

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Thème

*Valorisation d'un rejet riche en sels avec
optimisation des paramètres de
l'électrodialyse par les plans d'expériences*

Présenté par : M^{lle} DZANOUNI Imane

Soutenu le 26/06/2013 devant le jury composé de :

Président :	Mr. M. DEROUICH	Professeur à l'ENP.
Examinatrice :	Mme N. ABDI	Professeur à l'ENP
Promoteur :	Mr. H. GRIB	Professeur à l'ENP.
Co-promotrice :	M ^{lle} . L. BENSADALLAH	M A A à l'UMBB.
Invité:	Mr. M. BAHLOULE	M A A à l'université de Bejaia.

Promotion : 2012/2013

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

Dédicaces

À celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la science et la volonté forgent les grands esprits.

À mon père

À celle qui m'a appris que la patience est la clé du succès et de la Victoire.

À ma mère

À ceux qui m'ont toujours soutenu et encouragé

À mes frères : Mohamed et Salim

, ma sœur Radia et ma grand-mère

*Tous m'ont couvert avec la chaleur de leurs amours et leurs soutiens
Je leur dédie les premiers fruits de ma réussite et prie Dieu le tout
puissant de leur donner santé et longue vie*

*Je dédie également ma sympathie à mes chères amies: Sabrina, Lamia,
Doria, Sara et Karima.*

Sans oublier ma nièce Malak que j'aime beaucoup.

Imane

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique (BIOGEP) et a été effectué sous la direction de Monsieur GRIB.H professeur à l'ENP.

Je tiens à remercier mon promoteur monsieur GRIB.H professeur à l'ENP d'avoir accepté de diriger mon travail.

Je remercie, vivement et profondément, ma co-promotrice Mlle. BENSADALLAH Leïla, Maître Assistante à l'UMBB, pour sa disponibilité et sa gentillesse qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer les précieux conseils. Je Lui suis fortement reconnaissante.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur DEROUICH.M maître de conférences à l'ENP qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également madame ABDI.N professeur à l'ENP Pour avoir accepté d'examiner le présent mémoire.

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

Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent aussi à mes copines Sabrina et Lamia qui m'ont couvert avec leurs amours et leurs soutiens.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : scorpion et sérum antiscorpionique	
I-1-Caractéristiques du scorpion.....	3
I-1-1-Habitat.....	3
I-1-2-Comportement	3
I-1-3-Venin.....	4
I-1-4-Le scorpionisme.....	4
I-2- Traitement spécifique : la sérothérapie	5
I-3-Unités du service de l'institut pasteur d'Algérie	6
a- Unité de production de sérums bruts.....	6
b- Unité de purification.....	6
c- Unité de recherche et développement des venins.....	6
I-3-1- Description générale du processus	6
I-3-1-1- La ponction	8
I-3-1-2- Récolte du sérum	8
I-3-1-3- Analyses du sérum	8
I-3-1-4- Purification des immunoglobulines.....	8
I-3-2- Problèmes posés	9
I-4- Quantité annuelle d'un rejet issu de la production de SAS	10
I-5- L'influence du rejet sur le milieu naturel	10
I-5-1- Pollution par l'ammonium.....	10
I-5-2- Pollution par les sulfates.....	11
Chapitre II: Techniques membranaires	
II-1- Procédés membranaires à gradient de pression.....	12
II-1-1-Filtration membranaire.....	12
• Microfiltration.....	13

• Ultrafiltration.....	14
• Nanofiltration.....	14
• Osmose inverse.....	15
II-1-2- Caractérisation d'une membrane	16
II-1-3- Les avantages et les inconvénients des procédés de séparation membranaires à gradient de pression	16
II-2- Procédés membranaires à gradient de concentration	17
II-3- Procédés électro-membranaires.....	17
II-3-1- Les membranes d'électrodialyse.....	19
II-3-2- Types des membranes.....	19
II-3-3- Caractérisation des membranes échangeuses d'ions (MEI).....	20
II-3-4- Principe de l'électrodialyseur.....	20
II-3-5- Principaux phénomènes liés à l'électrodialyse et limitation de la technique	22
a- Polarisation de la concentration : polarisation primaire.....	22
b- Colmatage : polarisation secondaire.....	23
II-3-6- Rendement faradique.....	24
II-3-7- Transport d'eau à travers les membranes.....	24
II-3-8- Principales applications de l'électrodialyse.....	25
Chapitre III : plans d'expériences	
III-1- Introduction aux plans d'expériences.....	26
• Définition d'un plan d'expérience	26
III-2- Notions de bases sur les plans d'expériences	27
III-2-1- Protocole	27
III-2-2- les facteurs étudiés dans un plan d'expériences	27
III-2-3- Facteurs et niveaux	28
III. 2. 4- Les stratégies des plans d'expériences.....	29
III-3-3- Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux 2^{k-p}	30
III-3-1- Notation des plans factoriels fractionnaires	30
III-3-2- Bilan des plans fractionnaires	30
III- 4- Modélisation mathématique.....	31
III- 4-1- Coefficient de détermination (R^2 , R^2 ajusté).....	32
III-4-2- Réalisation du test de significativité des effets Test de Student.....	33
III-4-3- Analyse de la variance et validation du modèle linéaire Test de Fisher.....	33

III-5- Intérêts des plans d'expériences.....	34
Chapitre IV : Partie expérimentale	
IV-1-Matériels et méthodes.....	36
IV-1-1-Dispositif expérimental.....	36
IV-1-2-Méthodes d'analyse.....	37
IV-3-Produits utilisés.....	38
IV-2-Résultats et discussions.....	38
IV-4-1-Construction de la matrice d'expérience.....	39
IV-2-1-1-Interprétation des résultats.....	43
Détermination des coefficients du modèle.....	44
Réalisation des tests de significativité des effets : (test de student).....	46
Test de FISHER (ANOVA).....	49
a) Effet moyen des facteurs.....	50
b) Effet d'interactions.....	50
Optimisation et fonction désirabilité.....	52
IV-5-Application sur un rejet réel.....	53
Conclusion générale	57
Références bibliographiques	58
Annexe	

Liste des figures :

Figure n° 1 : évolution du nombre de piqures scorpioniques et des décès	4
Figure n° 2 : Schéma général de production des sérums thérapeutiques.....	7
Figure n° 3: Schéma opératoire simplifié d'une installation de filtration.....	13
Figure n° 4: situation des techniques de séparation par membrane en fonction de la taille des particules retenues.....	15
Figure n° 5: Principe de fonctionnement de l'électrodialyseur.....	21
Figure n° 6: Courbe Intensité/Potentiel.....	22
Figure n° 7 : Domaine De variation du facteur.....	29
Figure n° 8 : Vue éclatée du pilote de laboratoire P1.....	37
Figure n° 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse.....	43
Figure n° 10-a : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/NH_4^+	45
Figure n° 10-b: Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/SO_4^{2-}	45
Figure n° 11-a : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/NH_4^+	48
Figure n° 11-b : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/SO_4^{2-}	48
Figure n°12-a : Profil des interactions pour R_{ext}/NH_4^+	51
Figure n°12-b : Profil des interactions pour R_{ext}/SO_4^{2-}	51
Figure n°13 : Optimisation de la réponse par la fonction de désirabilité	53
Figure n° 14 : Courbe solvant avant et après UF.....	54
Figure °15 : Evolution de la conductivité du diluât et du concentrât en fonction du temps..	55
Figure n°16 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} en fonction du temps.....	55
Figure n°17 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ en fonction du temps.....	56

Liste des tableaux :

Tableau n° 1 : Analyse de la variance (ANOVA).....	34
Tableau n° 2 : Eléments constituant l'électrodialyseur.....	36
Tableau n° 3 : Matériels utilisés	37
Tableau n° 3 : Les niveaux de variation des paramètres étudiés.....	37
Tableau n° 4 : Les niveaux de variation des paramètres étudiés	38
Tableau n° 5 : Les valeurs des facteurs au centre du domaine.....	39
Tableau n° 6 : Essais du plan fractionnaire	39
Tableau n° 5 : Essais planifiés par le plan factoriel fractionnaire 2^3	39
Tableau n° 6 : Résultat du plan factoriel fractionnaire 2^{5-2}	43
Tableau n° 7 : Calcul des effets (R_{ext}/NH_4^+)	44
Tableau n° 8 : Calcul des effets (R_{ext}/SO_4^{2-})	44
Tableau n° 9 : Analyse des coefficients du modèle de la réponse R_{ext}/NH_4^+	47
Tableau n° 10 : Analyse des coefficients du modèle de la réponse R_{ext}/SO_4^{2-}	47
Tableau n° 11 : Analyse des coefficients du modèle ajusté (R_{ext}/NH_4^+)	48
Tableau n° 12 : Analyse des coefficients du modèle ajusté (R_{ext}/SO_4^{2-})	49
Tableau n° 13 : Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse R_{ext}/NH_4^+	49
Tableau n° 14 : Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse R_{ext}/SO_4^{2-}	49

Liste des abréviations :

C : Compartiment concentrât

D : Compartiment diluât.

E : Compartiment électrode.

I : intensité du courant.

I_{lim} : Courant limite.

MEI : membrane échangeuse d'ions.

MEA : membrane échangeuse d'anions

MEC : membrane échangeuse de cations.

SAS : sérum antiscorpionique.

U : potentiel

A : ampère

UF : ultrafiltration

Ig : immunoglobuline

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nos jours, la protection de l'environnement devient un enjeu économique et politique majeur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie ou l'agro-alimentaire, produisent des effluents très divers qui nécessitent des traitements adéquats et la mise au point de procédés spécifiques [1]. En effet, ces industries doivent produire mieux pour polluer moins. Pour cela, l'optimisation des procédés existants et la mise au point de nouveaux modes de fabrication sont largement exploités.

Dans ce cadre, les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent un bel essor et sont devenus des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides en vue d'un objectif «zéro déchet» [2].

L'électrodialyse est la technique séparative la plus répandue parmi celles qui font intervenir des membranes échangeuses d'ions. Sous l'action d'un champ électrique, les espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes telles que les sels, les acides ou les bases, sont transportées à travers ces membranes. Reposant sur un principe connu depuis longtemps, l'électrodialyse a d'abord été mis en œuvre avec des membranes sans grande perméabilité, et a été utilisé pour débarrasser de leurs sels certaines solutions [3].

Actuellement, le laboratoire des sérums thérapeutiques de l'Institut Pasteur d'Algérie demeure l'unique producteur de sérum antivenimeux [5]. Le rejet résultant de cette production est riche en sels d'ammonium et en protéines. Notre travail consiste à optimiser les paramètres de séparation par électrodialyse pour pouvoir par la suite récupérer les sels d'ammonium.

Afin d'optimiser l'organisation des expériences et exploiter efficacement les résultats obtenus, nous avons opté pour la méthode relative aux plans d'expériences. Dans l'industrie, la connaissance de cette méthode apparaît aujourd'hui comme un préalable ; d'une part à l'amélioration de la quantité des produits et des procédés et d'autre part à la réduction du temps de développement [4].

Notre modeste contribution comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre définit le scorpionisme, la production du sérum antiscorpionique et enfin la caractérisation du rejet sur lequel nous allons travailler.

- Le second chapitre va porter sur la présentation des différentes techniques membranaires et leurs domaines d'applications.
- Dans le troisième chapitre nous allons présenter des notions de bases sur la modélisation par les plans d'expériences.
- Le quatrième chapitre sera consacré à la partie expérimentale où nous aborderons l'optimisation des paramètres d'électrodialyse en utilisant la méthode des plans d'expériences puis nous ferons une application sur un rejet réel.

Chapitre I :

SCORPIONISME

I. SCORPIONISME

I.1- Caractéristiques du scorpion :

Le scorpion est considéré comme le plus vieil animal au monde (500 millions d'années). Il s'agit d'un animal nocturne, actif en été, se nourrissant de proies fraîchement tuées ou vivantes, résistant aux agressions thermiques, au jeûne (il peut rester 1 an sans manger), à la déshydratation (40%), à l'asphyxie, aux infections microbiennes et même aux irradiations (il a été retrouvé vivant après les essais nucléaires de Reggane (Algérie) en 1956 [5]).

I.1.1- Habitat :

Les scorpions sont des animaux thermophiles bien adaptés aux milieux désertiques [6]. Ils vivent presque toujours en colonies non socialement organisés. Il s'agit d'une occupation de terrain de proche en proche car les jeunes s'éloignent peu du lieu de leur naissance et les adultes ne se déplacent jamais très loin [7].

Du fait qu'ils se caractérisent par une modeste capacité de déplacement, les scorpions sont de bons indicateurs biogéographiques. Ce mode de déplacement est attribué essentiellement à leur dépendance stricte de micro habitats particuliers. Actuellement, ils sont en bonne position pour les études de la biodiversité avec des implications directes dans les programmes de conservation [8].

I.1.2- Comportement:

Les scorpions sont craintifs et peuvent piquer lorsqu'ils sont dérangés ou malmenés. Ils ne sont actifs que pendant la belle saison (l'été). En hiver, leur vie est considérablement ralentie. Du fait qu'ils sont photophobes, sensibles aux rayonnements visibles, ils ont des piqûres essentiellement nocturnes et restent toute la journée cachés sous les pierres, dans des terriers ou sous les écorces d'arbres. Certains s'abritent à l'intérieur des habitations humaines. Plusieurs espèces de scorpions restent relativement inactives dans leurs terriers pendant 92 à 97 % de leur vie [10].

I. 1. 3- Le venin :

Environ 40.000 décès sont enregistrés chaque année dans le monde. En Europe, on les retrouve essentiellement dans les régions méditerranéennes [11]. Les toxines de scorpions sont essentiellement des neurotoxines (prolongation de l'ouverture du canal à sodium) qui perturbent les systèmes nerveux, cardiovasculaires et respiratoires [12]. L'œdème pulmonaire représente la principale cause d'amputation ou de décès lors d'une telle envenimation [13].

Les espèces les plus dangereuses se trouvent au Sahara algérien, leur action est en général très rapide. Selon les statistiques du ministère de la santé, sur 45.391 personnes piquées par des scorpions, 62 sont mortes en 2006 [14]. Pour l'année 2004, on a dénombré 44.653 piqûres ayant entraîné 81 décès [9].

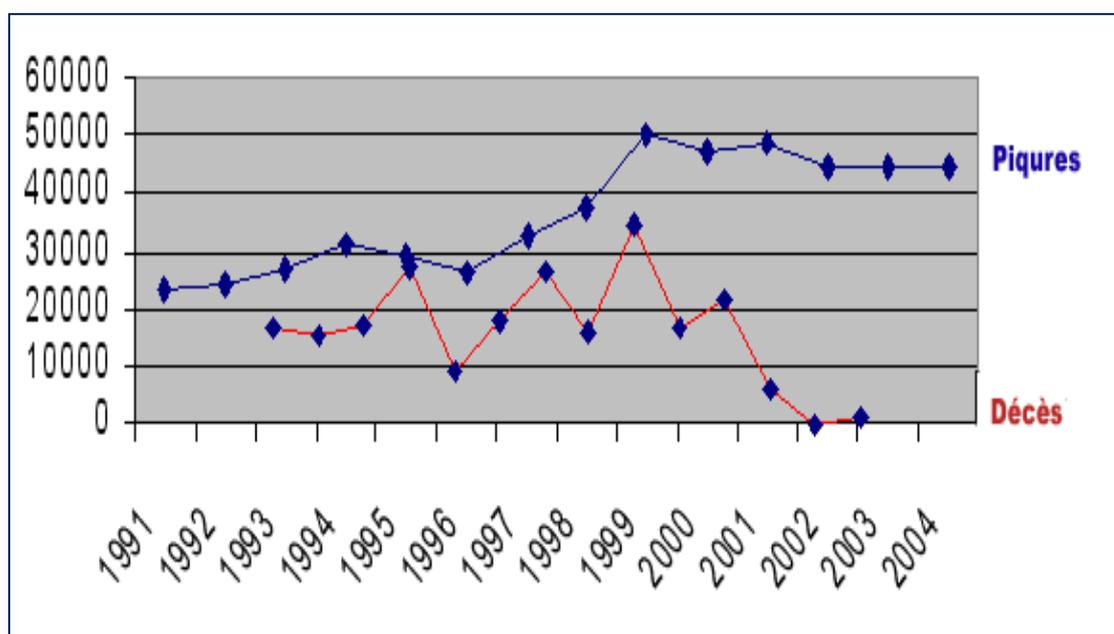


Figure n°1: Evolution du nombre de piqûres scorpioniques et des décès [9]

I. 1. 4- Le Scorpionisme :

Dans de nombreux pays des zones tropicales et subtropicales, le scorpionisme est un véritable problème de santé publique. Le nombre d'espèces dangereuses est limité, mais des études récentes montrent que ce nombre est sous-estimé. Les venins de scorpions sont avant tout neurotoxiques et cardiotoxiques. Après une piqûre, la douleur est immédiate, violente et durable. Les autres symptômes de l'envenimation

apparaissent après un intervalle de deux heures environ, la période critique se situant de la troisième à la quinzième heure. Passé vingt-quatre heures, le pronostic vital n'est habituellement plus en jeu. La guérison, rapide est obtenue sans séquelles dans la très grande majorité des cas.

Dans un petit nombre de cas, le risque vital est en jeu, principalement chez les sujets jeunes, enfants et adolescents, et d'autant plus que le sujet piqué est plus jeune. Le traitement spécifique (sérothérapie) est à mettre en œuvre aussi rapidement que possible. Le traitement symptomatique vise à calmer la douleur dans les cas bénins, à maintenir les grandes fonctions vitales dans les cas graves. La piqûre par un scorpion dangereux d'une taille supérieure à 5 cm, chez un sujet jeune, à la saison chaude, doit être considérée comme une urgence et conduire à une hospitalisation en soins intensifs. La diminution des fabrications de sérums anti-venimeux est un problème préoccupant [15].

I. 2 - Traitement spécifique : la sérothérapie

La sérothérapie, ou immunothérapie passive, est à l'heure actuelle le seul traitement spécifique, 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.

Le sérum antiscorpionique (SAS) est un sérum sanguin riche en anticorps spécifiques ou immunoglobulines, qui reconnaissent l'antigène et permettent l'activation des macrophages entraînant sa destruction de neutraliser la toxine libre dans le sang.

La production d'immuns sérums suit un processus qui commence par l'immunisation des chevaux, suivi de la ponction sanguine et le recueil de l'immun sérum et se termine par l'étape de la purification du produit obtenu qui précède le conditionnement en ampoules de 10 ml. Chaque étape se révèle très importante car il s'agit des produits issus du vivant et donc les risques de contamination sont présents. La production se fait dans le respect scrupuleux de la trinité pharmaceutique: qualité, efficacité et sécurité [16].

I. 3 - Unités du service de l'Institut Pasteur d'Algérie:

Le laboratoire des sérums thérapeutiques de l'Institut Pasteur demeure à l'heure actuelle l'unique producteur de sérum antiscorpionique en Algérie. A ce titre, il joue un rôle essentiel dans le programme national de lutte contre les envenimations scorpioniques et ophidiennes [10].

Le service des sérums thérapeutiques est constitué de trois unités: [10]

a- Unité de production de sérums bruts

- Salle de saignée
- Atelier d'entretien des animaux venimeux

b- Unité de purification

- Atelier précipitation
- Atelier dialyse et filtration

c- Unité de recherche et développement des venins

- Atelier recherche sur les venins scorpioniques.
- Atelier recherche sur les venins ophidiens.
- Atelier développement des techniques de purification.

I. 3. 1- Description générale du processus :

Les chevaux sélectionnés pour la production sont immunisés par injection de doses croissantes d'antigènes préparés à partir de venins spécifiques. Ces chevaux sont généralement stationnés dans une ferme expérimentale dont l'accès est sous contrôle permanent et limité aux professionnels.

La ferme est sous la responsabilité d'un vétérinaire qui contrôle les animaux en quarantaine, effectue les immunisations, les prélèvements sanguins et assure le suivi sanitaire régulier du troupeau. Des examens cliniques et biologiques sont effectués régulièrement [17]. Les chevaux sont régulièrement vaccinés contre la grippe équine, le tétanos et la rage. Un traitement périodique contre les parasites internes et externes est effectué. Une fois par année, les écuries sont complètement désinfectées [18].

Les chevaux sont ensuite ponctionnés et le sérum contenant les anticorps antitoxiques est séparé par coagulation du sang. Le sérum subit alors une série de traitements physiques et chimiques (purification) basée sur une double précipitation par des sels d'ammonium et une pepsination. Le sérum antiscorpionique purifié est produit à partir du venin d'*Androctonus australis* Hector [12].

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

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

Le produit obtenu en fin de purification est une solution de F(ab)'2 qui est répartie en ampoules de 10 ml, puis conditionnées soit en étuis individuels soit en coffrets de 10 ampoules [12].

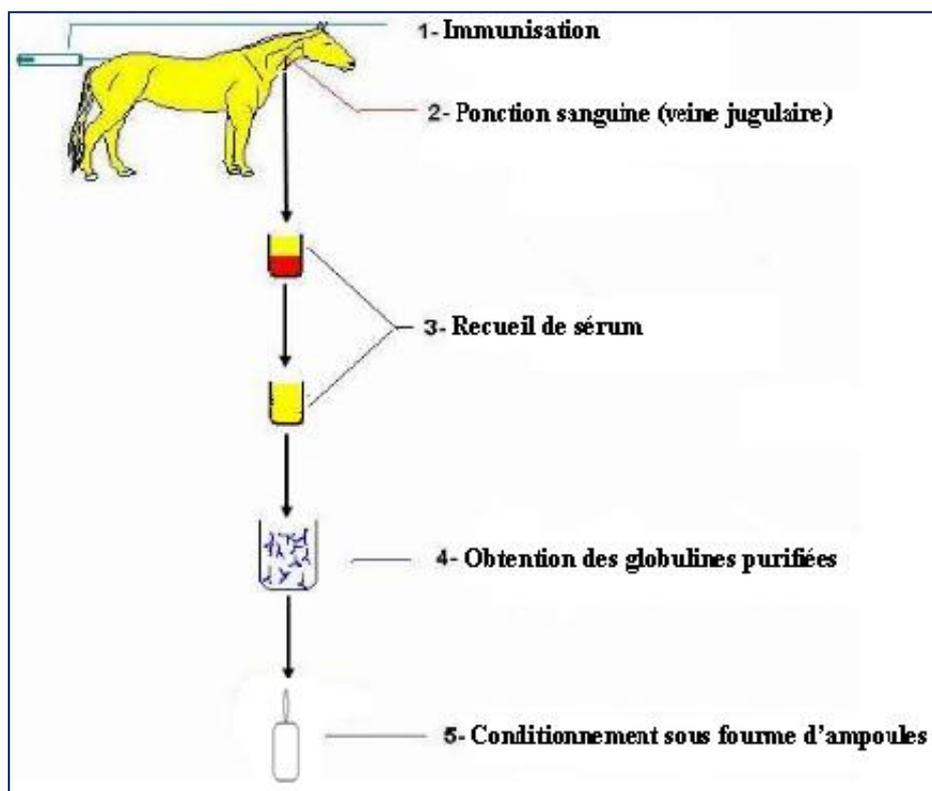


Figure n° 2. Schéma général de production des sérums thérapeutiques [12].

I. 3. 1 .1 - La ponction :

La ponction est effectuée sous anesthésie locale et est assurée par un vétérinaire. Le volume de sang récupéré dépend du poids et des données hématologiques de l'animal. Cette opération se fait de façon stérile à la ferme, puis se poursuit dans une salle blanche (une salle blanche est une pièce ou une série de pièces où la concentration de particules est maîtrisée afin de minimiser l'introduction, la génération, la rétention de particules à l'intérieur). Les paramètres tels que la température, l'humidité et la pression relative sont également maintenus à un niveau précis (selon la norme ISO 14644-1) [19].

I. 3. 1 .2 - Récolte du sérum :

Le sérum est séparé du sang par centrifugation selon le protocole décrit précédemment [19], puis contrôlé par électrophorèse pour en déterminer certains pourcentages protéiques et enfin, recueilli dans des flacons stériles. Il est ensuite conservé sous forme liquide à - 20°C.

I. 3. 1. 3 - Analyses du sérum :

Pour assurer l'innocuité des produits et la sécurité des patients, des analyses biochimiques et microbiologiques sont effectuées sur le sérum obtenu avant d'être libéré pour débiter le procédé de production des globulines.

Les analyses biochimiques permettent le dosage des protéines totales, le titrage d'anticorps (ELISA), le dosage albumine/ globuline et enfin, la mesure du pH [20].

I. 3. 1. 4 - Purification des immunoglobulines :

Le sérum recueilli contient une panoplie de protéines. Compte tenu des objectifs thérapeutiques de production des sérums, la nécessité d'obtention des immunoglobulines purifiées s'impose. Ainsi, l'étape de purification consiste dans un premier temps à précipiter les immunoglobulines (Ig) dans le sérum obtenu en se débarrassant de l'albumine. Au cours de cette purification, les techniques ont été adaptées pour assurer en même temps l'inactivation et/ou l'élimination virale totale.

Parmi les différents protocoles de purification des immunoglobulines étudiées dans la première partie, les laboratoires utilisent la précipitation par les sels d'ammonium, qui est la plus connue ou Le pH du sérum est ajusté à 3,3 par ajout d'acide acétique à 1,76 N. La prochaine étape consiste à précipiter les anticorps contenus dans le sérum en présence des sels d'ammonium (sulfate d'ammonium) [19].

Ensuite, la digestion des immunoglobulines précipitées, en présence de la pepsine, aboutit à l'obtention des fragments F(ab')₂ et Fc. La filtration qui suit permet d'éliminer le fragments Fc et en ne retenant que les fragment F(ab')₂ qui constituent le principe actif des sérums thérapeutiques. La filtration se fait en présence des agents de filtration qui ont pour rôle de stériliser le produit [22].

I. 3. 2- Problèmes posés :

L'administration d'antivenins comporte le risque d'apparition de réactions secondaires. Les réactions d'hypersensibilité en cas d'injections répétées peuvent conduire à un choc anaphylactique, ou à une maladie sérique, dus à des anticorps précipitants dirigés contre les protéines hétérologues de l'antivenin [24].

Une faible activité spécifique des antivenins, qui conduit à l'injection d'un volume important, expose davantage à ces risques. Au cours de la préparation d'un antisérum, la réponse à l'immunisation diffère d'un animal à l'autre, même si l'utilisation actuelle des fractions toxiques comme immunogène restreint légèrement cette variabilité inter-lots. L'affinité des anticorps qui composent les immuns sérums est variable et la quantité relative des différents anticorps ne sera pas nécessairement la même. Le risque de transmission d'agents infectieux (virus) ou de pathogènes non conventionnels (prion), inhérent à l'administration de tout produit d'origine biologique, ne doit pas être négligé même en l'absence de cas avérés.

Pour toutes ces raisons, le développement de nouvelles formes de molécules, mieux adaptées à un usage thérapeutique est souhaitable [25].

I. 4 - Quantité annuelle d'un 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 [12], la quantité de SAS purifiée produite annuelle est :

- ❖ Ampoules de 10mL mises sur le marché : 50.000
- ❖ Volume envoyé en répartition : 500L

Selon le rapport d'activité de l'institut Pasteur d'Alger, celui-ci produit annuellement environ 1000L de sérum purifié et 14.000 L de rejet.

I. 5 - L'influence du rejet sur le milieu naturel :

D'après le processus de fabrication du SAS, le sulfate d'ammonium est utilisé en grande quantité d'où les teneurs en ions sulfate et ammonium dans le rejet sont assez importantes, ces substances engendrent une pollution azotée et soufrée dont les principales conséquences sont les suivantes :

I. 5. 1- Pollution par l'ammonium :

La pollution par les ions ammonium représente la forme inorganique de la pollution azotée. Ces ions sont les 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 [26].

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, En résumé, l'eutrophisation résulte de l'enrichissement d'une eau en sels minéraux entraînant des déséquilibres écologiques tels que la prolifération de la végétation aquatique ou l'appauvrissement du milieu en oxygène [27].

L'eutrophisation entraîne également les nuisances suivantes : [21]

- 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.

Elle débute donc par une prolifération anormale d'algues et se termine par l'asphyxie et la destruction de l'ensemble de l'écosystème.

Ainsi, les ions ammonium sont en équilibre avec l'ammoniac, l'augmentation du pH ou de la température provoque une production de plus en plus importante d'ammoniac qui est toxique. Ce dernier est oxydé par des bactéries en nitrate et nitrite qui sont également toxiques. Si l'ammonium est disponible en excès, la forme ammoniac libre NH_3 peut s'accumuler dans l'organisme et causer des effets néfastes. Il est irritant, affecte souvent les yeux, le nez, la gorge et les poumons.

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.

La volatilisation de NH_3 contribue aussi à un transfert de l'azote contenu dans les effluents d'élevage vers l'atmosphère. Ce qui entraîne des conséquences potentielles variées sur la santé humaine et animale (asthme, bronchites chroniques, diminution des performances zootechniques) et sur les écosystèmes (acidification et eutrophisation) [24].

I. 5. 2- Pollution par les sulfates :

Les sulfates peuvent avoir deux origines: d'une part, ils peuvent provenir des composés présents naturellement dans la croûte terrestre, d'autre part, ils peuvent être formés par condensation et oxydation de dioxyde de soufre. Ils sont le plus souvent associés aux cations ammonium (résultant des émissions d'ammoniac). Ils possèdent un caractère acide.

La plupart des sulfates sont solubles et pourront être facilement assimilés par les végétaux et les animaux [23]. La présence de fortes concentrations en sulfates dans l'eau provoque la formation de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) : sulfate de calcium hydraté, qui est faiblement soluble (7 g/l dans les conditions normales) et qui diminue la possibilité d'utilisations de cette eau dans les processus industrielles. De plus, ces ions peuvent migrer à travers le sol et contaminent les nappes phréatiques [28].

Chapitre II :

TECHNIQUES MEMBRANAIRES

Aujourd'hui, les technologies à membranes sont considérées comme «technologies dominantes» dans un certain nombre de pays avancés comme les États-Unis, la Chine, le Japon, la Corée... en particulier pour leurs applications dans le domaine de l'environnement et du recyclage. Les membranes et les technologies associées sont aujourd'hui des technologies dominantes dont la visibilité dans le domaine public croît continuellement. Leur succès repose sur le fait qu'elles autorisent des progrès significatifs dans la rationalisation d'un grand nombre d'opérations de production industrielle, minimisant l'impact environnemental, diminuant la consommation d'énergie et de matières premières, améliorant les ratios productivité/taille des installations ou encore productivité/masse des substrats consommés... toutes choses qui sont cohérentes avec les objectifs d'intensification des procédés [29].

Définition d'une membrane :

Une membrane est une barrière mince (de quelques nanomètres à quelques millimètres) qui autorise ou interdit le passage de certaines entités chimiques sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression, de concentration, de température, de potentiel électrique...). La perméabilité des membranes a été découverte dès le XVIII^e siècle. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts [30].

II.1- Procédés membranaires à gradient de pression :

II. 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 retentât [33]. 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 [34].

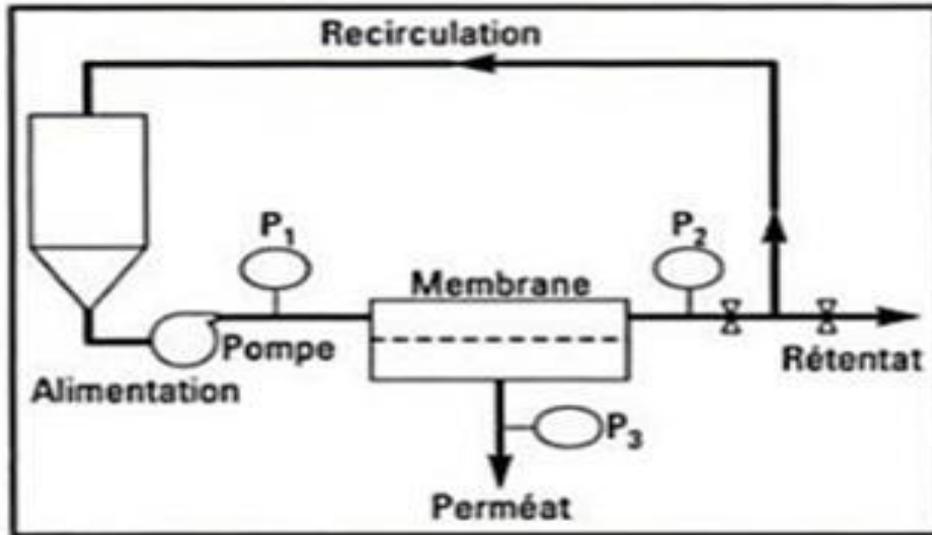


Figure n°3: Schéma opératoire simplifié d'une installation de filtration [34].

On distingue trois types de filtration membranaire :

▪ **Microfiltration (MF) :**

La MF consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10 μm . Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique) [36].

Les principales applications de la MF sont : [37]

- La clarification des eaux.
- La séparation d'émulsions eau/huile.
- La production d'eau potable (prétraitement).
- Les bioréacteurs à membranes.
- Filtration de l'air et des courants gazeux.

▪ **Ultrafiltration (UF) :**

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macro-solutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical [38].

Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont : [37]

- Clarifier des jus et boissons.
- Traiter des rejets de la filière pâte, papiers et textile.
- Traiter des bains de dégraissage.
- Bioréacteurs à membranes.
- Concentrer le lait traité par des protéases, traiter le lactosérum pour concentrer les protéines.

▪ **Nanofiltration (NF) :**

La nanofiltration (NF) est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (1 à 100 nm) et l'osmose inverse (OI) (0,1 à 1 nm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant passer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. Ceux-ci contribuant à la valeur élevée de la pression osmotique de la solution, leur non-rétention implique la diminution de pression à appliquer, environ 5 à 10 bars. Par-là même, l'énergie consommée sera moindre [43].

Quelques domaines d'applications de la nanofiltration : [43]

- Production d'eau potable.
- Élimination des pesticides.
- Déminéralisation du lactosérum.
- Abattement de la couleur.

▪ **Osmose inverse (OI) :**

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée Pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique [39].

Quelques domaines d'applications de l'Osmose Inverse: [35]

- Dessalement d'eaux saumâtres et production d'eau ultra-pure pour la pharmacie.
- Elimination de fongicides.
- Concentration d'antibiotiques.

La figure n°4 résume la taille et le type de particules retenues pour chaque procédé

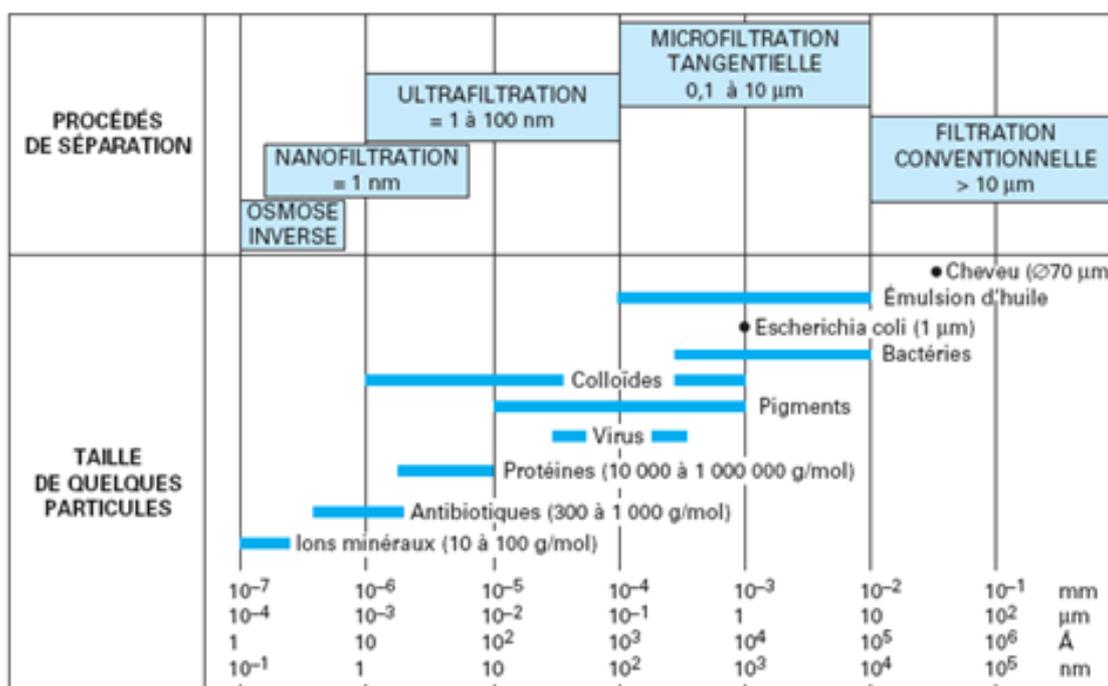


Figure n°4 : situation des techniques de séparation par membrane en fonction de la taille des particules retenues [53].

II. 1. 2- Caractérisation d'une membrane: [31] [32]

Une membrane est caractérisée selon :

- **Le diamètre moyen des pores:** Il donne un équivalent de la taille de pore de la membrane, permettant ainsi d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non. Cette valeur est utilisée essentiellement en microfiltration.
- **Le seuil de coupure:** Masse moléculaire des molécules retenues à 90% par la membrane dans des conditions opératoires données; il s'exprime en Dalton (Da, équivalent à g.mol^{-1}) et est utilisé pour l'ultrafiltration et la nanofiltration. Il permet également d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non.
- **Le taux de rétention:** Il donne la proportion des molécules retenues par la membrane par rapport à la concentration de ces molécules dans la solution d'alimentation; autrement dit, il donne une idée de ce qui se passe dans le filtrat et caractérise le travail de séparation d'une membrane. Une membrane d'osmose inverse est caractérisée par son taux de rétention en NaCl dans des conditions opératoires données.
- **La densité de flux de perméation de la membrane:** Donne le flux volumique ou massique (en $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ou en $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) traversant la membrane pour 1 m^2 de surface membranaire; pour connaître la surface à installer, il suffit de diviser le débit de filtrat à produire par ce flux (il est noté J_v).
- **La pression transmembranaire:** Différence entre la pression côté alimentation (retentât) et côté filtrat de la membrane.

II. 1. 3- Les avantages et les inconvénients des procédés de séparation membranaires à gradient de pression :

a- avantage :

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles sont:

- Ces procédés sont réalisés à température ambiante,
- Le fractionnement peut se faire sans changement de phase,
- Ces procédés sont physiques donc sans ajout d'autres produits.

Ce développement devrait s'amplifier du fait de l'émergence des besoins de protection de l'environnement (dépollution des effluents, procédés propres...) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles offertes par les procédés à membranes. Parallèlement aux applications, des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques, et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications [31].

b- inconvénients : [31]

Malgré les nombreux avantages déjà cités, les méthodes membranaires souffrent encore de certaines limitations voire inconvénients :

- Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.
- Le coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.
- La durée de vie limitée des membranes.
- Sélectivité insuffisante.

II. 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) [40].

II. 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 électromembranaire le plus répandu industriellement est l'électrodialyse [40].

L'électrodialyse est une technique qui permet d'extraire, tout en restant en phase liquide et à température constante, les ions d'un milieu liquide ou pâteux : sous l'influence d'un champ électrique, les ions d'une solution sont transférés dans une autre solution séparée de la première par une membrane [41].

Les techniques électromembranaires voient depuis quelques années leur champ d'applications potentielles s'élargir de façon importante. Ceci s'explique par l'apparition sur le marché de nouvelles générations de membranes, notamment anioniques et bipolaires, présentant une résistance chimique améliorée. Ces techniques sont aujourd'hui au nombre de trois : [41]

- **l'électrodialyse dite conventionnelle :**

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable ; l'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique.

- **l'électrodialyse à membranes bipolaires :**

Les membranes bipolaires sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques. On peut ainsi dissocier un sel en l'acide et la base correspondante.

- **l'électrolyse à membranes :**

L'électrolyse à membranes est la technique électromembranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes). Le point commun de ces techniques est la mise en œuvre de membranes échangeuses d'ions permettant de transférer des ions de façon sélective sous l'effet d'un champ électrique.

II. 3. 1- Les membranes d'électrodialyse :

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 [43].

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) [44].

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont principalement des membranes polymères, fonctionnalisées par greffage de groupes anioniques ou cationiques. Le polymère de base est généralement hydrophobe, mais la présence de groupements ioniques entraîne la pénétration d'eau dans la membrane [45].

II. 3. 2- Types des membranes :

Suivant le type de sites échangeurs (de cations, d'anions ou des deux à la fois), on obtient différents types de MEI que l'on distingue comme suit :

- **Membranes homopolaires ou monofonctionnelles:** Elles ne contiennent qu'un seul type de site échangeur d'ions on distingue: [31]
 - a) **Les membranes anioniques :** elles contiennent des résines à groupes cationiques fixes. Ces groupes sont neutralisés par des anions situés dans les interstices de la résine. Quand cette membrane est mise dans une solution d'électrolyte, les anions en solution peuvent pénétrer dans la membrane et remplacer les anions présents initialement, alors que les cations sont repoussés par les cations fixés sur la résine.
 - b) **Les membranes cationiques :** le principe est identique; elles contiennent des groupes anioniques fixes qui permettent la pénétration des cations et repoussent les anions.
- **Membranes bipolaires :** Elles sont composées d'une couche échangeuse de cations et d'une couche échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile. Ces membranes possèdent la propriété de dissocier l'eau à la jonction sous l'effet d'un champ électrique. Elles permettent de régénérer l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément [49].

- **Membranes mosaïques:** elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane. Ces membranes possèdent une perméabilité très élevée pour les sels [47].
- **Membranes amphotères:** le matériau membranaire comprend à la fois des sites positifs et négatifs intimement mêlés [47].

II. 3. 3- Caractérisation des membranes échangeuses d'ions (MEI): [48]

Différentes propriétés sont prises en considération: structurales, mécaniques et physico-chimiques.

Les propriétés structurales les plus importantes sont : la texture (homogène ou hétérogène), la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure.

Les propriétés mécaniques sont: l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane.

La membrane doit également posséder un ensemble de propriétés physico-chimiques telles que :

- ❖ une capacité d'échange suffisamment élevée.
- ❖ une forte permselectivité ionique.
- ❖ Une bonne stabilité chimique et thermique
- ❖ Une faible résistance électrique.

II. 3. 4- Principe de l'électrodialyseur :

Un électrodialyseur fonctionne de la manière suivante: deux compartiments (1) et (2) sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premières ne se laissent franchir que par des anions, les secondes par des cations. Les cations migrent dans le sens du courant électrique. Ils peuvent sortir du compartiment en traversant la membrane cationique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2), car ils trouvent sur leur chemin une membrane anionique. Les anions migrent dans le sens inverse du

courant électrique. Ils peuvent eux aussi sortir du compartiment (1) en traversant la membrane anionique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2) car la membrane cationique les en empêche. En conséquence, le compartiment (1) s'appauvrit en sel dissous: on l'appelle compartiment de dilution (diluât). Le compartiment (2) s'enrichit en sels dissous: on l'appelle compartiment de concentration (concentrât). La concentration des substances dissoutes non ionisées n'est pas modifiée [42].

Un électrodialyseur est constitué d'un grand nombre de compartiments alimentés en série du point de vue électrique, et en série ou en parallèle du point de vue hydraulique. Un compartiment sur deux est en dilution, un sur deux en concentration. Aux deux extrémités de l'appareil, se trouvent les électrodes, qui permettent le passage du courant électrique. Les membranes délimitant les compartiments sont alternativement anioniques et cationiques.

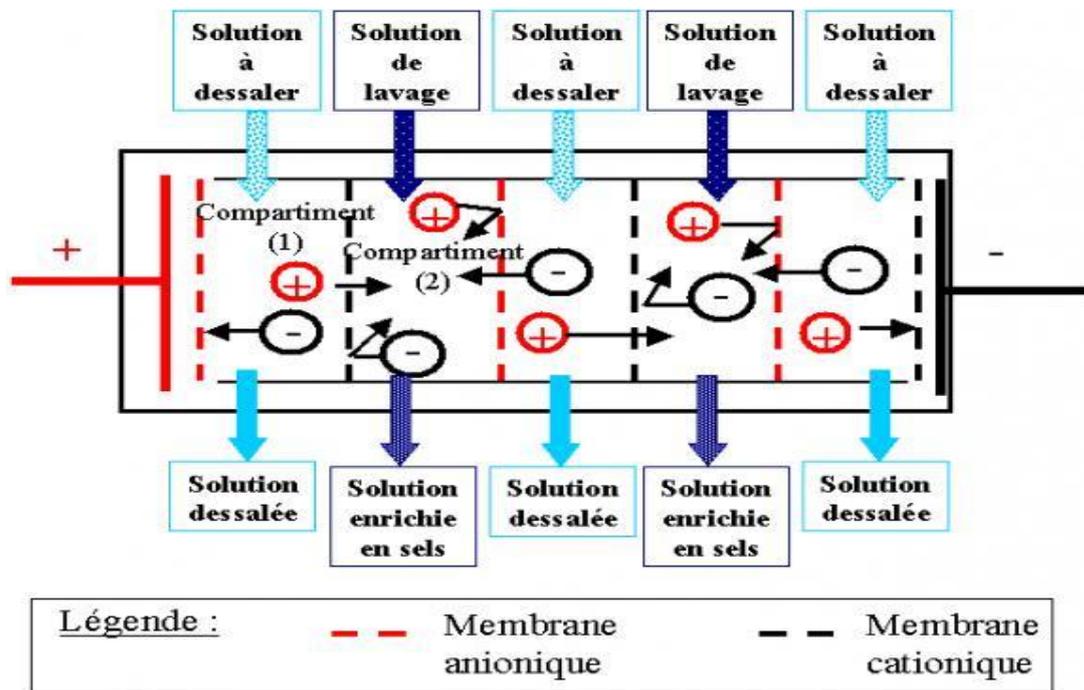


Figure n°5 : Principe de fonctionnement de l'électrodialyseur [42].

II. 3. 5- Principaux phénomènes liés à l'électrodialyse et limitation de la technique :

a- Polarisation de la concentration : polarisation primaire

En électrodialyse, la polarisation de concentration est due à la variation du flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane. Ces variations se produisent au voisinage des interfaces membranaires. 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}).

Il est extrêmement important, pour le bon fonctionnement et la préservation de l'empilement, d'appliquer un courant inférieur au courant limite. La figure n°4 nous permet de déterminer la valeur de la densité du courant limite [44].

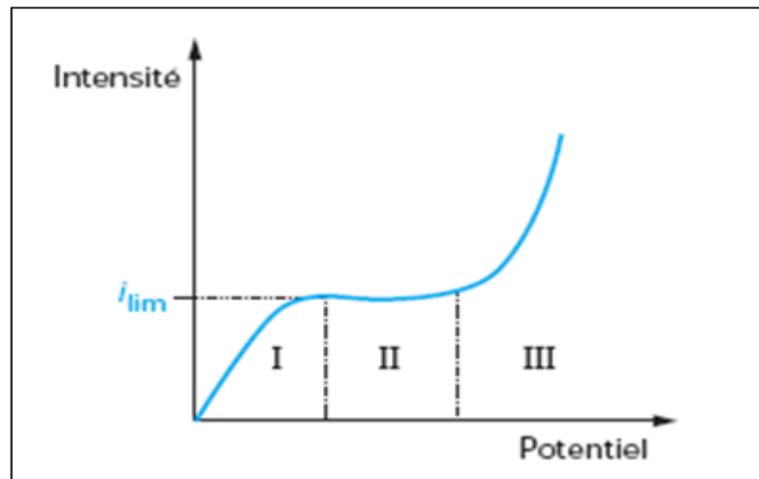


Figure n°6 : Courbe Intensité/Potentiel [44]

La courbe courant-tension se compose de trois parties : [49]

- 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.

b- Colmatage : polarisation secondaire

L'un des problèmes les plus importants en électrodialyse est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types :

- Entartrage par la précipitation de minéraux.
- Encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale.
- Empoisonnement par des agents tensioactifs

Les principaux paramètres physiques qui influencent l'efficacité d'un procédé électromembranaire et la formation d'un colmatage minéral des membranes sont : la charge, l'hydrophobicité, la taille moléculaire et la solubilité des espèces présentes. La précipitation des espèces ioniques dépend de leur solubilité et leur adsorption est liée essentiellement aux interactions électrostatiques avec la membrane.

Lorsqu'un colmatage se forme, trois effets ont lieu :

- L'augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant.
- Une perte de perméabilité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane.
- Une altération, de la membrane, de façon réversible ou irréversible. Ce dernier effet est le facteur le plus important car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation et le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées [44].

II. 3. 6- Rendement faradique : [50]

Le rendement faradique est défini comme étant 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.

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.

II. 3. 7- Transport d'eau à travers les membranes : [46]

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 entrainement 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.

II. 3. 8- Principales applications de l'électrodialyse :

Le développement de membranes possédant une perméabilité sélective accrue a permis une extension du procédé. L'électrodialyse trouve son terrain d'application dans :

- Le traitement de l'eau (dessalement, potabilisation, production d'eau déionisée...); pour le dessalement des eaux saumâtres, l'électrodialyse est plus rentable à faible concentration par rapport à la distillation car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique donné. [49]
- La gestion des effluents industriels (industries hydrométallurgiques, papeteries...); de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tannerie [51], de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [52].
- La chimie pharmaceutique (purification de produits de base, concentration d'acides...)
- L'agro-alimentaire: (deminéralisation et désacidification des lactosérums, jus de fruits et des solutions sucrées).

Il reste que la principale application de l'électrodialyse à grande échelle est le dessalement des eaux saumâtres et la production de saumure. [49]

Chapitre III :

PLAN D'EXPERIENCE

III. 1- Introduction aux plans d'expériences :

Lors des études expérimentales multiparamétriques, le nombre de variables peut être élevé. Les stratégies couramment employées pour mener à bien ses expérimentations sont souvent informelles, parfois quelque peu inutile, et elles peuvent conduire à un nombre de résultats difficile à exploiter [4].

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [54]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries.

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les notions de bases ainsi que les principaux plans de cette science seront indiqués dans les paragraphes qui suivent

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [55].

Définition d'un plan d'expérience :

Un plan d'expérience est une suite d'essais rigoureusement organisés, afin de déterminer avec un minimum d'essais et un maximum de précision, l'influence respective des différents paramètres de conception ou de fabrication d'un produit, afin d'en optimiser les performances et le coût [56].

Ce plan d'expériences nous permettra non seulement de connaître l'influence des facteurs, mais également les interactions éventuelles entre certains facteurs. Il permettra une interprétation rapide et sans équivoque des résultats des essais en fournissant un modèle expérimental du système étudié [57].

Lorsqu'on désire connaître la dépendance d'une variable de sortie F d'un tel processus ou propriété, on se trouve confronté à plusieurs difficultés :

- Quels sont les facteurs les plus influents ?
- Existe-t-il des interactions entre les facteurs (corrélations) ?

- Peut-on linéariser le processus (ou la propriété) en fonction de ces facteurs et le modèle ainsi obtenu est-il prédictif ?
- Comment minimiser le nombre de points de mesure du processus (ou de la propriété) pour obtenir le maximum d'informations ?
- Existe-t-il des biais dans les résultats des mesures ?

La méthode du plan d'expérience répond à ces questions et peut ainsi être appliquée dans de nombreux processus/propriétés [56].

III. 2- Notions de bases sur les plans d'expériences :

III. 2- 1-Protocole :

Doit être écrit et comporter les éléments suivants [58] :

- La définition des buts et des conditions de l'expérience.
- La définition des facteurs dont on désire étudier l'influence, et de ses ou de leurs modalités, auxquelles on associe la notion d'objets.
- La définition des individus ou d'une manière plus générale, des unités expérimentales qu'on se propose d'observer.
- La définition des observations qui doivent être réalisées.
- La manière dont les différents objets devront être affectés aux différentes unités expérimentales, en constituant le dispositif expérimental.
- Des informations générales relatives à l'analyse des résultats.

III. 2. 2- Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences :

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs [59].

Parmi les facteurs on distinguera:

- Les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...)
- Les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- Les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...) [60].

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première.

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai; le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative, comme par exemple une appréciation visuelle sur l'état d'une surface ou une appréciation bon, moyen ou mauvais sur un produit alimentaire [66].

III. 2. 3- Facteurs et niveaux :

La première étape consiste à recenser les paramètres du système. Ces paramètres correspondent à des grandeurs physiques du produit industriel, que l'on peut régler directement ou que l'on s'autorise à modifier lors d'une reconception.

La seconde étape est de préciser les valeurs que l'on souhaite leur donner. Sur le produit réel, les paramètres peuvent varier de façon continue (avec une infinité de valeurs possibles) ou discrète (avec un nombre fini de valeurs possibles) ; dans le cadre du modèle, nous ne considérons que des paramètres discrets, et nous nous limitons à un petit nombre de valeurs possibles [61].

Les paramètres que l'on fait varier au cours des essais sont appelés facteurs, et les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées niveaux.

Nous modélisons ces facteurs par des variables réelles ou entières sans dimension, qui correspondent aux grandeurs physiques du produit via une échelle ou une normalisation. Dans le cas (fréquent) où il n'y a que deux niveaux, les niveaux

"bas" et "haut" sont respectivement notés -1 et +1 (ou, parfois, 1 et 2). Lorsqu'il y a trois niveaux ou plus, on utilise généralement les valeurs 1, 2, 3... [61].

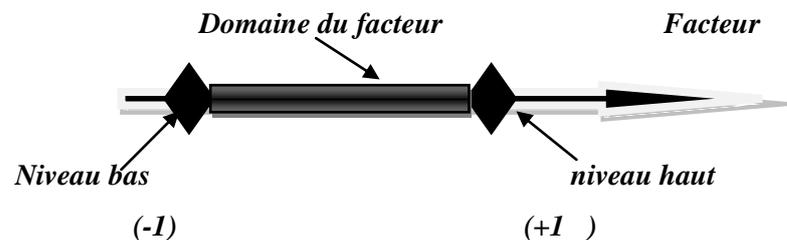


Figure n°7 : Domaine De variation du facteur [63]

III. 2. 4- Les stratégies des plans d'expériences :

L'objet des plans d'expériences est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir des résultats. Pour cela, il existe plusieurs stratégies d'expérimentation :

- Plans réduits : Cette stratégie consiste à tester une partie de toutes les combinaisons des paramètres.
- Plans Taguchi : Génichi Taguchi a proposé une sélection des plans réduits.
- Plans factoriels ou plans complets : Cette stratégie consiste à tester toutes les combinaisons des paramètres sélectionnés [62]. On note ce plan x^k ce qui signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à x niveaux. Le nombre d'expériences nécessaires pour l'ensemble des combinaisons est assez facile à calculer.

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utilisés car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Les premiers résultats obtenus grâce à ces plans peuvent toujours être complétés par des nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherché [60].

- Et aussi d'autres plans citant : Les plans de Koshal, plans de Rechtschaffiner, plans de Plackett et Burman, les plans Supersaturés. Les plans composites, les plans de Doehlert, plans hybrides, plans de mélanges....etc [63].

III. 3- Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux 2^{k-p} :

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets. Un plan factoriel fractionnaire à 2 fois moins, ou 4 fois moins ou 2^p fois moins d'essais que le factoriel complet correspondant.

A la fin d'un plan factoriel fractionnaire, on a un système de n équations à p coefficients inconnus avec p plus grand que n . On ne sait pas résoudre un tel système. Comme on ne peut pas augmenter le nombre d'équations, il faut diminuer le nombre d'inconnues. On y arrive en utilisant un artifice : on regroupe les coefficients de telle manière qu'il y ait n inconnues. On résout donc un système de n équations à n groupes de coefficients. On appelle ces groupes de coefficients, des contrastes ou des alias et on dit que les coefficients sont aliasées dans les contrastes [64].

III. 3. 1-Notation des plans factoriels fractionnaires :

Pour k facteurs prenant deux niveaux le plan complet est noté 2^k

Le plan fractionnaire, moitié du plan complet possède $1/2 \cdot 2^k$ ou 2^{k-1} essais. On peut donner une signification à chaque caractère de cette notation :

K : signifie qu'il y a k facteurs étudiés.

2 : signifie que chaque facteur prend deux niveaux.

1 : signifie que le nombre d'essais du plan a été divisé par 2^1

III. 3. 2-Bilan des plans fractionnaires :

L'utilisation des plans fractionnaires est très intéressante et permet de pouvoir diminuer le nombre d'expériences par rapport au plan complet. Cette diminution nécessite un certain nombre d'hypothèses sur la contribution des interactions du système étudié. La valeur des interactions étant toujours délicate à déceler, il faut toujours rester prudent quant à l'interprétation et l'utilisation du modèle mathématique trouvé.

L'avantage d'utiliser un plan fractionnaire est qu'en cas de doute, l'expérimentateur peut le compléter par les expériences du plan complet levant par conséquent les ambiguïtés liées aux alias [65].

III. 4- Modélisation mathématique:

Définition: Le modèle de comportement du système est la relation mathématique donnant la réponse en fonction, entre autres, des facteurs.

Le but des essais est d'identifier ce modèle. Dans cette ressource, nous supposons que la réponse s'exprime à l'aide d'une fonction des facteurs, et uniquement des facteurs : [66]

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

avec :

Y : la réponse

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

Dans le cas de notre étude, X_1, X_2, X_3, X_4 et X_5 représentent successivement :

La concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g.l^{-1}) dans le diluât, la concentration $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g.l^{-1}) dans le concentrât, l'intensité du courant (ampère), concentration en ions Na^+ (g.l^{-1}) et concentration en ions Cl^- (g.l^{-1}).

Cette fonction est trop générale et elle est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degrés plus ou moins élevé [68].

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + \sum a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z.$$

où :

- **Y :** est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse où la grandeur d'intérêt,
- **x_i :** représente le facteur i,
- **x_j :** représente le facteur r ;
- **a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} :** sont les coefficients du polynôme.

III. 4. 1- Coefficient de détermination (R^2 , R^2 ajusté) [67,68] :

Le coefficient de détermination R^2 , est à la fois la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle et un indice de la qualité de la régression :

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT}$$

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCE, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCR, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCR$$

tel que :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 \quad \text{et} \quad SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$R^2 = 1$, indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

Cependant, dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la sur-paramétrisation du modèle. Plus l'on ajoute de variables explicatives, plus le R^2 augmente. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient de détermination ajusté :

$$R_{ajustée}^2 = 1 - \frac{\frac{SCR}{n-P}}{\frac{SCT}{n-1}}$$

n : le nombre des expériences réalisés

p : le nombre de coefficient du modèle proposé

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R_{ajustée}^2$ sera proche de 1.

III. 4. 2- Réalisation du test de significativité des effets Test de Student [67] :

Les différents paramètres du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement. L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type de a_i , $\sigma(a_i)$ est alors calculée :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)}$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée d'un Student à $(n - p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n-p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée ($\alpha/2, n-p$). On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{crit}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05 significativement différent de « 0 » et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

III. 4. 3- Analyse de la variance et validation du modèle linéaire Test de Fisher [67]:

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau ANOVA).

On calcule le ratio:

$$F_{obs} = \frac{SCE/p - 1}{SCR/n - p}$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend $(p-1)$ degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant :

Tableau n°1 : Analyse de la variance (ANOVA) :

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carrémoyen	Fisher
Régression	p-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	n-p	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	n-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

On note $F(\alpha, p-1, n-P)$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $(p - 1)$ et $(n-p)$ degrés de liberté.

On pose l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation. On retient naturellement l'hypothèse la plus vraisemblable sur la base d'un test statistique.

L'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si : $F_{obs} > F(\alpha, p-1, n-P)$.

III. 5- Intérêts des plans d'expériences :

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- ✓ industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- ✓ industries mécaniques et automobiles
- ✓ industries métallurgiques

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé

- optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure
- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.

Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental: la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier [69].

Chapitre IV :

PARTIE EXPERIMENTALE

Notre but à travers ces manipulations est d'optimiser les paramètres opératoires de l'électrodialyse par les plans d'expériences des sels issus d'un rejet de production de sérum antiscorpionique, à savoir: la concentration initiale en sulfates d'ammonium dans les compartiments concentrât et diluât, l'intensité du courant et les concentrations en ions chlorures et sodium. Les conditions optimales obtenues ont été appliqués sur un rejet réel.

IV. 1- Matériels et méthodes :

IV. 1. 1- Dispositif expérimental :

IV. 1 .1 .1- Electro dialyseur :

Nos essais ont été réalisés sur un électrodialyseur pilote de laboratoire de type P1 (à deux compartiments), modèle Aqualyseur de la société CORNING. Les différents éléments constituant l'électrodialyse sont reportés dans le tableau 2.

Tableau n°2 : Eléments constituant l'électrodialyseur

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
Conductimètres	HANNA HI8733

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 cm². Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite munies d'un circuit de rinçage. Le principe de fonctionnement de l'électrodialyseur 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 a été appliqué à l'aide d'un générateur de type MATRIX modèle MPS-3010L-1.

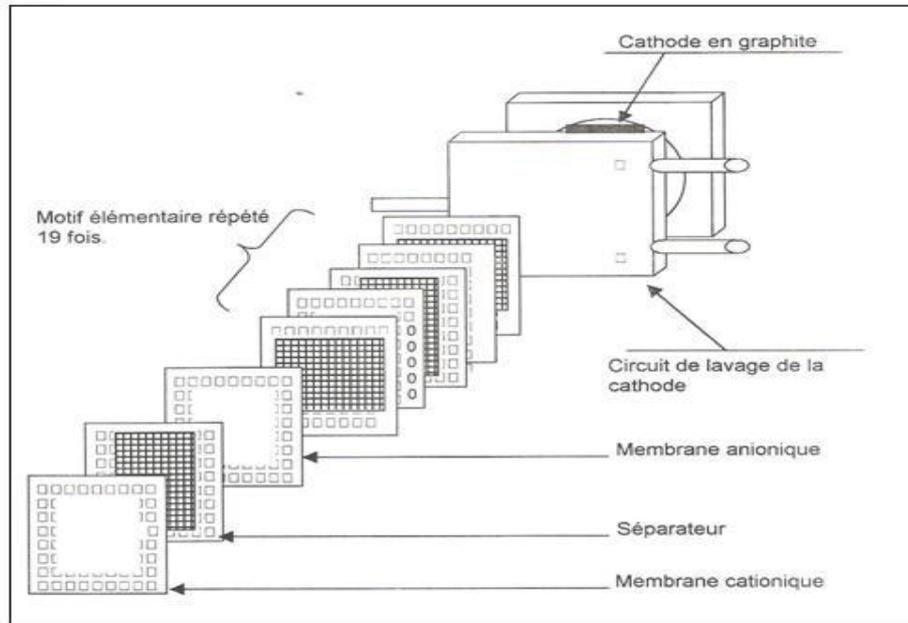


Figure n°8 : Vue éclatée du pilote de laboratoire P1.

IV. 1. 1. 2- Ultrafiltration :

Nous avons utilisé un appareil d'ultrafiltration pilote de la firme GAMMA FILTRATION, modèle MICROLAB 130 S pour l'élimination des macromolécules du rejet.

Tableau n°3 : matériels utilisés

Matériels	Type
Appareil d'UF	Microlab 130 S
Membrane	CERAVER minérale avec un seuil de coupure de l'ordre de 10000DA et une surface de 0.2m ²
Pompe volumétrique	PCM MOINEAU à débit réglable 200-800 l h ⁻¹
Manomètres	

IV. 1. 2- 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 Spectrumsp_2000.
- Les ions chlorure sont dosés chimiquement selon la méthode de Mohr.

- Les ions K^+ , Na^+ et Ca^{2+} sont dosés par spectrophotomètre à flamme.
- Les protéines sont dosées par la méthode de Bradford.

IV. 3- Produits utilisés :

- Sulfate d'ammonium $(NH_4^+)_2SO_4^{2-}$
- Sulfate de sodium.
- Chlorure d'ammonium NH_4Cl .

IV. 4 - Résultats et discussions :

Nous avons optimisé les paramètres de l'électrodialyse en utilisant la méthode des plans d'expériences nécessitant l'établissement d'une relation entre les variables d'entrées et de sorties à savoir :

a- Variables d'entrées :

- Concentration du sulfate d'ammonium $[(NH_4)_2SO_4]$ dans le diluât (en $g.L^{-1}$)
- Concentration du sulfate d'ammonium $[(NH_4)_2SO_4]$ dans le concentrât (en $g.L^{-1}$)
- Intensité appliqué (en ampere)
- Concentration en ions Na^+ (en $g.L^{-1}$)
- Concentration en ions Cl^- (en $g.L^{-1}$).

b- Variables de sortie:

- Rendement d'extraction dans le compartiment diluât/ NH_4 (R_{ext}/NH_4)
- Rendement d'extraction dans le compartiment diluât/ SO_4^{2-} (R_{ext}/SO_4^{2-})

Le calcul de la réponse est fait pour un temps de 100 minutes et les limites de variation des facteurs d'entrée sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau n°4 : Les niveaux de variation des paramètres étudiés

Les variables	Domaine d'étude		
	Unité	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
$[(NH_4)_2SO_4]_D$ (X_1)	$g.L^{-1}$	50	120
$[(NH_4)_2SO_4]_C$ (X_2)	$g.L^{-1}$	10	30
I(A) (X_3)	$g.L^{-1}$	0.5	1
$[Na^+]$ (X_4)	$g.L^{-1}$	0.2	10
$[Cl^-]$ (X_5)	$g.L^{-1}$	0.2	10

IV. 4. 1 -Construction de la matrice d'expérience :

Dans notre étude nous avons appliqué un plan factoriel fractionnaire de type 2 k-p (k=5, p=2) en alliant le facteur 4 sur l'interaction 12 et le facteur 5 sur l'interaction 23. Ce plan est donné en valeurs réelles et réduites dans le tableau n° 5.

Le nombre d'essais qu'il faut réaliser est égal à 8. Pour plus de précision on a effectué deux essais des points au centre.

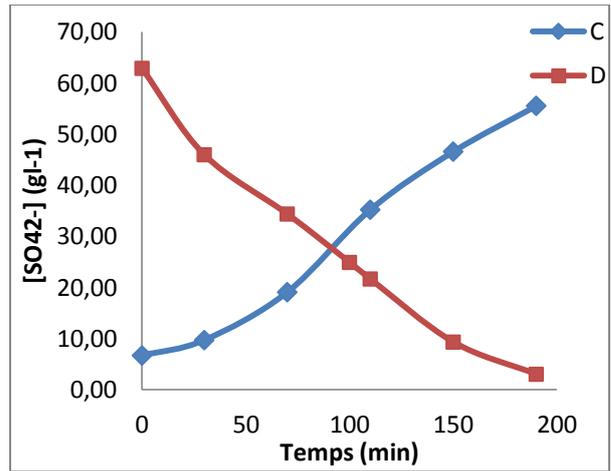
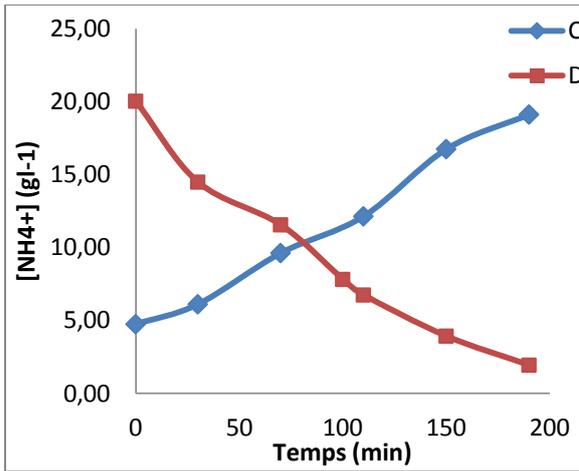
Tableau n°5 : Les valeurs des facteurs au centre du domaine

Facteurs	Point au centre
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_D$ (X_1)	85 g.L ⁻¹
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_C$ (X_2)	20 g.L ⁻¹
I(A) (X_3)	0.75 A
[Na ⁺] (X_4)	5.1 g.L ⁻¹
[Cl ⁻] (X_5)	5.25 g.L ⁻¹

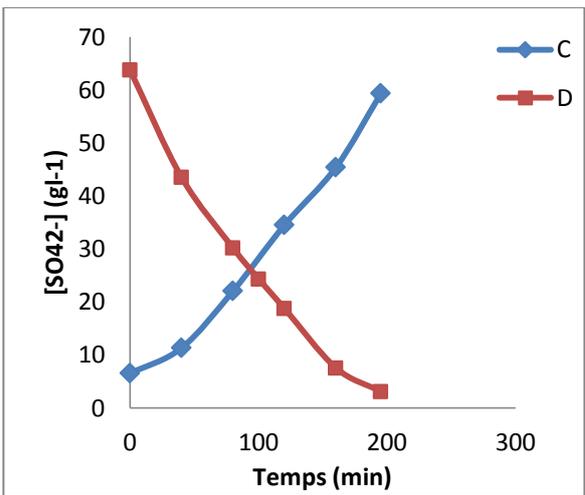
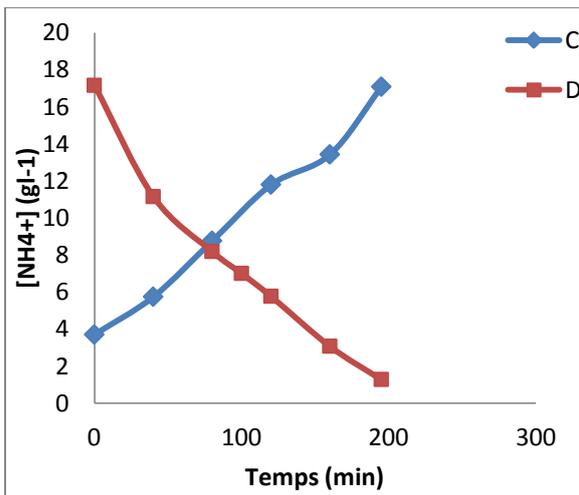
Tableau n° 6 : Essais du plan fractionnaire

N° d'essai	Coordonnées réelles					Coordonnées centrées réduites				
	$[(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4^{2-}]_D$ (g l ⁻¹)	$[(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4^{2-}]_C$ (g l ⁻¹)	I (A)	Na ⁺ (g l ⁻¹)	Cl ⁻ (g l ⁻¹)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
01	85	20	0.75	5.1	5.25	0	0	0	0	0
02	85	20	0.75	5.1	5.25	0	0	0	0	0
03	50	10	0.5	10	10	-1	-1	-1	+1	+1
04	50	30	0.5	0.2	0.5	-1	+1	-1	-1	-1
05	50	10	1	10	0.5	-1	-1	+1	+1	-1
06	50	30	1	0.2	10	-1	+1	+1	-1	+1
07	120	30	1	10	0.5	+1	+1	+1	+1	+1
08	120	10	1	0.2	0.5	+1	-1	+1	-1	-1
09	120	30	0.5	10	0.5	+1	+1	-1	+1	-1
10	120	10	0.5	0.2	10	+1	-1	-1	-1	+1

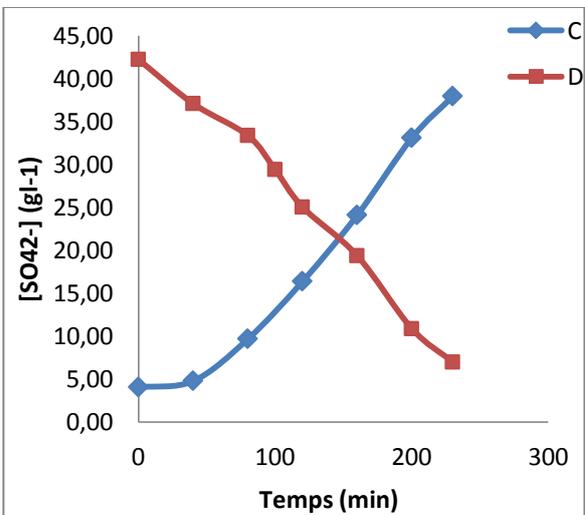
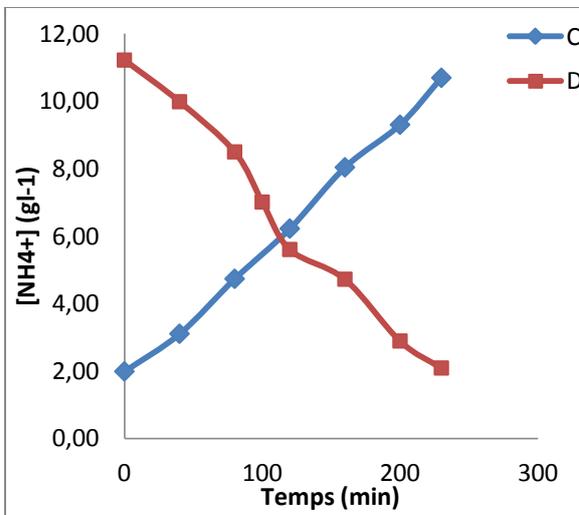
Les résultats obtenus décrivant l'évolution des concentrations des NH₄⁺ et SO₄²⁻ en fonction du temps sont représentés sur les figures n°1-a,..... 10-j :



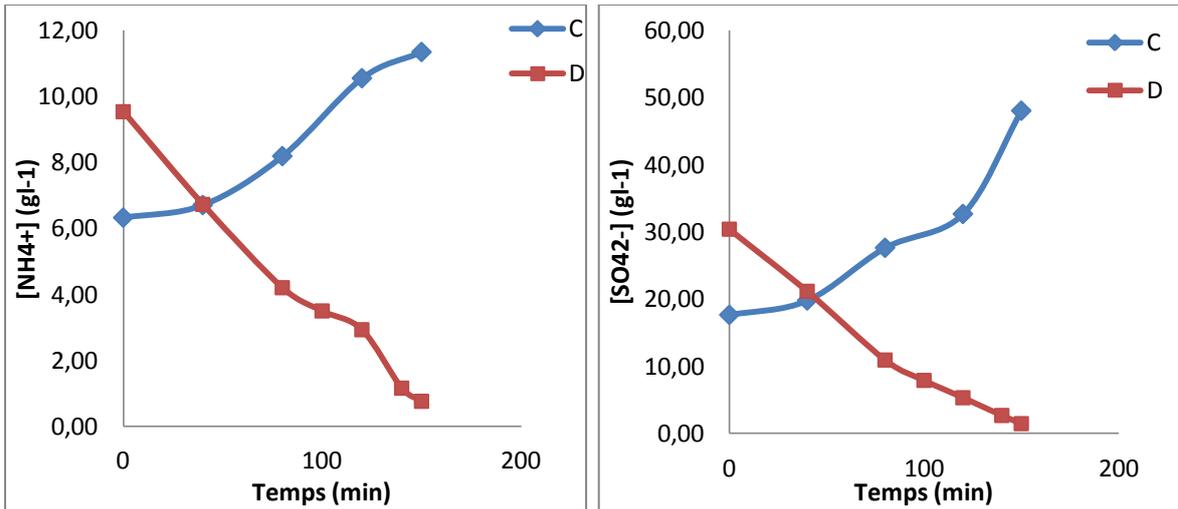
Essai n°1



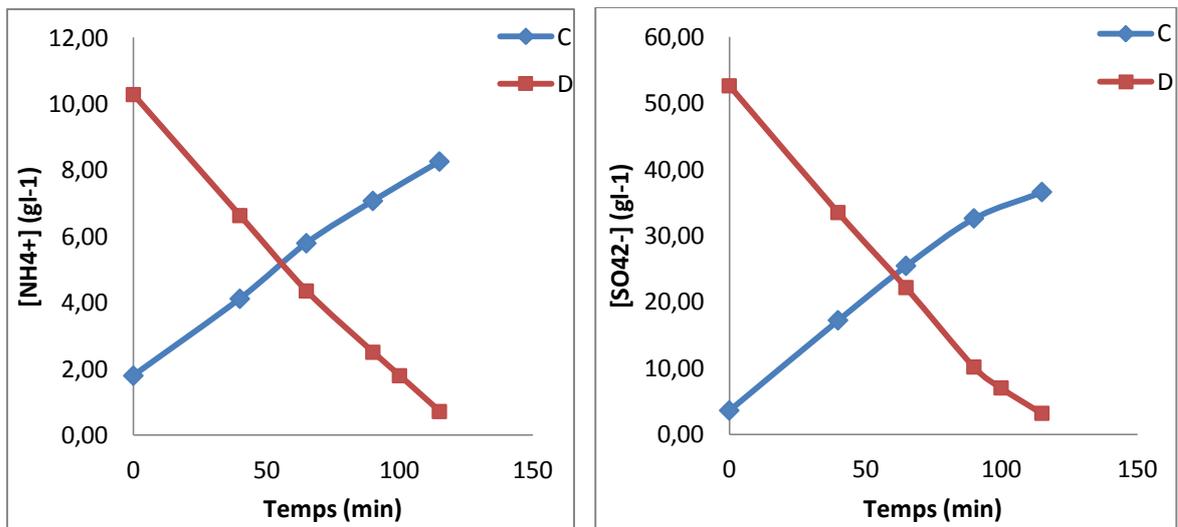
Essai n°2



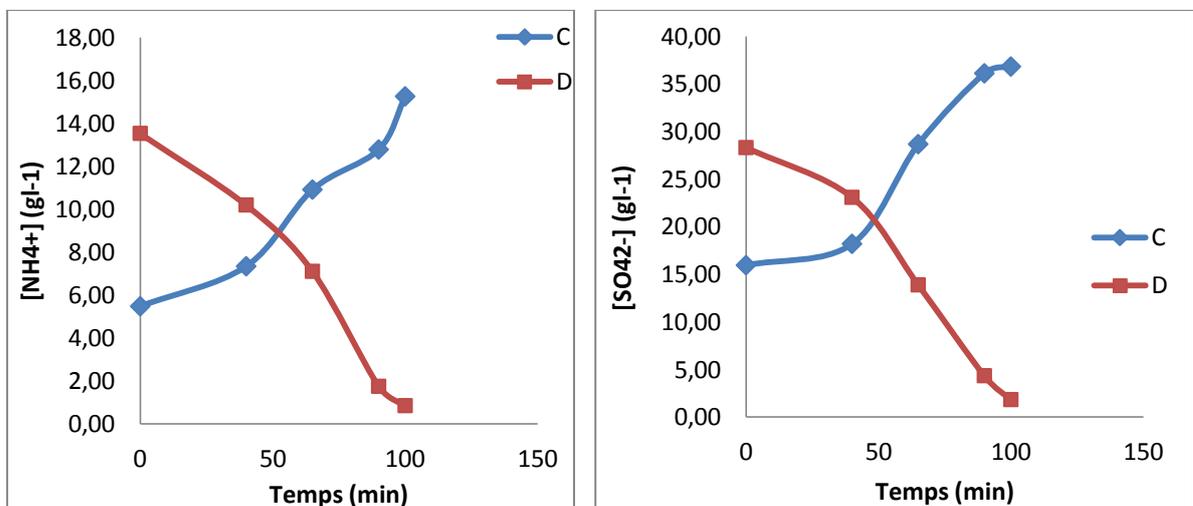
Essai n°3



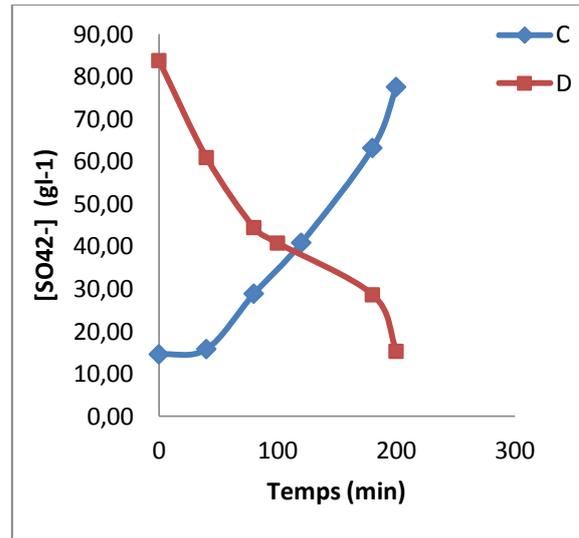
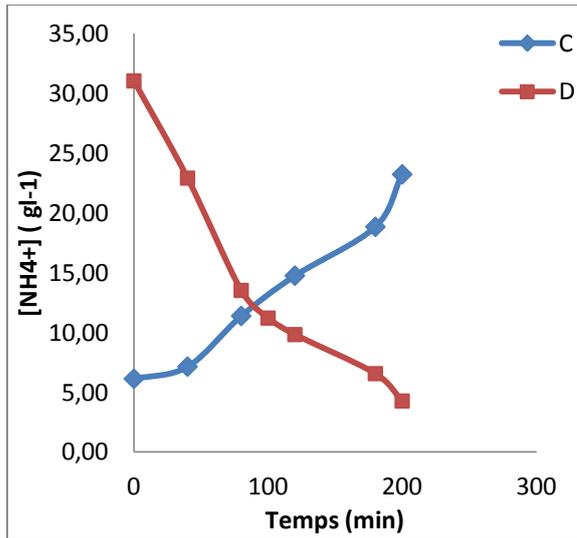
Essai n°4



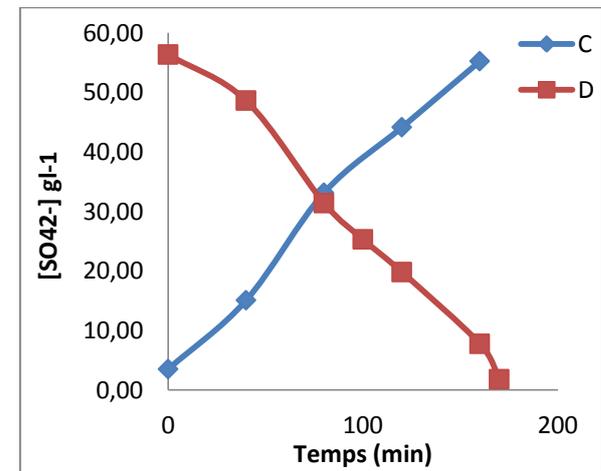
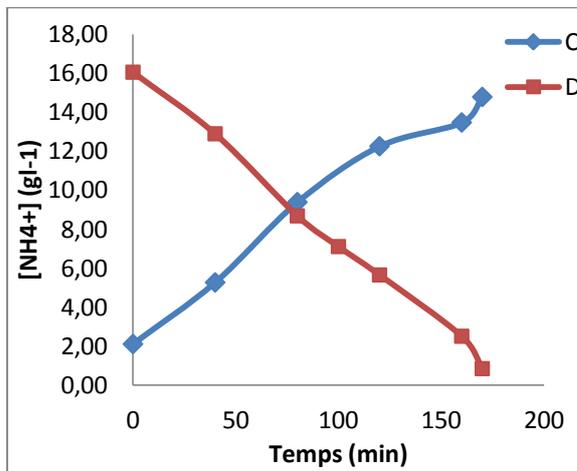
Essai n°5



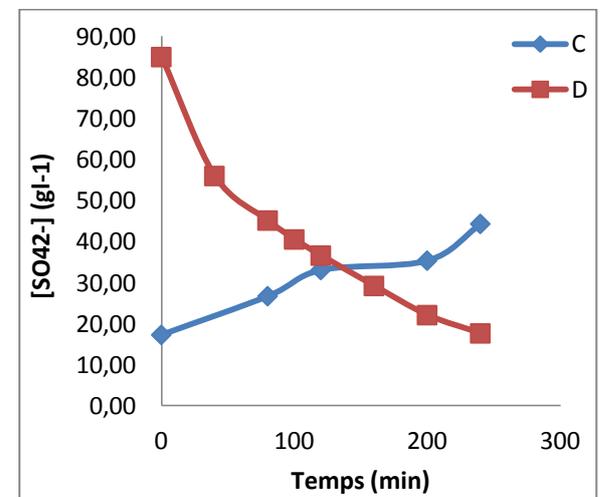
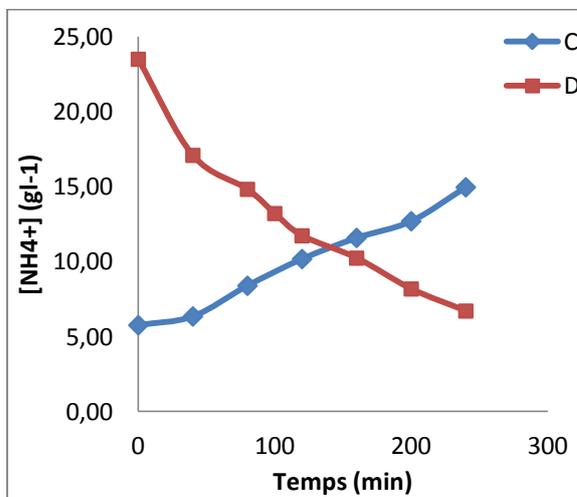
Essai n°6



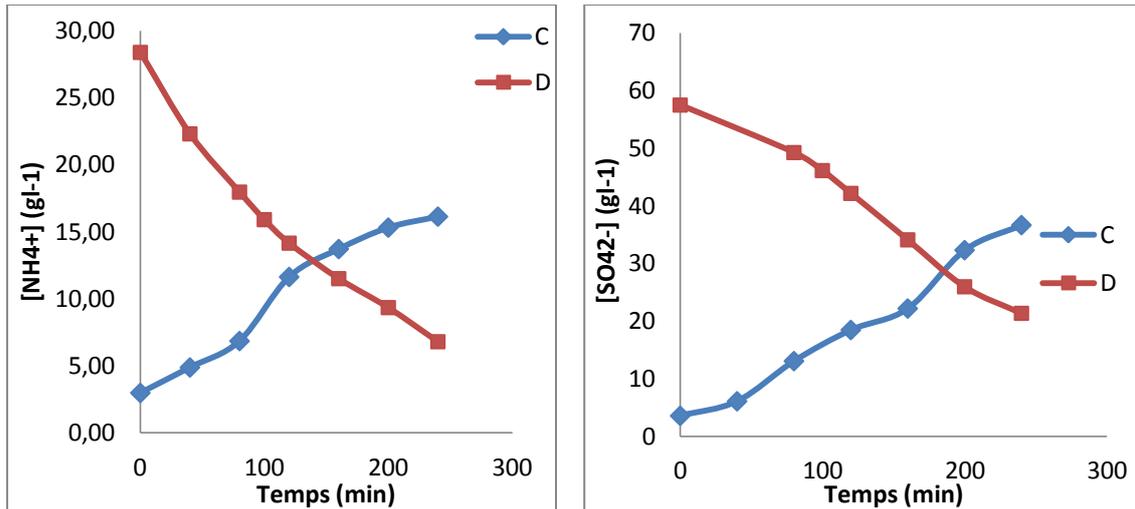
Essai n°7



Essai n°8



Essai n°9



Essai n°10

Figure n°9 : Essais du plan fractionnaire

Pour chaque essai, après 100 minutes de traitement, nous avons calculé les rendements d'extraction par rapport à NH_4^+ et SO_4^{2-} . L'ensemble des résultats est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau n° 6 : Résultat du plan factoriel fractionnaire 2^{5-2}

N° d'essai	Coordonnées centrées réduites					R_{ex}/NH_4^+ (%)	R_{ex}/SO_4^{2-} (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5		
01	0	0	0	0	0	61.03	60.38
02	0	0	0	0	0	59.18	61.89
03	-1	-1	-1	+1	+1	37.55	30.35
04	-1	+1	-1	-1	-1	63.31	74.03
05	-1	-1	+1	+1	-1	82.49	86.69
06	-1	+1	+1	-1	+1	93.86	93.61
07	+1	+1	+1	+1	+1	63.93	51.29
08	+1	-1	+1	-1	-1	55.76	55.09
09	+1	+1	-1	+1	-1	43.8	52.29
10	+1	-1	-1	-1	+1	32.51	19.78

Interprétation des résultats obtenus :

L'équation mathématique qui décrit la réponse en fonction des facteurs d'entrée d'ordre 1 avec interaction s'écrit sous la forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_{13} X_1X_3 + a_{15}X_1X_5$$

Détermination des coefficients du modèle :

Les coefficients du modèle mathématique sont exprimés par la somme algébrique des réponses Y_i affectés des signes de la colonne de la matrice correspondante au facteur X_i , divisé par le nombre des essais réalisés. Pour le coefficient a_0 la même formule est appliquée mais il faut prendre en considération les essais aux centres.

Les coefficients du modèle sont obtenus à l'aide d'une régression multiple exécutée sur le logiciel d'analyse statistique JMP8. Ils sont regroupés dans les tableaux n°7 et n°8 pour les deux rendements.

Tableau n°7 : Calcul des effets (R_{ext}/NH_4^+)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_1a_3	a_1a_5
59.34	-10.15	7.07	14.86	-2.21	-2.19	-4.02	1.41

Tableau n° 8: Calcul des effets (R_{ext}/SO_4^{2-})

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_1a_3	a_1a_5
58.54	-13.278	9.913	13.778	-2.736	-9.133	-5.201	0.056

Les modèles proposés peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$Y_1 = 61.453 - 7.512 X_1 + 4.435 X_2 + 12.22 X_3 - 4.8475 X_4 + 0.45 X_5 - 6.652 X_1 X_3 + 4.047 X_1 X_5$$

$$Y_2 = 62.229 - 8.667 X_1 + 5.302 X_2 + 9.167 X_3 - 7.347 X_4 - 4.522 X_5 - 9.812 X_1 X_3 + 4.667 X_1 X_5$$

avec : $Y_1 = R_{ext}/NH_4^+$

$$Y_2 = R_{ext}/SO_4^{2-}$$

A partir des coefficients obtenus, on peut représenter les valeurs des rendements mesurées en fonction des valeurs des rendements estimées pour les deux réponses.

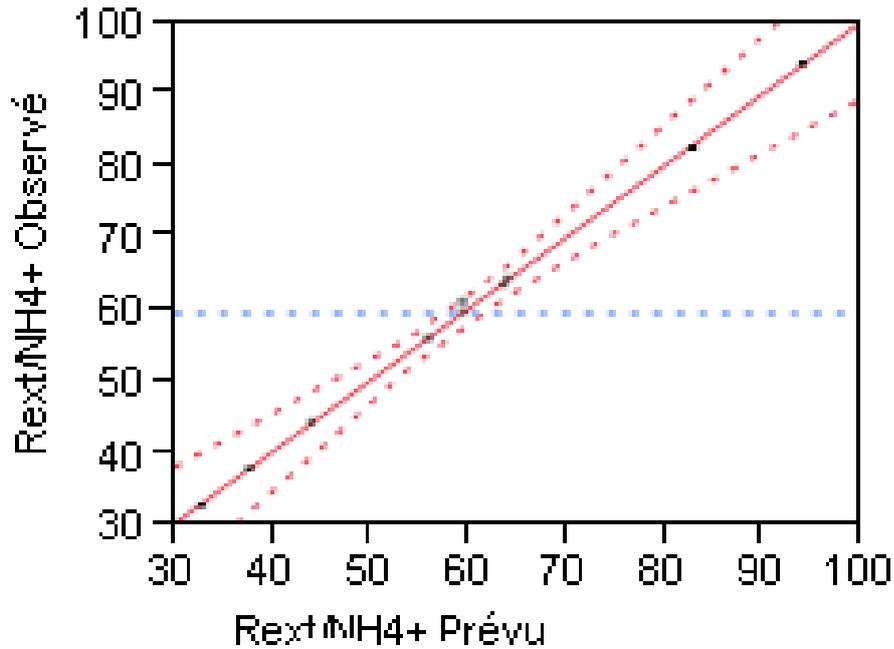


Figure n° 10-a : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/NH_4^+

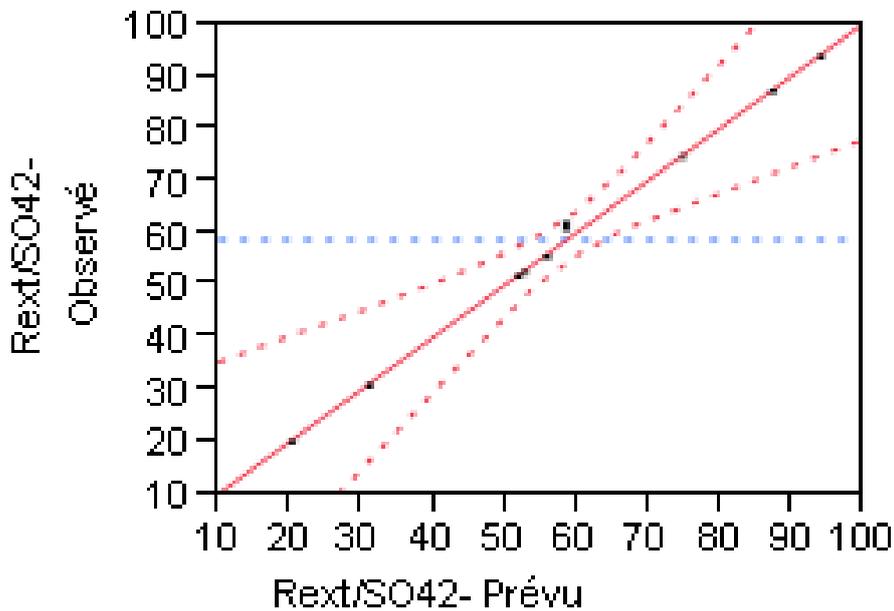


Figure n° 10-b : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/SO_4^{2-}

Une première évaluation du modèle pour les deux réponses est faite au moyen des coefficients de détermination R^2 et $R^2_{ajusté}$.

La réponse R_{ext}/NH_4^+ :

$$R^2 = 0.999016$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 0.995574$$

La réponse R_{ext}/SO_4^{2-} :

$$R^2 = 0.996157$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 0.982707$$

Les valeurs élevées de ces deux coefficients assurent une très bonne qualité descriptive du modèle.

Réalisation des tests de significativité des effets : (test de Student)

Rappelons qu'un facteur est significatif à 5% lorsque sa valeur de Student observée expérimentalement (t_{obs}) est supérieure à la valeur de Student critique (t_{crit}) à un niveau de confiance égale à 95 %.

Le seuil α étant choisi, une table de student à $(n-p)$ degrés de liberté est utilisée, pour lire la valeur $t_{crit}(1 - \alpha/2, (n - p))$.

n : le nombre des essais réalisés.

p : nombre des coefficients du modèle

La table de Student (Annexe n° IV) donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $n - P = 2$,

$$t_{crit}(1-0.05/2, 2) = 4.303$$

Un effet sera donc significatif au risque de 5% si $|t_{obs} i| > 4.303$

Une autre méthode consiste à calculer la probabilité « p-value » pour chaque coefficient, cette valeur est comparée au seuil α .

Le tableau n°9 et n°10 nous informent sur la significativité des coefficients des modèles obtenus.

Tableau n°9: Analyse des coefficients du modèle de la réponse R_{ext}/NH_4^+

Coefficient	Valeur	Ecart type	Rapport t de Student	p-value	t_{crit}
a_0	59,343	0,397672	149,23	<,0001*	4.303
a_1	-10,15	0,444611	-22,83	0,0019*	
a_2	7,0725	0,444611	15,91	0,0039*	
a_3	14,8575	0,444611	33,42	0,0009*	
a_4	-2,21	0,444611	-4,97	0,0382*	
a_5	-2,1875	0,444611	-4,92	0,0389*	
a_{13}	-4,015	0,444611	-9,03	0,0120*	
a_{15}	1,41	0,444611	3,17	0,0867	

Tableau n°10: Analyse des coefficients du modèle de la réponse R_{ext}/SO_4^{2-}

Coefficient	Valeur	Ecart type	Rapport t de Student	p-value	t_{crit}
a_0	58,54	0,948027	61,75	0,0003*	4.303
a_1	-13,27875	1,059927	-12,53	0,0063*	
a_2	9,91375	1,059927	9,35	0,0112*	
a_3	13,77875	1,059927	13,00	0,0059*	
a_4	-2,73625	1,059927	-2,58	0,1230	
a_5	-9,13375	1,059927	-8,62	0,0132*	
a_{13}	-5,20125	1,059927	-4,91	0,0391*	
a_{15}	0,05625	1,059927	0,05	0,9625	

La comparaison du « t_{obs} » de chaque coefficient estimé à t_{crit} nous permet de conclure que pour les deux modèles (Y_1 et Y_2) l'interaction $X_1 X_5$ n'est pas significative.

Après élimination des coefficients non significatifs, une nouvelle analyse est faite avec les modèles ajustés :

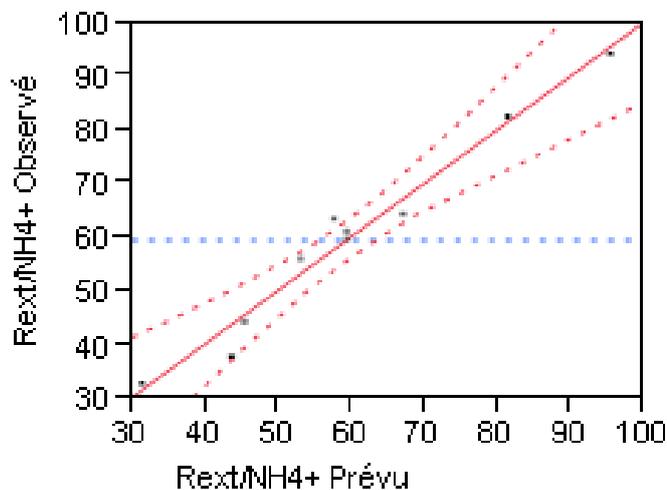


Figure n° 11-a : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/NH_4^+

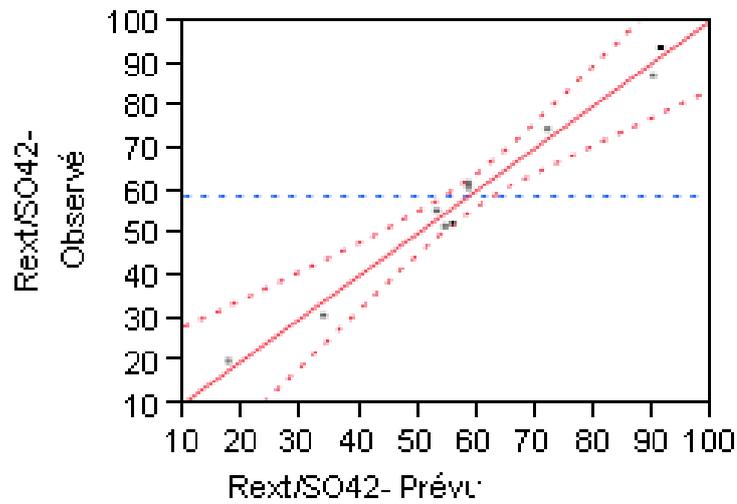


Figure n° 11-b : Représentation graphique des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour R_{ext}/SO_4^{2-}

La réponse R_{ext}/NH_4^+ :

$$R^2 = 0.970015$$

$$R^2 \text{ ajusté de } 0.946027$$

La réponse R_{ext}/SO_4^{2-} :

$$R^2 = 0.983346$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 0.962529$$

Tableau n°11: Analyse des coefficients du modèle ajusté (R_{ext}/NH_4^+)

Coefficient	Valeur	Ecart type	Rapport t de Student	p-value
a_0	59,343	1,388681	42,73	<,0001*
a_1	-10,15	1,552592	-6,54	0,0013*
a_2	7,0725	1,552592	4,56	0,0061*
a_3	14,8575	1,552592	9,57	0,0002*
a_{13}	-4,015	1,552592	-2,59	0,0491*

Le nouveau modèle s'écrit :

$$R_{\text{ext}}/\text{NH}_4^+ = 59.34 - 10.15X_1 + 7.07X_2 + 14.85X_3 - 4.015X_1X$$

Tableau n°12: Analyse des coefficients du modèle ajusté ($R_{\text{ext}}/\text{SO}_4^{2-}$)

Coefficient	Valeur	Ecart type	Rapport t de Student	p-value
a ₀	58,54	1,395501	41,95	<,0001*
a ₁	-13,27875	1,560218	-8,51	0,0010*
a ₂	9,91375	1,560218	6,35	0,0031*
a ₃	13,77875	1,560218	8,83	0,0009*
a ₅	-9,13375	1,560218	-5,85	0,0042*
a ₁₃	-5,20125	1,560218	-3,33	0,0290*

Le nouveau modèle s'écrit :

$$R_{\text{ext}}/\text{SO}_4^{2-} = 58.54 - 13.27X_1 + 9.91X_2 + 13.77X_3 - 9.13X_5 - 5.20X_1X_3$$

Test de FISHER (ANOVA):

L'analyse de la variance nous permet de voir si les variables retenues par la modélisation, ont dans leur ensemble un effet significatif sur la réponse. Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau n° 13 : Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse $R_{\text{ext}}/\text{NH}_4^+$

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrées	Carrée moyen	F _{obs}	F _{crit} (0.05 ; 7 ; 2)
Modèle	4	3119,2663	779,817	40.4378	19.4
Résidus	5	96,4217	19,284		
Totale	9	3215,6880			

Tableau n° 14: analyse de la variance (ANOVA) de la réponse $R_{\text{ext}}/\text{SO}_4^{2-}$

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrées	Carrée moyen	F _{obs}	F _{crit} (0.05 ; 7 ; 2)
Modèle	5	4599,5199	919,904	47.2370	19.4
Résidus	4	77,8969	19,474		
Totale	9	4677,4168			

On note $F_{\text{crit}}(\alpha, p-1, n-p)$ la valeur critique au seuil α d'une loi de FISHER-Snedecor à $p-1$ et $n-p$ degrés de liberté.

On teste l'hypothèse suivante :

H_0 : variance du modèle= variance des résidus

H_1 : variance du modèle > variance des résidus

On rejette H_0 si $F_{obs} > F_{crit}(\alpha ; p-1 ; n-p)$

Pour la réponse R_{ext}/NH_4^+ : La valeur $F_{obs} = 40.4378$ est supérieure à celle critique

$F_{crit}(0.05 ; 7 ; 2) = 19.4$

Pour la réponse R_{ext}/SO_4^{2-} : La valeur $F_{obs} = 47.2370$ est supérieure à celle critique

$F_{crit}(0.05 ; 7 ; 2) = 19.4$

On peut conclure que les deux modèles sont validés

a) Effets moyens des facteurs :

Pour la réponse R_{ext}/NH_4^+ ; le facteur X_1 qui représente la concentration de $(NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ dans le compartiment diluât influe négativement sur la réponse, donc une augmentation de ce facteur fait diminuer le taux d'extraction. Les facteurs $[(NH_4^+)_2SO_4^{2-}]_C$ et l'intensité du courant I ont un effet positif sur le rendement .

Pour la réponse R_{ext}/SO_4^{2-} ; les facteurs X_1 , X_2 , X_3 et X_5 influent directement sur le modèle.

La concentration de $[(NH_4)_2SO_4]_C$ et l'intensité du courant I ont un effet positif sur la réponse, cela veut dire que le rendement d'extraction augmente lorsque les facteurs X_2 et X_3 passent de leurs niveaux bas à leurs niveaux haut. On peut dire que ces deux éléments sont indispensables pour avoir un bon rendement d'extraction.

Pour les facteurs $[(NH_4^+)_2SO_4^{2-}]_D$ et $[Cl^-]$ (X_1 et X_5) leur augmentation fait diminuer la réponse.

L'ion Cl^- est plus mobile que l'ion SO_4^{2-} [70] et leur rayon est plus petit que celui des SO_4^{2-} [71], pour cette raison cet ion franchit plus facilement la membrane anionique et passe dans le compartiment concentrât, donc la déminéralisation est sélective lors de la présence de plusieurs anions [72elodi]

b) Effet d'interactions :

La représentation graphique des interactions nous facilite l'interprétation des résultats du plan d'expérience.

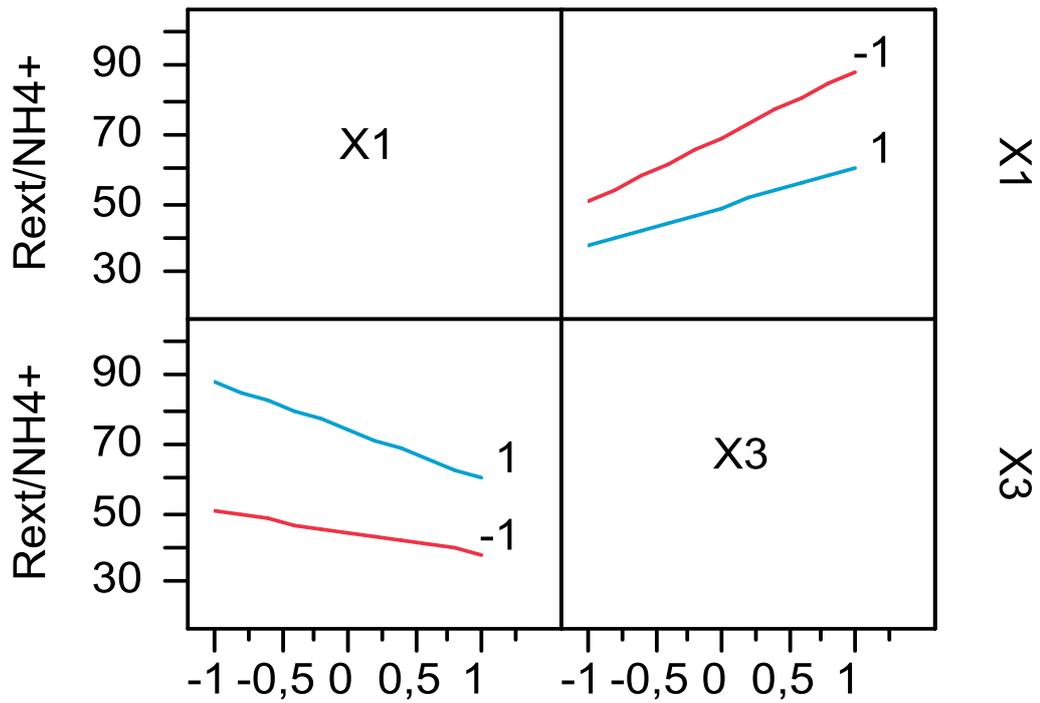


Figure n°12-a : Profil des interactions pour R_{ext}/NH_4^+

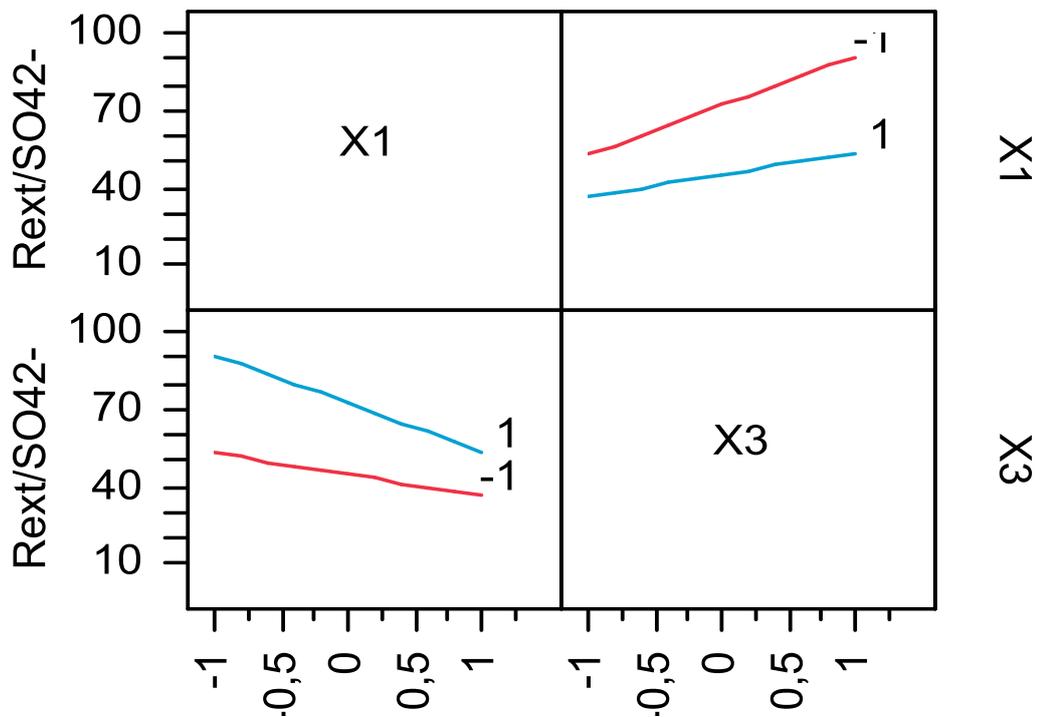


Figure n°12-b : Profil des interactions pour R_{ext}/SO_4^{2-}

On peut dire qu'une interaction existe entre A et B, lorsque les deux droites des niveaux -1 et +1 de facteur B tracés lors de passage du niveau bas au niveau haut du facteur A ne sont pas parallèles [5].

Pour les deux réponses $R_{\text{ext}}/\text{NH}_4^+$ et $R_{\text{ext}}/\text{SO}_4^{2-}$ l'interaction entre la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}$ dans le compartiment diluât et l'intensité du courant est de -4.01 et -5.2 respectivement, cela signifie que la présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}$ en faible quantité avec une intensité du courant élevée peut augmenter le rendement d'extraction des NH_4^+ .

Optimisation et fonction désirabilité :

La fonction désirabilité (D) permet d'optimiser la réponse. Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés.

L'équation permettant de calculer les valeurs de désirabilité peut être ainsi présentée

$$D = \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{i \min} \\ \left| \frac{y_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} \right|, & y_{i \min} < y_i < y_{i \max} \\ 1, & y_i \geq y_{i \max} \end{cases}$$

Avec :

$Y_{i,\min}$: la valeur en dessous de laquelle la réponse ne convient pas (D=0),

$Y_{i,\max}$: la valeur au-dessus de laquelle la réponse est très satisfaisante (D=1)

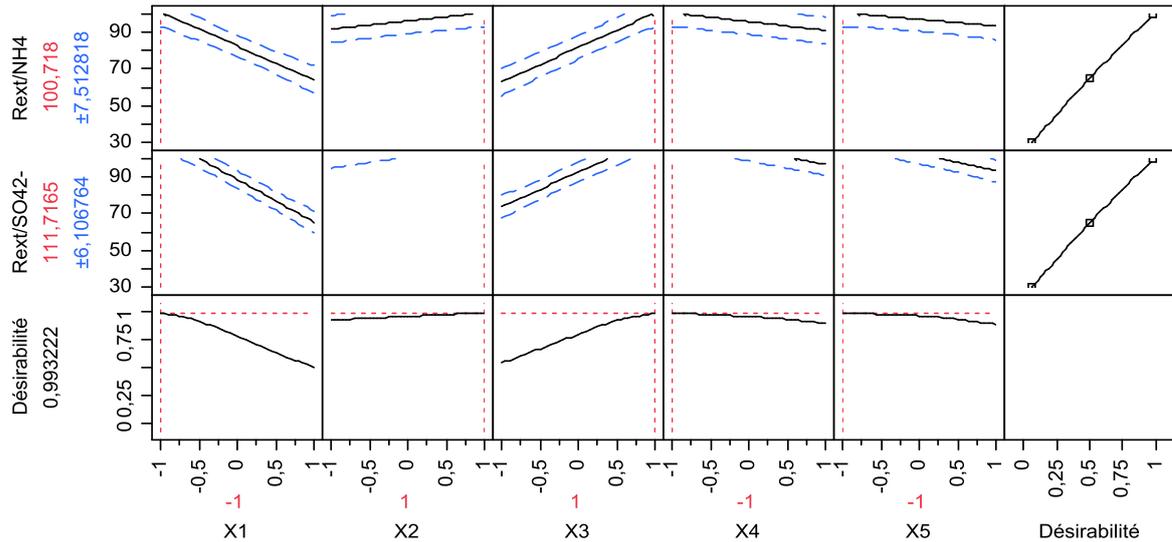


Figure n°13 : Optimisation de la réponse par la fonction de désirabilité

Le rendement d'extraction des NH_4^+ après 100 min est de 100.72 ± 7.51 %, et le rendement d'extraction des SO_4^{2-} qui est de l'ordre 111.72 ± 6.11 . Ces valeurs correspondent à une désirabilité de $D=0.993222$ et qui sont obtenues avec les conditions opératoires suivantes :

- La concentration de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}]_D$: 50 g.L^{-1} ;
- La concentration de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}]_C$: 30 g.L^{-1} ;
- L'intensité du courant I : 1 A ;
- La concentration $[\text{Na}^+]$: 0.2 g.L^{-1} ;
- La concentration de $[\text{Cl}^-]$: 0.5 g.L^{-1} .

IV. 5- Essai sur un rejet réel :

Le rejet, de couleur jaune, visqueux, contient des protéines (14.5 g.l^{-1}), d'où la nécessité d'un prétraitement qui consiste à l'ultrafiltrer. Les conditions optimales de cet essai sont : $\Delta P=4.1 \text{ bars}$ et $U= 1.45 \text{ m s}^{-1}$.

Effet du rejet sur la perméabilité de la membrane

Cette étude nous a permis de comparer la perméabilité de la membrane au solvant avant et après ultrafiltration. Les résultats de flux solvant obtenus après ultrafiltration du rejet sont portés sur la figure n°14.

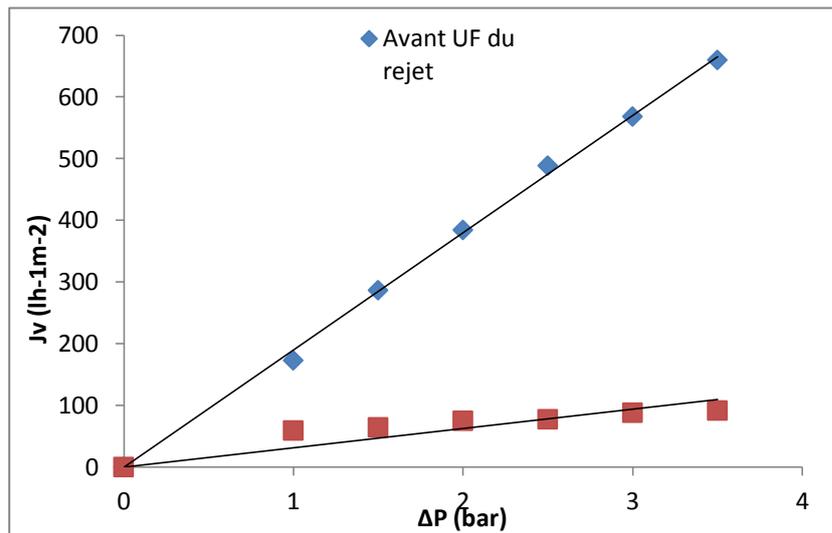


Figure n° 14 : Courbe solvant avant et après UF

D'après cette courbe, la perméabilité de la membrane au solvant après ultrafiltration du rejet est de $31 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. En comparant cette dernière avec celle avant ultrafiltration qui était de $190 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, on remarque un abaissement de celle-ci de 81%, traduisant ainsi l'effet du colmatage dû à la concentration des protéines mais aussi à la viscosité de l'échantillon qui est 2,5 fois plus élevée que celle de l'eau. D'où la nécessité d'une régénération de la membrane.

Le perméat récupéré a une conductivité de 198.5 ms et les concentrations en NH_4^+ , SO_4^{2-} et protéines sont respectivement : 16 g l^{-1} , 36 g l^{-1} et 2.5 g l^{-1} . Ce dernier est introduit dans le compartiment diluât de l'électrodialyse.

Les valeurs de l'intensité du courant ainsi que la concentration initiale dans le compartiment diluât sont respectivement : 1 A et 30 g l^{-1} .

Nous avons suivi la variation de trois composantes qui sont : la conductivité des compartiments concentrât et diluât, la concentration en ions SO_4^{2-} et NH_4^+ dans le compartiment diluat.

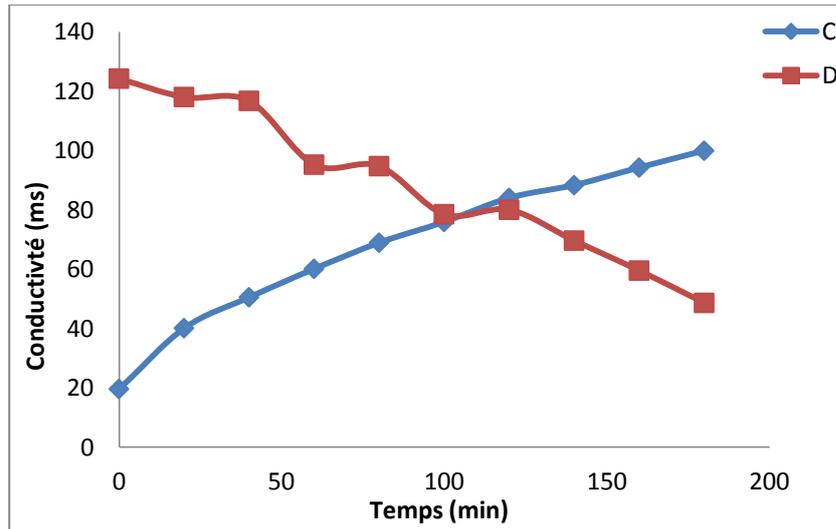


Figure n°15 : Evolution de la conductivité du diluât et du concentrât en fonction du temps

On en déduit que la baisse de la conductivité dans le compartiment diluât est due à un transfert d'ions à travers les membranes échangeuses d'ions du compartiment diluât vers le compartiment concentrât des l'application d'une différence de potentiel aux bornes de l'electrodialyseur

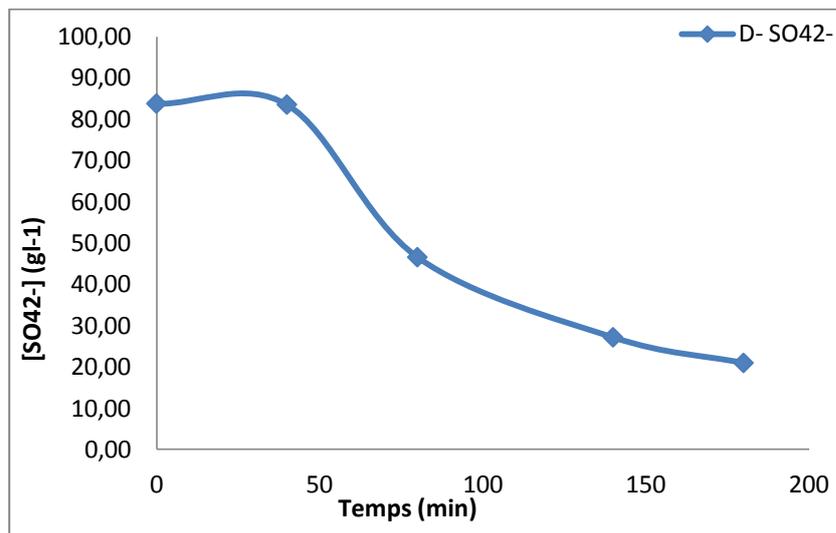


Figure n°16 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} en fonction du temps

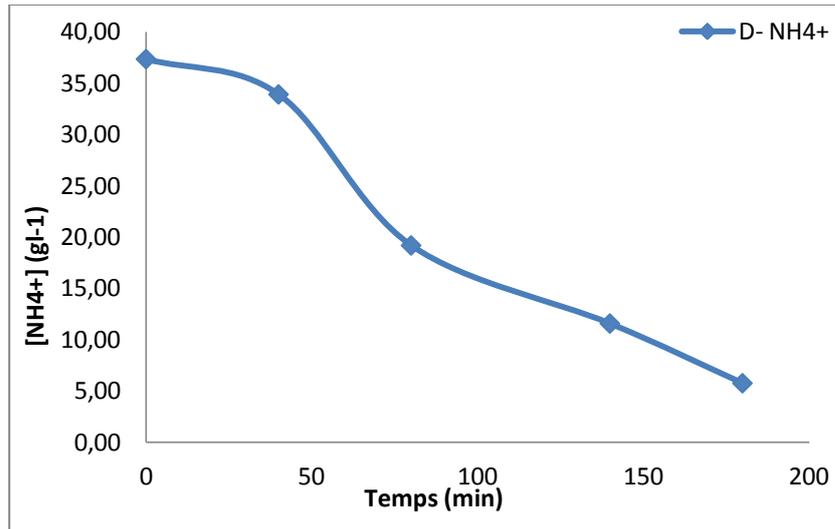


Figure n°17 : Evolution de la concentration en ions NH_4^+ en fonction du temps

D'après les figures n° 16 et 17 on peut déduire que le rendement d'extraction par rapport à aux ions NH_4^+ et SO_4^{2-} après 100 min de traitement sont respectivement : 57.14 et 56.99 %.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de cette étude était d'évaluer dans quelle mesure l'intégration de l'électrodialyse pouvait améliorer la gestion des effluents salins.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons dans un premier temps utilisé une solution synthétique en sulfate d'ammonium afin d'optimiser les paramètres expérimentaux de l'électrodialyse à savoir : la concentration initiale dans les compartiments diluât et concentrât, l'intensité du courant. Ceci nous a permis de proposer une méthodologie d'étude.

En effet, nous avons utilisé la méthodologie des plans d'expériences comme outil d'optimisation. L'application du plan fractionnaire nous a permis d'obtenir un rendement d'extraction maximal qui est de 101.2455 ± 5.342734 % par rapport aux NH_4^+ et de l'ordre de 112.6388 ± 12.73677 % par rapport aux SO_4^{2-} .

Nous avons étudié la validité du modèle obtenu par l'utilisation d'outils statistiques appropriés, comme le test de Student et l'analyse de la variance (test de Fisher)

Les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- La concentration de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}]_D$: 50 g.L^{-1} ;
- La concentration de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}]_C$: 30 g.L^{-1} ;
- L'intensité du courant I : 1 A ;
- La concentration $[\text{Na}^+]$: 0.2 g.L^{-1}
- La concentration de $[\text{Cl}^-]$: 0.5 g.L^{-1}

L'avantage de la technique des plans d'expériences est non seulement de connaître l'influence des facteurs sur la réponse, mais également les interactions éventuelles entre certains facteurs. Cette technique nous a permis aussi une interprétation rapide des résultats en fournissant un modèle expérimental du système étudié.

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

En perspective, on peut envisager de prévoir plusieurs régénérations du compartiment diluât.

Afin de tenter de concentrer d'avantage la solution récupérée 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 le prix de revient, d'où la nécessité de faire une étude technico-économique.

Référence bibliographique :

- [1] **Degrémont**, *Mémento Technique de l'Eau*, 9ième édition, Paris : Lavoisier, collection Technique et Documentation, 1989, 2, 1459 p.
- [2] **J. C. Jacquemet**, *Séparations industrielles à l'aide de membranes*, Sciences et techniques, 1978, 52, 13-18
- [3] **C. THIBAUT**, *analyse bidimensionnelle du transport ionique a travers une membrane échangeuse d'anions*. Thèse de doctorat université Montpellier2, 2004.
- [4] **F. ALIANE** .Centre Anti-Poisons d'Alger - CHU Bab El Oued – Alger - 24 mai 2005.
- [5] **B. WAHDAME**, *analyse et optimisation du fonctionnement des piles à combustible par la méthode des plans d'expériences*. Thèse de doctorat, Université de technologie de MELFORT MONTHELIARD et de l'université de FRANCHE-COMTE, 2006.
- [6] **M.R. Warburg et G.A. Polis**, *Behavioral responses, rhythms and activity patterns*. Biology of Scorpions, Manque l'année et PP
- [7] **W. R. Lourenço**, *Les scorpions organismes modèles en biogéographie*, C. R. Soc. Biogeog, 67, (2), 132, 1991.
- [8] **M. Goyffon**, *Les scorpions des régions montagneuses*, Actes 1160 Congr. Nat. Soc. Sav., Chambéry, c. T. H. s. eds., 241-254, 1991.
- [9] **P. H. Brownell et G.A. Polis**, *Introduction to the Scorpion Biology and Reasearch*. Scorpion Biology and Research, Oxford Univ. Press, 2001.
- [10] **G. A. Polis**, *The biology of scorpions*. Standford University Press, Standford: pp. 1-8, 1990.
- [11] **Bouaziz M., Ben Hamida C., Chelly H., Rekik N., Jeddi H.-M.** - *L'envenimation scorpionique : étude épidémiologique, clinique et éléments de pronostic*. - In Envenimations. Paris, Arnette, 1996, pp. 11-35.
- [12] : INSTITUT PASTEUR D'ALGER.
- [13] **N. OUKKACHE**, *Une nouvelle approche pour caractériser le venin de scorpion noir « Androctonus mauretanicus mauretanicus »*, thèse de doctorat, Université Hassan II, Casablanca, (2008).
- [14] **J.M. POTTER, W.T. NORTHEY**, *An immunological valuation of scorpions venans*, American J. Trop. Med. Hyg. (1962).
- [15] *Revue Française des Laboratoires* Volume 2002, Issue 342, April 2002, Pages 41–48.
- [16] **J. IRUNBERRY, E. PILO-MORON**, *Etude antigénique de quelques venins de scorpionsn du bassin Mediteraneen*, Arch. Inst. Pasteur. Algerie, (1965).
- [17] **Gaudreault P.** - *Qu'est-ce qui m'a piqué ? Un scorpion...* - *Bulletin d'Information Toxicologique*, 2000 ; 2, p. 3-4.
- [18] **BON C.**, *Immunotherapie antivenimeuse des envenimations vipérines pour une approche plus rationnelle d'un traitement empirique*. Infotox- Bulletin de la Société de Toxicologie Clinique 2000, (11) : 8-10.
- [19] **CANA H.**, *Enzymo-Immunoassay appliqué à la détection dans le sang du principe actif des Sérocytols*. Thèse : Pharm : Montpellier : 1988 ; 141.
- [20] **GARAUD J-C. et ROUSSEL G.**, *Immunohistochimie en microscopie photonique et électronique*. Stage d'immunohistochimie, Strasbourg, 2004.

- [21] **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).
- [22] **REDWAN EL-RM.** *Comparison Between Therapeutic Antitoxin F(ab)₂ Fractionated with Ammonium Sulfate and Caprylic Acid*. J Immunoassay Immunochem, **2006**.
- [23] http://environnement.wallonie.be/rapports/dppgss/air1997/Souf_4.htm
- [24] **Chippaux JP, Goyffon M**, *Antivenom serotherapy : its applications, its limitations, its future*. 1991 ; 84 (3) : 286-97. Review French.
- [25] **Goyffon M, Chippaux JP, Choumet V.** *Sérums antivenimeux et bases de la sérothérapie*. 1995 ; 75-76 : 25-50
- [26] **F. Ramade**, *Ecologie des ressources naturelles*, Masson, 1981.
- [27] **K. Emerson, R. C. Russo, R. E. Lund and R. V. Thurston. J. Fish**, Res. Board Con. 32,1975 , 2379.
- [28] **A.H. BANNOUD**, *Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration*, *Desalination*, (2001), 137, 133–139.
- [29] Technique de l'ingénieur J2842 | Date de publication : 10 juin 2012 | Gilbert Marcel RIOS.
- [30] **V. LAFOREST, J. BOURGOIS & R. HAUSLER**, *Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides*, Technique de l'ingénieur, TI-g2070, (2010).
- [31] **G. DAUFIN, F. RENE et P. AIMAR** coordinateurs, *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*, Lavoisier Tec & Doc, 1998
- [32] Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitement des eaux et des effluents, Cahier du CFM n°2, 2002.
- [33] **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).
- [34] **S.M. OUSSEDIK, N. MAMERI**, *Electro-ultrafiltration d'une solution de BSA - Etude du coût*, *Desalination*, (2001), 137, 113-121.
- [35] **G Grosclaude**, *L'eau usages et polluants*, Tome II ,Parie, (1999) p 168.
- [36] **R.C. SQUIRES**, *Removal of heavy metals from industrial effluent by cross flow microfiltration*, *Wat. Sci. Tech.*, 1992, 25(10), 55-67.
- [37]: **G. DAUFIN, P. AIMAR**, *Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire*, Techniques de l'Ingénieur. f3250
- [38] **MAUREL A** (1993), *Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques*, in Techniques de l'Ingénieur, p.p. 1-24.
- [39] **BRINK L. E. S., ROMIJN D. J.** (1990) , *Reducing the protein fouling of polysulfane surfaces and polysulfane ultrafiltration membrane*, *Desalination*, Vol. 78, N° 2, 209-233
- [40] **V. JACQUET VIOLLEAU**, *Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum*, thèse de doctorat, institut nationale polytechnique de Toulouse, (1999). **R. Audinos**, *Séparations électrochimiques – Électrodialyse P1825*, Technique de l'ingénieur.

- [41] **Auteur** *Les applications innovantes des techniques membranaires dans l'industrie*, Novelect - CFE - Guides de l'Innovation - Ref. 602, Collectif.
- [42] **Douchy, Thébault P., Bersillon J.L.**, *Les membranes de l'eau potable. L'eau claire pour l'an 2000*, 85^{ème} année, N°5.
- [43] **H.GRIB**, *Séparation et concentration des acides aminés par techniques membranaires*, thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, Alger, (2002)
- [44] **H. ROUX DE BALMANN, E. CASADEMONT**, *Electrodialyse*, technique de l'ingénieur, (2006), J2840.
- [45] **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).
- [46] **T. SADET**, *Extraction et séparation des acides aminés par électrodialyse*, thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, (1996).
- [47] **TONGWEN XU**, *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*, Journal of Membrane Science, (2005), 263, 1–29.
- [48] **J.C. REMIGY**, *Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Présentation des membranes et modules*, technique de l'ingénieur, (2007), W 4 090.
- [49] **H.BOULEHDID**, *élaboration et caractérisation d'une membranes cationique par modification d'un film ETFE*, thèse de doctorat, université de Bruxelles.(2007-2008).
- [50] **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.
- [51] **J. Raghava**, *Electrodialysis in the Recovery and Reuse of Chromium from Industrial Effluents*, J. Membr. Sci., 46 (1989) 215-224.
- [52] **D. E.Akretche, H. Kerdjoudj, C. Gavach**, *Influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électrodialyse de solutions cyanurées*, Gruttee Proceedings, Poitiers, 59 (1994) 1-10.
- [53] **P. AIMAR, P. BACCHIN, A. MAUREL**, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert*, technique de l'ingénieur, (2010), J 2789
- [54] **GOUPY Jacques** «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
- [55] **BOX George.E. P. , HUNTER William G. , HUNTER J.** *Stuart «Statistics for Experimenters»* deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. 2005
- [56] **Richard Linder**, *Les plans d'expériences, un outil indispensable à l'expérimentateur*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées. 320 p., 2005, ISBN 2-85978-402-0.
- [57] **MAURICE PILLET-** *Les plans d'expériences par la méthode de TAGUCHI*, p 325-328. Index, (2001).
- [58] **Jean Jacques DROESBEKE, Jeanne Fine, Gibert Saporta**, *Plans d'expériences. Application à l'entreprise*. Edition TECHNIP 1997.
- [59] **J. GOUPY et L. CREIGHTON, DUNOD**, " *Introduction aux plans d'expériences*", ,2006.
- [60] **J. GOUPY** *Techniques de l'Ingénieur*, , p230, 1997.

- [61] **Jacques Demonsant** *Comprendre et mener des plans d'expériences* - AFNOR – 1996.
- [62] **GOUPY**, *Introduction aux plans d'expériences*, seconde édition, Dunod, (2001).
- [63] **Jacques Goupy et LeeCreighton, Dunod** *Introduction aux plans d'expérience*, L'usine nouvelle, (2006).
- [64] **Jacques GOUPY**, *les plans d'expériences* Revue MODULAD, 2006
- [65] **Yann LEDOUX**, *Optimisation des procédés d'emboutissage par caractérisation géométrique et essais numériques*. Thèse de doctorat. 2005
- [66] **M. PILLET**, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*, Les Editions d'organisation, Paris 1997.
- [67] **D.N.Gujarati**, *Econométrie*, Traduction de la 4^{ème} édition américaine par Bernard Bernier , (2004).
- [68] **L.Banerjee, M. Jayant, K. Modak, K. Bandopadhyay, D.Das, B.R.Maiti**, *Mathematical model dor evaluation of mass transfer limitations in phenol biodegradation by immobilized pseudomonas putida* , Journal Biotechnology 87(2001) 211-223.
- [69] **Philippe TRIBOULET**, notions de bases sur les plans d'expériences (Lycée Niepce – Chalon sur Saône) 09/09/2008.

ANNEXES

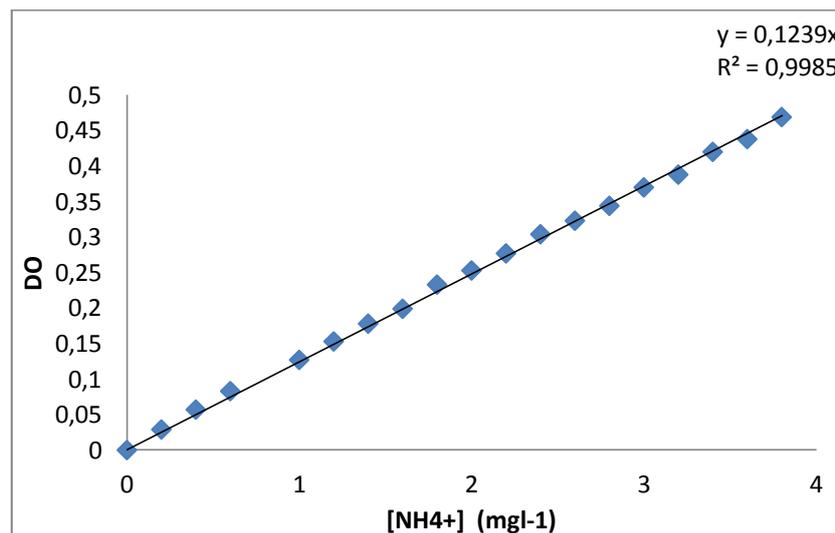
Annexe 1 : Dosage des ions ammonium par la méthode de NESSLER

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 par 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 :

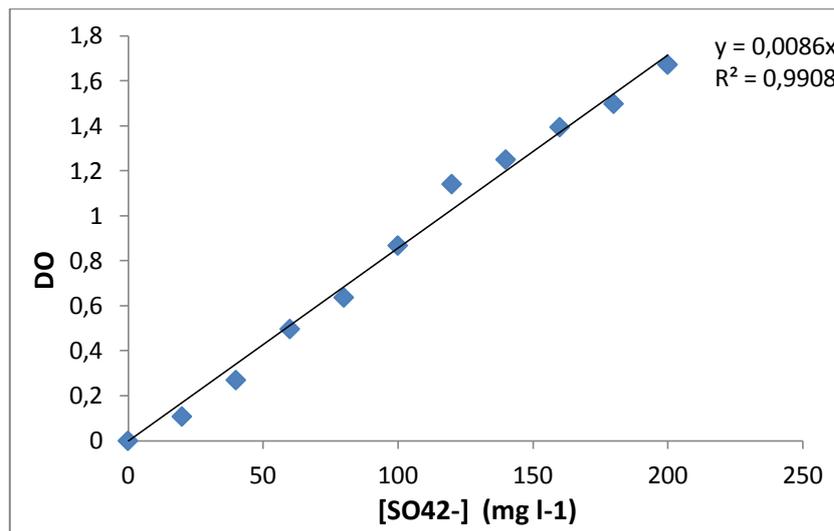
- Solution stabilisante : (chlorure de magnésium, acétate de sodium, nitrate de potassium, acide acétique).
- Chlorure de baryum.

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 $\lambda = 420$ nm.
- Essai à blanc : sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum.



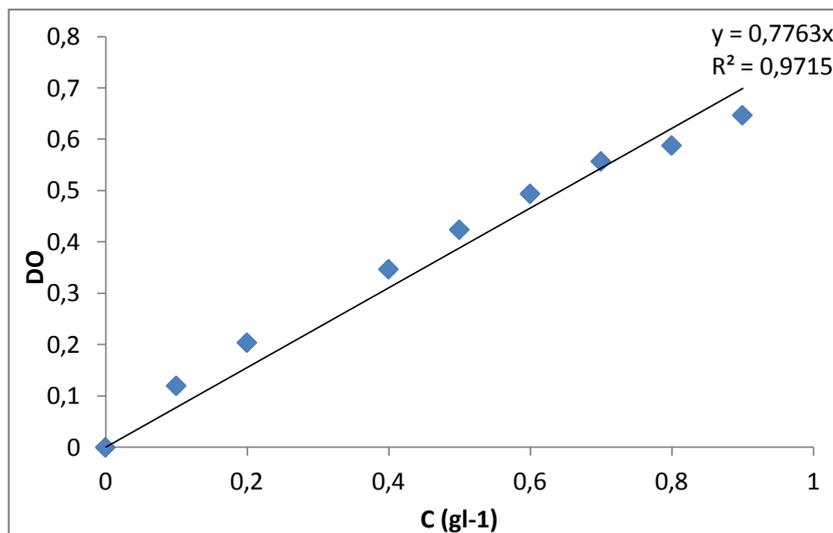
Courbe d'étalonnage SO₄²⁻

Annexe 3: Mesure de la teneur en protéines**Réactif de BRADFORD :**

- 100mg de bleu de coomassie G250
- 100ml d'acide phosphorique à 85%
- 50ml d'éthanol à 95%

Cette solution est dissoute dans 1l d'eau distillée ensuite filtrée dans un flacon sombre. Ce réactif peut être conservé pendant un mois à 4°C et à l'abri de la lumière. Solution mère de BSA à 1mg.ml⁻¹.

Le test consiste à ajouter 5mL de réactif de BRADFORD à 0.1ml de l'échantillon à analyser, le mélange est homogénéisé au vortex, et laisser au repos à l'obscurité pendant 5min à température ambiante. L'absorbance de chaque tube est lue à 595nm.



Courbe d'étalonnage des protéines

Annexe 4 : Table de Student

$\alpha=1-P$	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.001
P	0.5	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999
v										
1	0.000	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.706	31.82	63.657	318.3
2	0.000	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33
3	0.000	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22
4	0.000	0.271	0.560	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.000	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.305	4.032	5.893
6	0.000	0.265	0.553	0.900	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.000	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.000	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.000	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	0.000	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.000	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.000	0.259	0.539	0.873	1.365	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930
13	0.000	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.013	3.852
14	0.000	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.000	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.000	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17	0.000	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18	0.000	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611
19	0.000	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.000	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21	0.000	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527
22	0.000	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23	0.000	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485
24	0.000	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25	0.000	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
26	0.000	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27	0.000	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28	0.000	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29	0.000	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30	0.000	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
40	0.000	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
60	0.000	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.232
80	0.000	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195
100	0.000	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174
200	0.000	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131
∞	0.000	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090

Annexe 5 : Table de Fisher

<i>(n - p)</i> degrés de liberté	<i>(p-1) degrés de liberté</i>												
	Pr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.25	5.83	7.50	8.20	8.58	8.82	8.98	9.10	9.19	9.26	9.32	9.36	9.41
	0.10	39.9	49.5	53.6	55.8	57.2	58.2	58.9	59.4	59.9	60.2	60.5	60.7
	0.05	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244
2	0.25	2.57	3.00	3.15	3.23	3.28	3.31	3.34	3.35	3.37	3.38	3.39	3.39
	0.10	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.40	9.41
	0.05	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
	0.01	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
3	0.25	2.02	2.28	2.36	2.39	2.41	2.42	2.43	2.44	2.44	2.44	2.45	2.45
	0.10	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.22	5.22
	0.05	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74
	0.01	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1	27.1
4	0.25	1.81	2.00	2.05	2.06	2.07	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
	0.10	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.91	3.90
	0.05	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91
	0.01	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.4
5	0.25	1.69	1.85	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
	0.10	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.28	3.27
	0.05	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.71	4.68
	0.01	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.96	9.89
6	0.25	1.62	1.76	1.78	1.79	1.79	1.78	1.78	1.78	1.77	1.77	1.77	1.77
	0.10	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94	2.92	2.90
	0.05	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00
	0.01	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.79	7.72
7	0.25	1.57	1.70	1.72	1.72	1.71	1.71	1.70	1.70	1.69	1.69	1.69	1.68
	0.10	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.68	2.67
	0.05	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57
	0.01	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.54	6.47
8	0.25	1.54	1.66	1.67	1.66	1.66	1.65	1.64	1.64	1.63	1.63	1.63	1.62
	0.10	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.52	2.50
	0.05	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28
	0.01	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.73	5.67
9	0.25	1.51	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.60	1.60	1.59	1.59	1.58	1.58
	0.10	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.40	2.38
	0.05	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07
	0.01	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.18	5.11

ملخص:

يهدف هذا العمل الى تحسين عوامل الكهرودياليز و ذلك باستعمال المخطط التجريبي لاسترجاع كبريتات الألمنيوم من مياه الصرف الناتجة عن مصنع مصل مضاد للعقارب.

لقد اثبتنا من خلال هذه الدراسة تأثير العوامل التالية: تركيز كبريتات الألمنيوم في القسم المحلل و المركز، شدة التيار الكهربائي، بالإضافة الى تركيز ذرات الكلورور و الصوديوم على مردود النزع.

كلمات مفاتيح: الكهرودياليز، مصل مضاد للعقارب، كبريتات الألمنيوم، المخطط التجريبي

Résumé :

Le but de ce travail est d'optimiser les paramètres de l'électrodialyse par les plans d'expériences, afin de récupérer les sulfates d'ammonium issus d'un rejet de production du sérum antiscorpionique.

Nous avons démontré l'influence des facteurs qui sont : la concentration initiale en sulfate d'ammonium dans les compartiments concentrât et diluât, l'intensité du courant ainsi que la concentration des ions chlorures et sodium sur le rendement d'extraction.

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

Abstract :

The aim of this work is to optimize the parameters of electrodyalisis with the design of experiments, in order to recuperate ammonium sulfate stemming from the rejection of production of antiscorpionic serum.

We have demonstrated the influence of factors which were: ammonium sulfate concentration in the "concentrate" and "diluate" compartments, the current intensity, and chloride and sodium concentration on the output of extraction.

Key words : Electrodyalisis, antiscorpionic serum, ammonium sulfate, design of experiments