

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

École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales

& de Génie des Procédés (BIOGEP)

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :
M^{lle} LAMRANI Rym Doudja

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE
L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

**Récupération des sulfates d'ammonium issus d'un rejet
de production de sérum par électrodialyse**

Soutenu le : 03/07/2011 devant le jury suivant :

Président :	Mr. N. MAMERI	Professeur à l'ENP
Examinatrice:	M^{me}. N.ABDI	Professeur à l'ENP
Promoteur :	Mr. H. GRIB	Maître de conférences à l'ENP
Co-promoteur :	M^{lle}. L. BENSADALLAH	Maitre-assistante à l'Université de Boumerdes
Invité:	Mr. M. BAHLOUL	Doctorant à l'ENP

PROMOTION 2010/2011

ENP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger

Dédicace

A mes Parents et grands-parents

A mes frères

A ma belle sœur Mina

A mes tentes, oncles et cousins

A mes copines Nissa, Imene et Ilhem

A toutes les personnes chères à mon cœur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP) et a été effectué sous la direction de Monsieur LOUNICI H., professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur GRIB H., maître de conférences à l'ENP et directeur de thèse qui m'a encadré et a suivi de près le travail, sans oublier tous ses précieux encouragements.

Je remercie Mlle BENSADALLAH L., Maître Assistante à l'Université de Boumerdes, et co-promoteur de thèse qui m'a encouragé et soutenu tout au long de ce travail.

Monsieur MAMERI N., Professeur à l'ENP me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je suis également très honorée de compter parmi les membres du jury madame ABDI N., professeur à l'ENP, qu'elle trouve ici mes profonds remerciements.

Je remercie également monsieur BAHLOUL M., d'avoir accepté de compter parmi les membres du jury.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Enfin je ne remercierais jamais assez, mes très chers parents qui ont tous fait pour en arriver là.

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	v
Introduction générale	01
Chapitre 1 : Généralités	
I-1- Scorpionisme et production de sérums antivenimeux.....	02
I-1-1-Présentation du scorpion.....	02
I-1-2-Envenimations scorpioniques	02
I-1-3-Traitement de l'envenimation.....	02
I-1-3-1-Principe de la sérothérapie.....	03
I-1-3-2-Sérums antivenimeux.....	03
I-1-4-Production de sérum antiscorpionique purifié.....	03
I-2-Rejet issu de la production de sérum purifié.....	04
I-2-1-Quantité annuelle de rejet issu de la production de SAS.....	04
I-2-2-Conséquences environnementale.....	05
I-2-2-1-Pollution par l'ammonium.....	05
I-2-2-2-Pollution par les sulfates.....	05
I-2-3-Valorisation du rejet issu de la production de SAS.....	06
I-2-3-1-Principaux domaines d'utilisation des sulfates d'ammonium.....	06
I-2-3-2-Choix du procédé de valorisation.....	07
I-2-3-3-Valorisation d'effluents par des technologies propres.....	07
Chapitre II : Techniques membranaires	
II-1-Présentation des procédés membranaires.....	08
II-1-1-Procédés membranaires à gradient de pression.....	08
II-1-1-1-Filtration membranaire.....	08
II-1-1-2-Osmose inverse.....	09
II-1-2-Procédés membranaires à gradient de concentration.....	11
II-1-3-Procédés électro-membranaires.....	11
II-2-Domains d'application des techniques membranaires.....	11

Chapitre III : Electrodialyse

III-1-Définition.....	12
III-2-Principe de l'électrodialyse.....	12
III-3-les membranes d'électrodialyse.....	13
III-3-1-Types de membranes échangeuses d'ions.....	15
III-3-2-Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.....	16
III-4-Limites de l'électrodialyse.....	17
III-4-1-Polarisation primaire.....	17
III-4-2-Polarisation secondaire.....	18
III-5-Rendement faradique.....	19
III-6-Transport d'eau à travers les membranes.....	20
III-7-Domains d'application de l'électrodialyse.....	20

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV-1-Matériels et méthodes.....	21
IV-1-1-Dispositif expérimental.....	21
IV-1-2-Produits utilisés.....	23
IV-1-3-Méthodes d'analyse.....	23
IV-2-Résultats et discussions.....	23
IV-2-1-Détermination du courant limite.....	23
IV-2-2-Optimisation des paramètres d'électrodialyse.....	24
a- Optimisation de la concentration initiale dans le compartiment concentrât.....	24
b- Optimisation de l'intensité de courant.....	27
c- Optimisation de la concentration initiale dans le compartiment diluât.....	31
IV-2-3-Etude de l'influence des autres ions.....	34
a- Influence des ions chlorures.....	34
b- Influence des ions sodium.....	36
IV-2-4-Application sur un rejet réel.....	37

Conclusion générale.....	41
---------------------------------	-----------

Références bibliographiques.....	42
---	-----------

Annexe

Liste des abréviations :

- A** : ampère
- C** : Compartiment concentrât.
- D** : Compartiment diluât.
- E** : Compartiment électrode.
- I** : intensité de courant.
- I_{lim}** : Courant limite.
- MEA** : membrane échangeuse d'anions
- MEC** : membrane échangeuse de cations.
- MEI** : membrane échangeuse d'ions
- SAS** : sérum antiscorpionique.
- U** : potentiel
- UF** : ultrafiltration

Liste des figures :

Figure n°1 : Schéma opératoire simplifié d'une installation de filtration.....	8
Figure n°2 : Osmose et osmose inverse.....	10
Figure n°3 : situation des techniques de séparation par membrane en fonction de la taille des particules retenues.....	10
Figure n°4 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.....	13
Figure n°5 : Représentation schématique du fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.....	14
Figure n°6 : Courbe Intensité/Potentiel.....	18
Figure n°7 : Vue éclatée du pilote de laboratoire P1.....	21
Figure n°8 : Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse.....	22
Figure n°9 : Détermination du courant limite.....	23
Figure n°10 : Evolution de la concentration en SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales dans le concentrât.....	24
Figure n°11 : Evolution de la concentration en NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales dans le concentrât.....	25
Figure n°12 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales dans le concentrât.....	25
Figure n°13 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales dans le concentrât.....	26
Figure n°14 : Evolution du potentiel en fonction du temps pour trois concentrations initiales différentes, dans le compartiment concentrât.....	26
Figure n°15 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.....	28

Figure n°16 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.....	28
Figure n°17 : Evolution de la concentration en ions NH_4^- dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.....	29
Figure n°18 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.....	29
Figure n°19 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentrât, en fonction des intensités de courant, pour trois temps différents.....	30
Figure n°20 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	31
Figure n°21 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	31
Figure n°22 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	32
Figure n°23 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	32
Figure n°24 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentrât, en fonction des concentrations initiales du compartiment diluât, pour trois temps différents.....	33
Figure n°25 : comparaison d'une déminéralisation des ions sulfates, avec et sans chlorures.....	34
Figure n°26 : Evolution de la concentration des ions sulfates et chlorures en fonction du temps, dans le compartiment diluât.....	35
Figure n°27 : Concentration des ions sulfates, avec et sans chlorure.....	35
Figure n°28 : Evolution de la concentration en ions ammonium, avec et sans sodium.....	36

Figure n°29 : Evolution de la conductivité en fonction du temps, dans les
compartiments concentrât et diluât.....38

Figure n°30 : Evolution de la concentration en ions sulfate au cours de la
déminéralisation du rejet.....39

Figure n°31 : Evolution du volume dans le compartiment concentrât en fonction du temps..40

Liste des tableaux :

Tableau n°1 : caractéristiques d'un rejet issu de la production de sérum antiscorpionique.....	4
Tableau n°2 : Principaux groupements fonctionnels fixés dans les MEI.....	14
Tableau n°3 : matériels utilisés.....	22
Tableau n°4 : caractéristiques du rejet après UF.....	37

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Les problèmes de l'environnement, longtemps ignorés par les états, n'ont cessé cependant d'être soulevés par les scientifiques qui luttent pour limiter les agressions de l'homme contre la nature.

Les sociétés développées ont alors pris progressivement conscience des impacts immédiats ou différés que les activités humaines, au sens le plus large, exercent sur la qualité de l'environnement.

Le traitement des effluents industriels représente actuellement une préoccupation environnementale majeure. Les industries rejettent des volumes d'effluents de plus en plus importants. Quel que soit le secteur d'activité, la rigueur croissante des législations sur le rejet des effluents oblige les industriels à traiter leurs effluents, de plus, les techniques élaborées pour le traitement doivent, dans le cadre du développement durable, permettre la réutilisation ou la valorisation de certains sous-produits.

En Algérie, la production de sérum antiscorpionique est assez importante, vu le taux élevé d'envenimations scorpioniques [1]. L'effluent engendré par cette production est riche en sels en particulier en sulfates d'ammonium.

L'objectif de ce travail est de tenter de récupérer ces sels. Ces derniers étant des substances dissoutes, nous avons opté pour des techniques électromembranaires. Les enjeux de ce type de procédé sont à la fois économiques et écologiques. [2]

Le présent document comporte quatre chapitres :

- Le 1^{er} chapitre présente des généralités sur le sérum antiscorpionique, sa production ainsi que le rejet issu de cette dernière.
- Dans le 2nd chapitre, nous allons présenter les différents procédés membranaires.
- Le 3^{ème} chapitre est consacré à l'électrodialyse, procédé utilisé dans ce travail.
- Le 4^{ème} chapitre est la partie expérimentale, dont la 1^{ère} partie est consacré à l'optimisation des différents paramètres expérimentaux, tandis que la 2nd partie consiste à faire une application sur un rejet réel.

Chapitre I :

Généralités

I-1- Scorpionisme et production de sérums antivenimeux :

Les piqûres de scorpion sont dans un certain nombre de pays, un accident fréquemment rencontré, et un risque grave. En effet, on compte plus de 40.000 décès enregistrés chaque année dans le monde. Sa fréquence et la mortalité qui lui est rattachée en font un problème de santé publique dans de nombreux pays d'Afrique du nord, en Inde, au Moyen Orient ainsi qu'en Amérique du sud et Amérique centrale. [3]

L'immunothérapie reste le seul traitement spécifique de ce type d'envenimation. Cette thérapie n'est efficace que si elle est entreprise dans des délais rapides, et une posologie adéquate d'un immuno-sérum hautement neutralisant. [4]

I-1-1- Présentation du scorpion :

Le scorpion est considéré comme le plus vieil animal au monde (400 millions d'années) occupant les milieux arides, humides et montagneux. [5]

Il s'agit d'un animal nocturne, actif en été, se nourrissant de proies fraîchement tuées ou vivantes, résistant aux agressions thermiques, au jeûne pouvant rester 1 an sans manger, à la déshydratation, à l'asphyxie, aux infections microbiennes et même aux irradiations. [6]

Les espèces dangereuses se trouvent uniquement en zone tropicale ou sub-tropicale. Il existe deux familles de scorpions, les *Buthoides* et les *Chactoides*. Les plus dangereux pour l'homme appartiennent pour la plupart au groupe des *Buthoides*. Parmi les plus mortels, on retrouve, en Afrique du nord, l'*Androctonus australis* (Algérie, Tunisie, Libye), *Androctonus mauretanicus* et *Buthotus franzwerneri* (Maroc).[7]

I-1-2- Envenimations scorpioniques :

Les venins de scorpions sont des mélanges complexes de protéines, chacune possédant une action biologique très spécifique. Les toxines de scorpions sont essentiellement des neurotoxines qui perturbent la conduction de messages nerveux. [8]

Ces envenimations induisent dans la plupart des cas, des perturbations au niveau des systèmes nerveux, cardiovasculaire et respiratoire. L'œdème pulmonaire est souvent l'altération observée, celle-ci représente la principale cause d'amputation ou de décès lors d'une telle envenimation. [4]

I-1-3- Traitement de l'envenimation :

La sérothérapie, ou immunothérapie passive, est à l'heure actuelle le seul traitement spécifique. Le sérum antiscorpionique (SAS) permet de neutraliser la toxine libre dans le sang, il doit être administré dès les premières minutes qui suivent l'envenimation [7].

Néanmoins, Au vu de certains effets et signes cliniques observés après envenimation, cette thérapie doit obligatoirement être associée à un traitement symptomatique. [4]

I-1-3-1- Principe de la sérothérapie :

Le principe de la sérothérapie a été formulé il y'a plus d'un siècle, et depuis, beaucoup de progrès ont eu lieu.

Elle consiste à l'utilisation de sérums sanguins d'animaux hyperimmunisés. En effet, l'injection aux animaux, dans des conditions déterminées, d'une toxine suscite l'apparition d'anticorps dans leurs sangs, c'est à partir de ce dernier que le sérum thérapeutique est préparé. [9]

I-1-3-2- Sérums antivenimeux :

Le sérum sanguin est la partie liquide surnageant après la coagulation du sang, de couleur jaune et d'environ 2,2 fois plus visqueux que l'eau. Il est de composition complexe, contenant entre-autres, de l'eau (92%), des protéines (75 g/L), des substances organiques non protéiques (azotées, glucidiques et lipidiques) et des constituants minéraux. [10,11]

Le sérum antivenimeux est un sérum sanguin riche en anticorps spécifiques ou immunoglobulines, qui reconnaissent l'antigène et permettent l'activation des macrophages entraînant la destruction de l'antigène.

Bien qu'à l'origine, c'est le sérum brut qui fut utilisé pour la thérapie, il a subit pendant de nombreuses années, plusieurs étapes de purification afin de réduire les réactions anaphylactiques. [12]

I-1-4- Production de sérum antiscorpionique purifié : [4]

Le sérum antiscorpionique purifié étudié, est produit à partir de venin de *Androctonus australis Hector*. Il est obtenu par injections répétées d'antigènes chez l'animal afin de créer une immunisation active avec sécrétion d'anticorps protecteurs chez celui-ci.

En général, c'est le cheval qui est utilisé, du fait de la quantité importante de sérum que l'on peut recueillir, ainsi que pour sa haute résistance au venin comparé aux autres animaux.

Les chevaux sont ensuite ponctionnés et le sérum contenant les anticorps antitoxiques est séparé par coagulation du sang, il doit alors subir une série de traitements physiques et chimiques (purification) basée sur une double précipitation par des sels d'ammonium et une pepsination.

Après élimination des éléments cellulaires par centrifugation, les protéines non-immunes ainsi que les immunoglobulines non spécifiques, sont éliminées par précipitation avec du sulfate d'ammonium.

Les objectifs recherchés à travers cette purification du sérum sont doubles :

- . Réduire les risques de sensibilisation induits par immunoglobulines équine.
- . Augmenter l'activité neutralisante du sérum.

I-2- Rejet issu de la production de sérum purifié :

Comme tout autre secteur de production, la production de SAS génère une quantité plus ou moins importante d'effluents et de déchets divers.

Ces rejets, peuvent avoir des impacts colossaux sur les différents milieux récepteurs. Pour palier à ces problèmes de pollution du milieu environnemental, et réduire ainsi l'effet engendrée par ces effluents, un traitement de ces derniers s'impose.

I-2-1- Quantité annuelle de rejet issu de la production de SAS :

La quantité de SAS purifiée produite à partir de 60L de sérum sanguin brute est estimée à environ 4L. Selon le rapport d'activité de l'institut pasteur d'Alger [4], la quantité de SAS purifiée produite annuelle est :

Ampoules de 10mL mises sur le marché : 50.000

Volume envoyé en répartition : 500L

Soit environs 1000L de sérum purifié. On en déduit alors la quantité de rejet générée à 14.000L. Cette quantité est importante du point de vue pollution. Les caractéristiques de ce rejet sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau n°1 : caractéristiques d'un rejet issu de la production de sérum antiscorpionique

	Teneurs (g/L)
SO ₄ ²⁻	170
NH ₄ ⁺	150
Cl ⁻	2,5
Na ⁺	1,6
K ⁺	0,8
Ca ²⁺	5
Protéines	0,01
pH	6,74

I-2-2- Conséquences environnementales :

On remarque que les teneurs en ions sulfate et ammonium sont assez importantes, ces substances engendrent une pollution azotée et soufrée dont les principales conséquences sont les suivantes :

I-2-2-1- Pollution par l'ammonium :

La pollution par les ions ammonium représente la forme inorganique de la pollution azotée. Ces ions sont l'un des sels nutritifs les plus utilisés en agriculture moderne et en industrie alimentaire. Présentes en excès dans la nature, ces substances provoquent de sérieux problèmes environnementaux.

En effet, cet excès se manifeste par une formation importante d'algues dans l'hydrosphère. Ce phénomène appelé eutrophisation, conduit à une augmentation de la charge naturelle de l'écosystème en matière organique à dégrader. La décomposition des algues par les bactéries consommatrices d'oxygène engendre une diminution du taux d'oxygène dans l'eau, puis à l'asphyxie des organismes aquatiques [13,14]

L'eutrophisation entraîne également les nuisances suivantes : [15]

- Détérioration de la qualité de l'eau avec déstabilisation des chaînes trophiques.
- Diminution de la valeur commerciale de l'aquaculture et de la pêche.
- Toxicité et risques chroniques ou intermittents pour la santé.
- Diminution de la valeur esthétique et récréative des eaux affectées.

Aussi, les ions ammonium sont en équilibre avec l'ammoniac, l'augmentation du pH ou de la température provoque leur transformation en NH_3 qui est très toxique. Ce dernier est oxydé par des bactéries en nitrate et nitrite qui sont également toxiques. La volatilisation de NH_3 contribue à un transfert de l'azote contenu dans les effluents vers l'atmosphère. Ce qui entraîne des conséquences potentielles variées sur la santé humaine et sur les écosystèmes (acidification)

La présence de l'ammonium dans les eaux peut également engendrer d'autres inconvénients comme la corrosion des conduites, la diminution de l'efficacité du traitement de désinfection au chlore et le développement de microorganismes. [15]

I-2-2-2- Pollution par les sulfates :

Les sulfates sont classés comme étant l'une des menaces majeures pour la durabilité des matériaux à base de ciment. Lorsque le béton est en contact avec des sels contenant des sulfates, des interactions entre la phase solide et les sulfates en solution se produisent, conduisant à des réactions chimiques dans le matériau, ce qui peut conduire, à la dégradation des installations (stations d'épurations...). [16]

La présence de fortes concentrations en sulfates dans l'eau provoque la formation de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) qui diminue la possibilité d'utilisations de cette eau des les processus industrielles. [17]

Des études ont également montré que dans certains contextes météorologiques, les ions sulfates solubles dans l'eau, peuvent se retrouver dans l'atmosphère et vice vers ça, et former par la suite des pluies acides. [18]

De plus, ces ions peuvent migrer à travers le sol et contaminer les nappes phréatiques, l'eau hypersulfatée présente un goût inacceptable et sa consommation provoque des diarrhées. [17]

I-2-3- Valorisation du rejet issu de la production de SAS :

Dans le cadre du développement durable et du recyclage, il est intéressant de valoriser cet effluent pour le transformer en un produit à valeur ajoutée, par la récupération de la fraction saline essentiellement les sulfate d'ammonium, afin qu'elle puisse être réutilisée.

I-2-3-1-Principaux domaines d'utilisation des sulfates d'ammonium :

a- Précipitation des protéines par le sulfate d'ammonium :

Beaucoup de protéines, peuvent être purifiées par précipitation au sulfate d'ammonium concentré, il s'agit d'une solution saturée à 100% obtenue en dissolvant environs 800g de sulfate d'ammonium dans un litre d'eau distillée à 20°C, et en ajustant le pH de cette solution à 7,5.[19]

La solution de sulfate d'ammonium est ajoutée, à la suspension de protéines, d'abord en quantité suffisante pour porter sa concentration à un niveau juste inférieur à celui qui précipitera la protéine désirée. Les contaminants précipités seront alors enlevés. Une seconde précipitation qui concernera la protéine recherchée sera effectuée en ajoutant plus de sulfate d'ammonium. Les protéines précipitées sont par la suite recueillies. [20]

b- Agriculture :

Bon nombre de composés ammoniacaux sont importants dans l'agriculture, en particulier comme engrais. Dans certain cas, il est plus commode d'employer un engrais solide tel que le sulfate d'ammonium, plutôt que des solutions d'ammoniac qui sont très toxiques.

Le sulfate d'ammonium est l'engrais solide le plus important utilisé dans le monde. Sa production annuelle dépasse, aux Etats-Unis, par exemple, les 2 millions de tonnes. [21]

I-2-3-2- Choix du procédé de valorisation :

Avant d'envisager l'utilisation d'un quelconque procédé de traitement ou de valorisation, il est nécessaire de connaître la nature exacte de la pollution (origine, toxicité, concentration, variabilité..), ainsi que le volume de rejet à traiter. En effet, chaque effluent industriel correspond à un cas particulier plus ou moins complexe. Un effluent peut être un mélange hétérogène, coloré et ou odorant, comprenant des matières en suspension (MES) insolubles, des liquides non miscibles à l'eau (huiles, graisses, hydrocarbures), des molécules solubles et ou produits biodégradable, et posant des problèmes par exemple de potentiel d'oxydoréduction, d'acidité ou de pathogénicité. [22]

Bien évidemment, les problèmes technologiques tels que la taille des infrastructures, la conception modulaire des installations et l'évolution technique vis-à-vis de la réglementation, ainsi que les contraintes économiques (frais d'investissement, coûts de la méthode, frais d'entretiens et de maintenance) sont également des facteurs importants dans le choix du procédé.

I-2-3-3- valorisation d'effluents par des technologies propres :

Les techniques employées pour le traitement d'effluents sont la floculation, les traitements chimiques et biologiques et les techniques à membranes. Certaines ne répondent pas au double objectif : dépollution et valorisation. La floculation génère des boues qui doivent être traitées à leur tour. Les traitements biologiques dégradent la matière, fermant la porte à la plupart des valorisations. Les traitements physico-chimiques sont susceptibles de générer des résidus toxiques encore plus difficiles à traiter que les effluents de départ.

Les procédés basés sur les séparations par membrane permettent de coupler dépollution et valorisation. Ils représentent un ensemble assez diversifié de techniques utilisées pour clarifier, purifier, concentrer, fractionner et séparer divers composants à partir d'un fluide. [23]

Chapitre II :

Techniques membranaire

II-1- Présentation des procédés membranaires :

Les opérations de séparation membranaire sont des opérations unitaires. Connues depuis fort longtemps, ces techniques ont suivi un développement industriel récent et très rapide.

Le but recherché lorsqu'on a recours à ce type de procédé, peut être de concentrer une solution, d'isoler ou de séparer un ou plusieurs constituants (particules, espèces ionique ou microorganismes en suspension) Pour ce faire, des membranes sélectives sont utilisées, qui sous l'effet d'une force, arrêtent ou laissent passer des substances entre les deux milieux qu'elles séparent. Cette force peut être un gradient de pression, un gradient de potentiel électrique ou un gradient de concentration. [24]

II-1-1- Procédés membranaires à gradient de pression :

II-1-1-1-Filtration membranaire :

Le principe de la filtration membranaire consiste à faire circuler un liquide parallèlement à une membrane. Sous l'effet de la pression, le liquide se sépare en deux phases, celle qui a traversé la membrane est appelée filtrat ou perméat, tandis que le liquide ne traversant pas la membrane est appelé concentrât ou retentat. [25]

Une installation de filtration membranaire comprend un réservoir d'alimentation, une membrane, une pompe d'alimentation haute pression, une pompe de circulation et deux manomètres situés respectivement à l'entrée et à la sortie du caisson membranaire. Le dispositif comprend souvent un échangeur thermique pour maintenir le liquide à la température désirée.

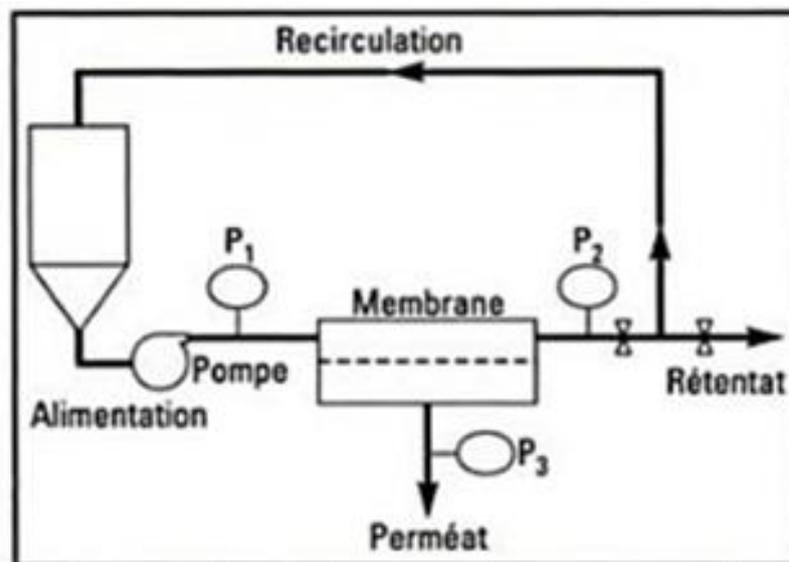


Figure n°1 : Schéma opératoire simplifié d'une installation de filtration.

Les techniques de filtration membranaire ont recours à des membranes de type poreuses. Les composés retenus sont sélectionnés sur une base stérique. C'est-à-dire en fonction de la taille des molécules qui les composent. Aux effets stériques peuvent s'ajouter des effets d'interaction électrostatique lorsque des membranes à petites tailles de pores sont utilisées. [24]

On distingue trois niveaux de filtration membranaire : [26]

- a. **la microfiltration** (MF) pour laquelle la taille des pores est de l'ordre du micromètre se situant généralement entre 0,1 à 10 μm . C'est un procédé de séparation solide-liquide qui permet la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenus par complexation, précipitation ou floculation.
- b. **l'ultrafiltration** (UF) se situe entre la microfiltration et la nanofiltration, avec une taille de pores variant de 0.001 à 0,1 μm . L'UF est une méthode de séparation soluté/solvant dite tangentielle.
- c. **la nanofiltration** (NF) où la taille de pores est de l'ordre du nanomètre (0.001 μm).

En filtration membranaire, le fluide circule généralement tangentiellement à la membrane, afin d'éviter l'accumulation de matière à la surface de la membrane.

II-1-1-2-Osmose inverse :

Rappelons d'abord le principe de l'osmose : soit un récipient divisé en deux compartiments séparés par une membrane sélective, l'un contient de l'eau pure, l'autre de l'eau salée. Il s'établit entre les deux parois de la membrane une différence de pression : l'eau pure diffuse alors vers l'eau salée et la dénivellation qui s'établit mesure la pression osmotique qui existe entre les deux parois de la membrane.

Si l'on maintient au-dessus de l'eau salée une pression supérieure à la pression osmotique, la diffusion a lieu en sens inverse, ce qui a pour effet d'extraire de l'eau pure de la solution salée, c'est le principe de l'osmose inverse. [27]

II-1-2- Procédés membranaires à gradient de concentration :

Lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une membrane semi-perméable, le soluté tend à diffuser à travers cette membrane dans le sens concentration élevée vers concentration faible.

Le procédé le plus répandu est connu sous le nom de 'dialyse', dont la principale utilisation est médicale (hémodialyse), son but étant de séparer des impuretés cristallines d'une suspension colloïdale (sang). [23]

II-1-3- Procédés électro-membranaires :

Les procédés électro-membranaires sont des procédés de séparation utilisant des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées, par apport d'énergie électrique.

Le procédé électro-membranaire le plus répandu industriellement est l'électrodialyse, Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique. [23]

II-2- Domaines d'application des techniques membranaires :

On retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des ovo-produits, des jus et concentrés de fruits et légumes, du traitement de l'eau, ainsi que dans les secteurs pharmaceutique, chimique, biotechnologique et de l'environnement. Elles sont en particulier aussi utilisées pour la potabilisation des eaux, les traitements des eaux usées et la valorisation de sous-produits. [24]

Chapitre III :

L'électrodialyse

III-1- Définition :

L'électrodialyse est un procédé membranaire de séparation électrochimique par lequel, des espèces ioniques sont transportées d'une solution à une autre en traversant une ou plusieurs membranes de perméabilité différente, sous l'action d'un champ électrique. [28]

III-2-Principe de l'électrodialyse : [29]

L'électrodialyse fait appel au champ électrique et à deux types de membranes échangeuses d'ions à savoir :

- Des membranes anioniques (perméables aux anions)
- Des membranes cationiques (perméables aux cations)

Ces membranes délimitent alternativement des compartiments de dilution «D» et de concentration «C». Sous l'effet du champ électrique appliqué, les cations migrent vers la cathode et sortent des compartiments «D» en traversant une membrane cationique mais ne peuvent quitter les compartiments «C» adjacents car ils sont bloqués par une membrane anionique.

Simultanément, les anions migrent vers l'anode et sortent des compartiments «D» en traversant une membrane anionique mais se retrouvent bloqués dans les compartiments «C» du fait de la présence d'une membrane cationique.

Il en résulte que les compartiments «D» s'appauvrissent en sel, ils sont nommés compartiment diluât tandis que les compartiments «C» s'enrichissent en sel, appelés ainsi compartiment saumure ou concentrât.

Aux deux extrémités du dispositif, se trouvent les électrodes qui permettent de faire passer le courant électrique. Seuls les compartiments en contact avec les électrodes sont contaminés par les produits d'électrolyse résultant du passage du courant. C'est la raison pour laquelle ces compartiments sont alimentés par un circuit de rinçage indépendant.

La figure n°4 représente le schéma général d'un électrodialyseur.

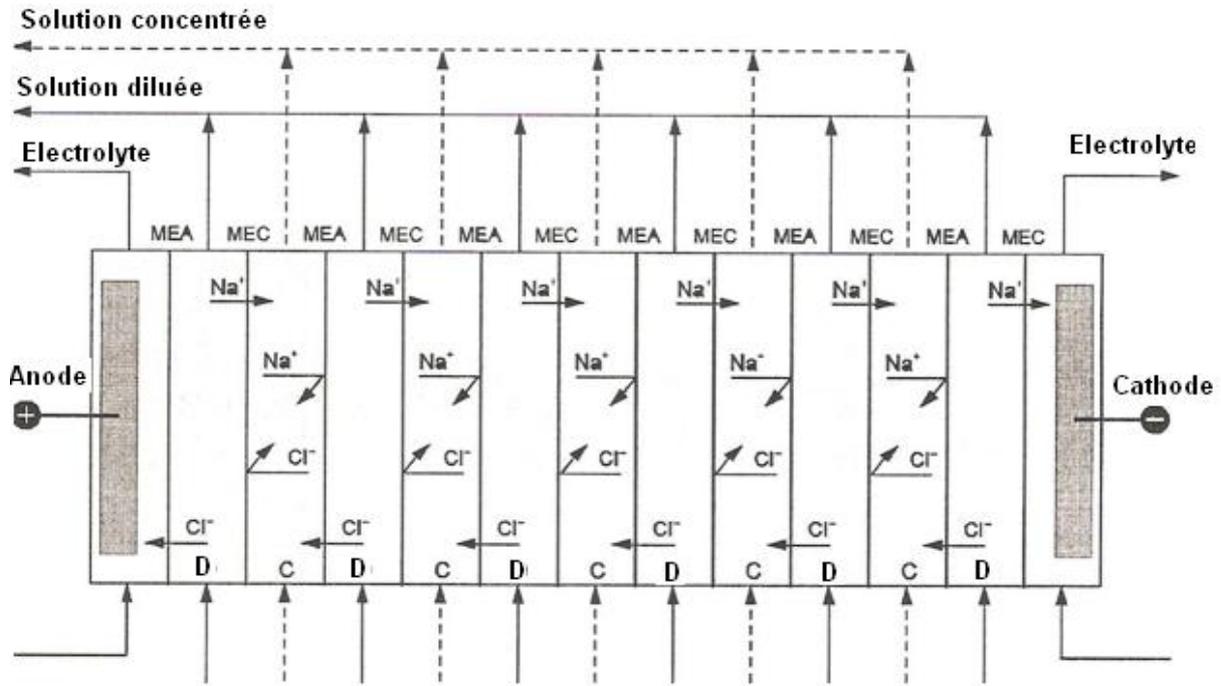


Figure n°4 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur

III-3- Les membranes d'électrodialyse :

Une membrane est une interphase séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. [30]

En électrodialyse, les membranes utilisées sont des membranes échangeuses d'ions (MEI) qui se présentent sous la forme de feuilles dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,8mm. [29]

Ces membranes permettent le transfert sélectif d'espèces chargées selon leur signe de charge, transfert de cations dans le cas des membranes échangeuses de cations (MEC), et transfert d'anions dans le cas des membranes échangeuses d'anions (MEA). [31]

Les MEI sont principalement des membranes polymères, fonctionnalisées par greffage de groupes anioniques ou cationiques [32]. Le polymère de base est généralement hydrophobe, mais la présence de groupements ioniques entraîne la pénétration d'eau dans la membrane. [33]

Le tableau n°2, résume les principaux groupements ioniques fixés dans les MEI : [29,32]

Tableau n°2 : Principaux groupements fonctionnels fixés dans les MEI.

TYPE DE MEMBRANE	GROUPEMENT	
MEC	Sulfonique	(-SO ₃ ⁻)
	Phosphorique	(-PO ₃ ²⁻)
	Carboxylique	(-COO ⁻)
	Arsénique	(-AsO ₃ ²⁻)
MEA	Alkyl ammonium	(-NR ₃ ⁺)
		(-NHR ₂ ⁺)
		(-NH ₂ R ⁺)
	Vinylpyridinium	(-C ₅ H ₄ NH)
	Alkyl phosphonium	(-PR ₃ ⁺)
	Alkyl sulfonium	(-SR ₂ ⁺)

Lorsque ces membranes sont immergées dans une solution d'électrolyte et sous l'effet d'un champ électrique, les ions échangés à travers la membrane permselective sont appelés les contre-ions, car leur charge est opposée à celle du groupement fonctionnel greffé sur la membrane. Les ions retenus sont des ions portant la même charge que ce dernier, il y a répulsion électrostatique. Ces ions sont appelés les co-ions. Le principe de fonctionnement d'une MEC est illustré sur la figure 5 [31].

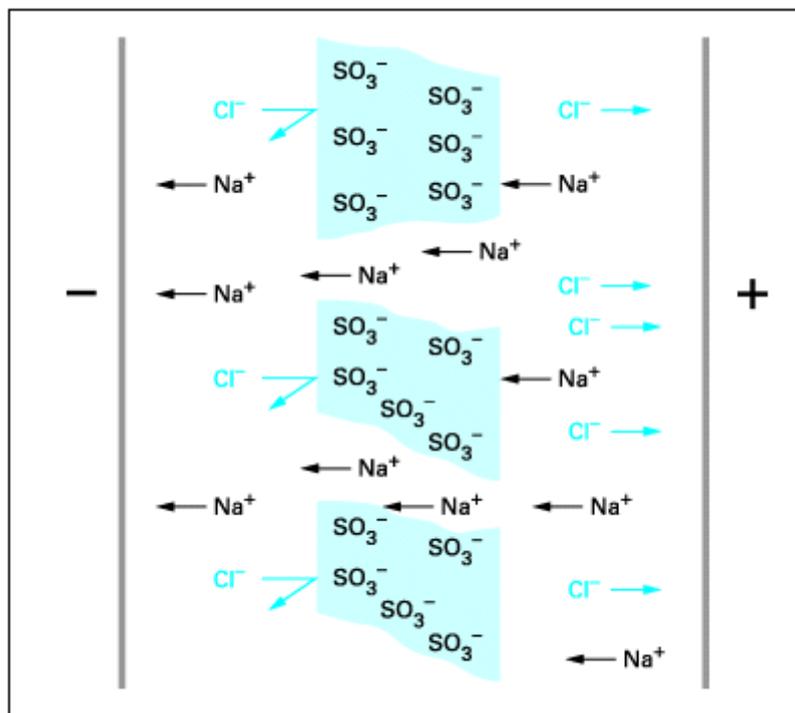


Figure n°5 : Représentation schématique du fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations

III-3-1- Types de membranes échangeuses d'ions :

Selon leur mode de fonctionnement, on distingue les membranes monofonctionnelles et les membranes bifonctionnelles [34]

a- Membranes monofonctionnelle : Ce sont des membranes homopolaires, contenant des groupements fonctionnels de même signe, suivant la charge de ces groupements, on distingue les MEA et les MEC.

b- Membranes bifonctionnelles : Ce sont des membranes qui portent des groupements ionisables négatifs et positifs à la fois, on distingue :

b-1- les membranes bipolaires :

Ce sont des membranes composées de deux couches de matériaux échangeur d'ions de polarité différente, avec une interface neutre entre les deux. Elles peuvent être assimilées à la juxtaposition d'une MEC avec une MEA [29]

Sous l'effet d'un champ électrique, ces membranes permettent la dissociation des molécules d'eau en protons et ions hydroxyle, pouvant ainsi produire des acides et des bases à partir de leurs sels. [34]

b-2- les membranes mosaïques :

Elles sont constituées de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations, disposées côte à côte et perpendiculairement au plan de la membrane. [35]

b-3- les membranes amphotères :

Ce sont des membranes comportant les deux types de groupements répartis dans la masse. Selon que le pH de la solution qui la baigne est supérieur ou inférieur au point isoélectrique, elle se comporte comme une membrane cationique ou anionique. [35]

Selon leurs modes de fabrication, les MEI sont classées en deux catégories :

- **les membranes homogènes :** elles peuvent être obtenues par différentes manières, par exemple par greffage des groupements ionisables directement sur le film polymère inerte. [36]

- **les membranes hétérogènes** : sont élaborées à partir d'un mélange de résine échangeuse d'ions avec un polymère liant (polystyrène, chlorure de polyvinyle...), enduit sur une trame (tissu de polyester, polycrylonitrile...). [31]

III-3-2- Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions :

Quelque soit le type de membranes, leurs performances se traduisent par :

- Une grande capacité d'échange
- Une forte permselectivité
- Une bonne résistance mécanique et une stabilité dimensionnelle
- Une bonne stabilité chimique et thermique
- Une faible résistance électrique

a- La capacité d'échange : Représente le nombre de sites ioniques fixés, par unité de masse de membrane sèche. En général, elle est exprimée en milliéquivalents par gramme de membrane sèche. [37]

b- La sélectivité : mesure l'efficacité de la membrane à retenir certains solutés. Une membrane idéale doit être perméable aux contre-ions, et aussi imperméable que possible aux co-ions. [29]

c- La résistance mécanique : L'introduction de membranes dans des modules nécessite une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux différences de pression sans être déformées ou percées.[38]

d- La résistance chimique : Elle est reliée à la nature du fluide traité (pH, oxydant / réducteur...) ainsi qu'aux nettoyages mis en œuvre lors de la lutte contre le colmatage et/ou la désinfection des installations. L'agressivité des solutions de nettoyages et la fréquence de ceux-ci vont conditionner la durée de vie des membranes. [39]

e- La résistance électrique : Elle dépend non seulement de la nature des ions qui transportent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau, de son degré de réticulation ainsi que de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est immergée. [40]

Cette résistance électrique des membranes doit être la plus faible possible pour éviter une trop grande consommation d'énergie.

f- Taux de réticulation : Les groupements ionisables contenus dans les chaînes macromoléculaires sont reliés entre eux par des ponts formés par des agents réticulant (divinyl benzène), ces ponts confèrent une stabilité mécanique pour la membrane mais augmente en contre partie sa résistance électrique. Ce taux dépend de la proportion d'agents réticulant au moment de la fabrication de la membrane. [34]

- g- Gonflement des membranes :** Les MEI sont des matériaux insolubles, leurs volumes lorsqu'elles sont immergées dans l'eau est plus grand par rapport au volume à l'état sec, cette variation est due au caractère hydrophile des fonctions (sites échangeurs d'ions) contenues dans le réseau macromoléculaire, les contre-ions et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater.[40]

En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont :

- un faible taux de réticulation.
- un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion.
- une forte capacité d'échange.
- une solvation importante du contre-ion .
- une faible concentration de la solution externe.

III-4- Limites de l'électrodialyse :

La principale limite en électrodialyse est liée aux phénomènes de polarisation, primaire avec une augmentation de la résistance électrique du système ou secondaire avec un colmatage, qui cause une modification de l'intégrité de la membrane. Toute polarisation entraîne une augmentation de la résistivité du système (baisse de courant), diminue la capacité d'échange d'ions (rendement de migration) et altère la membrane, soit de façon réversible ou irréversible. [41]

III-4-1- Polarisation primaire :

L'étude de la polarisation consiste à suivre l'évolution des profils de concentration de part et d'autre d'une membrane au cours de l'électrodialyse. Cette polarisation est dite totale lorsque la concentration à l'interface solution-membrane devient nulle. L'intensité correspondant à cet état de polarisation est appelée courant limite (I_{lim}). [29]

Il est extrêmement important, pour le bon fonctionnement et la préservation de l'empilement, d'appliquer un courant inférieur au courant limite. La figure 6 [31] nous permet de déterminer la valeur de la densité du courant limite.

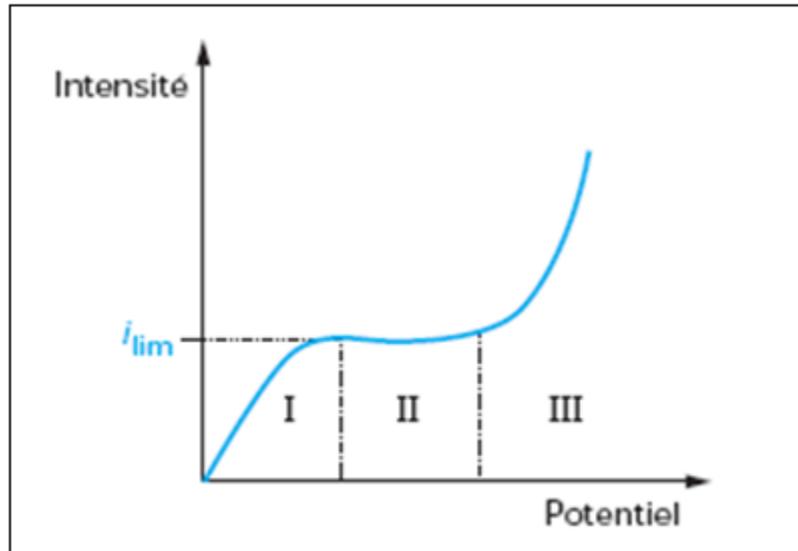


Figure n°6 : Courbe Intensité/Potentiel

La courbe courant-tension se compose de trois parties : [40]

- Une région pratiquement linéaire, notée (I), dont la valeur de la pente représente la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes. Dans cette zone, la loi d'Ohm $V=R.I$ est vérifiée.
- Un palier, noté (II), marque l'état de polarisation totale de la cellule; à ce stade la concentration de la solution d'électrolyte à l'interface membrane/solution atteint une valeur nulle; il s'agit de la région où la densité de courant est dite limite.
- Au-delà, l'intensité se remet à croître (III). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à d'autres phénomènes qui ont été évoqués dans la littérature tels que par exemple : la dissociation de l'eau.

L'allure de la courbe Intensité/Potentiel d'une membrane échangeuse d'ions varie en fonction des conditions externes telles que la concentration de l'électrolyte [42], la température, les conditions hydrodynamiques et les conditions physico-chimiques de la surface de la membrane [40]

III-4-2- Polarisation secondaire :

La polarisation secondaire est due aux phénomènes de colmatage qui peuvent être définis comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux. Il peut être "rapide" dû à un phénomène d'adsorption intervenant en un temps très court, ou bien "cumulatif" représentant la lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. [23]

Il existe différentes formes de colmatage : [23,29]

- **L'encrassement "fouling"**: Correspond à la précipitation des colloïdes ou des matières organiques à la surface de la membrane.
- **L'entartrage "scaling"** : Correspond à la précipitation des composés minéraux cristallins tels que CaCO_3 , MgCO_3 , Mg(OH)_2 , CaSO_4 , à la surface ou au sein de la membrane.
- **Empoisonnement "poisoning"** : Il s'agit d'un colmatage "destructif" et, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Il est dû à des substances présentes dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, qui entraîne soit la neutralisation des sites actifs, soit la fixation définitive de molécules ou de radicaux.

Le colmatage peut, par conséquent, occasionner l'arrêt du procédé pour faire des rinçages et le démontage éventuel de l'empilement membranaire (colmatage réversible) et, dans le pire des cas, le remplacement de certaines des membranes (colmatage irréversible). Étant donné les coûts induits par ces problèmes, l'intérêt de caractériser le phénomène de colmatage afin de le prévenir constitue une priorité. [41]

III-5- Rendement faradique :

Le rendement faradique, encore appelé rendement de courant, est défini comme la fraction du courant effectivement transportée par les ions migrant du diluât vers le concentrât, Il est donc égal au rapport du nombre d'équivalents réellement transférés sur le nombre d'équivalents théorique. [43]

Pour les ions monovalents, le rendement Faradique est donné par la relation suivante :

$$R_F = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f) \cdot F}{I \cdot t \cdot n}$$

C_i, C_f : concentrations initiale et finale (mole/l) ;

V_i, V_f : volumes initial et final (Litre) ;

F : nombre de Faraday (96 500 coulombs) ;

I : intensité de courant (Ampère) ;

t : temps (seconde) ;

n : nombre de cellules.

III-6- Transport d'eau à travers les membranes : [34,37]

Au cours de la déminéralisation par électrodialyse, les ions migrant du compartiment diluât vers le compartiment concentrât, entraînent avec eux l'eau. Ce transport d'eau est la résultante de plusieurs phénomènes à savoir :

- Le phénomène d'osmose dû à la différence de concentration entre les deux solutions.
- Le phénomène d'électro-osmose dû à l'eau amenée par entraînement visqueux.
- Le phénomène de solvation des ions dû à la forte liaison de l'eau aux ions par des forces électrostatiques.

Le transfert d'eau est un facteur limitant le niveau de reconcentration par électrodialyse des solutions électrolytiques.

III-7- Domaines d'applications de l'électrodialyse : [44]

Suivant l'objectif poursuivi, les applications de l'électrodialyse peuvent être classées en :

- Celles où le concentrât est valorisé :
 - production de NaCl à partir de l'eau de mer.
 - production de sucres de raisin à partir de jus de raisin.
 - récupération des électrolytes dans les solutions de pâte à papier ou dans des bains photographiques, de recouvrement métallique et de gravure.
 - reconcentration d'acides...

- Celles où le diluât est valorisé :
 - production d'eau potable à partir d'eaux saumâtres.
 - purification de colorants.
 - déminéralisation:
 - de produits agro-alimentaires : lactosérum (élimination de sels et d'acides)
 - de produits organiques : pigments, plasma du sang, solutions d'acides aminés
 - d'eaux usées de papeterie (élimination des hypochlorites).
 - d'eaux résiduelles radioactives.
 - dans l'industrie pharmaceutique : élimination des sels de dissolution contenant des composés actifs.

- Celles où le concentrât et le diluât sont simultanément valorisés :
 - récupération des sels métalliques entraînés dans les bains de rinçage de l'industrie des traitements de surface, déminéralisation de ces bains et recyclage de l'eau ainsi purifiée dans le procédé.
 - déminéralisation des jus de fermentation en biotechnologie et extraction des éléments de valeur de ces jus.

Chapitre IV :

Partie expérimentale

Le travail réalisé a consisté à étudier la possibilité de récupérer les sulfates d'ammonium, à partir d'un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique, en utilisant l'électrodialyse.

L'optimisation des paramètres expérimentaux, à savoir la densité de courant, la concentration initiale en sel dans les compartiments concentrât et diluât et l'influence des ions chlorures et sodium sur le procédé ont été réalisés sur une solution synthétique de sulfate d'ammonium. Les conditions optimales obtenues ont été appliqués sur un rejet réel.

IV-I- Matériels et méthodes :

IV-I-1- Dispositif expérimental :

Nos essais ont été réalisés sur un electrodialyseur pilote de laboratoire de type P1 (à deux compartiments), modèle Aqualyseur de la société CORNING. La vue éclatée de cet appareil est représenté sur la figure n°7. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (AMV) et de 20 membranes cationiques (CMV). La surface utile de chaque membrane est de 69 cm^2 . Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite munies d'un circuit de rinçage. Le principe de fonctionnement de l'electrodialyseur est illustré sur la figure n°8.

Dans tous les compartiments, la circulation des solutions sont en circuit fermé, utilisant des pompes de marque Seibec 38600 Fontaine M15. Le courant à été appliqué à l'aide d'un générateur de type MATRIX modèle MPS-3010L-1.

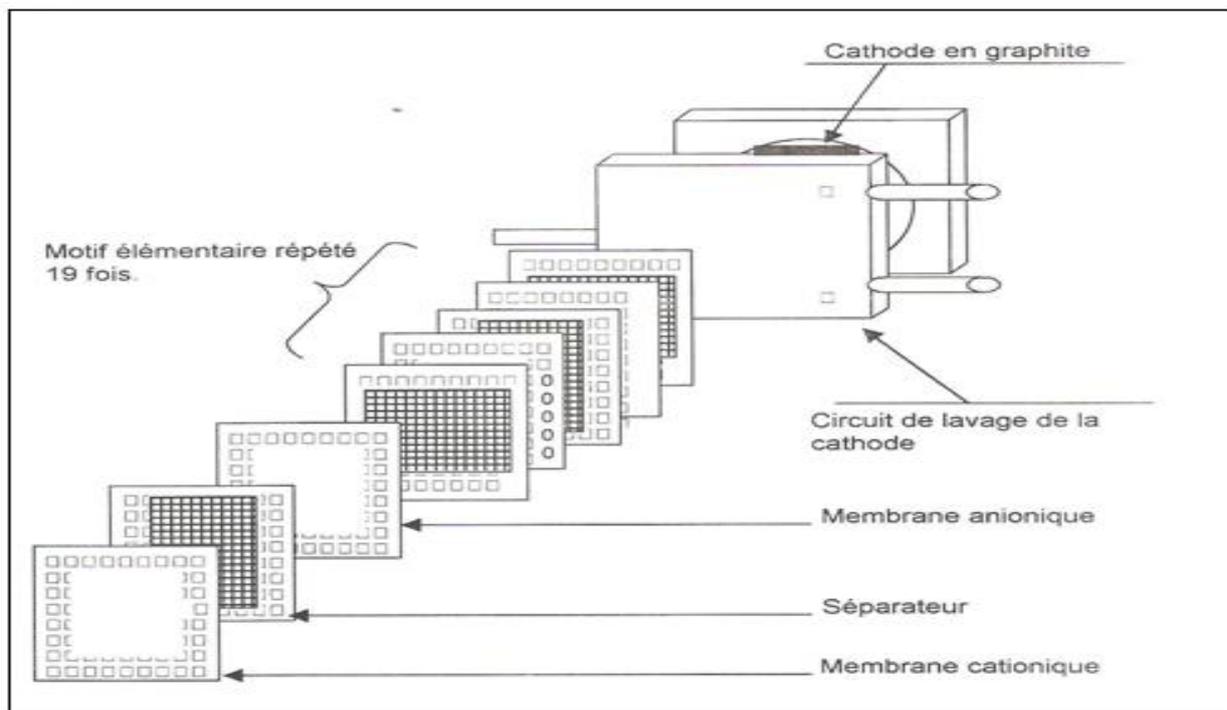


Figure n°7 : Vue éclatée du pilote de laboratoire P1.

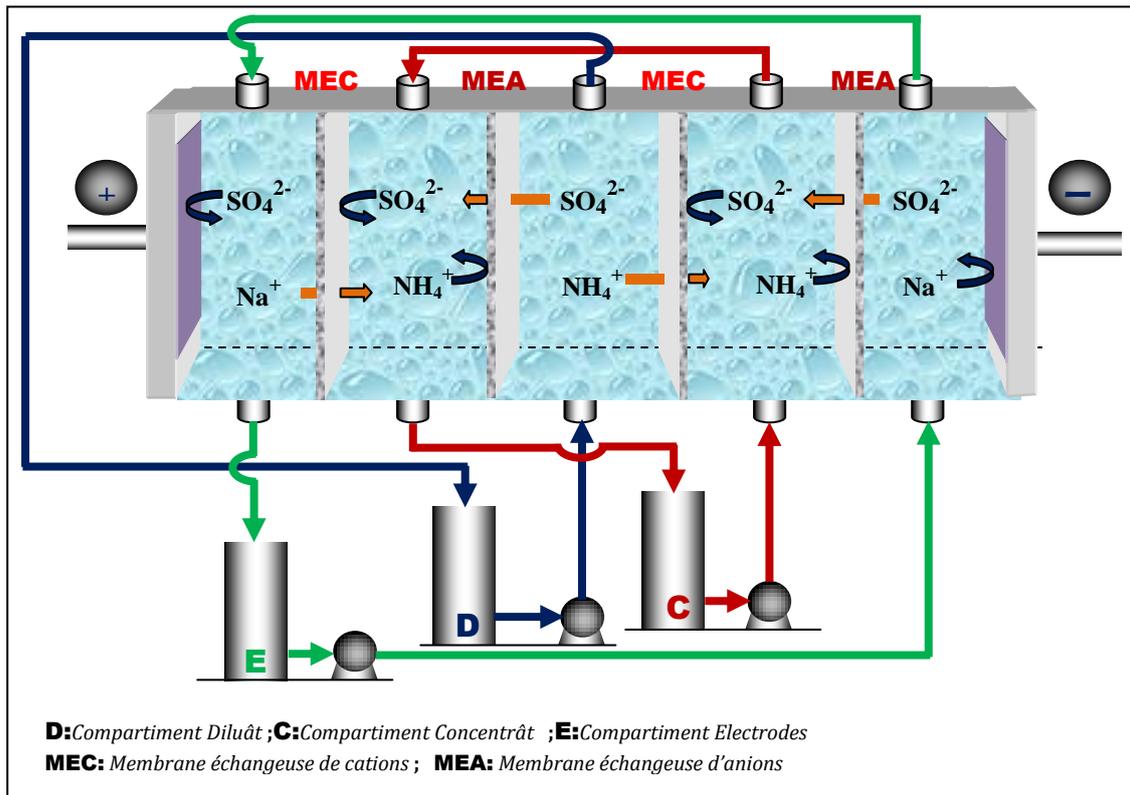


Figure n°8 : Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse.

En plus de l'électrodialyseur, un appareil d'ultrafiltration pilote de la firme GAMMA FILTRATION, modèle MICROLAB 130 S, a été utilisé pour l'élimination des macromolécules du rejet.

Tableau n°3 : matériels utilisés

Matériels	Type
Electrodialyseur	P1
Membranes échangeuses de cations	CMV
Membrane échangeuses d'anions	AMV
Electrodes	Plaques en graphite
Pompes d'électrodialyse	Seibec 38600 Fontaine M15
Générateur de courant	Matrix MPS-3010L-1
Appareil d'UF	Microlab 130 S
Conductimètres	HANNA HI8733

IV-I-2- Produits utilisés :

- Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- Sulfate de sodium Na_2SO_4
- Chlorure d'ammonium NH_4Cl

IV-1-3- Méthodes d'analyse :

- Les ions ammonium sont dosés par colorimétrie à l'aide de la méthode de Nessler.
- Les ions sulfates sont analysés par une méthode turbidimétrique.

Le spectrophotomètre utilisé pour le dosage de ces deux ions est de type Spectrum sp_2000.

- Les ions chlorure sont dosés chimiquement selon la méthode de MOHR.

IV-2- Résultats et discussions :**IV-2-1- Détermination du courant limite :**

La densité de courant est un des plus importants paramètres en électrodialyse. Afin d'éviter le phénomène de polarisation, il est nécessaire de travailler au-dessous du courant limite. Celui-ci est déterminé à partir de la courbe donnant l'évolution de l'intensité de courant en fonction du potentiel. Pour une eau synthétique à 80g/L en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, avec un débit de 65l/h, cette courbe est illustrée sur la figure n°9.

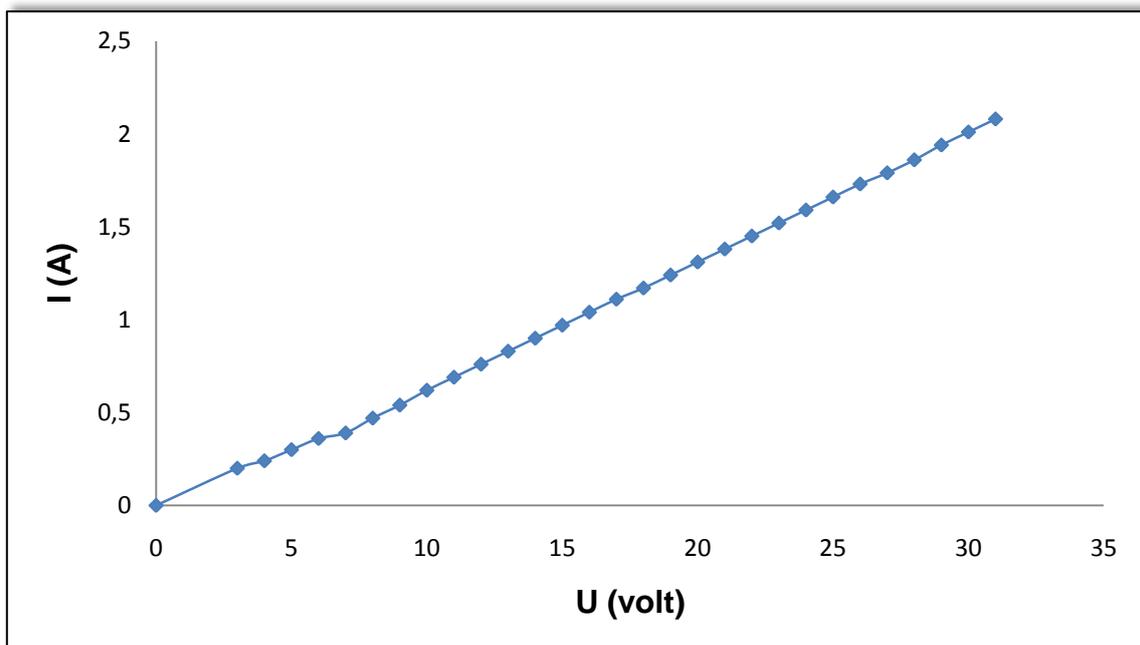


Figure n°9 : Détermination du courant limite.

La courbe linéaire obtenue montre que le courant limite n'est pas atteint, malgré que la valeur maximale (31V) délivrée par le générateur soit atteinte, par conséquent, il est possible de travailler sur toute cette gamme de courant.

IV-2-2- Optimisation des paramètres d'électrodialyse :

a- Optimisation de la concentration initiale du concentrât :

Initialement, dans le compartiment concentrât, il faut un minimum d'ions pour assurer le passage du courant. L'objectif final de ce travail étant de concentrer la fraction saline, la concentration dans le compartiment concentrât ne doit être ni trop faible pour éviter la création de résistance électrique, ni trop grande pour éviter la formation de précipité.

Pour cela, nous avons optimisé la quantité minimale de sel à utiliser. Trois concentrations initiales du concentrât ont été étudiées à savoir : 4, 18 et 35 g/L en sulfate d'ammonium, tout en maintenant un courant de 0,6A correspondant à une densité de courant de 87A/m². La concentration initiale en (NH₄)₂SO₄ dans le compartiment diluât est de 80g/L, avec un débit de 65l/h dans les deux compartiments.

Les résultats obtenus, représentant l'évolution de la concentration en ions SO₄²⁻ et NH₄⁺, dans les compartiments diluât et concentrât pour les différentes concentrations initiales utilisées, en fonction du temps, sont illustrées sur les figures 10, 11, 12 et 13.

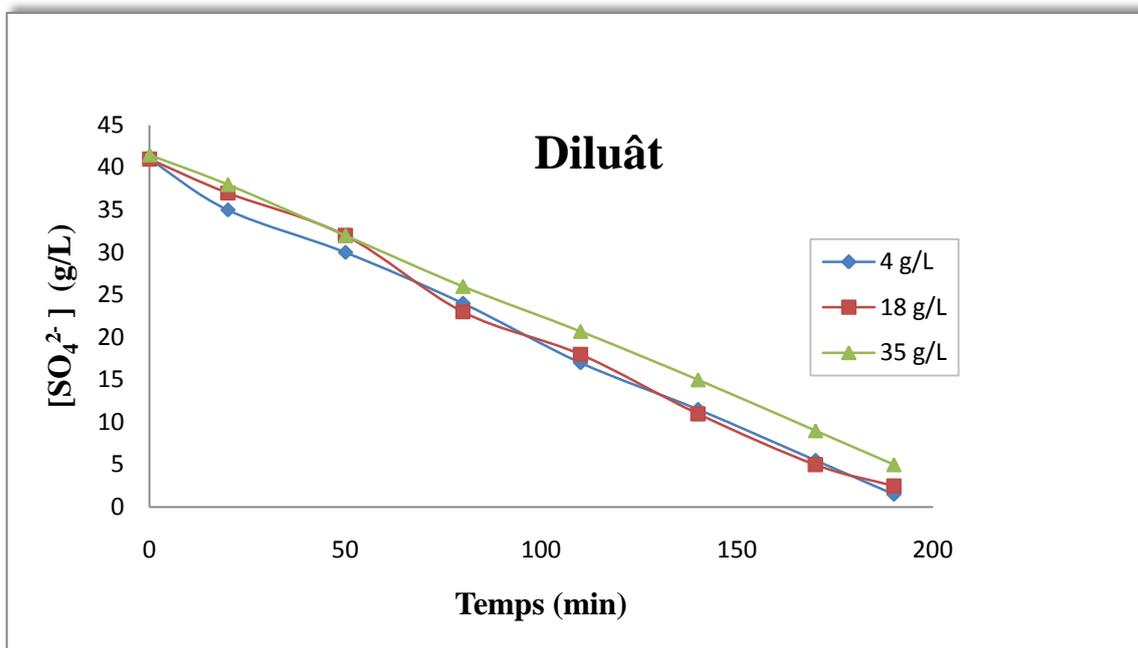


Figure n°10 : Evolution de la concentration en SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales dans le concentrât.

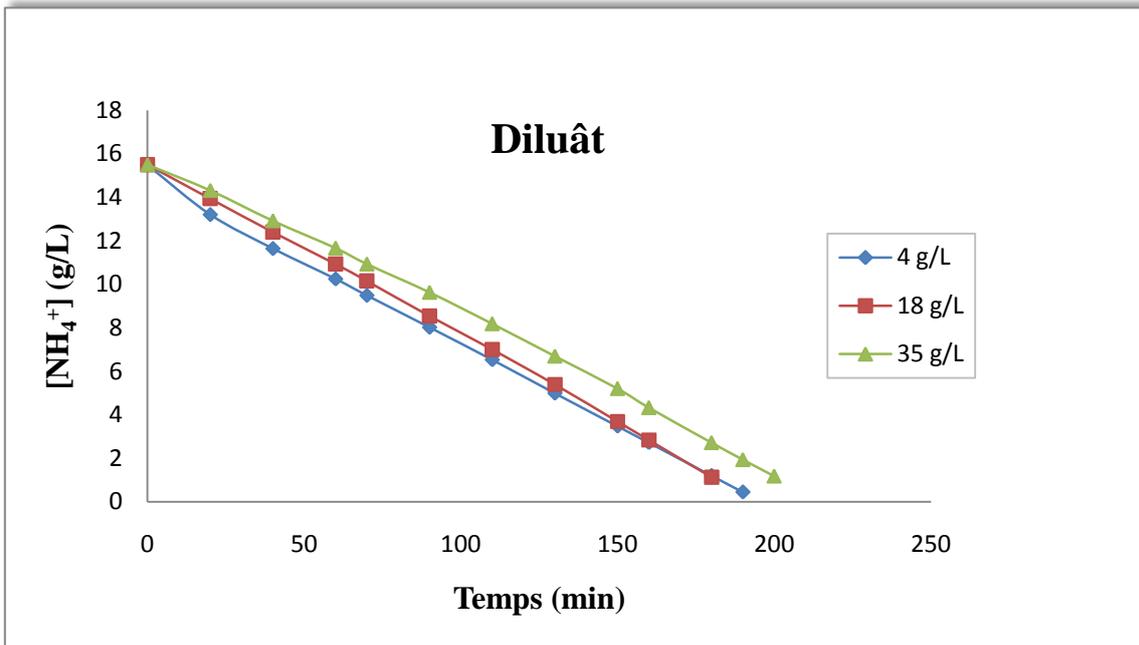


Figure n°11 : Evolution de la concentration en NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales dans le concentrât.

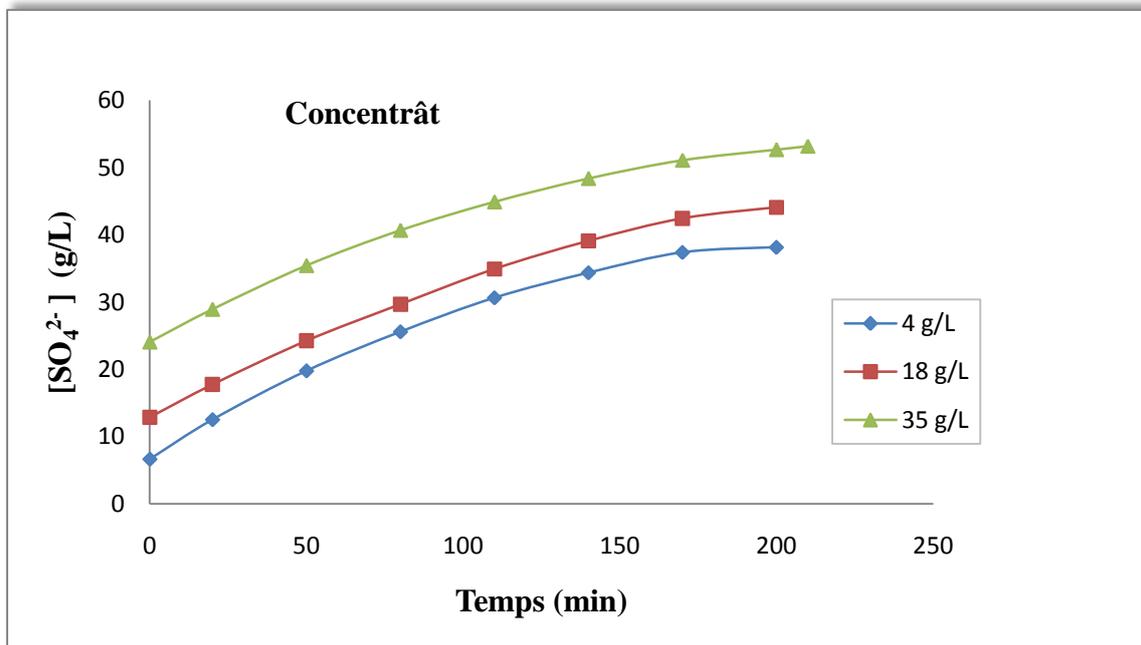


Figure n°12: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales dans le concentrât.

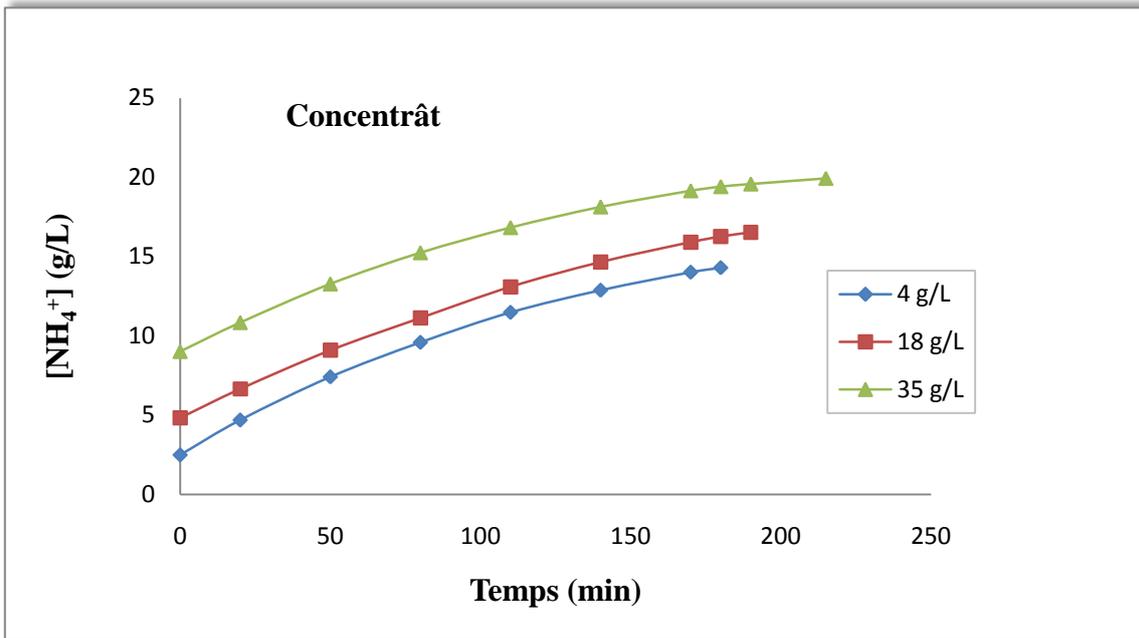


Figure n°13 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales dans le concentrât.

Nous remarquons que la concentration en SO_4^{2-} et NH_4^+ dans le compartiment diluât décroît linéairement, tandis que celle du concentrât augmente en fonction du temps, pour les trois concentrations utilisées.

Dans le compartiment concentrât, un palier est observé après 200 minutes quelque soit la concentration utilisée, ceci est dû à la disparition des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ dans le compartiment diluât, qui fait augmenter la tension donc la résistance dans l'electrodialyseur (figure n°14).

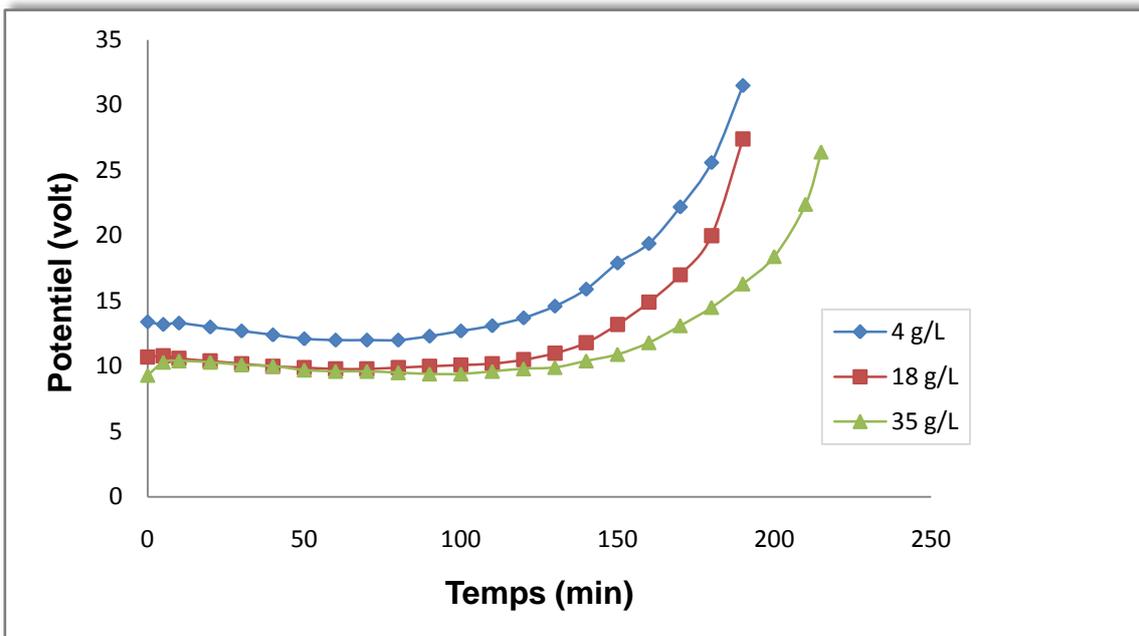


Figure n°14 : Evolution du potentiel en fonction du temps pour trois concentrations initiales différentes, dans le compartiment concentrât

Pendant 130 minutes de traitement, les potentiels utilisés pour les 3 concentrations différentes sont pratiquement constants et relativement parallèles à l'axe des abscisses.

Pour les concentrations de 18 et 35g/L, la valeur du potentiel est approximativement égale à 10V, ce qui signifie que du point de vue énergétique, il n'y a pas de différence entre ces deux concentrations.

Par contre, pour la concentration de 4g/L, on observe que cette valeur du potentiel est relativement plus élevée et est égale à environs 13V. Ceci montre que pour ce cas (4g/L), la résistance initiale est plus élevée comparée au premier cas (18 et 35 g/L). Ce résultat peut être expliqué par le fait que plus la solution est pauvre en ions, plus la résistance dans l'electrodialyseur est élevée

Au delà de 130 minutes, on observe une augmentation du potentiel appliqué. Ceci est dû à l'appauvrissement des ions dans le compartiment diluât, ce qui implique une augmentation de la résistance électrique.

Du point de vue économique et énergétique, une concentration initiale de 18g/L dans le compartiment concentrât semble être la plus appropriée, pour cette raison, notre choix s'est porté sur cette valeur pour le reste de l'optimisation.

b- Optimisation de l'intensité de courant :

Nous avons opéré avec quatre courants différents, à savoir 0.4, 0.6, 0.8 et 1 A, correspondant respectivement à des densités de courant de 58, 87, 116 et 145 A/m².

Pour les courants supérieurs à 1A, nous avons observé que la solution au niveau du compartiment électrode change de couleur (grise à noir) ceci s'explique par l'effritement du graphite qui enrobe les électrodes. C'est pour cette raison qu'on a choisi la gamme citée précédemment.

Les concentrations initiales dans les compartiments diluât et concentrât sont respectivement 80 et 18 g/L, le débit est de 65l/h.

Les figures 15,16, 17 et 18 montrent respectivement, l'évolution des concentrations en SO₄²⁻ et NH₄⁺, dans les deux compartiments, pour les différents courants utilisés.

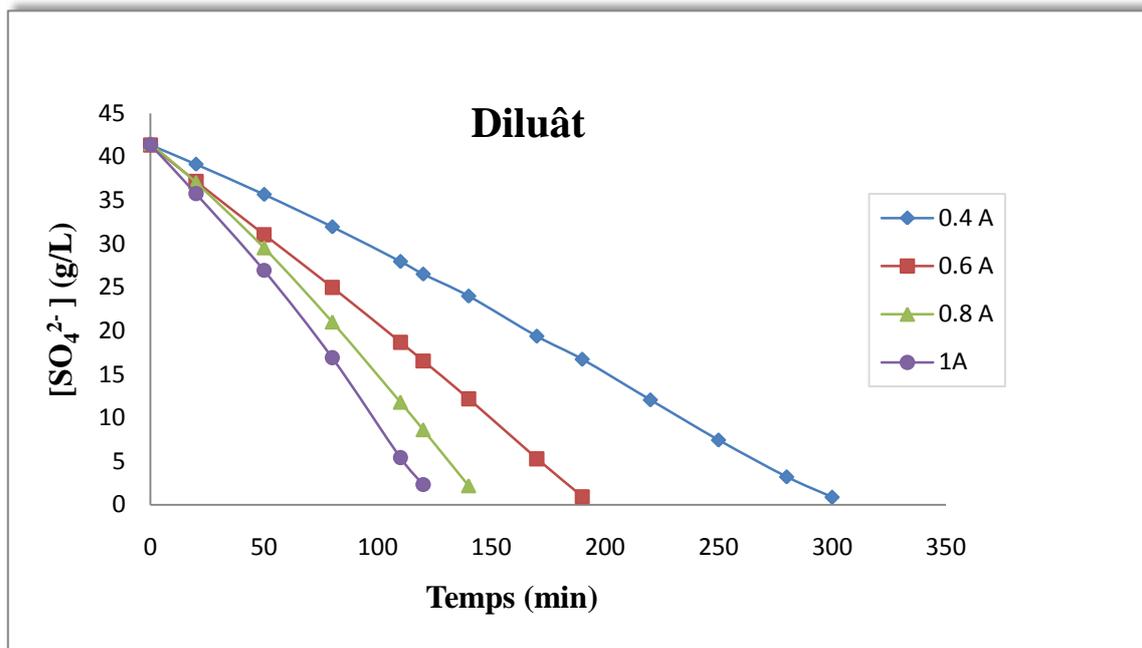


Figure n°15 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.

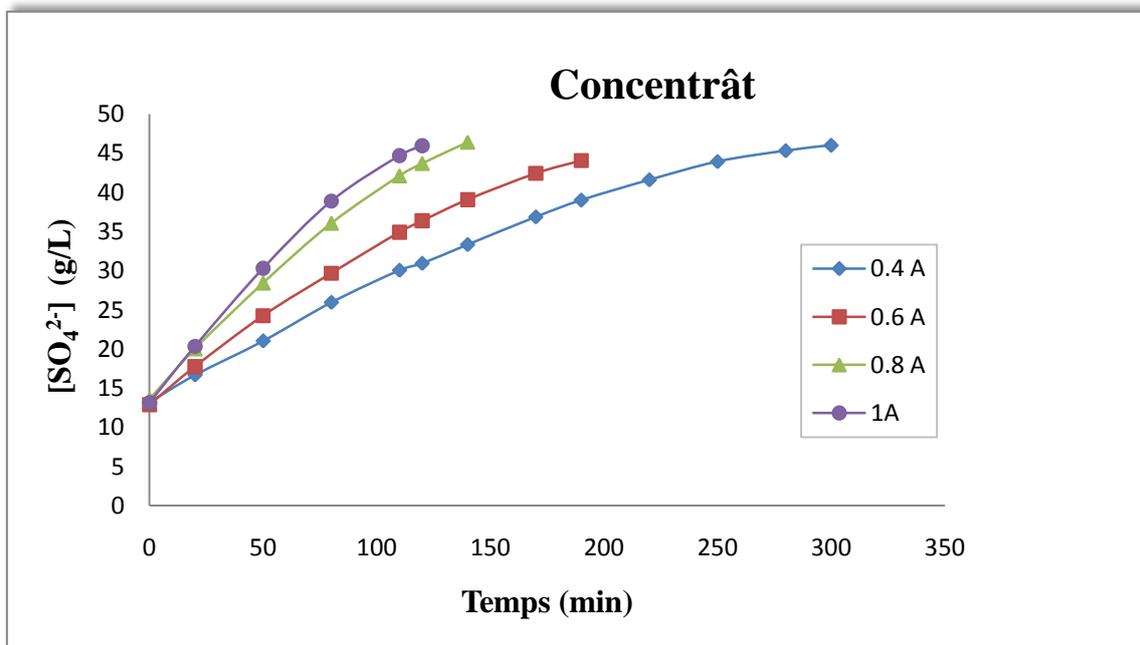


Figure n°16 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différents courants appliqués

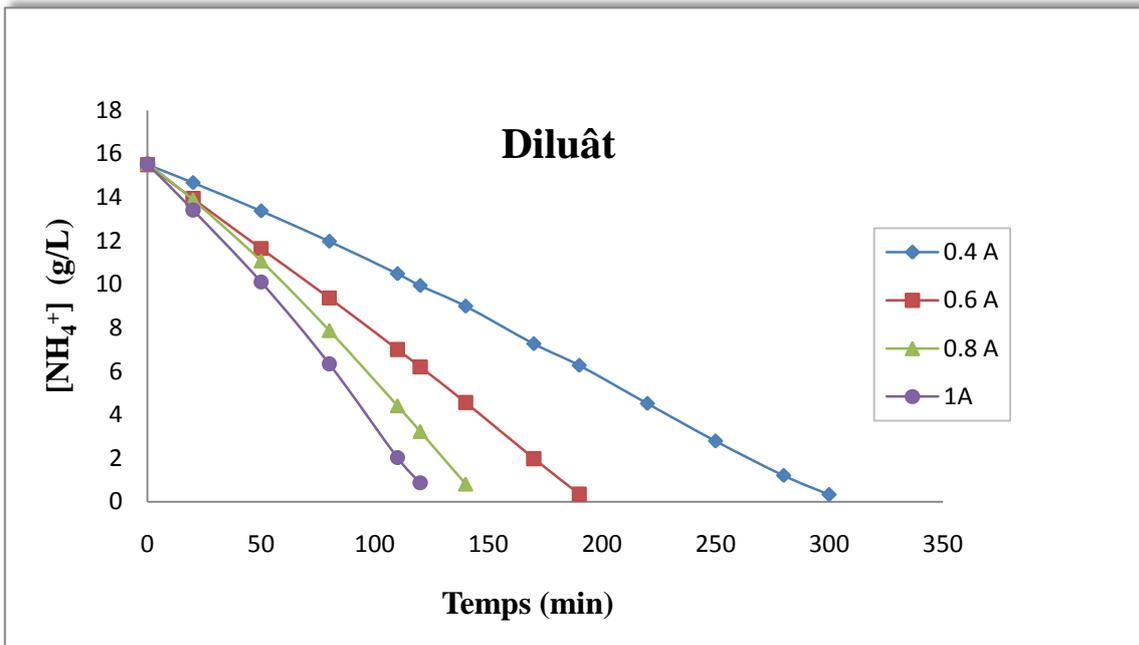


Figure n°17 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.

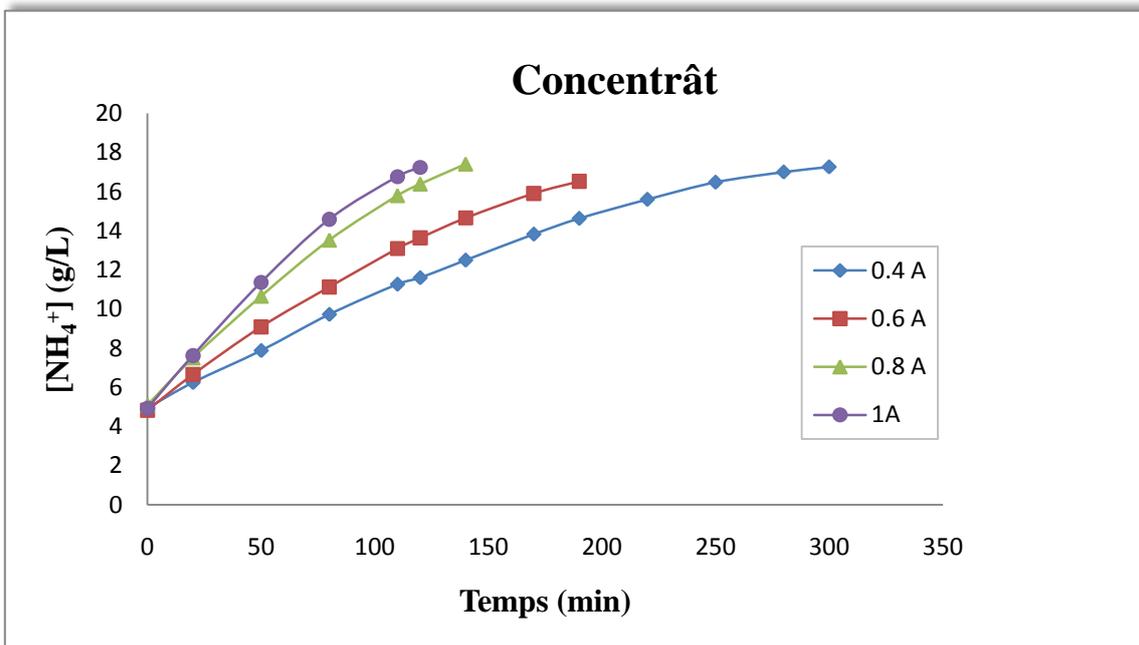


Figure n°18 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différents courants appliqués

Pour tous les courants utilisés, la concentration diminue dans le compartiment dilué, et augmente dans le compartiment concentré en fonction du temps jusqu'à atteindre une déminéralisation quasi totale du dilué. La différence entre les quatre courants est la durée de cette déminéralisation. En effet, on remarque que plus le courant est élevé plus la déminéralisation est rapide.

Cette déminéralisation est obtenue au bout de 120 minutes pour un courant de 1A, tandis qu'elle dure plus de 300 minutes pour un courant de 0,4A.

La figure 19 nous renseigne sur l'état de concentration à chaque instant t , pour les différents courants.

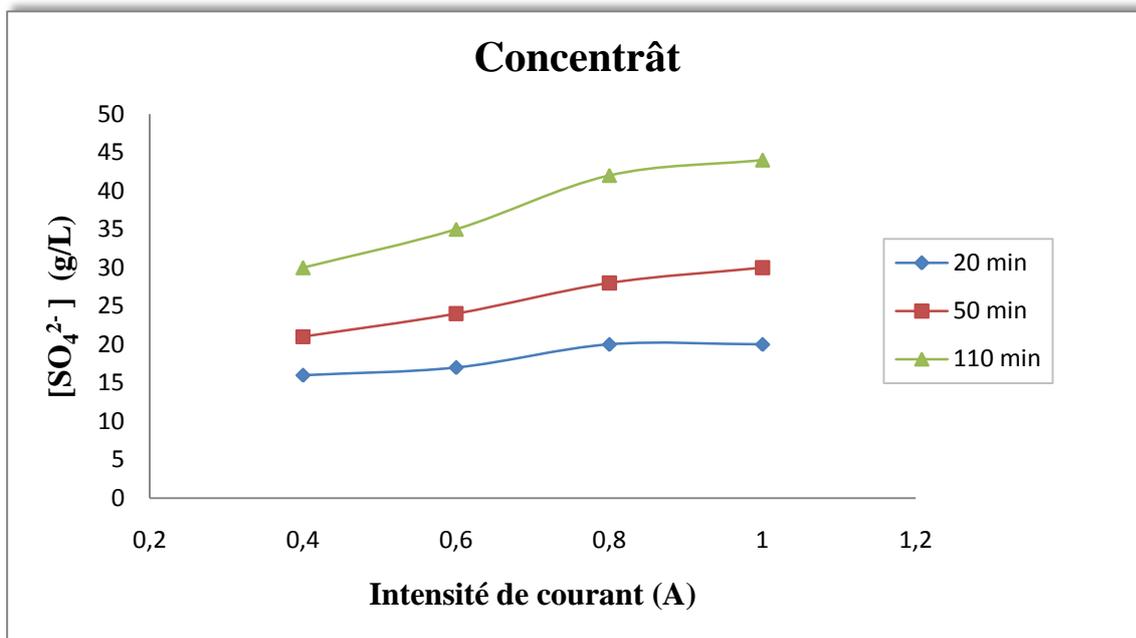


Figure n°19 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentré, en fonction des intensités de courant, pour trois temps différents.

L'augmentation de l'intensité de courant fait augmenter la concentration des ions dans le compartiment concentré. Un palier est observé à partir de 0,8 A. Au-delà de cette valeur, l'énergie rajoutée n'est plus utilisée pour le transport des ions, mais est perdue comme chaleur probablement, ce qui est très mauvais pour les membranes.

Il apparaît qu'une augmentation de l'intensité de courant à une valeur supérieure à 0,8A n'est donc pas nécessaire. Nous avons alors fixé la valeur de l'intensité de courant pour la suite du travail à 0,8 A, car avec cette valeur, le temps de déminéralisation est moyen, et les pertes en énergie sont minimales.

c- Optimisation de la concentration initiale du diluât :

Vu la teneur élevée en ions sulfate et ammonium dans l'effluent étudié, nous avons voulu voir l'influence de la concentration initiale en ces ions sur le processus.

Pour ce faire, nous avons choisi quatre concentrations initiales, à savoir : 60, 80, 120 et 160 g/L en sulfate d'ammonium. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 20,21, 22 et 23

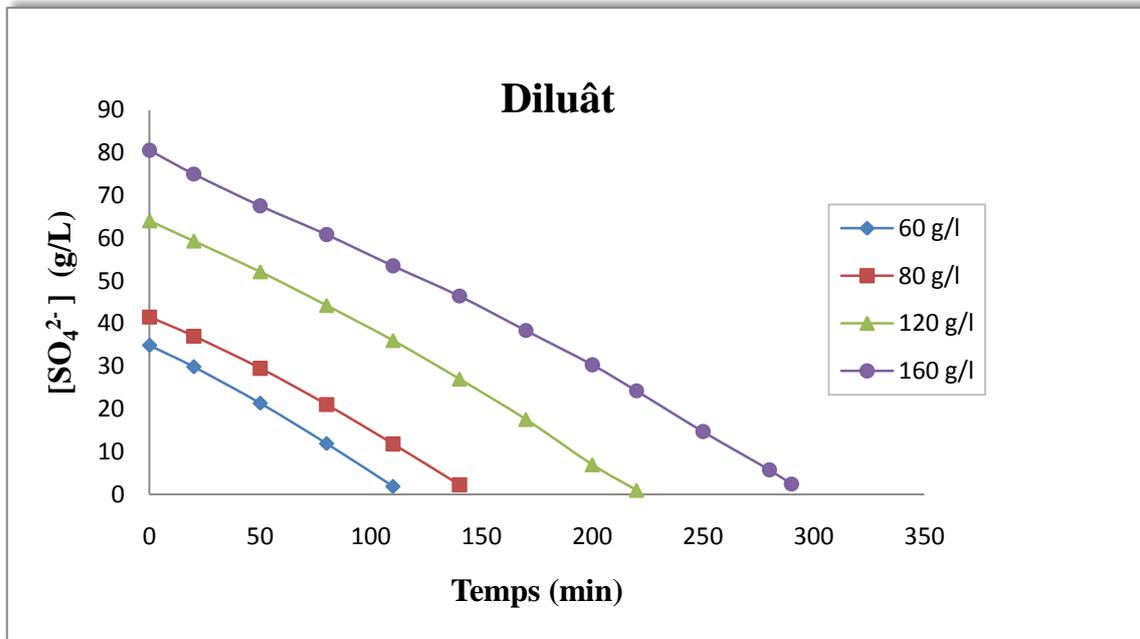


Figure n°20 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

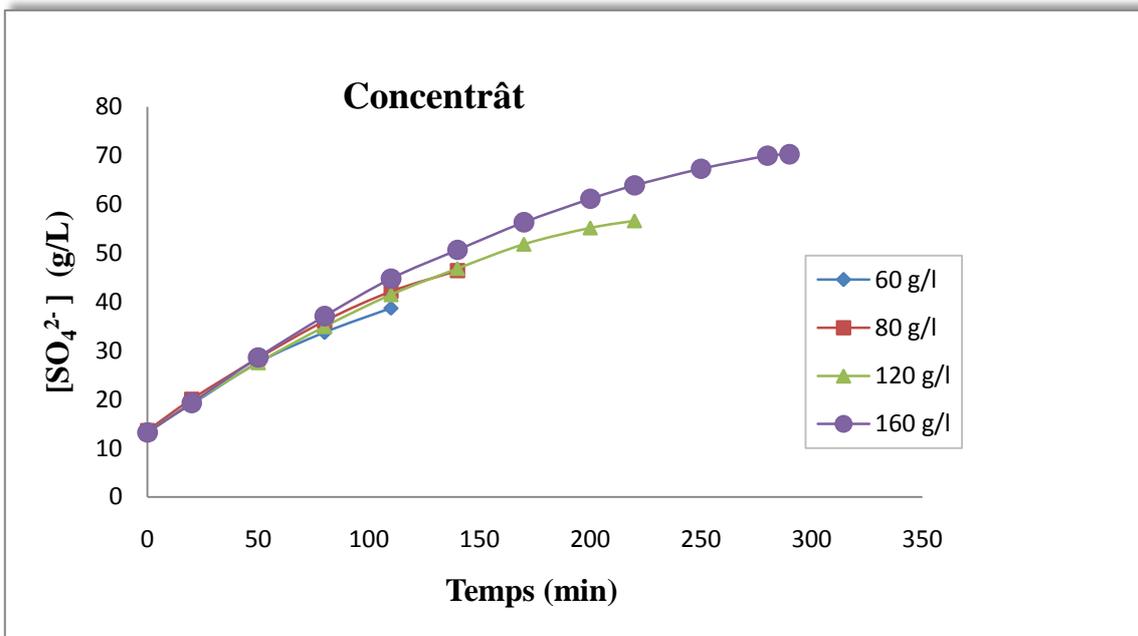


Figure n°21 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

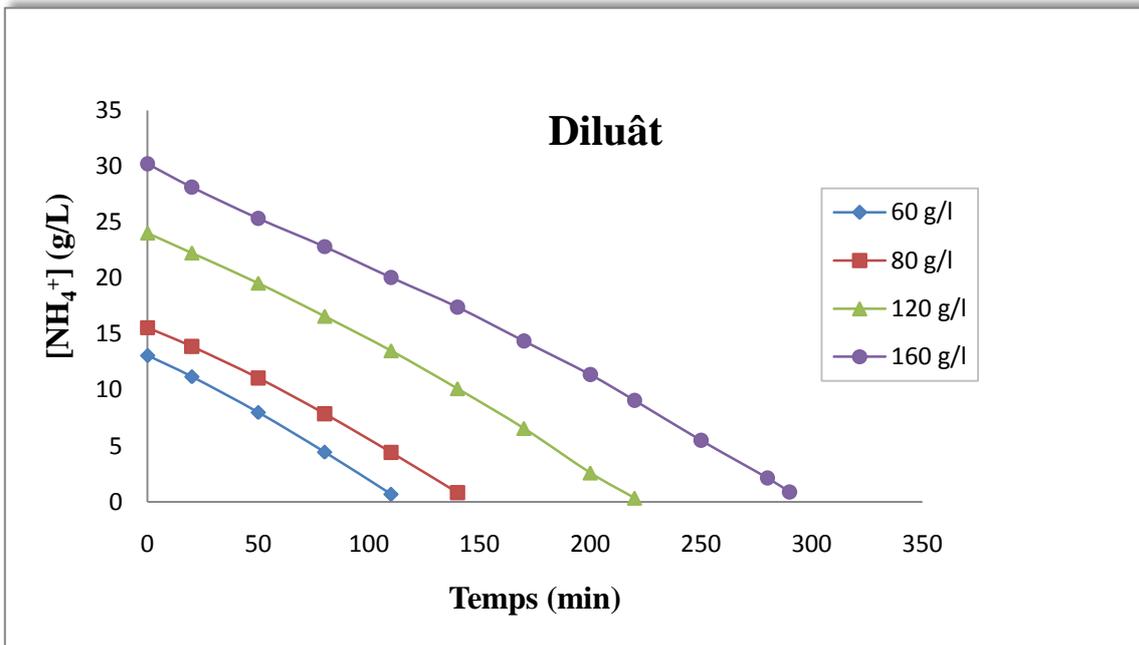


Figure n°22 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

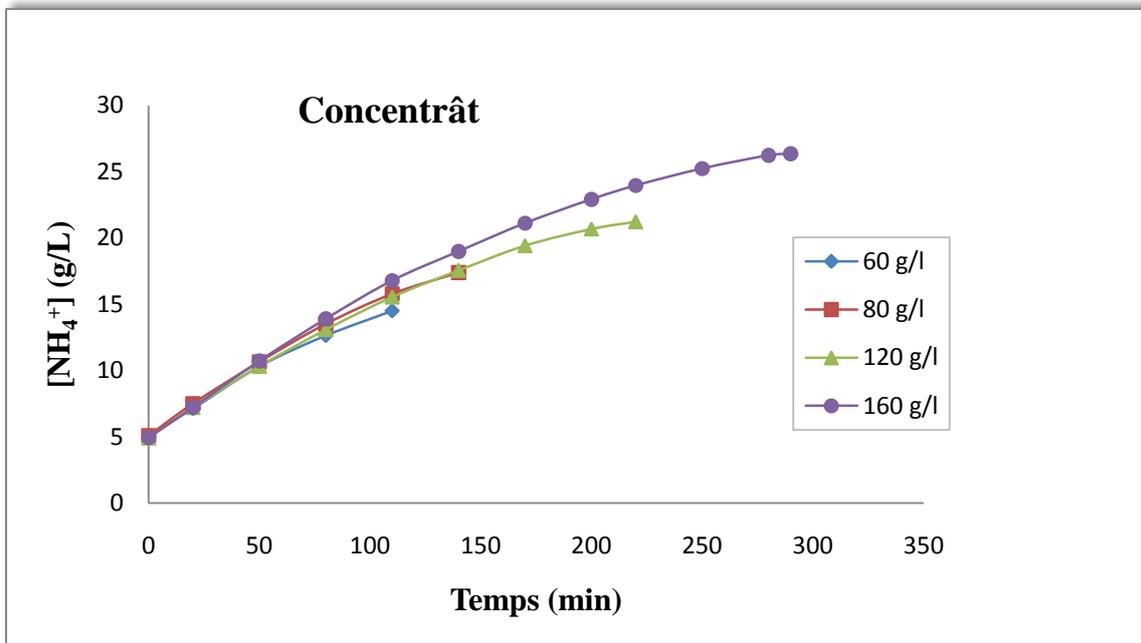


Figure n°23 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

Les figures 20 et 22 donnant respectivement l'évolution de la concentration en ions SO_4^{2-} et NH_4^+ en fonction du temps dans le compartiment diluât, montre que les courbes obtenues pour les différentes concentrations sont des droites pratiquement parallèles, et donc de même pente, d'où l'égalité de la vitesse de déminéralisation.

Les figures 21 et 23, montrant l'évolution de la concentration en ions SO_4^{2-} et NH_4^+ , en fonction du temps, dans le compartiment concentrât, donnent des courbes superposées, cela signifie qu'à chaque instant t c'est le même nombre d'ions qui arrive au compartiment concentrât. Ceci est confirmé par la figure 24.

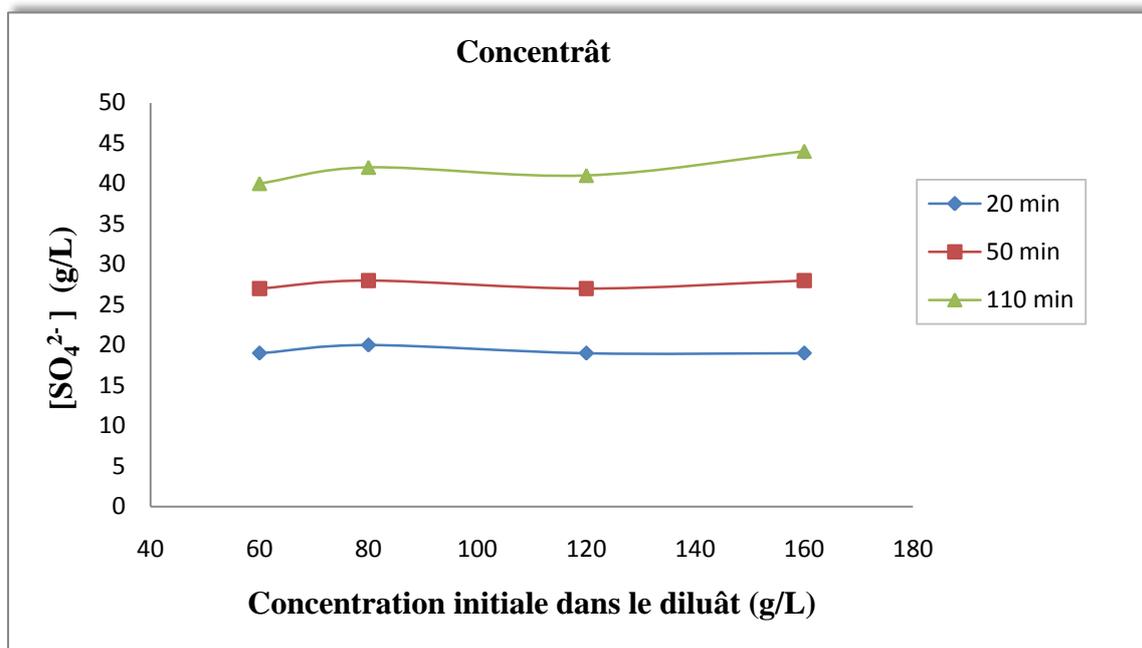


Figure n°24 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentrât, en fonction des concentrations initiales du compartiment diluât, pour trois temps différents.

Nous pouvons déduire que la concentration initiale dans le compartiment diluât n'influe pas sur la cinétique de transfert des ions du compartiment diluât vers le compartiment concentrât. La seule différence entre les quatre concentrations est le facteur temps. Celui-ci, augmente proportionnellement avec la concentration initiale.

IV-2-3- Etude de l'influence des autres ions :

Les MEI utilisées dans ce travail n'étant pas sélectives au type d'ions étudiés, elles présentent une permselectivité vis-à-vis de tout type d'ions. En effet, les ions autres que SO_4^{2-} et NH_4^+ présents dans le rejet, peuvent traverser la membrane et les concurrencer lors de leur électro-migration.

a- Influence des ions chlorures :

Pour étudier l'effet des chlorures sur le procédé, nous avons effectué une expérience où nous avons fixé la concentration initiale en Cl⁻ dans le compartiment diluât à 2 g/L, les autres paramètres expérimentaux sont fixés :

- Intensité de courant appliquée : 0,8 A
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le compartiment diluât : 80g/L.
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le compartiment concentrât : 18g/L
- Débit dans les deux compartiments 65l/h

Les résultats obtenus sont résumés sur les figures 25, 26 et 27.

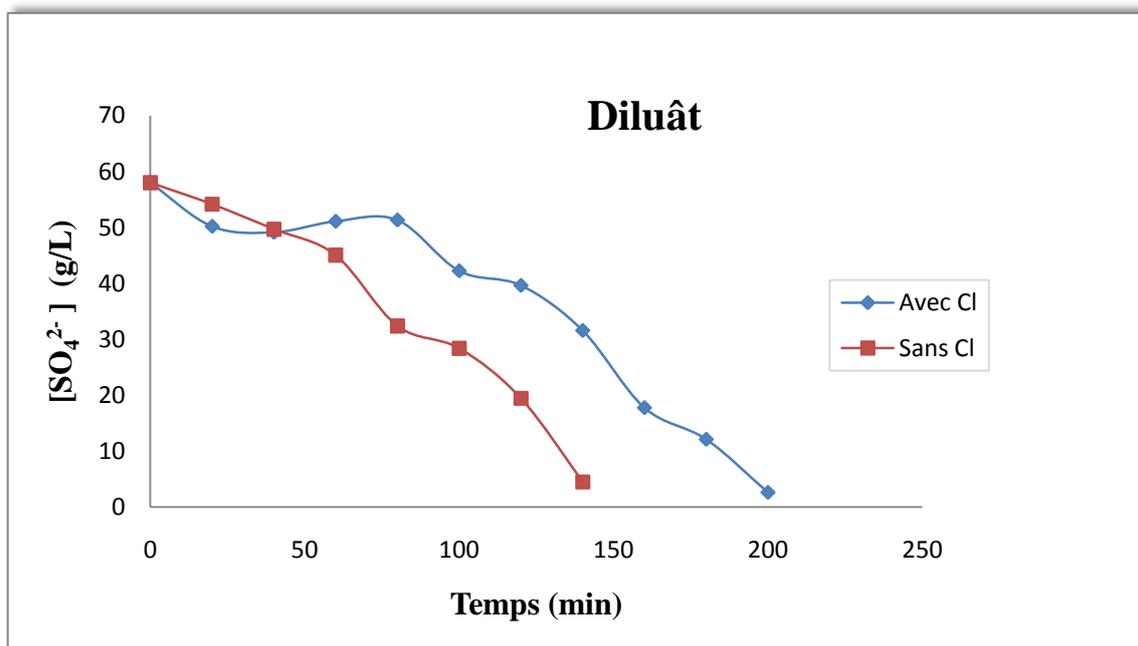


Figure n°25 : comparaison d'une déminéralisation des ions sulfates, avec et sans chlorures

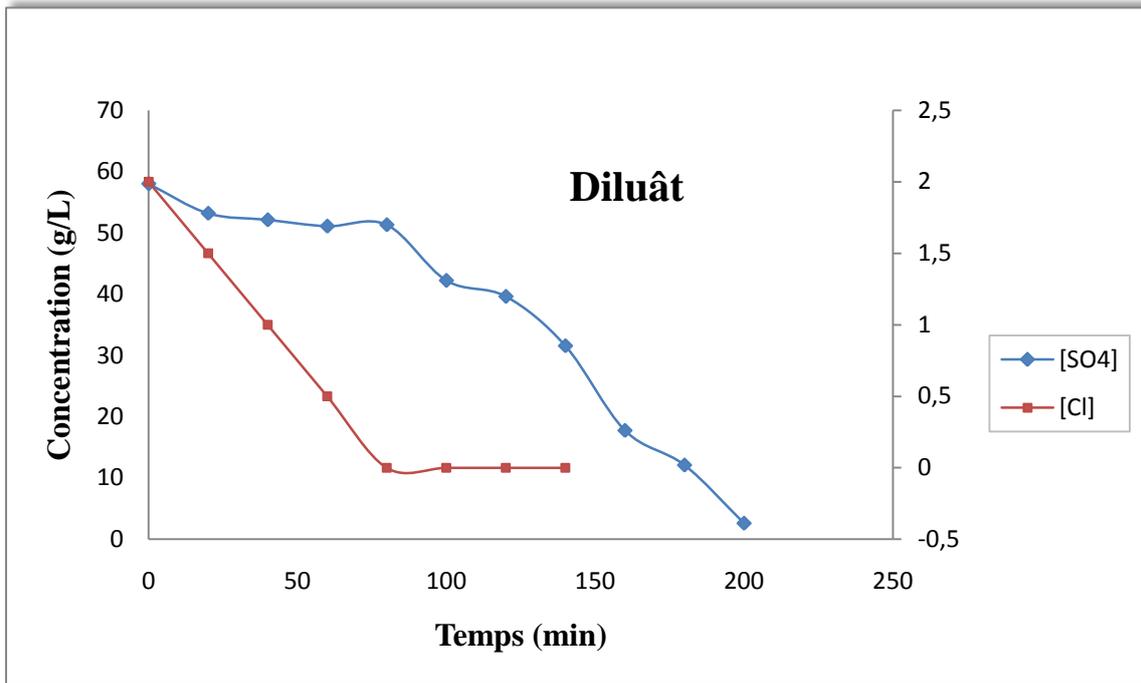


Figure n°26 : Evolution de la concentration des ions sulfates et chlorures en fonction du temps, dans le compartiment diluât.

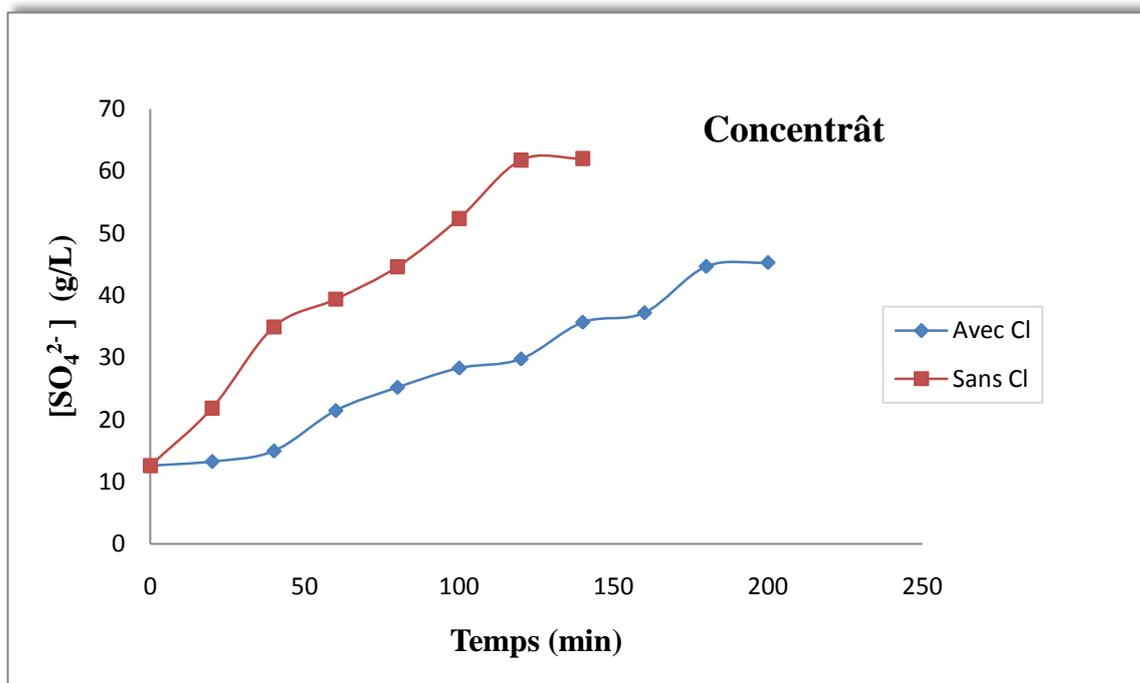


Figure n°27 : Evolution de la concentration en ions sulfates d'une solution avec et sans chlorure.

Nous remarquons, d'après la figure 25, qu'au bout de 140 minutes, la déminéralisation de la solution de sulfate d'ammonium est atteinte, alors que, en ajoutant des ions chlorures, il faut plus de 200 minutes pour déminéraliser la même quantité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ceci peut être compréhensible, vu la grande mobilité des ions chlorures par rapport aux ions sulfates du fait qu'ils passent en premier, et c'est seulement après leur migration que les ions sulfates commencent vraiment à se déplacer, la présence d'un palier pendant les premières 80 minutes indique que la concentration en ions sulfate est constante dans le compartiment diluât pendant toute cette période. Alors que la concentration en ions chlorure décroît pendant cette période jusqu'à disparition totale (figure 26). Ce n'est qu'après 80 minutes que nous observons l'abaissement de la concentration des ions sulfates dans le compartiment diluât. Ceci est décrit dans des travaux de B. Van Der Bruggen[45].

b- Influence des ions sodium :

Parallèlement aux chlorures, nous avons effectué un autre essai à 2 g/L en ions sodium.

Les conditions opératoires ont été maintenues fixes, à savoir :

- Intensité de courant appliquée : 0,8 A
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le compartiment diluât : 80g/L.
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le compartiment concentrât : 18g/L
- Débit dans les deux compartiments 65l/h

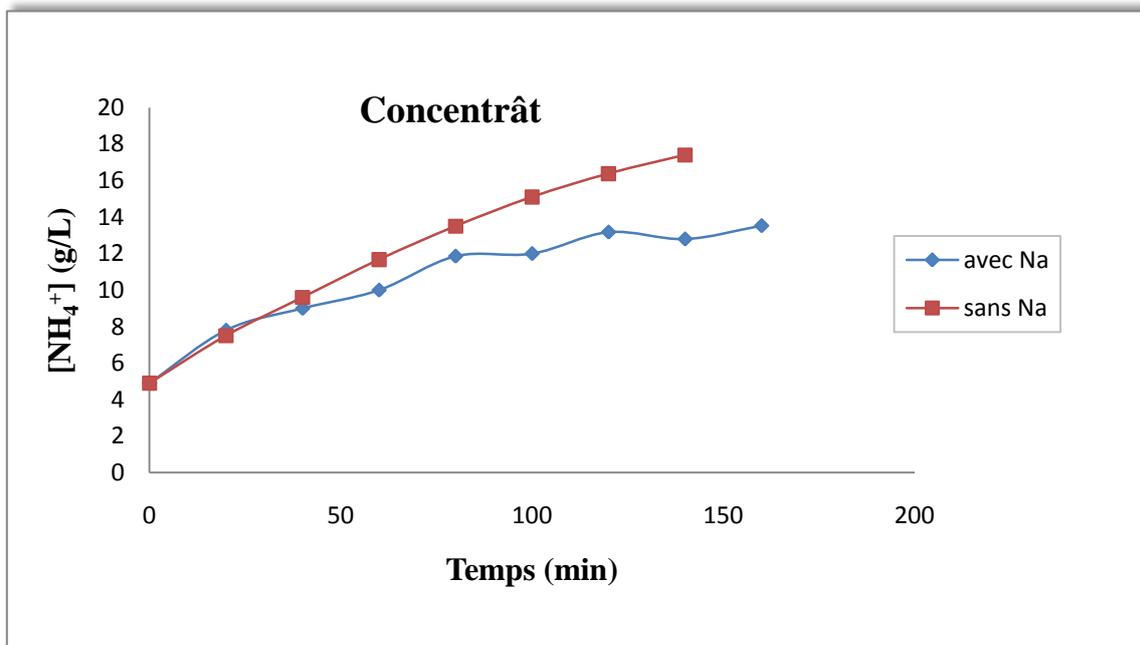


Figure n°28 : Evolution de la concentration en ions ammonium d'une solution avec et sans sodium.

La figure 28 montre qu'en présence des ions sodium, le taux de concentration des ions NH_4^+ , dans le compartiment concentrât, est ralenti par rapport à l'essai sans ajout des ions sodium. Cela prouve que ces derniers influent sur la migration des ions NH_4^+ . Cela peut être expliqué par le fait que les ions Na^+ sont plus mobiles, donc ils migrent en premiers.

IV-2-4- Application sur un rejet réel :

Le rejet utilisé est un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique, qui a été prélevé à partir de l'unité de production (service venin) de l'institut Pasteur d'Alger, dont les caractéristiques sont illustrées dans le tableau n°1

Le rejet, de couleur jaune, visqueux, contient des protéines, des pigments et d'autres substances. Tous ces paramètres peuvent influencer négativement sur l'electrodialyseur en colmatant ses membranes, d'où la nécessité d'un prétraitement qui consiste en premier lieu en une préfiltration du rejet, puis en second lieu, à une ultrafiltration avec une pression transmembranaire de 3 bar.

Le perméat récupéré est de couleur jaune clair, moins visqueux que le rejet brut. Les caractéristiques du rejet après UF sont données dans le tableau n° 3 :

Tableau n°4 : caractéristiques du rejet après UF

	Teneurs (g/L)
SO_4^{2-}	130
NH_4^+	35
Cl^-	1,5
Na^+	0,6
K^+	0,2
Ca^{2+}	1
Protéines	0,005
pH	6,5

L'étape suivante consiste à faire passer le perméat dilué dans l'electrodialyseur P1. L'intensité de courant appliquée est de 0,8 A. la concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le compartiment concentrât est de 18 g/L

Le compartiment diluât a été alimenté en discontinu alors que le concentrât est resté le même vu que ce qui nous intéresse, c'est de le concentrer. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 29.

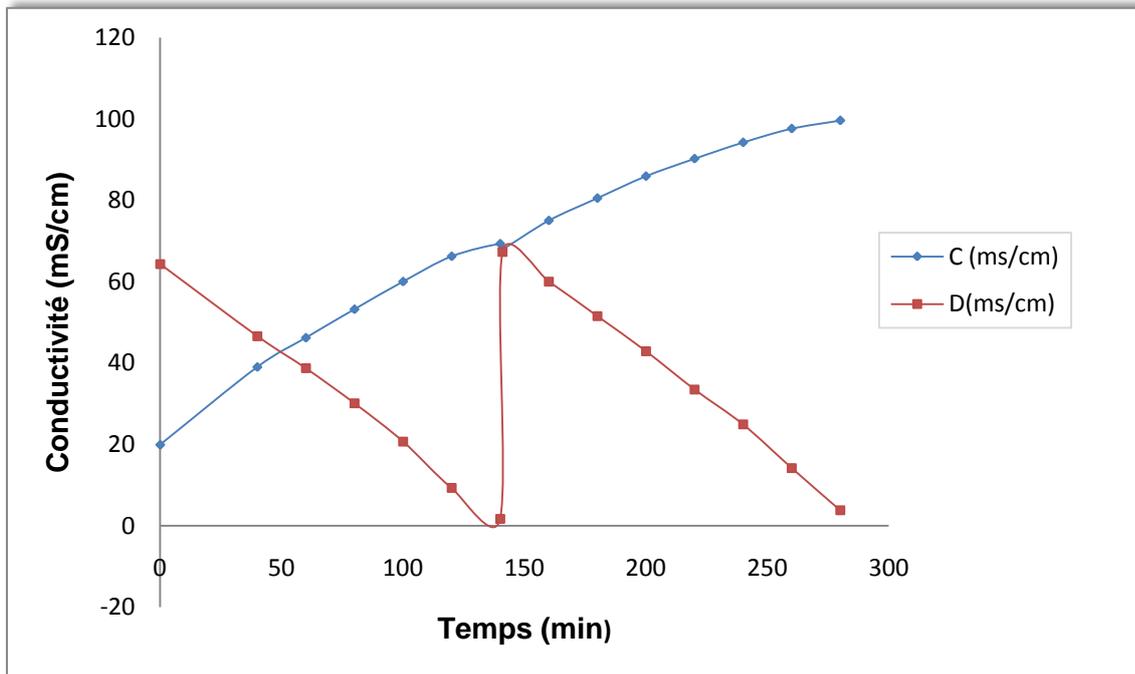


Figure n°29 : Evolution de la conductivité en fonction du temps, dans les compartiments concentrât et diluât.

La figure 29 montre que la conductivité dans le compartiment concentrât augmente de façon linéaire en fonction du temps, jusqu'à atteindre 100mS/cm au bout de 280 minutes. Cependant, il a fallu une régénération du compartiment diluât après 140 minutes de traitement, puisque ce dernier, s'est quasiment déminéralisé.

La figure 30 montre l'évolution de la concentration en ions SO_4^{2-} en fonction du temps, pour les deux compartiments.

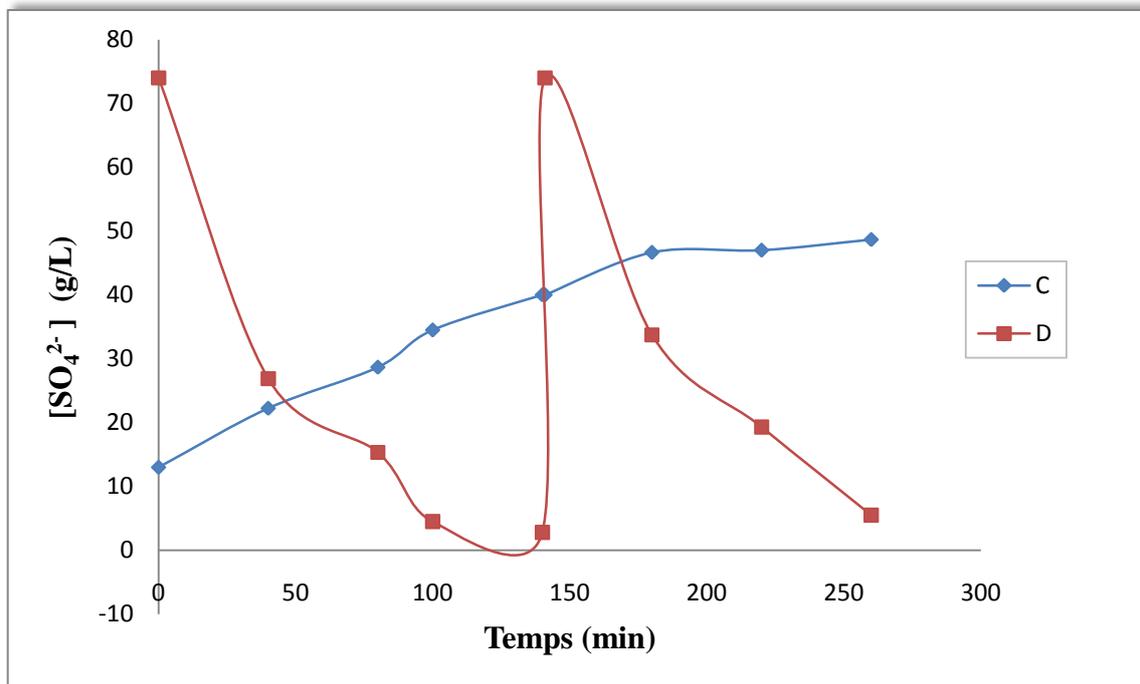


Figure n°30 : Evolution de la concentration en ions sulfate au cours de la déminéralisation du rejet.

Nous observons, d'après cette figure, la disparition quasi-totale de tous les ions SO_4^{2-} du compartiment diluât. Ceci est confirmé par le rendement d'extraction qui est de 99%.

Par contre, le rendement de récupération de ces ions dans le compartiment concentrât est de 74%.

En comparant les rendements d'extraction ainsi que de récupération des ions SO_4^{2-} du rejet, avec ceux d'une solution synthétique, on remarque que la différence est minime.

	rejet	Solution synthétique
Rendement d'extraction	99 %	96%
Rendement de récupération	74%	73%

La différence entre les rendements d'extraction et de récupération, peut être expliquée par le fait qu'il y a transfert d'un volume important d'eau à travers la membrane. (Figure 25)

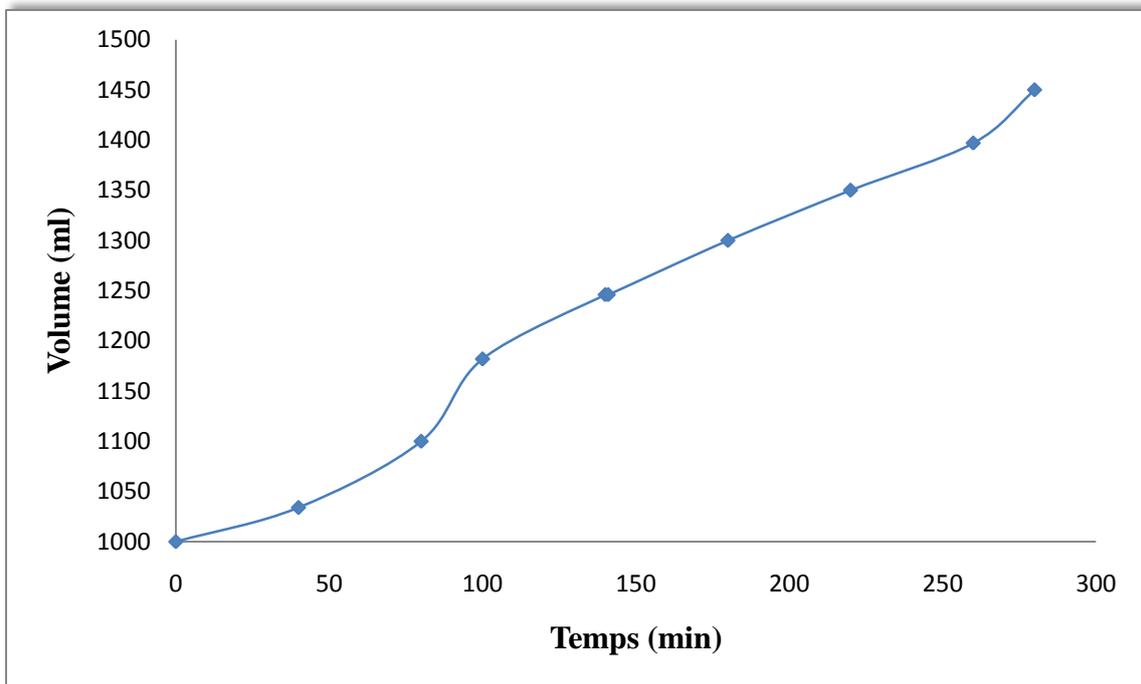


Figure n°31 : Evolution du volume dans le compartiment concentré en fonction du temps.

En effet, dès que l'on applique une différence de potentiel aux bornes de l'électrodialyseur, les espèces ioniques migrent à travers les membranes échangeuses d'ions en entraînant avec elles un ensemble de molécules d'eau de solvation. Le transfert de soluté s'accompagne donc d'un transport de solvant. Ce phénomène, qui est en réalité un co-transport de solution, est appelé « électro-osmose ». Ce co-transport d'eau constitue une limitation à la concentration du fluide, la concentration maximale que l'on peut atteindre étant fixée par le degré de solvation du soluté dans la membrane. Elle dépend donc du soluté, plus précisément du nombre de molécules de solvant (d'eau) qu'il entraîne dans sa migration, et des membranes, en particulier de leur taux de réticulation et de leur hydrophobicité. [46]

Conclusion générale :

L'objectif de cette étude était de récupérer la fraction saline d'un rejet de production de sérum antiscorpionique.

Au cours de la première partie de notre travail, nous avons utilisé une solution synthétique en sulfate d'ammonium afin d'optimiser les paramètres expérimentaux à savoir : la concentration initiale dans les compartiments diluât et concentrât, l'intensité de courant appliquée. Nous avons également vu l'influence des ions chlorure ainsi que sodium sur le procédé.

En effet, nous avons constaté que la concentration initiale optimale dans le compartiment concentrât est de 18g/L en sulfate d'ammonium, cette dernière assure une résistance initiale minimale ainsi qu'une économie en produit.

Nous avons retenu une intensité de courant de 0,8A, correspondant à une consommation d'énergie et un temps d'électrodialyse relativement moyens.

Pour la concentration dans le compartiment diluât, nous n'avons constaté aucune influence de ce paramètre mis à part la durée de traitement. Nous avons retenu donc une valeur initiale de 80g/L en sulfate d'ammonium.

Concernant l'influence des autres ions sur le traitement, nous observé que les ions chlorure influent sur la migration des ions sulfates, tandis que les ions sodium influent sur la migration des ions ammonium.

En seconde partie, nous avons effectué une application sur un rejet réel. Les résultats trouvés sont prometteurs.

Les travaux menés au cours de cette étude ont donc permis de mettre en évidence la capacité du procédé à membrane, à savoir l'électrodialyse, à traiter un rejet après un prétraitement par ultrafiltration.

En perspective, on peut envisager d'étudier l'influence d'un pH fixe sur le procédé. Aussi, il serait intéressant de prévoir plusieurs régénérations du compartiment diluât.

Afin de tenter de concentrer d'avantage la solution récupéré du compartiment concentrât, une évaporation peut être envisagée pour réduire au maximum la fraction d'eau.

L'efficacité d'un procédé se traduit également par sa rentabilité, d'où la nécessité de faire une étude technico-économique.

Références bibliographiques

- [1] : **Y. LAÏD, L. BOUTEKDJIRET, R. OUDJEHANE, K. BACHIR**, Envenimation scorpionique, rapport annuel sur la situation épidémiologique en Algérie, institut national de sante publique, Alger, (2007).
- [2] : **G. GESAN-GUIZIOU, M. VAN AUDENHAEGE, S. OMONT, D. FROELICH**, Séparations à membrane et fonctionnalités ciblées de fractions protéiques : vers une approche d'éco-conception, Innovations Agronomiques, (2011), 13, 101-115.
- [3] : **A. DERKAOUI, A. ELBOUAZZAOU, Z. LFRAJJI, S. ACHOUR, S. LABIB AND M. HARANDOU**. Accident vasculaire cérébral ischémique: une complication rare de l'envenimation scorpionique, Presse Med, (2011), 40, 106–111.
- [4] : **INSTITUT PASTEUR D'ALGER**, rapport d'activité, (2009).
- [5] : **C. ZHIJIAN, L. FENG , W. YINGLIANG, M. XIN, L. WENXIN**. Genetic mechanisms of scorpion venom peptide diversification, Toxicon, (2006), 47, 348–355.
- [6] : **F. ALIANE**, Envenimation scorpionique en Algérie, Centre Anti-Poison d'Alger, (2005).
- [7] : **H. THABET, H. BEN MOKHTAR, O. BEJI, O. BOUYEHYA**. Envenimation scorpionique de l'enfant au Maghreb. *In* : Guide pratique de toxicologie pédiatrique, R. Bédry, B. Llanas, V. Danel, M. Fayon, Paris, 2^{ème} Eds : Arnette, (2007), p 113-115.
- [8] : **N. OUKKACHE**, Une nouvelle approche pour caractériser le venin de scorpion noir « *Androctonus mauretanicus mauretanicus* », thèse de doctorat, Université Hassan II, Casablanca, (2008).
- [9] : **J.P. DECOEURTYTE**, vaccins et sérums, Paris, Eds : Compilhistoire, (2011).
- [10] : **J. QUEVAUVILLIERS, A. SOMOGYI, A. FINGERHUT**, Dictionnaire médical, Paris, 5eme Eds : Masson, (2007), p 840.
- [11] : **J.L. ADER, F. CARRE**, Physiologie, Paris, 2eme Eds : Masson, (2006), p 78.
- [12] : **J.P. CHIPPAUX, M. GOYFFON**, Venoms, antivenoms and immunotherapy, Toxicon, (1998), 36, 823-846.
- [13] : **D. WEN, Y.S. HO, X. TANG**, Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite, Journal of Hazardous Materials, (2006), B133, 252–256.
- [14] : **D. KARADAG, Y. KOC, M. TURAN, B. ARMAGAN**, Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, Journal of Hazardous Materials, (2006), B136, 604–609.
- [15] : **L. IDRISSE**, Etude et développement de nouvelles méthodes Electrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium, thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, (2006).
- [16] : **S. LORENTE, M-P. YSSORCHE-CUBAYNES, J. AUGER**, Sulfate transfer through concrete: Migration and diffusion results, Cement & Concrete Composites, (2011), 33, 735–741.

- [17] : **A.H. BANNOUD**, Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination*, (2001), 137, 133–139.
- [18] : **Z. KAI, W. YUESI, W. TIANXUE, M. YOUSEF, M. FRANK**, Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM10) in Beijing, *Atmospheric Research*, (2007), 84, 67–77.
- [19] : **P. PAYMENT, M. TRUDEL**, Manuel de techniques virologiques, Quebec, Eds : PUQ, (1989), p 63.
- [20] : **L.M. PRESCOTT, J.P. HARLEY, D. A. KLEIN**, Microbiologie, Bruxelles, Eds : De Boeck Supérieur, (2003), p366.
- [21] : **C. MCQUARRIE, D. A. MCQUARRIE, P.A. ROCK**, Chimie générale, Bruxelles, Eds : De Boeck Supérieur, (2000), p 931.
- [22] : **G. CRINI, P-M. BADOT**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Franche-Comté, Eds : Presses Universitaire, (2007).
- [23] : **V. JACQUET VIOLLEAU**, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum, thèse de doctorat, institut nationale polytechnique de Toulouse, (1999).
- [24] : **A. ARZATE**, procédés de séparation membranaires et leur application dans l'industrie alimentaire, revue de littérature, centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole, Québec, (2008).
- [25] : **S.M. OUSSEDIK, N. MAMERI**, Electro-ultrafiltration d'une solution de BSA - Etude du coût, *Desalination*, (2001), 137, 113-121.
- [26] : **P. AIMAR, P. BACCHIN, A. MAUREL**, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert, technique de l'ingénieur, (2010), J 2789
- [27] : **R. DESJARDINS**, Le traitement des eaux, Canada, Eds : presses internationale polytechnique, (1997), p250-252.
- [28] : **L. BAZINET, F. LAMARCHE, D. IPPERSIEL**, Bipolar-membrane electro dialysis : applications of electro dialysis in the food industry, *Trends in Food Science & Technology*, (1998), 9, 107-113
- [29] : **H.GRIB**, Séparation et concentration des acides aminés par techniques membranaires, thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, Alger, (2002).
- [30] : **J.P. BRUN**, Procédés de separation par membrane: transport, techniques membranaires, applications, Paris, Eds : Masson, (1989).
- [31] : **H. ROUX DE BALMANN, E. CASADEMONT**, Electro dialyse, technique de l'ingénieur, (2006), J2840.
- [32] : **H. GIRAULT**, Electrochimie physique et analytique, France, 2^{eme} Eds : presses polytechniques et universitaires romandes, (2007), p 118.
- [33] : **D.RAUCQ**, Dissociation de l'eau par les procédés électromembranaires : Application aux solutions de sulfate de sodium et d'hydrogénosulfite de sodium, thèse de doctorat, Montpellier, (1992)

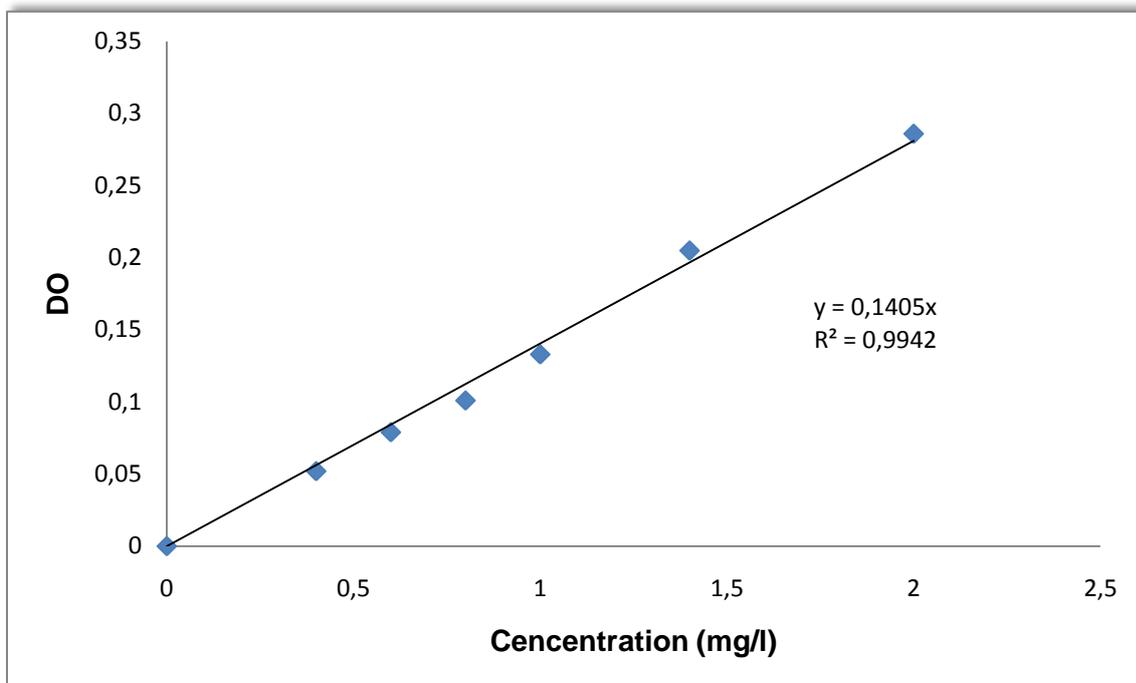
- [34] : **T. SADET**, Extraction et séparation des acides aminés par électrodialyse, thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, (1996).
- [35] : **R. AUDINOS**, Séparations électrochimiques–Électrodialyse, technique de l'ingénieur, (1997), P1825
- [36] : **TONGWEN XU**, Ion exchange membranes: State of their development and perspective, Journal of Membrane Science, (2005), 263, 1–29.
- [37] : **A. CHAIB**, Dénitrication d'une eau potable par couplage électrodialyse-procédé biologique, thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, (2002).
- [38] : **L. CHAABANE-DAMMAK**, Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures, thèse de doctorat, Université Paris XII, Paris, (2007).
- [39] : **J.C. REMIGY**, Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Présentation des membranes et modules, technique de l'ingénieur, (2007), W 4 090.
- [40] : **H. BOULEHDID**, Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Bruxelles, (2008).
- [41] : **E.A. BRIBIESCA**, Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, Université Laval, Québec, (2005).
- [42] : **V.M BARRAGAN, C. RUIZ-BAUZA**, Current-voltage curves for ion-exchange membrane : A method for determining the limiting current density, Journal of Colloid and Interface Science, (1998), 205, 365-373.
- [43] : **LIXIN YU, AIGUANG LIN, LIPING ZHANG, CUIXIAN CHEN, WEIJUN JIANG**, Application of electrodialysis to the production of Vitamin C, Chemical Engineering Journal, (2000), 78, 153–157.
- [44] : **P. MOÇOTÉGUY**, Modélisation du fonctionnement d'un électrolyseur à membrane, à l'aide du logiciel flux-expert, thèse de doctorat, Ecole centrale Paris, Paris.
- [45] : **B. VAN DER BRUGGEN, A. KONINCKX, C. VANDECASTEELE**, *Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration*, Water Research, (2004), 38, 1347-1353.
- [46] : **E. SINGLANDE, H. ROUX-de BALMANN**, Etude de l'électrodialyse en vue de l'amélioration du traitement biologique des effluents salins, Récents Progrès en Génie des Procédés, n° 92, (2005).

Annexe

Annexe 1 : DOSAGE DES ions ammonium : méthode de NESSLER**Mode opératoire :**

Verser à 5mL d'échantillon à doser (convenablement dilué), 0,1 mL de réactif de NESSLER. Décaler l'ajout du réactif 1mn par tube. Laisser incuber à température ambiante pendant 10minutes après l'ajout du réactif de NESSLER. Lire la DO à 420nm.

Enfin, déduire de la courbe d'étalonnage dont la gamme de concentration est de 0 à 2 ppm en NH_4^+ , la teneur en azote ammoniacal présente de l'échantillon.



Courbe d'étalonnage NH_4^+

Annexe 2 : DOSAGE DES SULFATES : méthode turbidimétrique**Principe :**

Cette méthode est basée sur le fait que les ions SO_4^{2-} se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de baryum (BaCl_2) pour former (BaSO_4).

Réactifs :

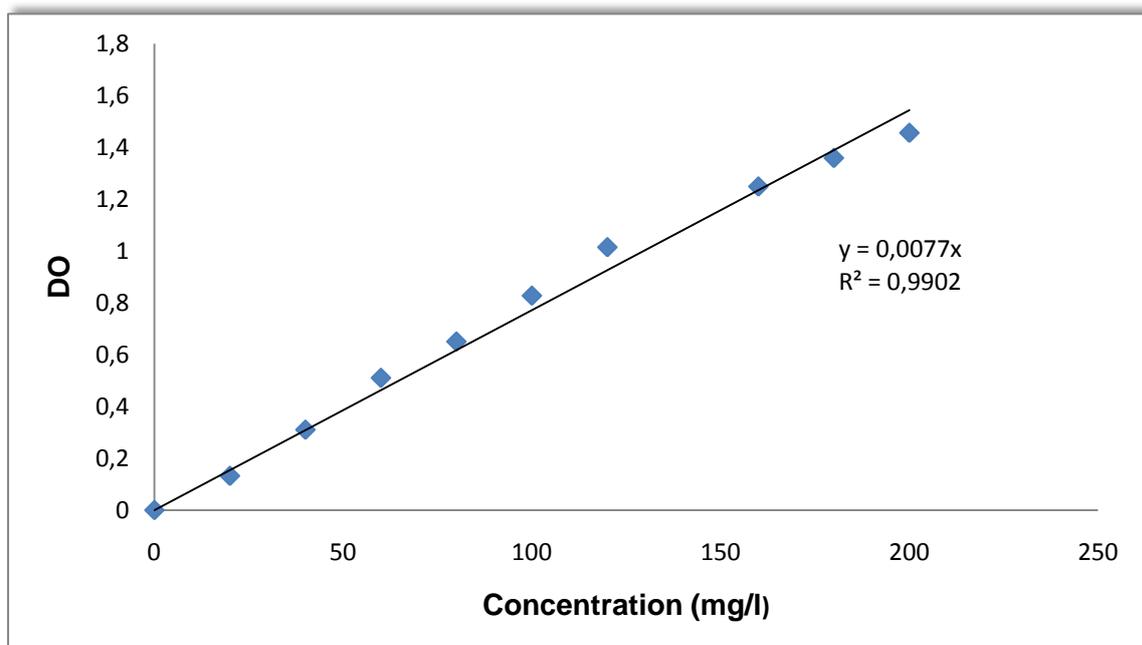
- Solution stabilisante : (chlorure de magnésium, acétate de sodium, nitrate de potassium, acide acétique).
- Chlorure de baryum.

Préparation de la solution stabilisante :

Dissoudre 30g de ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5g ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1g KNO_3 et 20ml CH_3COOH (99%) dans 500ml d'eau distillée puis compléter à 1L.

Mode opératoire :

- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 2 ml de solution stabilisante et agiter.
- Rajouter 0,04 g de chlorure de baryum, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule du photomètre.
- Attendre 3 à 4 minutes pour effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 420 \text{ nm}$.
- Essai à blanc : sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum



Courbe d'étalonnage des ions sulfates

**Annexe 3 : DOSAGE DES CHLORURES : selon la méthode de MOHR :
(Norme AFNOR NF T 90 014)**

Principe :

On fait agir un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 4,79 g/l.
- Solution de chromate de potassium à 50 g/l.

Mode opératoire :

- Essai à blanc : le volume de nitrates d'argent nécessaire pour produire des virages sur une eau déminéralisée.
- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 0,1 ml de solution chromate de potassium.
- Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une faible teinte brunâtre.

La teneur en chlorures de l'échantillon est donnée en milligramme d'ion Cl⁻/l, suivant l'expression :

$$[(v - b) \times 1000] / (V \times K)$$

v : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

b : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml)

V : volume de la prise d'essai (10 ml)

K : facteur dépendant de la dilution

Annexe 4: Mesure de la teneur en protéines**Principe :**

En milieu alcalin, les composés contenant au moins deux groupements $-CO-NH-$ ou $-CO-NH_2$ voisins forment avec les ions cuivriques (Cu^{++}) un complexe bleu-violet. Cette coloration se développe en particulier avec le biuret ($NH_2-CO-NH-CO-NH_2$) d'où son nom.

L'intensité de la coloration est proportionnelle au nombre de liaisons peptidiques. Il en résulte que pour une protéine pure, l'intensité est proportionnelle à la concentration de celle-ci. Toutefois cette concentration ne doit pas excéder 10mg/l.

Mode opératoire :

La gamme d'étalonnage se fait comme suit : A partir d'une solution de peptone étalon mère à 5g/l, nous préparons la gamme suivante :

Dans cinq tubes à essai, introduire des volumes de la solution étalon contenant : 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 mg de protéines.

Compléter chaque tube à 2 ml avec de l'eau physiologique, puis ajouter 8 ml de réactif de Biuret préparé comme suit :

Sulfate de cuivre ($CuSO_4$).....	1,5g
Ethyldiméthyltétracétique (EDTA).....	6g
KI.....	1g
NaCl.....	0,9g

Dans 300ml d'eau distillée.

Ajouter en une fois 300 ml de NaOH à 2,5M, puis compléter à 1L. Placer les tubes 30 min à l'obscurité pour développer la coloration.

Mesurer l'absorbance à 545 nm contre un blanc, dans lequel la solution protéique est remplacée par de l'eau physiologique.

Pour le dosage des protéines, Procéder comme pour la gamme sur 0,5ml de la solution à doser, éventuellement diluée pour se situer dans la gamme.

الملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة تقنية استرجاع كبريتات الأمونيوم من مياه الصرف الناتجة عن مصنع مصل مضاد للعقارب باستعمال الكهرودياليز. أولاً، قمنا بتحديد العوامل المثلى للكهرودياليز باستخدام محلول مصطنع لكبريتات الأمونيوم. العوامل المتحصل عليها هي 18 غ / ل تركيز الجزيئات في قسم المركز، 80 غ / ل تركيز الجزيئات في القسم المحلل و 0.8 أمبير لشدة التيار، ثانياً، قمنا باستخدام هذه العوامل المثلى على مياه الصرف وتحصلنا على مردود النزع بنسبة 99% ومردود الاسترجاع بـ 74%.

كلمات مفتاحية: الكهرودياليز، مصل مضاد للعقارب، كبريتات الأمونيوم.

Résumé :

Le but de ce travail consiste à étudier la récupération des sulfates d'ammonium, issus d'un rejet de production de sérums antiscorpionique, en utilisant l'électrodialyse. La 1^{ère} partie est consacrée à l'optimisation des paramètres d'électrodialyse sur une solution synthétique de sulfate d'ammonium, qui sont la concentration initiale en ions dans les compartiments concentrât et diluât, ainsi que l'intensité du courant. Il s'est avéré qu'une concentration initiale dans le concentrât de 18g/l, celle du diluât de 80g/l, et une intensité de 0.8A sont les plus appropriés. Dans la 2nd partie, nous avons appliqué les paramètres optimums obtenus sur un rejet réel, les rendements d'extraction et de récupération obtenus étaient respectivement, de 99% et 74%.

Mots clés : électrodialyse, sérum antiscorpionique, sulfate d'ammonium, valorisation.

Abstract :

The aim of this work was to study the retrieval of ammonium sulfates found in the effluents of an antiscorpionic serum production unit using electro dialysis.

The first part consisted in the optimization of the electro dialysis parameters on a synthetic solution of ammonium sulfate, these parameters are the initial ion concentration in the "concentrate" and "dilate" compartments, and the current intensity.

It was found out that an initial concentration of 18g/l in the concentrate, 80g/l in the diluate, and an intensity of 0.8 A were the most appropriate values for these parameters.

In the second part, we have used the optimal values found in the first part on a real effluent; the extraction and retrieval yields obtained were respectively 99% and 74%.

Key words: Electro dialysis, antiscorpionic serum, ammonium sulfate, valorization.