agitation.

Ajouter :

- 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine : la solution prend une couleur rose si des carbonates (CO_3^{2-}) sont présents.

Titrer lentement avec une solution de HCl 0,01 N, jusqu'à la disparition complète de la teinte rose.

Noter le volume de HCl ajouté : $V_1 \rightarrow$ correspond à la neutralisation des CO_3^{2-} .

Ajouter ensuite :

- 2 à 3 gouttes de rouge de méthyle.
La solution devient jaune-orange.

Poursuivre le titrage avec la même solution de HCl 0,01 N, jusqu'à virage au rouge pâle, indiquant la neutralisation complète des bicarbonates (HCO_3^-).

Noter le volume total de HCl ajouté : V_5 .

Les calculs détaillés sont présentés dans l'annexes A.

3.4.6 Détermination de la teneur en sodium (Na^+)

Principe

La détermination des ions sodium (Na^+), est effectuée selon la norme ISO 9964-3, par spectrométrie d'émission de flamme à l'aide d'un photomètre de flamme. Cette méthode repose sur la capacité de ces éléments à émettre un rayonnement lumineux caractéristique lorsqu'ils sont excités thermiquement dans une flamme.

L'échantillon aqueux est nébulisé puis introduit dans une flamme air-propane. Sous l'effet de la chaleur, les ions métalliques sont atomisés puis excités. Lorsqu'ils retournent à leur état fondamental, ils émettent une lumière à des longueurs d'onde précises : 589,0 nm pour le sodium, L'intensité de l'émission mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution.

La quantification est réalisée par comparaison avec une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions standards de concentrations connues. La concentration des ions dans l'échantillon est ensuite calculée à partir de l'équation de régression de cette courbe, en prenant en compte la dilution éventuelle de l'échantillon.

Mode opératoire

Méthode : spectrométrie d'émission de flamme (selon ISO 9964-3)

1. Préparation des solutions étalons de sodium Afin d'établir une courbe d'étalonnage fiable, nous avons préparé cinq solutions standards de sodium aux concentrations suivantes :

0 ppm (eau distillée), 100 ppm, 120 ppm, 200 ppm et 400 ppm.

- Puis dans un bécher propre, prélever 40 mL de chaque solution étalon à l'aide d'une pipette graduée.
- Ajouter à chaque bécher 5 mL de solution de chlorure de césium (CsCl) à concentration constante, à l'aide d'une pipette propre.

- Transférer le contenu dans un ballon jaugé de 50 mL.
- Compléter le volume avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Agiter doucement pour homogénéiser.

Le CsCl est ajouté pour supprimer les interférences ioniques et stabiliser la flamme, ce qui permet une meilleure précision de mesure.

2. Préparation de l'échantillon de saumure

La saumure étant très concentré, une dilution préalable a été nécessaire pour ramener la concentration de sodium dans la plage de détection du photomètre. Réaliser une dilution au 1/100 en mélangeant saumure brute avec l'eau distillée dans un bécher propre.

- À partir de cette solution diluée, prélever 40 mL à l'aide d'une pipette.
- Ajouter 5 mL de chlorure de césium (CsCl).
- Transférer dans un ballon jaugé de 50 mL, puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait.
- Agiter pour homogénéiser.

3. Mesures avec le photomètre de flamme (Jenway PFP7)

- Allumer le photomètre et laisser la flamme se stabiliser.
- Régler l'appareil à la longueur d'onde de 589 nm, spécifique à l'émission du sodium.
- Introduire les solutions étalons une par une, de la plus diluée (0 ppm) à la plus concentrée (400 ppm), en rinçant l'appareil à l'eau distillée entre chaque mesure.
- Noter la lecture (intensité du signal lumineux) correspondant à chaque concentration.
- Introduire ensuite l'échantillon de saumure dilué, et noter la lecture

4. Exploitation des résultats

- Tracer la courbe d'étalonnage en reportant les lectures obtenues en fonction des concentrations (ppm).
- Déterminer l'équation de la droite d'étalonnage à partir des points.
- Reporter la lecture de l'échantillon sur la courbe.

3.4.7 Détermination de la teneur en potassium (K^+)

Principe

Le même principe utilisé pour la détermination du sodium par photométrie de flamme est appliqué pour la mesure du potassium, à la différence que l'émission est détectée à une longueur d'onde de 766,5 nm.

Mode opératoire

1. Préparation des solutions étalons de potassium

Afin d'établir une courbe d'étalonnage fiable, cinq solutions standards de potassium ont été préparées avec les concentrations suivantes :

0 ppm (eau distillée), 6 ppm, 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm et 50 ppm.

- Prélever 40 mL de chaque solution étalon dans un bécher propre à l'aide d'une pipette graduée.
- Ajouter à chaque bécher 5 mL d'une solution de chlorure de césium (CsCl) à concentration constante, à l'aide d'une pipette propre.
- Transférer le contenu de chaque bécher dans un ballon jaugé de 50 mL.
- Compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Agiter doucement pour homogénéiser.

L'ajout du CsCl permet de minimiser les interférences ioniques et d'améliorer la stabilité de la flamme, garantissant ainsi une meilleure précision de mesure.

2. Préparation de l'échantillon de saumure

Étant donné la forte concentration initiale en potassium dans la saumure, une dilution préalable au 5/100 a été effectuée afin d'amener la concentration dans la plage de détection du photomètre.

- Mélanger un volume approprié de saumure brute avec de l'eau distillée dans un bécher propre pour obtenir une dilution au 5/100.
- Prélever ensuite 40 mL de cette solution diluée à l'aide d'une pipette.
- Ajouter 5 mL de la solution de chlorure de césium (CsCl).
- Transférer dans un ballon jaugé de 50 mL, puis compléter jusqu'au trait avec de l'eau distillée.

- Agiter pour homogénéiser.

3. Mesures avec le photomètre de flamme (Jenway PFP7)

- Mettre en marche le photomètre et laisser la flamme se stabiliser.
- Régler l'appareil sur la longueur d'onde de 766,5 nm, correspondant à l'émission du potassium.
- Introduire les solutions étalons successivement, de la plus diluée (0 ppm) à la plus concentrée (50 ppm), en rinçant l'appareil à l'eau distillée entre chaque mesure.
- Noter l'intensité du signal lumineux mesuré pour chaque concentration.
- Introduire ensuite l'échantillon dilué de saumure et noter la lecture correspondante.

4. Exploitation des résultats

- Tracer la courbe d'étalonnage en reportant les intensités mesurées en fonction des concentrations (ppm).
- Déterminer l'équation de la droite d'étalonnage à partir des points obtenus.
- Utiliser cette équation pour déduire la concentration en potassium de l'échantillon à partir de sa lecture.

3.4.8 Détermination de la teneur en lithium (Li)

Principe

La détermination du lithium est effectuée par photométrie de flamme, suivant le même principe que pour le sodium et le potassium. Le lithium émet une lumière caractéristique détectée à une longueur d'onde de 670,8 nm.

Mode opératoire

1. Préparation des solutions étalons de lithium

Pour établir une courbe d'étalonnage, six solutions standards de lithium ont été préparées avec les concentrations suivantes :

0 ppm (eau distillée), 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,8 ppm, 1.5 ppm et 4 ppm.

Procédure :

- Prélever 40 mL de chaque solution étalon à l'aide d'une pipette graduée propre et les verser dans des béchers.

- Ajouter à chaque bécher 5 mL d'une solution de chlorure de césium (CsCl) à concentration constante.
- Transférer le mélange dans un ballon jaugé de 50 mL.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Agiter doucement pour homogénéiser.

Remarque : Le CsCl est utilisé comme agent de suppression des interférences ioniques, afin d'augmenter la fiabilité de la mesure.

2. Préparation de l'échantillon de saumure

Étant donné que la concentration attendue en lithium est relativement faible, aucune dilution préalable n'a été nécessaire.

Procédure :

- Prélever directement 40 mL de l'échantillon de saumure.
- Ajouter 5 mL de la solution de CsCl.
- Transférer dans un ballon jaugé de 50 mL et compléter avec de l'eau distillée.
- Agiter pour homogénéiser.

3. Mesures au photomètre de flamme (Jenway PFP7)

- Mettre en marche l'appareil et laisser stabiliser la flamme.
- Régler la longueur d'onde sur 670,8 nm, correspondant à l'émission du lithium.
- Introduire successivement les solutions étalons, en commençant par la plus diluée, en rinçant soigneusement l'appareil entre chaque mesure.
- Noter les intensités lumineuses enregistrées.
- Introduire l'échantillon de saumure préparé et relever la lecture.

4. Exploitation des résultats

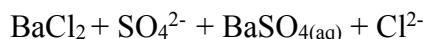
- Tracer la courbe d'étalonnage (intensité en fonction de la concentration en ppm).
- Déterminer l'équation de la droite d'étalonnage.
- Utiliser cette équation pour calculer la concentration en lithium de l'échantillon.

3.4.9 Déterminations de la teneur en sulfate (SO_4)

Principe

Les ions sulfates (SO_4^{2-}) présents dans l'échantillon sont précipités sous forme de sulfate de baryum (BaSO_4) en réagissant avec le chlorure de baryum (BaCl_2)

Selon la réaction suivante :



Ce précipité est ensuite quantifié par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm.

Mode opératoire

1. Préparation des réactifs

- Solution stabilisante : Mélange d'HCl, éthanol, NaCl, glycérol et eau distillée.
- Solution de BaCl_2 à 0,01N Solution mère de sulfates (1 g/L) préparée à partir de Na_2SO_4 .

2. Préparation de la gamme étalon (calibration) Dans des fioles jaugées de 100 mL

- Ajouter 0 à 7 mL de la solution mère.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 100 mL.
- Ajouter 5 mL de solution stabilisante.
- Agiter énergiquement pendant 1 minute.
- Ajouter 2 mL de solution de BaCl_2 . Agiter à nouveau pendant 1 minute.
- Introduire 4 mL de chaque solution dans une cuvette propre adaptée au spectrophotomètre
- Lire l'absorbance à 420 nm.

3. Préparation de l'échantillon

- Suivre la même procédure que pour la calibration, en remplaçant la solution mère par le volume approprié d'échantillon.

4. Introduire 4 mL de l'échantillon dans une cuvette propre adaptée au spectrophotomètre

- Lire l'absorbance de l'échantillon préparé à 420 nm.

5. Calcul Les résultats sont exprimés en mg/L de SO_4^{2-} en utilisant la courbe d'étalonnage.

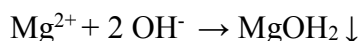
3.5 Valorisation des saumures

3.5.1 Précipitation du magnésium à partir de la saumure

Principe

La précipitation du magnésium contenu dans les saumures repose sur l'élévation du pH de la solution afin de transformer les ions magnésium (Mg^{2+}), initialement dissous, en hydroxyde de magnésium [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] insoluble.

Les échantillons étudiés présentent un pH initial légèrement basique (8,87 pour Cap Djinet et 8,82 pour Zéralda), insuffisant pour déclencher naturellement la précipitation. L'ajout contrôlé d'une base forte, en l'occurrence une solution de soude (NaOH) de normalité 2N, permet d'augmenter le pH de manière progressive jusqu'à une valeur optimale comprise entre 10,5 et 10,7, seuil à partir duquel le magnésium précipite sélectivement selon la réaction :



Le processus est réalisé à partir d'un volume connu de saumure. Le pH est surveillé en continu durant l'ajout de NaOH pour éviter toute suralcalinisation, laquelle pourrait entraîner la co-précipitation d'autres cations tels que Ca^{2+} .

Une fois le pH cible atteint, la solution est maintenue en agitation pendant une durée suffisante pour assurer une précipitation complète du magnésium sous forme solide. Ce dernier est ensuite récupéré par filtration en vue d'analyses ultérieures.

Mode opératoire

- Prélever 250 mL de saumure dans un bécher propre.
- Mesurer le pH initial à l'aide d'un pH-mètre calibré.
- Ajouter progressivement une solution de NaOH 2N, goutte à goutte, sous agitation constante.
- Surveiller l'évolution du pH jusqu'à atteindre une valeur comprise entre 10,5 et 10,7. Maintenir l'agitation pendant 30 à 45 minutes pour favoriser la formation du précipité.
- Laisser reposer la solution pendant 4 heures à température ambiante afin d'assurer une précipitation complète du magnésium.
- Filtrer le mélange à l'aide d'un papier filtre posé sur un entonnoir, et collecter le précipité.
- Laver le précipité avec de l'eau distillée à température ambiante, en effectuant deux à trois lavages successifs.
- Placer le précipité humide dans un creuset propre et sec.
- Sécher le précipité dans un four réglé à 150 °C pendant 8h, jusqu'à obtention d'un poids constant.
- Conserver le précipité sec pour des analyses ultérieures

Les calculs détaillés sont présentés dans l'annexes A.

3.5.2 Vérification de la pureté et de l'identité du précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Principe

Le précipité obtenu après l'ajustement du pH est observé comme un gel blanc, caractéristique de l'hydroxyde de magnésium $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Après filtration, celui-ci est séché à $150\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui permet son passage à l'état de poudre blanche fine (voir Annexes B pour les photographies du précipité avant et après séchage).

Pour vérifier la pureté et l'identité de ce précipité, plusieurs approches sont mises en œuvre :

Observation physique :

- Observation physique : Le précipité doit présenter un aspect homogène, sans coloration ni particules étrangères visibles.
- Solubilisation dans l'acide chlorhydrique : Une portion du précipité est dissoute dans une solution d'HCl dilué. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, étant un composé basique, se dissout complètement dans HCl selon la réaction :



- Comparaison des masses : La masse du précipité sec obtenu est comparée à la masse théorique attendue, calculée à partir de la concentration initiale de Mg^{2+} dans l'échantillon (valeurs reportées en **Annexes B**).
- Dosage après dissolution : La solution obtenue après dissolution du précipité est analysée pour déterminer la concentration réelle en ions magnésium. Cette valeur est ensuite comparée à la concentration attendue, permettant d'estimer l'efficacité de la précipitation et la pureté du précipité.

Ces étapes combinées permettent de confirmer que le composé isolé est bien $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et qu'il est exempt d'impuretés significatives, telles que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou d'autres sels.

Mode opératoire

- Observer l'aspect physique du précipité sec après séchage dans l'étuve.
Celui-ci se présente sous forme d'une poudre blanche, homogène, à texture fine et légère.
- Transférer la totalité du précipité sec dans un bécher propre et sec.

- Ajouter lentement 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) 0,5 N dans le bécher contenant le précipité, tout en agitant doucement à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Poursuivre l'agitation jusqu'à la dissolution complète du précipité. Aucun résidu solide ne doit subsister, ce qui confirme que tout le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a été transformé en Mg^{2+} .
- Analyser la solution obtenue afin de déterminer la concentration en ions magnésium (Mg^{2+}), en appliquant le titrage par l'EDTA décrit précédemment dans la section de caractérisation.
- Comparer la concentration obtenue avec celle qui a été initialement déterminée dans la saumure utilisée pour la précipitation.
- Comparer également la masse sèche du précipité (après étuvage) à la masse théorique calculée à partir de la teneur initiale en magnésium dans l'échantillon.
- Conclure sur la pureté du précipité, l'efficacité de la méthode de précipitation, et la cohérence entre les données expérimentales et théoriques.

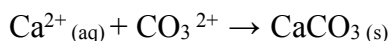
Les calculs détaillés sont présentés dans l'annexes A.

3.5.3 Précipitation du calcium à partir de la saumure

Principe

Après précipitation complète du magnésium à un pH d'environ 10,5, les ions calcium (Ca^{2+}) encore présents en solution ont été précipités sélectivement sous forme de carbonate de calcium (CaCO_3).

Cette opération repose sur l'addition contrôlée de carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans le filtrat alcalin. La quantité ajoutée est calculée préalablement en fonction de la concentration en calcium déterminée dans la saumure, afin de garantir une précipitation complète et spécifique. À ce pH, le carbonate est largement disponible sous forme d'ions CO_3^{2-} , qui réagissent avec les ions Ca^{2+} selon l'équation suivante :



Le pH élevé ($\approx 10,5$) favorise la précipitation complète du CaCO_3 tout en évitant la redissolution partielle du précipité. Le solide obtenu, de couleur blanche, est ensuite séparé, séché.

Mode opératoire

- Utiliser le même volume de solution saline (250 ml) qui a déjà été traité pour extraire le magnésium dans un bécher propre.
- Calculer le volume nécessaire d'une solution de Na_2CO_3 2N, en fonction de la teneur en calcium déterminée préalablement.
- Ajouter progressivement la solution de Na_2CO_3 2N sous agitation douce et constante.
- Maintenir l'agitation pendant 30 minutes afin d'assurer une précipitation homogène du carbonate de calcium.
- Laisser reposer la solution pendant 4 heures à température ambiante pour permettre la décantation complète du précipité.
- Filtrer le mélange à l'aide d'un papier filtre posé sur un entonnoir, et collecter le précipité.
- Laver le précipité avec de l'eau distillée à température ambiante, en effectuant trois lavages successifs.
- Placer le précipité humide dans un creuset propre et sec.
- Sécher le précipité dans un four réglé à 150 °C pendant 4h, jusqu'à obtention d'un poids constant.
- Conserver le précipité sec pour des analyses ultérieures

Les calculs sont présentés dans l'annexes A.

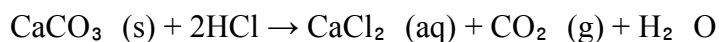
3.5.4 Vérification de la pureté et de l'identité du précipité de $\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ Principe

Le précipité formé est observé sous forme d'un solide blanc fin, caractéristique de la carbonate de calcium $[\text{CaCO}_3]$. Ce précipité se forme spontanément en milieu basique lors de la réaction entre les ions calcium (Ca^{2+}) et les ions carbonate (CO_3^{2-}). Après filtration, le solide est séché à 105 °C afin d'obtenir une poudre blanche homogène (voir Annexes C pour les photographies avant et après séchage).

Pour vérifier la pureté et l'identité du précipité, plusieurs étapes sont appliquées :

- Observation physique : Le précipité doit être blanc, homogène, sans traces de coloration ni impuretés visibles.

- Solubilisation dans l'acide chlorhydrique : Une portion du précipité est dissoute dans une solution diluée de HCl. CaCO_3 réagit en libérant du dioxyde de carbone gazeux selon l'équation :



- Comparaison des masses : La masse du précipité sec est comparée à la masse théorique attendue, calculée à partir de la concentration initiale de Ca^{2+} dans l'échantillon (données disponibles en Annexes C).
- Dosage après dissolution : La solution obtenue après dissolution dans HCl est analysée afin de mesurer la concentration en ions calcium. Cette mesure permet de vérifier le rendement de la précipitation et de confirmer l'absence d'interférences ou d'autres composés comme MgCO_3 .

L'ensemble de ces vérifications permet de s'assurer que le composé précipité est bien du CaCO_3 pur, sans contamination notable par d'autres sels ou impuretés.

Mode opératoire

- Observer l'aspect physique du précipité sec après séchage dans l'étuve. Celui-ci se présente sous forme d'une poudre blanche mate, légèrement granuleuse, avec une texture crayeuse et une apparence moins fine que celle du Mg(OH)_2 . Il ne présente ni brillance ni agglomération visible.
- Transférer la totalité du précipité sec dans un bécher propre et sec.
- Ajouter lentement 50 mL d'acide chlorhydrique (HCl) 0,5 N dans le bécher contenant le précipité, tout en agitant doucement à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Poursuivre l'agitation jusqu'à la dissolution complète du précipité. Un dégagement gazeux (CO_2) doit être observé. L'absence de résidu solide confirme que tout le CaCO_3 a été transformé en ions Ca^{2+} .
- Analyser la solution obtenue pour déterminer la concentration en ions calcium (Ca^{2+}), en utilisant le titrage complexométrique par l'EDTA, selon la méthode décrite dans la section de caractérisation.
- Comparer la concentration obtenue avec celle initialement déterminée dans la saumure avant précipitation.
- Comparer également la masse sèche du précipité (après étuvage) à la masse théorique calculée à partir de la teneur initiale en calcium dans l'échantillon.

- Conclure sur la pureté du précipité, l'efficacité de la méthode de précipitation, et la cohérence entre les données expérimentales et les valeurs théoriques attendues.

Les calculs détaillés sont présentés dans l'annexes A.

3.5.5 Récupération de chlorure ce forme gazeuse pour la formation de d'eau de javel

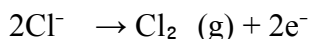
Principe

Le procédé repose sur une électrolyse de deux conteneurs de la saumure prétraitée, visant à extraire le chlore (Cl_2) sous forme gazeuse et à le convertir ultérieurement en hypochlorite de sodium (NaClO) dans une troisième enceinte.

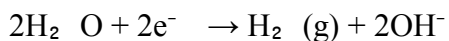
Le système se compose de deux cellules électrolytiques séparées par un pont salin à perméabilité ionique sélective, contenant un électrolyte de KNO_3 et un support poreux en mousse conductrice.

La saumure utilisée est préalablement débarrassée des ions magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}) afin d'éviter la précipitation d'hydroxydes et d'assurer la stabilité des électrodes. Celles-ci sont constituées de fer inoxydable recouvert d'une couche protectrice contre la corrosion. Sous l'effet d'un courant continu (12 V), les réactions suivantes ont lieu :

À l'anode (oxydation) :



À le cathode (réduction)



Le chlore gazeux formé à l'anode est dirigé vers une troisième chambre contenant une solution de NaOH à une concentration ajustée en fonction de la teneur en chlore initialement mesurée dans la saumure.

Dans cette chambre, le chlore réagit avec les ions hydroxydes selon la réaction :



Ce processus permet de produire de l'eau de Javel (NaClO) de manière contrôlée, avec un rendement optimisé grâce au dosage préalable de la soude.

L'usage du pont salin empêche le mélange direct des produits anodiques et cathodiques tout en assurant la circulation des charges nécessaires à la continuité du courant électrique.

Mode opératoire

- Prépare deux réacteurs électrolytiques d'un volume de 1 litre chacun, fabriqués en plastique PEHD et munis de bouchons hermétiques.

- Assemble un pont salin de 5 cm de long et 2 cm de diamètre, à l'aide d'un tube en PVC rempli d'une mousse conductrice imprégnée d'une solution concentrée de KNO_3 .
- Relie les deux réacteurs à l'aide du pont salin de manière étanche, en veillant à éviter toute fuite de liquide ou de gaz.
- Installe deux électrodes en fer inoxydable dans chaque compartiment, à travers les bouchons, en s'assurant qu'elles soient bien immergées dans la solution.
- Perce les bouchons pour y insérer : un tube de sortie du chlore gazeux côté anode, relié à une troisième enceinte contenant une solution de NaOH ; un tube d'évacuation du gaz hydrogène côté cathode, orienté vers l'extérieur ou un système de collecte sécurisé.
- Prépare la saumure en éliminant les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}), puis verse 500 mL de cette saumure dans chaque cellule.
- Remplis la troisième enceinte avec une solution de NaOH à une concentration ajustée selon la quantité de chlore attendue (calculée à partir des analyses préalables).
- Ferme hermétiquement toutes les ouvertures pour empêcher toute fuite de gaz pendant l'expérience.
- Connecte les électrodes à une source de courant continu réglée sur 12 V.
- Lance l'électrolyse et maintiens-la pendant 2 heures : À l'anode, le chlore gazeux (Cl_2) est produit et dirigé vers l'enceinte contenant NaOH . À la cathode, l'hydrogène (H_2) est libéré et évacué.
- Arrête l'électrolyse après 2 heures, puis conserve la solution d'hypochlorite de sodium formée pour analyse.

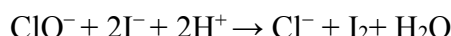
Le schéma détaillé du dispositif expérimental ainsi que le plan de conception sont présentés dans l'**annexes B**

3.5.6 Dosage du Chlore Actif dans l'eau de Javel Produite

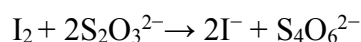
Principe

La solution de Javel obtenue par électrolyse de la saumure contient de l'hypochlorite de sodium (NaClO), agent oxydant responsable de l'activité désinfectante. Pour évaluer sa concentration réelle, on réalise un dosage indirect par iodométrie.

En présence d'ions iodure (I^-) et en milieu acide, l'ion hypochlorite (ClO^-) oxyde les ions I^- en diiode (I_2), selon la réaction :



Le diiode formé, de couleur brunâtre, est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), selon l'équation :



La quantité de thiosulfate consommée est proportionnelle à celle de ClO^- présente dans l'échantillon. Ce dosage permet donc de déterminer avec précision la concentration en chlore actif (NaClO) dans la Javel obtenue, et d'évaluer l'efficacité du procédé d'électrolyse appliqué à la saumure.

Mode opératoire

- Préparation de l'échantillon à doser : prélever 5 mL de la solution de Javel obtenue et la transférer dans un erlenmeyer de 250 mL. Diluer avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume total de 100 mL.
- Ajouter 10 mL de solution de KI (iodure de potassium) à 1 mol/L.
- Ajouter ensuite 5 mL d'acide sulfurique dilué, en veillant à atteindre un pH proche de 2 (milieu acide nécessaire pour la réaction).
- Observation visuelle : une coloration brun foncé apparaît, signe de la libération d'iode moléculaire (I_2) due à l'oxydation des ions I^- par l'hypochlorite (ClO^-).
- Titrer immédiatement la solution avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 0,5 mol/L, versée lentement depuis une burette graduée, jusqu'à disparition complète de la couleur brune
- Noter avec précision le volume de thiosulfate utilisé pour le titrage.

- Utiliser les valeurs mesurées pour calculer la concentration en chlore actif (NaClO) présente dans l'échantillon de Javel, en appliquant les équations stœchiométriques du dosage.

les calculs détaillés sont présentés dans l'**annexes A**.

3.5.7 Taux de la récupération de Chlore Actif

Il est déterminé en comparant la masse réelle de chlore actif produite dans la solution finale de Javel à la masse théorique maximale pouvant être obtenue à partir de la concentration initiale en ions chlorure dans la saumure.

La masse théorique correspond à la quantité maximale de NaClO attendue si la conversion du chlore était complète. La masse réelle est obtenue à partir de la concentration mesurée en NaClO dans la solution produite après électrolyse. Le rapport entre ces deux valeurs, exprimé en pourcentage, donne le taux de récupération, indicateur clé du rendement du système.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'analyse des échantillons de saumure prélevés dans deux stations de dessalement algériennes : Zéralda et Cap Djinet. Ces résultats, issus de diverses mesures physico-chimiques et d'essais de valorisation en laboratoire, permettent d'évaluer la composition de la saumure ainsi que son potentiel de réutilisation dans un cadre industriel ou environnemental.

Les données collectées ont été analysées afin de déterminer les concentrations en sels majeurs (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.), les paramètres physiques (salinité, pH, température, densité), ainsi que les éléments spécifiques à certaines voies de valorisation comme la production de réactifs ou la récupération de minéraux.

4.1 Caractéristiques techniques et paramètres d'exploitation des stations de dessalement

Afin de mieux comprendre le fonctionnement des stations de dessalement étudiées, le tableau 4.1 suivant présente le mode de prélèvement de l'eau de mer pour les stations de Zéralda et de Cap Djinet 2

**Tableau 4- 1 : Paramètres techniques des stations de dessalement
(Zeralda – Cap djinet 2)**

Paramètres	Station de zeralda	Station de cap-djinet 2
Type de procédé	Osmose inverse	Osmose inverse
Température de fonctionnement	18-24	18-24
Taux de récupération	75%	75%
Débit d'eau traitée	10 000 m ³ /jour	300 000 m ³ /jour
Débit de la saumure	2 500 m ³ /jour	75 000 m ³ /jour
Méthode de rejet de la saumure	Rejet direct en mer	Rejet direct en mer
Mode de prélèvement de l'eaux de mer	Probablement captage via canalisation immergée	Probablement captage via canalisation immergée
Valorisation de la saumure (si disponible)	Non valorisé	Non valorisé
Année de mise en service	27 octobre 2021	11 mars 2025

4.2 Caractéristiques de la saumure

Les résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur les échantillons de saumure issus des stations de dessalement sont regroupés dans le Tableau ci-dessous (Tableau 4.2). Ces données permettent de caractériser la concentration en sels et d'autres propriétés essentielles pour évaluer l'impact environnemental et les possibilités de valorisation de la saumure.

Tableau 4-2 : Analyses physico-chimiques de la saumure

Paramètres	Station de Cap-djinet 2	Station de Zéralda	Eaux de mer (méditerranéen)
pH	8.87	8.82	7.5 - 8.5
Conductivité (ms/cm)	117.5	107.6	50 - 52
Salinité(g/L)	128	112	35-37
Densité (g/cm ³)	1.091	1.089	1.025 - 1.030
Magnésium Mg (mg/L)	2917	3013.32	1 350 - 1 450
Calcium Ca (mg/L)	1042	1122.18	400 - 460
Chlorure Cl (mg/L)	44 793.6	43.865.4	21 000 - 23 000
Sodium Na (mg/L)	24614.1	22398.4	11 500 - 12 500
Potassium K (mg/L)	931	895	380 - 420
Sulfate SO ₄ (mg/L)	4653.8	4925.3	2 700 - 3 000
Lithium Li (mg/L)	0.91	1	0.17 - 0.22
Carbonate CO ₃ (mg/L)	61	37.2	10 – 15

Bicarbonate HCO_3	207	156.8	120 – 135
----------------------------	-----	-------	-----------

Les concentrations du Sodium, Potassium, et du Lithium ont été déterminées en utilisant les courbes d'étalonnage montrées sur les figures respectivement figure (4.1), figure(4.2) et figure (4.3).

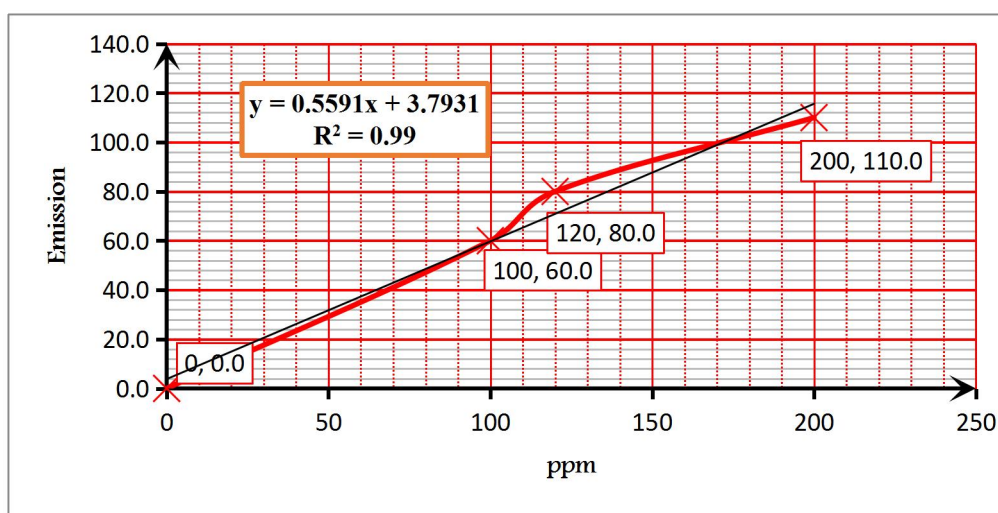


Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage de Sodium

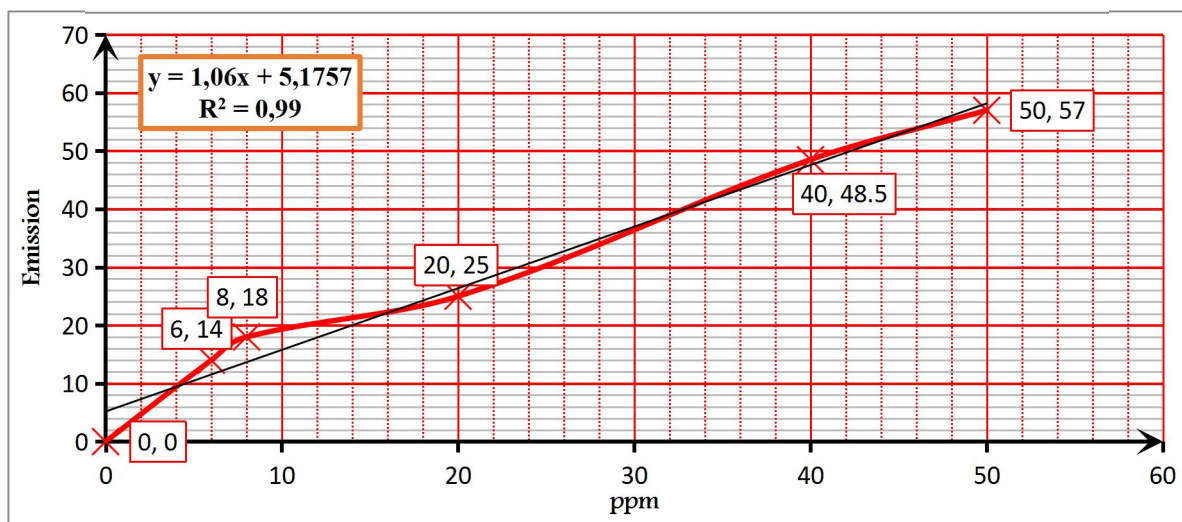


Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de Potassium

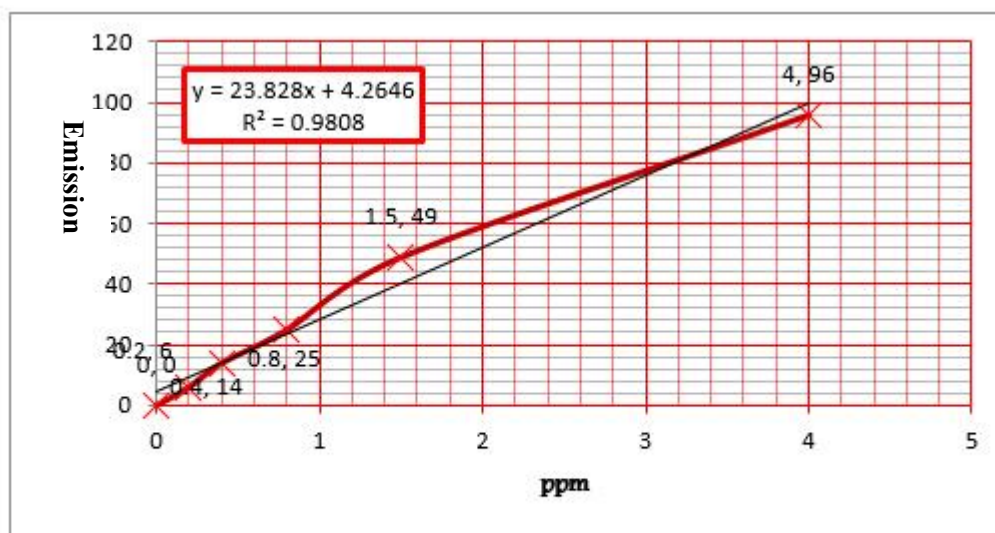


Figure 4-3 : Courbe d'étalonnage Lithium

L'analyse des données recueillies auprès des stations de dessalement de Cap Djinet 2 et de Zéralda met en évidence une forte minéralisation des saumures rejetées, confirmant la richesse ionique caractéristique de ce type de sous-produit.

En effet, la conductivité électrique mesurée est respectivement de 117,5 mS/cm et 107,6 mS/cm, des valeurs largement supérieures à celles observées dans l'eau de mer méditerranéenne (environ 50 à 52 mS/cm). Cette forte conductivité reflète une concentration élevée en sels dissous, principalement en ions sodium, chlorure, magnésium et calcium.

Les concentrations en chlorure (Cl^-) atteignent jusqu'à 44 793,6 mg/L à Cap Djinet 2, tandis que le sodium (Na^+) dépasse les 24 600 mg/L, contre une moyenne de 19 000 à 23 000 mg/L dans l'eau de mer.

Ces valeurs montrent que la saumure représente une solution hautement concentrée, issue du rejet du concentrat non retenu par les membranes d'osmose inverse. Le magnésium est également présent à des teneurs remarquables ($\approx 3\,000$ mg/L), tout comme le calcium, avec plus de 1 100 mg/L à Zéralda. La présence du lithium, bien que minoritaire ($\approx 0,9$ mg/L), est d'un grand intérêt, notamment en raison de la demande croissante dans le secteur des batteries.

D'un point de vue environnemental, ces concentrations soulèvent plusieurs préoccupations. Le rejet direct de la saumure dans le milieu marin peut entraîner une augmentation locale de la salinité, affectant les écosystèmes côtiers sensibles.

La densité de la saumure ($\approx 1,09 \text{ g/cm}^3$) peut favoriser sa stagnation au fond de la colonne d'eau, créant des zones d'hypersalinité susceptibles de nuire à la faune benthique. De plus, les teneurs élevées en sulfates (jusqu'à $4\,925,3 \text{ mg/L}$) et en chlorures peuvent avoir des effets toxiques sur certains organismes marins. La modification du pH, mesuré à 8,87 à Cap Djinet 2, peut également perturber l'équilibre chimique du milieu récepteur.

Cependant, ces caractéristiques physico-chimiques confèrent également à la saumure un potentiel de valorisation non négligeable. La richesse en magnésium permet d'envisager des procédés de précipitation pour la récupération du Mg(OH)_2 , utilisé dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Le sodium et les chlorures peuvent être exploités dans la production de sel industriel par cristallisation.

Le lithium, bien que présent à de faibles concentrations, pourrait faire l'objet d'une récupération par des techniques avancées telles que l'adsorption sélective ou les membranes spécifiques, dans une logique de valorisation à haute valeur ajoutée. Enfin, les sulfates, bicarbonates et carbonates présents dans la saumure pourraient être utilisés dans la formulation de fertilisants ou d'amendements agricoles, à condition de respecter les normes de qualité environnementale.

En somme, les résultats obtenus confirment à la fois la complexité et l'intérêt de la saumure comme sous-produit. Ils soulignent la nécessité d'une gestion durable de ces effluents, en intégrant à la fois les considérations environnementales liées au rejet et les opportunités de valorisation matière, en cohérence avec les objectifs de développement durable et de transition écologique en Algérie.

4.3 Résultats de précipitation de magnésium

Les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire confirment la faisabilité technique de la précipitation du magnésium contenu dans la saumure sous forme d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 avec un rendement élevé. Pour la station de Zéralda, la saumure analysée présente une concentration en magnésium de $3013,32 \text{ mg/L}$, avec une quantité récupérée après précipitation de $2893,8 \text{ mg/L}$, soit un taux de récupération de 96,03 %, et une masse réelle de Mg(OH)_2 obtenue de 1,74 g pour une masse théorique de 1,82 g, correspondant à un rendement de magnésium de 95,6 %.

Pour la station de Cap Djinet 2, la concentration initiale était de 2917 mg/L , avec une récupération de $2786,4 \text{ mg/L}$, soit 95,5 %, et une masse réelle de 1,69 g contre une valeur théorique de 1,739 g, soit une pureté de 97,1 %.

Ces rendements très satisfaisants confirment de la qualité de mais également la qualité du précipité obtenu. En projetant ces résultats à l'échelle des volumes journaliers rejetés par les deux stations — soit 2500 m³/jour pour Zéralda et 75 000 m³/jour pour Cap Djinet 2 — une valorisation de seulement 50 % du volume de saumure produit permet alors de récupérer environ 16 tonnes /jour de Mg(OH)₂ pour Zéralda et 486 tonnes/jour pour Cap Djinet 2

Comparée aux sources classiques de magnésium 100-300 tonnes/jours (telles que l'exploitation de la magnésite ou la dolomie, ou encore l'extraction par évaporation solaire à partir d'eau de mer brute), l'extraction depuis la saumure offre plusieurs avantages majeurs. En effet, la saumure est un sous-produit concentré généré gratuitement lors du dessalement, et sa valorisation permet de réduire l'impact environnemental des rejets salins, tout en répondant à une logique d'économie circulaire.

De plus, le procédé utilisé est simple, peu coûteux, nécessite peu de réactifs, et offre un produit de haute qualité sans recours à des techniques complexes ou énergivores.

Tableau4.3 Résultats de précipitation de magnésium

	Zeralda	Cap-djinet 2
Mg (saumure) (mg/l)	3013.32	2917
Mg (précipité dissous) (mg/l)	2893.8	2786.4
MgOH ₂ (théorique) (g)	1.81	1.739
MgOH (précipité) (g)	1.74	1.68

4.4 Résultats de précipitation de calcium

Les analyses réalisées sur la saumure des stations de Zéralda et Cap Djinet 2 montrent des concentrations en calcium respectivement de 1122,18 mg/L et 1042 mg/L. La quantité théorique de carbonate de calcium (CaCO₃) susceptible d'être précipitée s'élève à 700,63 mg/L pour Zéralda et 515,5 mg/L pour Cap Djinet 2. Les mesures du calcium récupéré dans le précipité sont de 996,7 mg/L et 989,3 mg/L, ce qui traduit des taux de récupération élevés de l'ordre de 88,8 % pour Zéralda et 94,9 % pour Cap Djinet 2. La masse de carbonate de calcium obtenue après précipitation est de 0,693 g et 0,645 g respectivement, proche des valeurs théoriques, témoignant d'une bonne pureté du produit.

Avec un rendement supérieure à 88 %, ce carbonate de calcium est d'une qualité remarquable, souvent supérieure à celle du calcium d'origine rocheuse. Cette haute pureté rend le produit particulièrement adapté à des applications sensibles telles que l'industrie agroalimentaire et les produits pharmaceutiques, où la qualité et la sécurité du calcium sont cruciales.

En extrapolant ces données aux volumes quotidiens de saumure générés, soit 2500 m³/jour pour Zéralda et 75 000 m³/jour pour Cap Djinet 2, une valorisation de seulement 50 % du saumure permettrait la récupération d'environ 3.5 tonne/jour et 105 tonnes/jour de carbonate de calcium, respectivement. Ces quantités représentent une ressource significative pour diverses applications industrielles, notamment dans la fabrication du ciment, le traitement de l'eau, et comme additif dans les industries alimentaires et pharmaceutiques.

Comparé aux méthodes classiques d'extraction du carbonate de calcium, qui impliquent souvent une exploitation minière énergivore et polluante, la récupération à partir de la saumure est une alternative écologique et économique.

Elle permet de valoriser un sous-produit souvent considéré comme un déchet, réduisant ainsi l'impact environnemental lié au rejet des saumures tout en générant une matière première de qualité. De plus, cette approche s'intègre parfaitement dans une démarche d'économie circulaire, renforçant la durabilité des installations de dessalement.

Tableau 4.4 Résultats de précipitation de calcium

	Zéralda	Cap-djinet 2
Ca (saumure) (mg/L)	1122.18	1042
Ca (précipité dissous) (mg/L)	996.7	989.3
CaCO ₃ (théorique) (g)	700.63	515.8
CaCO ₃ (précipité) (g)	0.693	0.645

4.5 Résultats des chlorures récupérés

Les résultats obtenus à partir d'un échantillon représentatif montrent une concentration en chlore actif (NaClO) de 32,01 g/L, avec un taux de récupération de 64,32 % du chlorure initialement contenu dans la saumure. Ce rendement, bien qu'expérimental, est particulièrement encourageant compte tenu de la simplicité du dispositif et de l'absence d'optimisation industrielle à ce stade.

En considérant les données issues des deux stations analysées :

- Station de Cap Djinet 2 : concentration en chlorure dans la saumure = 44 793,6 mg/L (soit 44,79 g/L), avec un rejet quotidien de 75 000 m³
→ Masse totale théorique de chlore = 3 359 520 g/jour $\approx$ 3,36 tonnes/jour
- Station de Zéralda : concentration = 43 865,4 mg/L, rejet = 2 500 m³/jour
→ Masse théorique = 109 663,5 g/jour $\approx$ 110 kg/jour

En supposant une valorisation de seulement 50 % de ces volumes, et un rendement de 64,32 % comme obtenu en laboratoire :

- Cap Djinet 2 → 50 % de 3,36 tonnes = 1,68 tonne/jour
× 64,32 % $\approx$ 1,08 tonne/jour de Javel (NaClO) produite
- Zéralda → 50 % de 110 kg = 55 kg/jour
× 64,32 % $\approx$ 35,38 kg/jour de NaClO

Ces quantités sont significatives et démontrent le potentiel industriel de ce procédé. En plus d'être techniquement réalisable, la Javel produite montre une concentration en chlore actif de 32,01 g/L, ce qui est parfaitement conforme aux normes des solutions commerciales standard. Cela confirme la qualité du produit obtenu, directement utilisable pour la désinfection, l'entretien ménager ou les applications industrielles.

Comparativement à la production conventionnelle de Javel, qui repose sur de grandes quantités de NaCl pur et sur des installations électrochimiques complexes et énergivores, cette méthode valorise un rejet salin gratuit et abondant, transformant un déchet à impact environnemental négatif en produit utile. Elle permet également de réduire les émissions de chlore libre dans l'environnement marin tout en intégrant une logique de valorisation circulaire locale.

La valorisation du chlore contenu dans la saumure par électrolyse pour produire de la Javel est une approche techniquement viable, économiquement prometteuse et écologiquement bénéfique, notamment si elle est optimisée et intégrée dans les schémas de traitement des stations de dessalement à grande échelle. Le prototype développé constitue ainsi une base innovante sur laquelle un procédé semi-industriel ou modulaire pourrait être construit.

4.6 Potentiel global de valorisation du saumure – approche intégrée

Les différentes expérimentations menées dans le cadre de ce travail – à savoir la précipitation du magnésium sous forme de Mg(OH)₂, du calcium sous forme de CaCO₃, ainsi que la récupération du chlore par électrolyse et sa conversion en hypochlorite de sodium (NaClO) – ont permis d'évaluer concrètement le potentiel de valorisation de la saumure issue du dessalement.

En se basant sur les résultats obtenus en laboratoire et en considérant les rendements moyens de récupération (environ 95 % pour le magnésium et le calcium, et 64 % pour le chlore), on peut estimer qu'il est théoriquement possible de valoriser près de 25 % de la salinité totale de la saumure. Ce taux de valorisation représente une part significative, surtout lorsqu'il concerne des composés à haute valeur ajoutée économique et industrielle. Cette approche intégrée permet non seulement de réduire la charge saline des rejets liquides, mais elle transforme également la saumure – généralement considérée comme un résidu problématique – en source de matières premières chimiques utiles, allant des produits désinfectants (NaClO) aux additifs industriels ou agricoles ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3).

Ainsi, ce taux de valorisation de 25 %, atteint grâce à des procédés simples, modulables et à faible coût, témoigne du potentiel réel de transformation de la saumure en une ressource stratégique dans une optique d'économie circulaire et de gestion durable des déchets salins.

Conclusion Générale

Face aux enjeux croissants liés à la raréfaction des ressources en eau douce, le dessalement de l'eau de mer s'impose comme une solution incontournable, notamment pour des pays arides comme l'Algérie. Toutefois, cette technologie engendre un sous-produit problématique : la saumure, hautement concentrée en sels et potentiellement nuisible pour l'environnement marin si elle n'est pas convenablement gérée.

Dans ce travail, nous avons mené une étude approfondie sur la caractérisation physico-chimique de la saumure issue de deux stations de dessalement algériennes (Zéralda et Cap Djinet), puis exploré plusieurs voies de valorisation. Les résultats obtenus ont permis de démontrer la faisabilité de la récupération de certains éléments comme le magnésium, le calcium et le chlore sous forme valorisable. Ces approches montrent qu'une gestion durable de la saumure est non seulement possible, mais peut aussi offrir des avantages économiques et environnementaux.

Ainsi, loin d'être un simple résidu à rejeter, la saumure peut devenir une ressource stratégique dans une optique d'économie circulaire. Il serait pertinent de développer davantage les technologies de récupération à l'échelle industrielle et de mettre en place une réglementation nationale pour encadrer la valorisation des rejets issus des stations de dessalement.

Annexes A : Calculs

1. La dureté totale au magnésium + calcium

La relation entre la concentration de l'EDTA et celle des ions calcium et magnésium totaux est la suivante :

$$C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = C_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} \times V_{\text{échantillon}}$$

$$C_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{échantillon}}}$$

Volume en L

Concentration en mol/l

2. La dureté calcique

La relation entre la concentration de l'EDTA et celle des ions calcium est la suivante :

$$C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = C_{\text{Ca}^{2+}} \times V_{\text{échantillon}}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{échantillon}}}$$

$$\text{Concentration massique de calcium} = C_{\text{Ca}^{2+}} \times M_{\text{Ca}}$$

Volume en L

Concentration en mol/l

M_{Ca} : Masse molaire de calcium 40.078 g/mol

3. Détermination du magnésium (Mg^{2+}) par différence

Le magnésium est obtenu par la différence entre le calcium et le total $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = (C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}}) - C_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$\text{Concentration massique de magnésium} = C_{\text{Mg}^{2+}} \times M_{\text{Mg}}$$

M_{Mg} : Masse molaire de magnésium 24.305 g/mol

4. Dosage des ions chlorure Cl^- par nitrate d'argent (AgNO_3)

La relation entre la concentration du nitrate d'argent et celle des ions chlorure Cl^- est la suivante :

Annexe A

$$C_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} = C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{échantillon}}$$

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{échantillon}}}$$

$$\text{Concentration massique de magnésium} = C_{\text{Cl}^-} \times M_{\text{Cl}}$$

Volume en L

Concentration en mol/l

M_{Cl} : Masse molaire de chlorure 35,454 g/mol

5. Dosage des ions carbonate et bicarbonate

5.1 Dosage des ions carbonate CO_3^{2-}

$$C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}(2)} = C_{\text{CO}_3^{2-}} \times V_{\text{échantillon}}$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}(1)}}{V_{\text{échantillon}}}$$

$$\text{Concentration massique de carbonate} = C_{\text{CO}_3^{2-}} \times M_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$V_{\text{HCl}(1)}$ = volume initial utilisé dosage en L

$M_{\text{CO}_3^{2-}}$: Masse molaire de carbonate 60,01 g/mol

5.2 Dosage des ions bicarbonate HCO_3^-

$$C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}(2)} = C_{\text{HCO}_3^-} \times V_{\text{échantillon}}$$

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}(2)}}{V_{\text{échantillon}}}$$

Concentration massique de carbonate = $C_{\text{HCO}_3^-} \times M_{\text{HCO}_3^-}$

$V_{\text{HCl}(2)} = V_1 - V_{\text{final}}$ en L

$M_{\text{HCO}_3^-}$: Masse molaire de carbonate 61.0168 g/mol

6. quantité théorique de hydroïde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$

6.1 Calcul de la quantité de magnésium dans 250 mL

$$n_{\text{Mg}^{+2}} = C_{\text{Mg}^{2+}} \times V$$

V : volume d'échantillon

5.2. Calcul de la masse théorique d'hydroxyde de magnésium

Le rapport molaire est 1:1, donc :

$$n_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = n_{\text{Mg}^{2+}}$$

$$m_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = n_{\text{Mg}^{+2}} \times M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$$

Masse molaire d'hydroxyde de magnésium $M_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 58,32\text{g/mol}$

7. quantité théorique de carbonate de calcium CaCO_3

7.1 Calcul de la quantité de calcium dans 250 mL

$$n_{\text{Ca}^{+2}} = C_{\text{Ca}^{2+}} \times V$$

V : volume d'échantillon

7.2. Calcul de la masse théorique carbonate de calcium

Rapport molaire : 1 mole de Ca^{2+} produit 1 mole de CaCO_3

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{Ca}^{2+}}$$

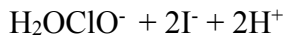
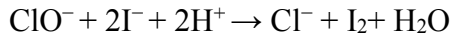
$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{Ca}^{+2}} \times M_{\text{CaCO}_3}$$

Masse molaire carbonate de calcium $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09\text{g/mol}$

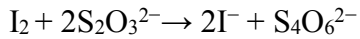
8. Dosage du Chlore dans l'eaux de javel produit

Annexe A

L'hypochlorite (NaClO) oxyde l'iodure de potassium (KI) en iode (I_2) en milieu acide :



Puis, l'iode formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



1 mol de ClO^- donne 1 mol de I_2 $\rightarrow$ réagit avec 2 mol de thiosulfate

Donc :

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{1}{2} \times C_2 \times V_2$$

$$C_1 = \frac{n_{\text{ClO}_3}}{V_1} = \frac{C_2 \times V_2}{2 \times V_1}$$

C_1 = Concentration en chlore actif dans la javel (en mol/L)

C_2 = Concentration du thiosulfate de sodium utilisé (en mol/L)

V_2 = Volume de thiosulfate de sodium utilisé (en L)

V_1 = Volume de javel titré (en L)

8.1 Taux de la récupération de Chlorure Cl^-

Masse théorique de chlorure dans 500ml d'échantillon :

$$m_{\text{théorique}} = V \times C_1$$

C_1 = concentration de chlore dans la saumure

8.2 Masse réelle de chlorure dans l'eau de javel produite :

$$m_{\text{réelle}} = V \times C_2$$

C_2 = concentration de chlorure dans l'eau de javel produite

8.3 Taux de récupération (%) :

$$\text{Taux} = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}} \times 100$$



Figure Annexes B 3 : échantillon de saumure



Figure Annexes B 4 : cellule de production de l'eau de javel

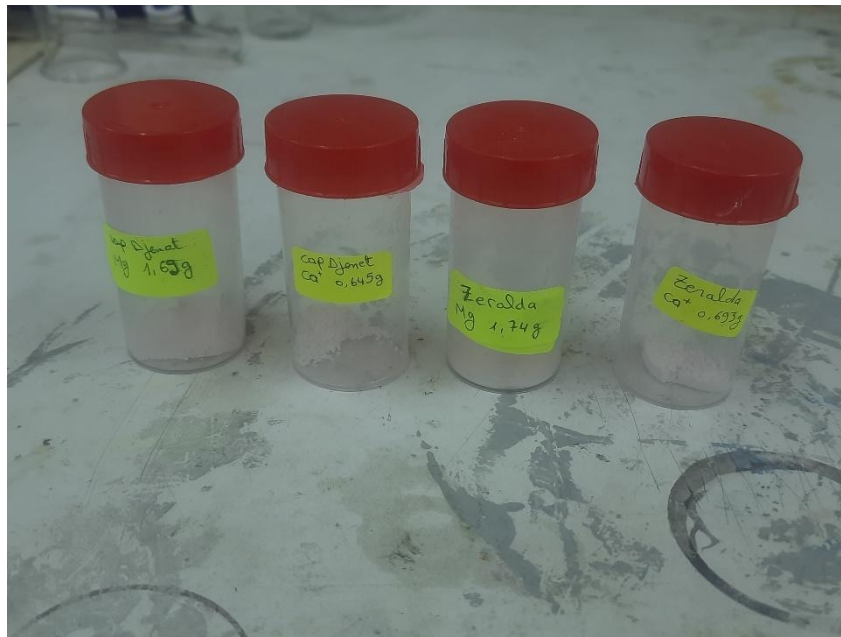


Figure Annexes B 6 : Échantillons de précipitation d'hydroxyde de magnésium et de carbonate de calcium

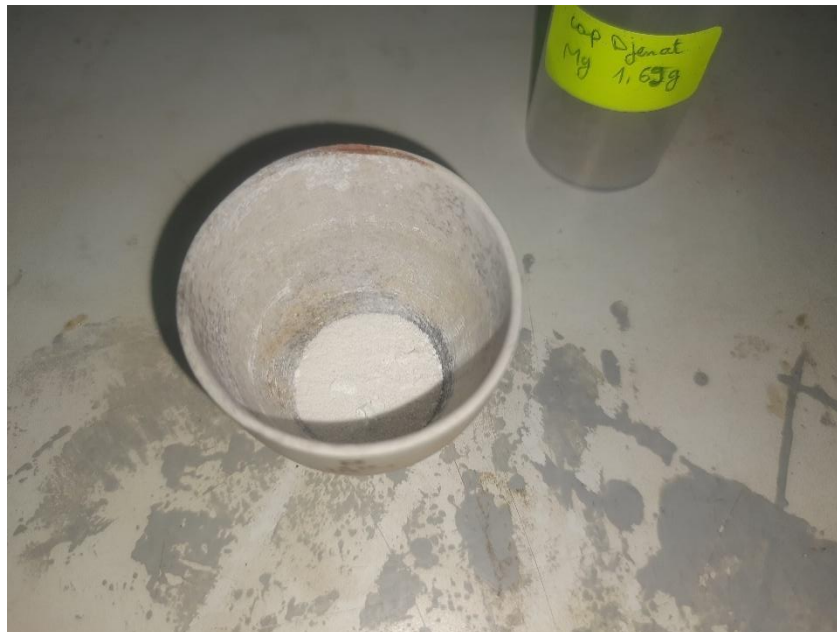


Figure Annexes B 6 : Hydroxyde de magnésium précipité



Figure Annexes B 7 : Carbonate de calcium précipité

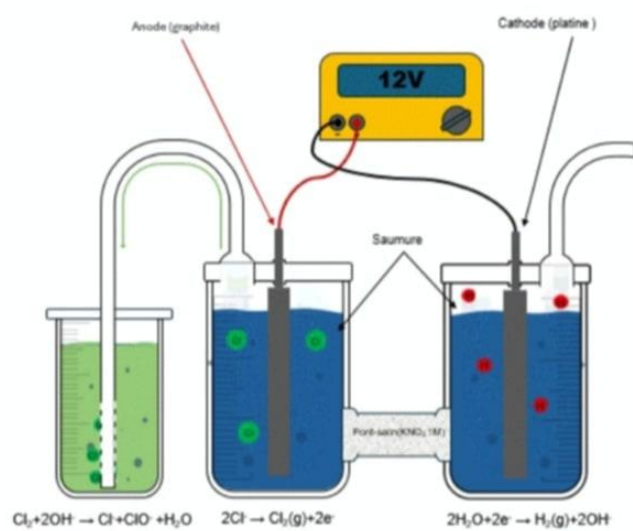


Figure Annexes B 8 : Schéma de la cellule de production de l'eau de javel



Figure Annexes B 9 : Lecture de jenway flame photometer PFP 7

Références bibliographiques

- [1] Boughrara, A., & Bensmail, S. (2018). *Water scarcity and desalination in Algeria: Current situation and future prospects*. Desalination and Water Treatment, 114, 13–19.
- [2] Jones, E., Qadir, M., van Vliet, M. T. H., Smakhtin, V., & Kang, S. M. (2019). *The state of desalination and brine production: A global outlook*. Science of the Total Environment, 657, 1343–1356.
- [3] Plan Bleu. (2024). *Dessalement en Méditerranée : des mesures pour atténuer les risques*. PNUE/PAM.
- [4] ChemEurope. (2025). *Comment exploiter le potentiel de la valorisation de la saumure*
- [5] ONU, Rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau, 2023.
- [6] Curto, P. et al., "Seawater Desalination Technologies", Applied Sciences, 2021.
- [7] PNEU, Impact environnemental des rejets de dessalement, 2022.
- [8] Ministère des Ressources en Eau, Algérie, Stratégie nationale de l'eau, 2023.
- [9] Ghaffour, N. et al., "Seawater Reverse Osmosis: Current Status and Future Trends", *Desalination*, 2020.
- [10] Elimelech, M. & Phillip, W. A., "The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment", *Science*, 2011, 18;333(6043):712–7. (Chap. X, pp. Y–Z)
- [11] American Membrane Technology Association (AMTA). *Reverse Osmosis Membrane Separation*. Consulté en 2025
- [12] Strathmann, H. (2010). *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*. Desalination, 264(3), 268–288.
- [13] Xu, T. (2005). *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*. Journal of Membrane Science, 263(1–2), 1–29.
- [14] Güler, E., McGovern, R. K., & Schneider, M. (2006). *Electrodialysis performance for brackish water treatment: Effects of operating conditions on water recovery and energy consumption*. Journal of Membrane Science, 279(1–2), 446–458.
- [15] Xu, T., & Li, Z. (2015). *Recent advances in electrodialysis technology and applications*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 90(5), 703–711.
- [16] El-Dessouky, H., & Ettouney, H. (2002). *Fundamentals of Salt Water Desalination*. Elsevier.
- [17] Ghaffour N, Missimer TM, Amy GL. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*. 2013 Jan;309:197–207.
- [18] ONU. (2020). *World Water Development Report 2020: Water and Climate Change*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO).
- [19] Ministère des Ressources en Eau, Algérie. (2019). *Programme National de Dessalement de l'Eau de Mer : Bilan et Perspectives*. Alger.
- [20] ENSSM al Oran (2014). *Fiche technique des nouvelles stations de dessalement : cas de Mostaganem et Chatt el Hilal*.
- [21] Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH). (2020). *Rapport sur la disponibilité et la gestion durable des ressources en eau en Algérie*. Alger, pp. 30–35.
- [22] Ghaffour, N., Missimer, T. M., & Amy, G. L. (2014). Environmental impact and remediation technologies for brine disposal. *Desalination*, 336, 3–21.
- [23] Lattemann S, Höpner T. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*. 2008 Feb 15;220(1–3):1–15.
- [24] Panagopoulos, A. (2020). Évaluation technico-économique des systèmes de dessalement sans rejet liquide. *Journal of Cleaner Production*. 2022 Jul;125:105356.
- [25] Plan Bleu juin 2024. Dessalement en Méditerranée : Des mesures pour atténuer les risques et impacts environnementaux (Rapport n°46). Plan Bleu.

Références bibliographiques

- [26] Panagopoulos A. Brine management from desalination plants: A review of existing methods and emerging technologies. **Desalination**. 2022 Jul;535:115926.
- [28] Semiat R. Energy issues in desalination processes. **Environ Sci Technol**. 2008 Mar 1;42(22):8193–201.
- [29] Xu P, Drewes JE, Cath TY. Integrated membrane systems for wastewater treatment and reuse. **Environ Prog**. 2010 Mar;29(2):280–90.
- [30] Millero FJ, Feistel R, Wright DG, McDougall TJ. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Res Part I Oceanogr Res Pap*. 2008 Jul;55(1):50–72.
- [31] Shatat M, Reddy KR, Ettouney HM. Sustainability of desalination: Life cycle assessment approach. *Desalination*. 2011 Nov;284:34–45.
- [32] Ahmed M, Shayya WH, Hoey D, Mahendran A, Morris R, Al-Handaly J. Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants. *Desalination*. 2000 Sep 1;130(2):155–68.
- [33] Ahmed M, Arakel A, Hoey D, Thumarukudy M, Goosen MF, Hilal N. Brine management in desalination industry: From waste to resource. *Desalination*. 2021 Jun 1;517:115170.
- [34] Qasim M, Badrelzaman M, Darwish NN, Darwish NA, Hilal N. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*. 2019 Apr 1;459:59–104.
- [35] Gestion/valorisation décarbonée et circulaire des saumures pour la récupération de l'eau et des ressources précieuses grâce à des stratégies de rejets liquides minimaux/nuls (MLD/ZLD) 2022, Journal of Environmental Management
- [36] Panagopoulos A., Haralambous K. J., Loizidou M. (2019). Desalination Brine Disposal Methods and Treatment Technologies - A Review. *Sci. Total Environ*. 693, 133545. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.351
- [37] Hashim A., Hajjaj M. (2005). Impact des effluents des usines de dessalement sur l'intégrité de l'eau de mer, avec le golfe Persique en perspective. *Desalination* 182, p. 373–393. doi : 10.1016/j.desal.2005.04.020
- [38] Jones E., Qadir M., van Vliet M. T. H., Smakhtin V., Kang S. (2019). État du dessalement et de la production de saumure : perspectives mondiales. *Sci. Total Environ*. 657, 1343–1356. doi : 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076
- [39] Missimer T. M., Maliva R. G. (2018). Problèmes environnementaux liés au dessalement de l'eau de mer par osmose inverse : prises d'eau et rejets. *Desalination* 434, 198–215. doi : 10.1016/j.desal.2017.07.012
- [40] Dupavillon J. L., Gillanders B. M. (2009). Impacts du dessalement de l'eau de mer sur la seiche géante australienne *Sepia Apama* dans le golfe Spencer supérieur, Australie-Méridionale. *Mar. Environ. Res*. 67, 207–218. doi : 10.1016/j.marenvres.2009.02.002
- [41] Dehwah A. H. A., Missimer T. M. (2016). Systèmes de captage souterrain : un choix écologique pour améliorer la qualité de l'eau d'alimentation des usines de dessalement SWRO, Djeddah, Arabie saoudite. *Water Res*. 88, 216–224. doi : 10.1016/j.watres.2015.10.011
- [42] Panagopoulos A, Haralambous K-J. Environmental impacts of desalination and brine treatment – Challenges and mitigation measures. *Sci Total Environ*. 2022 Jul 15;831:154768.
- [43] Frank H, et al. Characteristics of Desalination Brine and Its Impacts on Marine Environments. *Front Mar Sci*. 2022;9:845113.
- [44] Ahmad N., Baddour R. E. (2014). Examen des sources, des effets, des méthodes d'élimination et de la réglementation des saumures dans les milieux marins. *OceanCoast.Manage*. 87, 1–7. doi : 10.1016/j.ocecoaman.2013.10.020
- [45] Mavukkandy M. O., Chabib C. M., Mustafa I., Al Ghaferi A., AlMarzooqi F. (2019). Gestion de la saumure dans l'industrie du dessalement : des déchets à la production de ressources. *Desalination* 472, 114187. doi : 10.1016/j.desal.2019.114187
- [46] Fernández-Torquemada Y, Sánchez-Lizaso JL. Effects of brine discharge from desalination plants on marine benthic communities. *Desalination*. 2005;182(1–3):395–402.
- [47] Roberts, D. A., Johnston, E. L. et Knott, N. A. (2010). Impacts des rejets des usines de dessalement sur le milieu marin : revue critique des études publiées. *Water Research*, 44(18), 5117–5128.

Références bibliographiques

- [48] Einav, R., Harussi, K., et Perry, D. (2003). L'empreinte des procédés de dessalement sur l'environnement. *Desalination*, 152(1–3), 141–154.
- [49] Del Rosario, G. (2011). Impact environnemental de l'élimination de la saumure sur les organismes marins. Actes du Congrès mondial de l'Association internationale de dessalement, Perth, Australie.
- [50] UNESCO et PNUE. (2020). Le dessalement de l'eau de mer : une solution ou une menace à la pénurie d'eau ? Paris : UNESCO.
- [51] WWF. (2019). Impacts du dessalement sur les écosystèmes marins. Gland, Suisse : WWF International.
- [52] Remaili T. M., Simpson S. L., Bennett W. W., King J. J., Mosley L. M., Welsh D. T., et al. (2018). Récupération naturelle assistée des sédiments hypersalins : seuils de salinité pour l'établissement d'une communauté d'organismes bioturbateurs. *Environ. Sci. Process. Impacts* 20, 1244–1253. doi : 10.1039/c8em00092a
- [53] Iso S., Suizu S., Maejima A. (1994). Effet létal des solutions hypertoniques et prévention des organismes marins en relation avec la saumure rejetée par une usine de destination. *Desalination* 97, 389–399. doi : 10.1016/0011-9164(94)00102-2
- [54] Kupsco A., Sikder R., Schlenk D. (2017). Toxicité développementale comparative de la saumure de dessalement et de l'eau salée à dominante sulfate chez un poisson euryhalin. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 72, 294–302. doi : 10.1007/s00244-016-0354-9
- [55] Voorhees J. P., Phillips B. M., Anderson B. S., Siegler K., Katz S., Jennings L., et al. (2013). Seuils de toxicité par hypersalinité pour neuf protocoles d'essais de toxicité du California Ocean Plan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 65, 665–670. doi : 10.1007/s00244-013-9931-3
- [56] Del-Pilar-Ruso Y., la Ossa Carretero J. A. D., Casaldueiro F. G., Lizaso J. L. S. (2007). Changements spatiaux et temporels dans les communautés d'endofaune habitant les fonds meubles affectés par les rejets de saumure. *Mars Environ. Rés.* 64, 492-503. doi: 10.1016/j.marenvres.2007.04.003
- [57] Gacia E., Invers O., Manzanera M., Ballesteros E., Romero J. (2007). Impact de la saumure d'une usine de dessalement sur une prairie de posidonies océaniques peu profondes. *Estuaire. Côte. Shelf Sci.* 72, 579–590. doi : 10.1016/j.ecss.2006.11.021
- [58] Sánchez-Lizaso J.L., Romero J., Ruiz J., Gacia E., Buceta J.L., Invers O. et al. (2008). Tolérance à la salinité des herbiers marins méditerranéens *Posidonia Oceanica* : recommandations pour minimiser l'impact des rejets de saumure des usines de dessalement. *Dessalement* 221, 602-607. doi: 10.1016/j.desal.2007.01.119
- [59] Cambridge M. L., Zavala-Perez A., Cawthray G. R., Mondon J., Kendrick G. A. (2017). Effets d'une salinité élevée due à la saumure de dessalement sur la croissance, la photosynthèse, les relations hydriques et les concentrations en osmolytes des herbiers marins *Posidonia australis*. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 252–260. doi : 10.1016/j.marpolbul.2016.11.066
- [60] Belkin N., Rahav E., Elifantz H., Kress N., Berman-Frank I. (2015). L'augmentation de la salinité, indicateur indirect des rejets de dessalement de l'eau de mer, impacte les communautés microbiennes côtières de la Méditerranée orientale. *Environ. Microbiol.* 17, 4105–4120. doi : 10.1111/1462-2920.12979
- [61] Hosseini H., Saadaoui I., Moheimani N., Al Saidi M., Al Jamali F., Al Jabri H., et al. (2021). Santé marine du golfe Persique : facteurs de pollution et approches d'évaluation axées sur les activités de dessalement. *Mar. Pollut. Bull.* 164 p. 112085. doi : 10.1016/j.marpolbul.2021.112085
- [62] Yoon S. J., Park G. S. (2011). Effets écotoxicologiques du rejet de saumure sur la communauté marine par dessalement de l'eau de mer. *Desalin. Water Treat.* 33, 240–247. doi : 10.5004/dwt.2011.2644
- [63] Drami D., Yacobi Y. Z., Stambler N., Kress N. (2011). Qualité de l'eau de mer et communautés microbiennes à l'émissaire marin d'une usine de dessalement. Étude de terrain sur la côte méditerranéenne israélienne. *Water Res.* 45, 5449–5462. doi : 10.1016/j.watres.2011.08.005
- [64] Khan, N. A., Kabir, M. H. et Zubair, M. (2020). Récupération de minéraux précieux à partir de la saumure de dessalement : une étude approfondie. *Desalination*, 479, 114323.
- [65] Jones, M. B., et Greenway, H. (2019). Halophytes et salinité : tolérance, exploitation et remédiation. *Plant and Soil*, 454, 1–15.

Références bibliographiques

[67] Bello, A. S., Zouari, N., Da'ana, D. A., Hahladakis, J. N., and Al-Ghouti, M. A. (2021). An Overview of Brine Management: Emerging Desalination Technologies, Life Cycle Assessment, and Metal Recovery Methodologies. J.Env. Manage.. 288, 112358. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112358

Références des modes opératoires

- Calcium (Ca^{2+}) : Norme ISO 7980, Water quality — Determination of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Magnésium (Mg^{2+}) : Norme ISO 7980, Water quality — Determination of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Dureté totale : Norme ISO 6059, Water quality — Determination of the sum of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Sodium (Na^{+}) : Norme ISO 9964-3, Water quality — Determination of sodium — Method using flame emission spectrometry. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Potassium (K^{+}) : Norme ISO 9964-2, Water quality — Determination of potassium — Method using flame emission spectrometry. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Lithium (Li^{+}) : Méthode adaptée de la Norme ISO 9964 — Flame emission spectrometry. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Chlorures (Cl^{-}) : Norme ISO 9297, Water quality — Determination of chloride — Silver nitrate titration method (Mohr method). Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Sulfates (SO_4^{2-}) : Norme ISO 9280, Water quality — Determination of sulfate — Gravimetric method by precipitation with barium chloride. Disponible sur : <https://standards.iteh.ai>
- Chlore actif (NaClO) : Norme ASTM D2022, Standard Test Methods for pH and Active Chlorine in Liquid Chlorine Bleaches. Disponible sur : <https://www.astm.org>
- précipitation du magnésium : Méthode développée par l'auteur.
- précipitation du calcium : Méthode développée par l'auteur.
- Production de l'eau de Javel : Méthode développée par l'auteur.